



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA E EXPERIMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

EFEITOS DIPOLARES SOBRE FASES MAGNÉTICAS DE AGLOMERADOS SUPERPARAMAGNÉTICOS

SILAS SARMENTO PEDROSA

NATAL-RN
SETEMBRO / 2017

SILAS SARMENTO PEDROSA

EFEITOS DIPOLARES SOBRE FASES MAGNÉTICAS
DE AGLOMERADOS SUPERPARAMAGNÉTICOS

*Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito parcial para a obtenção do grau de **Doutor em Física**.*

Orientador: Artur da Silva Carriço, UFRN

Co-orientador: Ana Lúcia Dantas, UERN

NATAL-RN
SETEMBRO / 2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Ronaldo Xavier de Arruda - CCET

Pedrosa, Silas Sarmiento.

Efeitos dipolares sobre fases magnéticas de aglomerados superparamagnéticos / Silas Sarmiento Pedrosa. - Natal, 2017.

133 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Física. Natal, RN, 2017.

Orientador: Artur da Silva Carriço.

Coorientadora: Ana Lúcia Dantas.

1. Física – Tese. 2. Nanopartículas superparamagnéticas – Tese. 3. Suscetibilidade magnética inicial – Tese. 4. Aglomerados de nanopartículas magnéticas – Tese. 5. Interação dipolar – Tese. I. Carriço, Artur da Silva. II. Dantas, Ana Lúcia. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 53

AGRADECIMENTOS

Ao **prof. Artur Carriço**, pela orientação e os momentos fecundos de discussão. Pelo exemplo de profissional visionário, mostrando através de seu incansável trabalho, a beleza do magnetismo.

A **prof^a. Ana Lúcia Dantas**, pela co-orientação, confiança e apoio ao meu trabalho. Pelo modelo de pesquisadora competente e determinada.

Aos **professores** do departamento de física da UFRN, que me motivaram e contribuíram valiosamente para a minha formação acadêmica e humana, mostrando a beleza e o fascínio que acompanham a física.

Aos **funcionários** do DFTE, pela atenção e presteza.

A **CAPES** e ao **CNPq**, pelo o auxílio financeiro.

Aos amigos da pós-graduação, em particular a **Isaac Félix**, ao **Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos**, Sérgio, Rafaela, Claudivan, Juliana, Jadson e outros membros do grupo, pelo apoio, pelas discussões e pelo excelente ambiente de trabalho.

A **Ledy**, pelo apoio e carinho.

Por fim mas não menos importante, aos **meus pais Emerson e Maria**; a **minha irmã Vanessa** e ao **meu sobrinho Lucas**, pelos valiosos ensinamentos, pelo apoio, carinho e compreensão.

Há presentemente grande interesse de pesquisa em aglomerados de nanopartículas superparamagnéticas, devido em parte à alta demanda para aplicações biomédicas, e ao mesmo tempo ao grande interesse, do ponto de vista fundamental, em novas fases magnéticas. A suscetibilidade magnética inicial e o campo de fuga, são fatores essenciais para otimização de sistemas para aplicações biomédicas. Há, ao mesmo tempo, grande interesse em confirmar a existência de ferromagnetismo dipolar, em sistemas onde a energia de troca não é fator dominante. Desenvolvemos um estudo teórico do impacto da interação dipolar sobre as fases magnéticas de nanopartículas superparamagnéticas, confinadas em aglomerados esféricos e elipsoidais. Consideramos nanopartículas de Fe_3O_4 com tamanhos no intervalo de 9 nm a 12 nm, arranjadas com densidade uniforme em aglomerados de tamanho da ordem de centenas de nanômetros. Mostramos que as fases magnéticas, e a suscetibilidade inicial, são controladas pela interação dipolar, e que a topologia do arranjo de nanopartículas, o tamanho das nanopartículas e a densidade de empacotamento são fatores que controlam as propriedades magnéticas. Mostramos que a interação dipolar pode estabilizar fases magnéticas clássicas, conhecidas apenas para sistemas com alto conteúdo de energia de troca e de anisotropia. Além disso, as fases magnéticas em remanência têm uma característica peculiar: a média térmica do momento de cada nanopartícula pode se aproximar do valor de saturação, mantendo o aglomerado superparamagnético. Aglomerados elipsoidais de alta excentricidade são os sistemas de escolha para aplicações biomédicas porque podem exibir expressivo aumento de suscetibilidade magnética, mantendo um campo de fuga de baixa intensidade em remanência. O modelo teórico reproduz satisfatoriamente resultados experimentais de aglomerados esféricos de Fe_3O_4 , e de sistemas de partículas de Fe e Co de baixa dimensionalidade.

Palavras-chave: *Nanopartículas superparamagnéticas, suscetibilidade magnética inicial, aglomerados de nanopartículas magnéticas, interação dipolar.*

ABSTRACT

Superparamagnetic nanoparticles clusters are currently driving considerable research attention. The interest stems from chances of designing systems with promising potential for technological applications, and from the fundamental viewpoint, tailoring new magnetic phases. The initial magnetic susceptibility and the stray field, at remanence, are key features for the optimization of magnetic systems for biomedical applications. Also, the existence of dipolar ferromagnetism, in the absence of exchange energy, has been one of the focus of magnetism for decades. We report a theoretical discussion of the impact of the dipolar interactions on the magnetic phases of superparamagnetic nanoparticles confined in spherical and ellipsoidal clusters. We consider Fe_3O_4 nanoparticles, with size ranging from 9 nm to 12 nm, arranged with uniform density in hundreds nanometer size volumes. We show that the magnetic phases, and the initial susceptibility, are controlled by the dipolar interaction. Also, the topological nanoparticle arrangement, the nanoparticle size, and the packing density, are key features. We show that the dipolar interaction alone may stabilize classical magnetic phases, well known for systems with large content of exchange and anisotropy energies. In addition, we have found that at remanence the nanoparticles clusters magnetic phase have a unique property. The dipolar energy leads to thermal stabilization of the individual nanoparticles moments. Large nanoparticles densities may allow nearly full thermal value of the nanoparticles magnetic moments. Despite this, the nanoparticles cluster is superparamagnetic, with a rather small stray field at remanence, as required for biomedical safety. Nanoparticle clustering in large eccentricity ellipsoidal volumes are promising systems for both low field and large field biomedical applications. For low field applications, there is a large increase in the initial susceptibility, with enhancement in the efficacy of vector targeting and also for hyperthermia absorption rate. For high field applications, the enhancement of the stray is much stronger than that for spherical clusters. Our theoretical model reproduces typical properties of Fe_3O_4 nanoparticles spherical clusters, as well as intriguing results for Fe and Co quasi-one-dimensional systems.

Keywords: *Superparamagnetic nanoparticles, initial magnetic susceptibility, magnetic nanoparticles clusters, dipolar interactions.*

1	Introdução	1
2	Nanomagnetismo	4
2.1	Introdução	4
2.2	A curva de magnetização	5
2.3	Magnetismo em pequenas dimensões	6
2.3.1	Superparamagnetismo	8
2.3.2	Superparamagnetismo isotrópico e anisotrópico	9
2.3.3	Equação de Langevin	10
2.3.4	Estado bloqueado	12
2.3.5	Estrutura cristalina da magnetita	14
2.4	Elementos de micromagnetismo	15
2.5	Energias magnéticas	16
2.6	Simulações micromagnéticas	17
2.7	A célula de simulação	18
2.8	Energias magnéticas por célula	19
2.8.1	Energia Zeeman	19
2.8.2	Energia magnetostática	20
2.8.3	Energia total	21

2.8.4	Campo médio local sobre células	21
2.8.4.1	Campo Zeeman	22
2.8.4.2	Campo dipolar	22
2.9	Método autoconsistente	23
3	Aglomerados de nanopartículas magnéticas	26
3.1	Introdução	26
3.2	Nanopartículas magnéticas interagentes	27
3.2.1	Superparamagnetismo interagente	28
3.2.2	Superferromagnetismo dipolar	28
3.3	Resultados	32
3.3.1	Cadeias de nanopartículas magnéticas	32
3.3.2	Efeito dipolar sobre a suscetibilidade magnética	38
3.3.3	Estados magnéticos em uma rede quadrada	40
3.4	Hipertermia magnética: o impacto da interação dipolar	46
3.4.1	Efeito das interações dipolares sobre a relaxação magnética	48
3.4.2	Efeitos estruturais de aglomerados sobre a hipertermia magnética	50
4	Impacto do campo dipolar sobre aglomerados esféricos e elipsoidais	52
4.1	Modelo teórico	54
4.2	Resultados	56
4.2.1	Estados magnéticos em aglomerados	56
4.3	Impacto da interação dipolar em aglomerados elipsoidais	63
4.4	Efeito da interação dipolar em aglomerados esféricos	73
4.4.1	Reprodução de resultados experimentais de aglomerados esféricos	88
4.4.2	Campo de fuga de aglomerados esféricos e elipsoidais	90
5	Conclusão	94
	Referências Bibliográficas	96

APÊNDICES	116
A A Função de Langevin	117
B Parâmetros de campo e temperatura	120

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Um grande esforço de pesquisa tem sido recentemente feito no estudo de fases magnéticas de aglomerados superparamagnéticos [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. O interesse deriva tanto de razões puramente fundamentais de fenomenologia física como de possibilidades promissoras de desenvolvimento de sistemas magnéticos otimizados para aplicações biomédicas [8, 9, 10, 11].

Em alta concentração de nanopartículas superparamagnéticas efeitos novos são esperados. A distância média entre as partículas é reduzida e cada nanopartícula pode estar ao alcance do campo dipolar das outras. Portanto, os processos de relaxação térmica podem mudar de uma maneira significativa. As partículas podem se acoplar e exibir comportamento coletivo [12]. Isto pode levar ao superferromagnetismo, comumente conhecido como ferromagnetismo dipolar, com momento magnético remanente e campo coercivo diferente de zero para temperaturas ao redor da temperatura ambiente [13].

Os aglomerados superparamagnéticos são desejados, de uma perspectiva biomédica, desde que exista a possibilidade de desenvolver sistemas com pequenos campos de fuga, em remanência, para preservar a aglomeração induzida pelas interações magnéticas. Além disso, deve-se escolher a concentração de nanopartículas, o tamanho da nanopartícula e a topologia do arranjo de nanopartículas para alcançar um grande aumento de suscetibilidade magnética inicial. Assim, resultando em uma melhor eficiência de entrega controlada de fármacos [14, 15, 16, 17, 18], melhor qualidade da imagem por ressonância magnética [19, 20, 21] e uma maior eficiência para hipertermia magnética [22].

A estabilização térmica da interação dipolar é tema de interesse recorrente [23]. Previsões teóricas e evidências experimentais, até a data presente, indicam que a interação dipolar pode levar à uma variedade de fases magnéticas com padrões de magnetização em configurações similares as fases bem conhecidas de sistemas magnéticos estabilizados por energias de

troca e de anisotropia [24]. Assim sendo, a interação dipolar assume um papel de fundamental importância nas propriedades magnéticas de aglomerados com alta concentração de partículas. Na realidade, essa alta densidade pode provocar a supressão da relaxação superparamagnética, levando o sistema para um estado coletivo, com remanência e coercividade. Contudo, existe uma densidade limiar entre o estado superparamagnético e o estado superferromagnético [25].

A interação dipolar pode produzir diferentes resultados de acordo com a topologia do aglomerado, ainda que considerando o mesmo tamanho de nanopartícula e a mesma distância entre nanopartículas no aglomerado. Temos observado que fortes interações dipolares em aglomerados elipsoidais de alta excentricidade podem causar um aumento considerável de suscetibilidade magnética inicial em relação a uma partícula isolada. Por outro lado, interações dipolares entre nanopartículas magnéticas confinadas em aglomerados esféricos podem causar uma redução significativa de suscetibilidade magnética de acordo com a intensidade dessas interações. O aumento de suscetibilidade magnética para os aglomerados elipsoidais ou a redução de suscetibilidade magnética para os aglomerados esféricos acontece devido a nucleação de fases magnéticas que se originam intrinsecamente da interação dipolar. O aparecimento dessas fases magnéticas está associado a competição entre o campo externo e os campos dipolares presentes nos aglomerados.

O Estado de Vórtices (EV) é o estado característico de aglomerados esféricos na remanência. É caracterizado por quatro subredes de momentos magnéticos de nanopartículas e lembra o padrão de magnetização de vórtices de materiais ferromagnéticos. A magnetização global do aglomerado se torna nula na remanência, embora a magnetização média local no aglomerado possa alcançar valores de média térmica próximos da saturação de momentos magnéticos de nanopartículas individuais.

O EV aparece após a evolução do Estado Spin Flop Dipolar (ESFD), que é caracterizado também por quatro subredes e lembra o estado spin flop de materiais antiferromagnéticos [26]. A nucleação do ESFD em aglomerados esféricos geralmente ocorre em altos valores de campo e está associada com a redução de suscetibilidade magnética do aglomerado.

Para aglomerados elipsoidais de alta excentricidade, $e = 0.97$, o ESFD aparece apenas em baixos valores de campo. Um ponto que chama a atenção é o fato do campo dipolar conseguir manter o padrão de magnetização uniforme até valores próximos de campo nulo. Então, em um pequeno intervalo de campo, entre o valor de nucleação do ESFD e o campo nulo, ocorre uma variação repentina de fases magnéticas derivadas do ESFD. Esse comportamento singular gera um aumento de suscetibilidade magnética inicial, alcançando valores maiores até uma ordem de grandeza. Em campo nulo, o estado antiferromagnético (AFM) é nucleado em toda a estrutura do aglomerado elipsoidal. Enquanto para aglomerados elipsoidais de baixa excentricidade, $e = 0.7$, na remanência, aparece um estado misto que consiste do estado AFM na região

central do aglomerado e o EV nos polos do aglomerado. O crescimento de suscetibilidade magnética fica comprometido devido a nucleação do ESFD em um campo externo que não está tão próximo do campo nulo. Apesar disso, a suscetibilidade pode ser aproximadamente cinco vezes maior do que a suscetibilidade de uma partícula isolada.

Mostramos ainda que tanto para os aglomerados elipsoidais como para os aglomerados esféricos, a interação dipolar pode promover a estabilização térmica de momentos magnéticos de nanopartículas individuais, mantendo o caráter superparamagnético do aglomerado.

No Capítulo 2, descrevemos as propriedades e implicações do magnetismo em dimensões reduzidas, evidenciando o caráter promissor do nanomagnetismo. Explicitamos brevemente as energias magnéticas consideradas neste trabalho, em particular, a energia dipolar, devido sua relevância para este tipo de sistema.

Em seguida, no Capítulo 3, descrevemos o impacto da interação dipolar sobre aglomerados lineares e bidimensionais de nanopartículas magnéticas. Nestes casos, a interação dipolar pode influenciar diretamente a curva de magnetização, a suscetibilidade magnética e o tempo de relaxação de reversão dos momentos magnéticos.

Posteriormente, no Capítulo 4, mostramos o impacto do campo dipolar sobre as fases magnéticas de aglomerados esféricos e aglomerados elipsoidais. A interação dipolar promove em aglomerados esféricos a redução de suscetibilidade magnética inicial. Por outro lado, a interação dipolar possibilita o crescimento de suscetibilidade em aglomerados elipsoidais, e assim, um aumento na eficiência da terapia por hipertermia e na entrega controlada de fármacos.

Por fim, o Capítulo 5, expõe as considerações finais a respeito dos resultados obtidos e apresenta perspectivas para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

2.1 Introdução

As propriedades dos materiais magnéticos mudam fundamentalmente quando a dimensionalidade do sistema é reduzida. Então, amostras na escala nanométrica exibem significativas diferenças comparadas com amostras macroscópicas de materiais magnéticos. Essas diferenças estão associadas a escala de dimensões nanoscópicas, que torna-se comparável com comprimentos característicos do magnetismo, por exemplo, com o limite mínimo dos domínios magnéticos. Bem como, a quebra de simetria de translação na superfície das amostras, resultando em sítios com um número de coordenação reduzido, quebra de ligações de troca e consequentemente frustração [27]. Do mesmo modo, aparecem mudanças no comportamento dinâmico dos objetos magnéticos na escala nanométrica. Essas mudanças têm origem principalmente nas flutuações térmicas que se tornam relevantes. No entanto, fortes interações magnéticas entre objetos magnéticos da vizinhança podem contribuir igualmente para modificações na dinâmica do sistema [24].

A configuração de magnetização sobre todas as escalas de comprimento é uma das questões centrais do magnetismo, é ela que determina as propriedades macroscópicas de uma amostra magnética. Enquanto no passado as questões científicas estavam orientadas para a estrutura magnética na escala micrométrica [28, 29], no contexto recente, as configurações magnéticas no campo da nanociência tornaram-se importantes. A disponibilidade de novas técnicas experimentais para investigar sistemas de dimensionalidade reduzida tem proporcionado um melhor entendimento quantitativo e qualitativo da matéria na escala atômica. A manipulação de materiais nessa dimensão proporcionou aplicações práticas em diversas áreas, desde a gravação magnética até aplicações biomédicas. A aplicação de maior sucesso e impacto nas últimas dé-

cadadas tem sido na gravação magnética, em que o desenvolvimento de sistemas nanoestruturados possibilitou o grande aumento no armazenamento em discos rígidos magnéticos. No entanto, as aplicações na área biomédica são cada vez mais promissoras [30, 31, 32, 33, 34].

2.2 A curva de magnetização

Os materiais magnéticos apresentam uma enorme variedade de formas de curvas de magnetização ou ciclos de histerese magnética. Estas curvas estão associadas a fenômenos que ocorrem no interior dos materiais sob a influência de um campo magnético aplicado, tais como o movimento das paredes de domínios, a rotação de domínios e mudanças na direção de magnetização [35].

Os domínios são pequenas regiões contidas em amostras ferromagnéticas, cada uma com sua magnetização apontando para uma direção diferente, de tal modo, que o momento magnético resultante permanece aproximadamente nulo. Os domínios surgem da necessidade da amostra magnética reduzir a energia magnetostática. Assim, à medida que o domínio original se divide, a energia magnética da amostra se reduz. Entre dois domínios adjacentes com direções de magnetização que diferem de um ângulo θ , existe uma região intermediária, conhecida como parede de domínio. Se um campo externo (\vec{H}) é aplicado na amostra, um torque $\vec{T} = \vec{M} \times \vec{H}$, em que \vec{M} é o vetor magnetização, atua sobre a magnetização e a microestrutura magnética muda em ordem para reduzir a energia. As regiões em que a magnetização permanece em uma direção favorável crescerão ao custo das regiões desfavoráveis pelo movimento de paredes de domínios [36].

A curva de magnetização geralmente depende da distribuição inicial de magnetização sobre toda a amostra. Isto é, a curva depende da história magnética da amostra. Além disso, a curva de magnetização também depende da velocidade em que o campo externo é alterado. A caracterização magnética de uma amostra pode ser feita por meio de um gráfico de sua magnetização \vec{M} em função do campo aplicado \vec{H} . A seguinte discussão está associada sobre curvas de magnetização quasi-estáticas ocorrendo com campos magnéticos variando lentamente.

Partindo de uma amostra não magnetizada, para um material ferromagnético, a histerese magnética tem a forma geral mostrada na Figura 2.1. O **campo de saturação** é o campo magnético aplicado em que a estrutura de domínio é removida. Então, a magnetização \vec{M} , que aponta na direção do campo externo \vec{H} , é a **magnetização de saturação** (M_s). A **magnetização remanente** (M_R) é a magnetização que permanece quando o campo aplicado é reduzido a zero. O **campo coercivo** (H_c) é o campo que deve ser aplicado na direção oposta ao campo de saturação de forma a reduzir a magnetização a zero. Finalmente, a curva de magnetização que

inicia a partir da origem, a curva virgem, é a curva de uma amostra que ainda não foi exposta a um campo magnético.

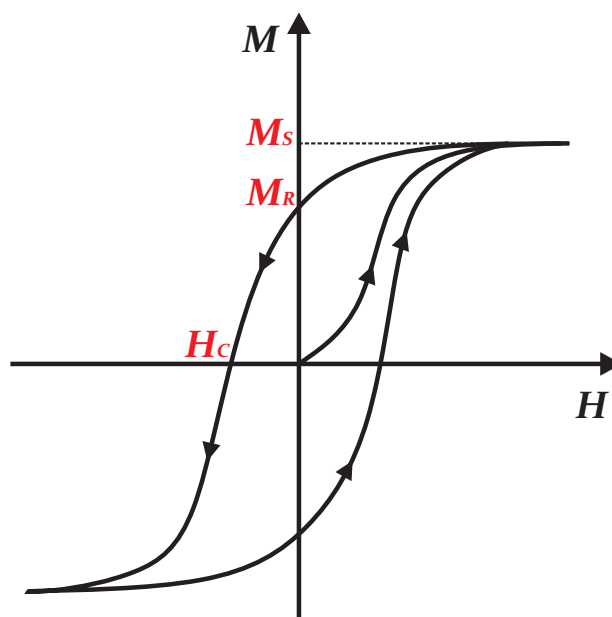


Figura 2.1: Figura esquemática representando uma histerese magnética típica de uma amostra ferromagnética.

2.3 Magnetismo em pequenas dimensões

As dimensões da partícula são determinantes no seu comportamento magnético. As partículas pequenas, abaixo de um tamanho crítico (D_c), tendem a ser monodomínios. Enquanto as partículas maiores podem ser multidomínios. O diâmetro crítico também possui uma correlação característica com a temperatura de ordenamento magnético da amostra. Amostras magnéticas que são pequenas para a formação de paredes de domínios agem como um monodomínio magnético, isto é, um macrospin. Então, as mudanças de magnetização são esperadas ocorrer unicamente por rotação uniforme de magnetização. A teoria de curvas de magnetização de partículas monodomínio foi desenvolvida por Néel em 1947 [37] e Stoner e Wohlfarth em 1948 [38].

De um modo geral, uma propriedade física depende do tamanho de um objeto sempre que seu tamanho é comparável a uma dimensão relevante para essa propriedade. Em magnetismo, tamanhos típicos são, por exemplo, o comprimento de troca ou as dimensões de domínios magnéticos [27]. Isto ocorre porque partículas magnéticas na escala nanométrica são singulares, e assim, as suas propriedades físicas diferem muito de partículas maiores. Então, reduzindo o tamanho da partícula abaixo de um valor crítico, uma organização monodomínio magnética é energeticamente mais favorável com relação a uma configuração multidomínio.

A estrutura magnética fundamental de um material ferromagnético é o resultado de um balanço entre três diferentes tipos de energias magnéticas: a energia de troca, a energia magnetostática e a energia de anisotropia [39]. O tamanho do domínio é determinado pelo contrabalanço relativo entre essas energias. Com a diminuição de tamanho do sistema magnético, existe um valor crítico, abaixo do qual a energia magnetostática não permite mais a divisão do sistema em domínios menores, e então, o sistema é composto de um monodomínio [36]. O diâmetro crítico (D_c), abaixo do qual a formação de monodomínios é observada, depende das propriedades físicas do material. Os valores típicos de D_c são ao redor de 20 nm para o ferro (Fe), 56 nm para o cobalto (Co) e 38 nm para a magnetita (Fe_3O_4) para a temperatura ambiente [40]. Uma partícula magnética monodomínio pode ser considerada como uma grande unidade magnética (macrospin) com um momento magnético (m), e é esperada ter uma quantidade de $10^3 - 10^5$ magnetons de Bohr (μ_B), proporcional ao volume da partícula V [41].

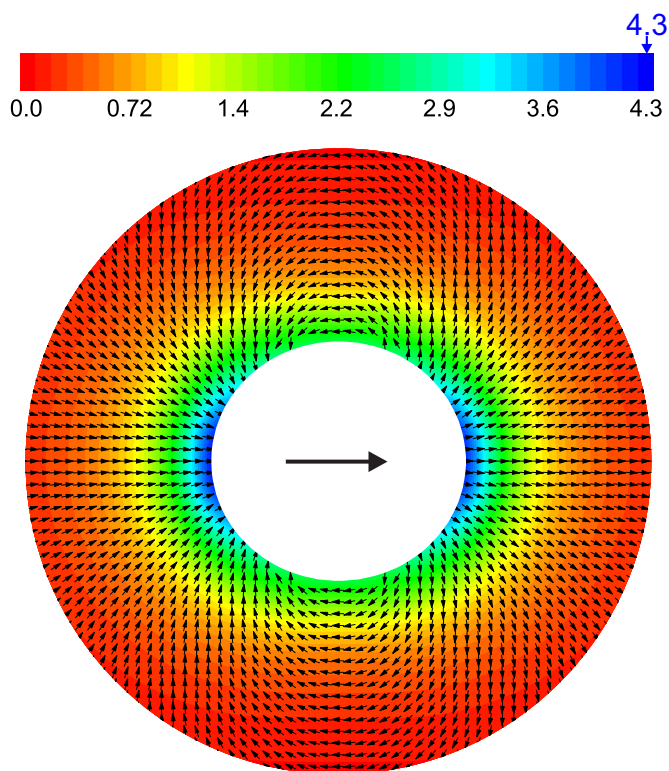


Figura 2.2: Padrão do campo de fuga de uma partícula isolada de Fe_3O_4 , com o valor de intensidade de campo dipolar nos polos da partícula de 4.3 kOe. A barra de cores indica a intensidade do campo de fuga em kOe.

Observamos, na Figura 2.2, a intensidade do campo dipolar (ou campo de fuga) de uma partícula isolada de Fe_3O_4 de 9 nm de diâmetro. A barra de cores indica que a intensidade de campo dipolar no polo da partícula é igual a $H_{polo} = 4.3$ kOe para a temperatura ambiente.

A intensidade de campo dipolar no polo também pode ser calculada a partir da equação:

$$H_{polo} = \frac{8\pi M_s}{3} \quad (2.1)$$

em que M_s é a magnetização de saturação da magnetita, cujo valor é 515 emu/cm^3 [42, 43, 44]. Essa equação pode ser obtida a partir da consideração de uma esfera uniformemente magnetizada [45, 46].

Considerando a rotação coerente de domínios de momentos atômicos, portanto, a partícula é caracterizada por um supermomento magnético total (um macrospin), m , resultando na magnetização da partícula. Em primeira aproximação, considerando a magnetização uniforme, então, desprezando os efeitos de superfície, ela pode ser descrita como proporcional ao volume da partícula V e a magnetização de saturação M_s , assim temos:

$$m = M_s V \quad (2.2)$$

A magnetização das nanopartículas magnéticas diminui com a redução do tamanho da partícula. Partículas magnéticas de tamanhos menores exibem menores valores de magnetização de saturação, devido aos efeitos internos e superficiais do comportamento de spin não-colinear [47, 48].

2.3.1 Superparamagnetismo

É bem conhecido que abaixo de um certo tamanho crítico as partículas magnéticas exibem uma estrutura de monodomínio com magnetização uniforme. Na ausência de um campo aplicado a magnetização permanece ao longo de algum eixo fácil de magnetização. Flutuações térmicas podem levar a uma instabilidade na magnetização dessas partículas [39].

O primeiro modelo teórico para essa instabilidade magnética foi publicado por Louis Néel [49]. Néel apontou que nessas partículas, mesmo na ausência de um campo magnético externo, a magnetização pode ser revertida pelas flutuações térmicas sobre a barreira de energia KV entre as direções de eixos fáceis. Ele considerou uma pequena partícula ferromagnética, em que a magnetização precessiona ao redor do campo de anisotropia, e considerou que a partícula tivesse anisotropia magnética uniaxial com uma energia de anisotropia magnética dada por:

$$E_a = KV \sin^2 \theta \quad (2.3)$$

em que K é a constante de anisotropia do material magnético da partícula e θ o ângulo entre a

magnetização e o eixo de anisotropia [39].

Neste caso, existem dois mínimos de energia em $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$, correspondendo as duas direções fáceis antiparalelas, e elas estão separadas por uma barreira de energia com altura KV . Este comportamento magnético, característico de pequenas partículas magnéticas, é chamado de superparamagnetismo (SPM) [50].

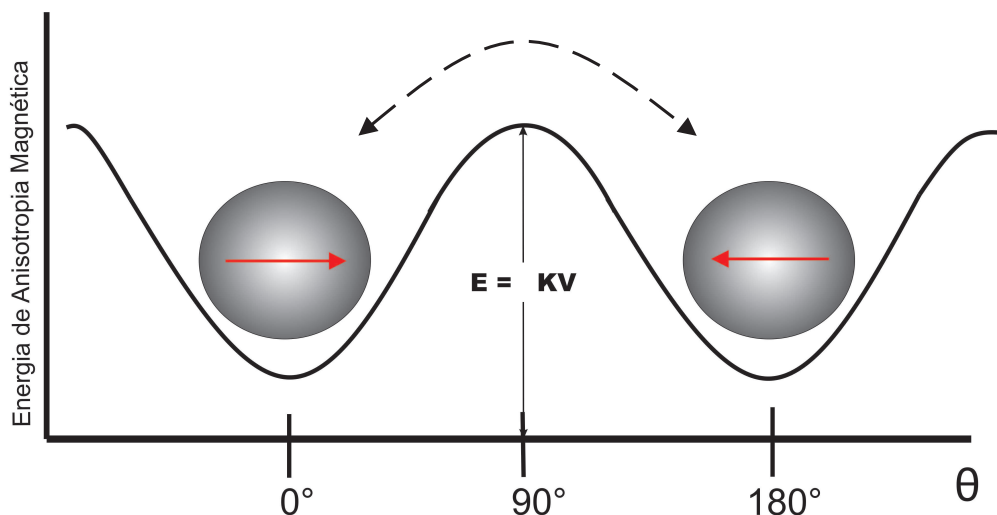


Figura 2.3: Figura ilustrativa representando a barreira de energia para a reversão da magnetização na ausência de campo externo.

A Figura 2.3 mostra o caso da reversão de magnetização de uma partícula entre os dois mínimos de energia de uma barreira de energia de anisotropia uniaxial. No modelo de Néel, a precessão é perturbada por vibrações da rede, e através da estatística de Boltzmann, Néel calculou o tempo de relaxação superparamagnética, τ_N , que é a média temporal entre as reversões de magnetização. Para $k_B T \geq KV$, o tempo de relaxação é aproximadamente dado pela expressão de Arrhenius, também conhecida como lei de Néel-Brown:

$$\tau_N = \tau_0 \exp \frac{KV}{k_B T} \quad (2.4)$$

em que τ_0 é da ordem de 10^{-13} a 10^{-9} s, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta [51, 52].

2.3.2 Superparamagnetismo isotrópico e anisotrópico

Considerando o caso de campo magnético nulo, torna-se claro que as duas orientações de macrospin favorecidas estão separadas por uma barreira de energia $\Delta E = KV$. No entanto, podemos distinguir dois casos, para:

1) Nanopartículas superparamagnéticas, quando a barreira de energia ΔE é comparável ou menor do que as flutuações térmicas, isto é, $\Delta E \leq k_B T$;

2) Nanopartículas ferro (ou ferri)magnéticas, quando $\Delta E \gg k_B T$.

Se a barreira de energia é completamente desprezível comparada com as flutuações térmicas, isto é, $k_B T \gg KV$, então a partícula pode ser considerada como flutuando livremente. Este fenômeno também é conhecido como **superparamagnetismo isotrópico** [7].

Se a temperatura está ainda acima da temperatura de bloqueio, mas não tão alta como no caso do superparamagnetismo isotrópico, isto é, $k_B T > KV$, a dinâmica da partícula entra em um comportamento de **superparamagnetismo anisotrópico** [53].

Finalmente, quando a medida de magnetização em função do campo é realizada abaixo de T_B , isto é, $k_B T < KV$, então a partícula entra em um regime chamado de **estado bloqueado**, apresentando histerese magnética. Na realidade, o campo coercivo é sempre um valor dinâmico, portanto, depende da escala de tempo dada pelo experimento [35]. É conveniente afirmar que os regimes descritos acima de sistemas superparamagnéticos não consideram interações magnéticas entre partículas.

2.3.3 Equação de Langevin

Em temperaturas suficientemente altas, $k_B T \gg KV$, a energia de anisotropia pode ser desprezada e a magnetização pode ser descrita por:

$$M = M_S L(\xi) \quad (2.5)$$

em que $L(\xi)$ é a Função de Langevin, dada por:

$$L(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi}, \quad (2.6)$$

e

$$\xi = \mu_0 M_S V H / k_B T \quad (2.7)$$

Portanto, a magnetização medida em um campo magnético aplicado pode ser calculada utilizando a estatística de Boltzmann. Se a energia de anisotropia magnética é desprezível, a magnetização média é proporcional a Função de Langevin. Assim sendo, a Função de Langevin desconsidera a anisotropia das nanopartículas magnéticas (superparamagnetismo isotrópico)[54] (Apêndice A). O Apêndice A apresenta uma breve descrição da Função de Lan-

gevin.

Neste caso, a suscetibilidade magnética inicial estática, é dada por:

$$\chi_0 = \frac{\mu_0 M_S^2 V}{3k_B T} \quad (2.8)$$

em que V é o volume da nanopartícula superparamagnética e M_s é a magnetização de saturação [40].

No entanto, quando $k_B T > KV$, pode-se considerar que a magnetização tem somente duas posições possíveis: os dois mínimos de energia. Isto é chamado de aproximação de dois níveis. Se é considerado o caso no qual o eixo fácil da nanopartícula magnética está alinhado ao longo da direção do campo ($\theta = 0^\circ$), a magnetização é expressa como:

$$M = \frac{M_S \exp(\sigma + \xi) - M_S \exp(\sigma - \xi)}{\exp(\sigma + \xi) + \exp(\sigma - \xi)} \quad (2.9)$$

$$M = M_S \tanh \xi, \quad (2.10)$$

em que $\sigma = KV/k_B T$ [54].

Por outro lado, temos para a suscetibilidade magnética:

$$\chi_0 = \frac{\mu_0 M_S^2 V}{k_B T} \quad (2.11)$$

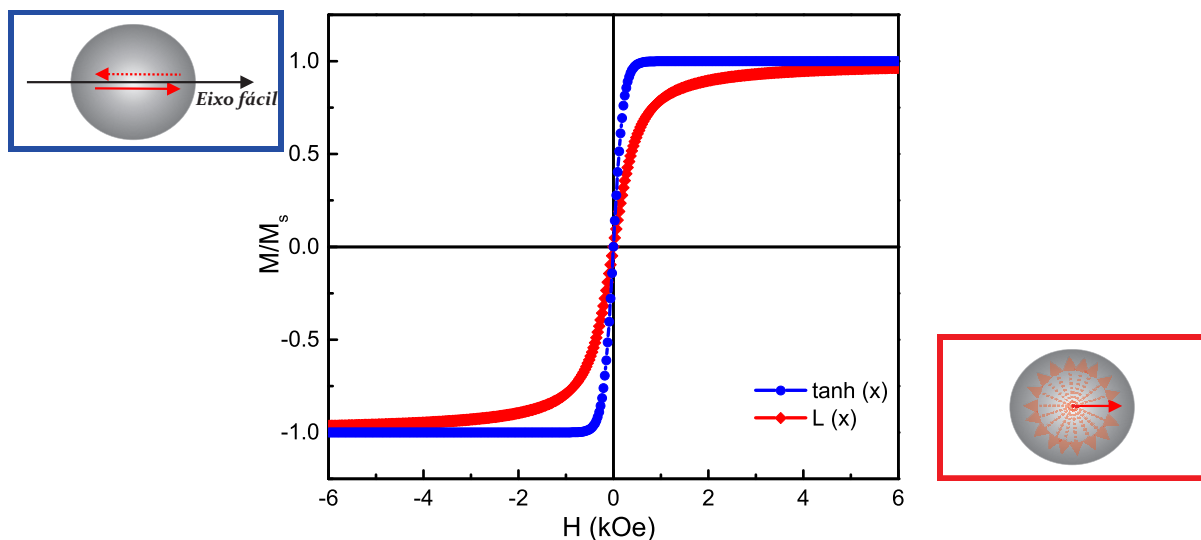


Figura 2.4: Curvas de magnetização para uma partícula isolada de 9 nm de Fe_3O_4 nos regimes de superparamagnetismo isotrópico ($L(x)$) e superparamagnetismo anisotrópico ($\tanh(x)$).

Na Figura 2.4, observamos as curvas de magnetização de uma partícula isolada de 9.0 nm de Fe_3O_4 , geradas a partir da Função de Langevin e da tangente hiperbólica. Para $\theta = 0^\circ$, a curva de magnetização progressivamente evolui de uma função $L(\xi)$ para uma função $\tanh(\xi)$ à medida que a razão σ (Equação 2.9) vai aumentando. A curva de magnetização baseada na Função de Langevin é mais suave, apresentando uma suscetibilidade menor, por um fator de 3, em relação à suscetibilidade da tangente hiperbólica.

Uma evidência experimental recente do modelo Néel-Brown de reversão da magnetização sobre nanopartículas individuais ferromagnéticas de cobalto tem sido apresentada [55]. Nanopartículas magnéticas monodomínio podem ser caracterizadas pelo grande momento magnético total, que exibe um decaimento da magnetização com a temperatura acima de um limiar característico, chamado temperatura de bloqueio, T_B . Ela é definida como a temperatura em que o tempo de relaxação superparamagnética é igual a escala de tempo da técnica experimental, em medidas de magnetização DC, a escala de tempo é da ordem de 10 - 100 s. Acima da temperatura de bloqueio de uma partícula superparamagnética, a magnetização medida mostra nenhuma histerese e assume o valor de equilíbrio.

Em estudos experimentais da relaxação superparamagnética, os resultados dependem crucialmente da escala de tempo da técnica aplicada. Em medidas de magnetização AC, a escala de tempo pode ser controlada pela variação da frequência. As escalas de tempo da espectroscopia Mössbauer e espalhamento de nêutrons são da ordem de nanossegundos e picossegundos, respectivamente [27].

Por fim, para baixas temperaturas, $k_B T \ll KV$, as barreiras de anisotropia são raramente superadas, devido as fracas flutuações térmicas. Então, o sistema mostra histerese e é

considerado estar no estado bloqueado.

2.3.4 Estado bloqueado

A reversão de magnetização em partículas monodomínio bloqueadas foi examinada por Stoner e Wohlfarth (SW) em 1948 [38, 56]. Como a partícula é um monodomínio, não existem paredes de domínios e somente é considerada a rotação coerente, ou seja, em que todos os momentos magnéticos se comportam da mesma maneira (coerentemente), ou como já descrito anteriormente, como um macrospin.

O modelo SW descreve as curvas de magnetização de um conjunto de partículas monodomínio com anisotropia uniaxial. A rotação coerente da magnetização em cada partícula e as interações desprezíveis entre as partículas estão entre as principais considerações do modelo. Além disso, o modelo não leva em conta excitações térmicas, válido apenas para $T \approx 0$ K. A direção de equilíbrio da magnetização da partícula é determinada pelo eixo de fácil magnetização, assim como é determinada pela anisotropia uniaxial da partícula e a direção do campo externo. Para o caso de uma amostra com constante de anisotropia uniaxial K que inclui contribuições de forma e cristalina, a densidade de energia livre de uma partícula com magnetização \vec{M} , em um campo magnético \vec{H} , é dada por:

$$\frac{E}{V} = K \sin^2 \theta - \mu_0 M_s H \cos(\phi - \theta) \quad (2.12)$$

Um campo externo H aplicado em um ângulo ϕ em relação ao eixo fácil provoca uma magnetização em um ângulo θ com relação ao eixo fácil [7, 27].

Resolvendo as equações a partir da minimização da energia E com respeito aos ângulos ϕ e θ , é encontrada uma histerese retangular para o caso quando o campo magnético é paralelo ($\phi = 0^\circ$) ou antiparalelo ($\phi = 180^\circ$) ao eixo fácil, conforme a Figura 2.5. Mas, quando o campo magnético é perpendicular ao eixo fácil ($\phi = 90^\circ$), nenhuma histerese é encontrada.

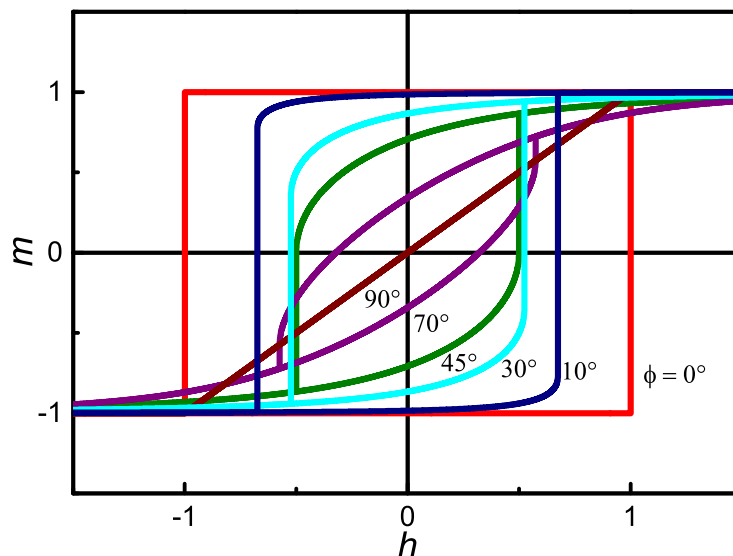


Figura 2.5: Curvas de magnetização obtidas pelo modelo de Stoner-Wohlfarth para um intervalo de ângulos ϕ de 0° a 90° , para uma nanopartícula de Fe de 9 nm.

A Figura 2.5 apresenta as curvas de magnetização encontradas a partir da consideração de rotação coerente da magnetização e interações magnéticas desprezíveis entre partículas de Fe de 9 nm. A magnetização m está em unidades reduzidas (M/M_s) e o campo h está também reduzido com relação ao campo de anisotropia do Fe (H/H_K). O campo é aplicado em vários ângulos ϕ em relação ao eixo fácil de anisotropia da partícula. Existe uma dependência característica das curvas de magnetização com o ângulo ϕ . Em particular, se \vec{H} é aplicado na direção difícil ($\phi = 90^\circ$), então não existe histerese, desde que \vec{M} rotaciona gradualmente na direção do campo com o aumento da intensidade do campo. Para \vec{H} aplicado na direção fácil ($\phi = 0^\circ$), a magnetização salta abruptamente na direção oposta quando \vec{H} alcança o campo coercivo.

2.3.5 Estrutura cristalina da magnetita

A fórmula para a magnetita (Fe_3O_4) pode ser escrita como $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-} - (\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$, em que os íons de Fe existem em ambos estados de valência +2 e +3 na proporção de 1 para 2. Um momento magnético de spin resultante existe para cada íon de Fe^{2+} e Fe^{3+} , que corresponde a 4 e 5 magnetons de Bohr, respectivamente para os dois tipos de íons. Os íons O^{2-} são magneticamente neutros [44].

Existem interações de acoplamento de spin antiparalelas entre os íons de Fe, em caráter similar ao antiferromagnetismo. No entanto, o momento ferrimagnético resultante aparece a partir do cancelamento incompleto dos momentos de spin. Ferritas cúbicas apresentam uma estrutura cristalina de espinélio inversa, que é cúbica em simetria e similar a estrutura de espinélio. Existem dois tipos de posições que podem ser ocupadas pelos cátions de Fe, como ilustrado

na Figura 2.6. Uma, o número de coordenação é 4 (coordenação tetraédrica), isto é, cada íon de Fe é cercado por 4 oxigênios vizinhos mais próximos. Para a outra, o número de coordenação é 6 (coordenação octaédrica). Com esta estrutura de espinélio inversa, metade dos íons trivalentes (Fe^{3+}) estão situados em posições octaédricas e a outra metade em posições tetraédricas. Os íons divalentes Fe^{2+} estão todos localizados em posições octaédricas [39].

Os momentos de spin de todos os íons de Fe^{3+} nas posições octaédricas são alinhados paralelamente entre si. Contudo, eles são diretamente opostos aos íons de Fe^{3+} dispostos nas posições tetraédricas, que também estão alinhados. Isto resulta do acoplamento antiparalelo dos íons de Fe adjacentes. Portanto, os momentos de spin de todos os íons Fe^{3+} se cancelam entre si e não contribuem para a magnetização do sólido. Todos os íons Fe^{2+} possuem momentos alinhados na mesma direção. Este momento total é responsável pela magnetização resultante. Então, a magnetização de saturação de um material ferrimagnético pode ser calculada a partir do produto do momento magnético de spin resultante para cada íon Fe^{2+} e o número de íons Fe^{2+} . Isto corresponde ao alinhamento mútuo de todos os momentos magnéticos de íons Fe^{2+} na magnetita [41].

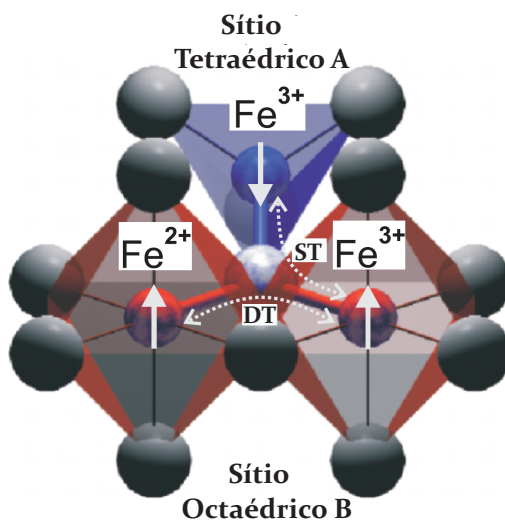


Figura 2.6: Ilustração esquemática representando a estrutura magnética e cristalográfica da magnetita (Fe_3O_4). Átomos de Fe estão localizados sobre sítios tetraédricos (A) e sítios octaédricos (B). O momento de um átomo de Fe está acoplado antiferromagneticamente via supertroca (ST) a outro átomo de Fe de mesma valência e ferromagneticamente via dupla troca (DT) a outro átomo de Fe de valência diferente. Figura adaptada da referência [41].

A Figura 2.6 representa a estrutura cristalográfica e magnética da magnetita. A interação de supertroca e a interação de dupla troca ocorrem via o mesmo átomo de oxigênio. Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios octaédricos estão ferromagneticamente acoplados através da dupla troca. Por outro lado, os íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos e tetraédricos estão antiferromagneticamente acoplados através da supertroca e os momentos magnéticos deles de $\pm 5\mu_B$ se cancelam entre

si. O que permanece é o momento desemparelhado dos íons Fe^{2+} nos sítios octaédricos, que tem um valor resultante de $4\mu_B$ por fórmula unitária.

A preferência do íon Fe^{3+} para o sítio A parece natural, uma vez que possui um menor tamanho em relação ao íon Fe^{2+} . No entanto, a preferência do sítio foi determinada originalmente a partir da valência T^{2+} sobre o sítio de coordenação tetraédrica (A) e da valência T^{3+} sobre o sítio de coordenação octaédrica (B). Então, a magnetita foi chamada de uma ferrita inversa, pois o íon divalente não estava onde normalmente ele deveria estar, sobre o sítio de coordenação octaédrica [39].

2.4 Elementos de micromagnetismo

As propriedades magnéticas macroscópicas são resultado de interações de momentos magnéticos presentes nos materiais magnéticos. A descrição microscópica dos materiais exige abordagens para analisar essas interações.

Diversos modelos foram propostos para essa descrição. Um dos modelos que se destacou foi o modelo do micromagnetismo. Essa abordagem considera o meio magnético como sendo contínuo e é centrado sobre a evolução da magnetização $\vec{M}(r)$. A magnetização de um elemento de volume é maior do que as dimensões atômicas, mas muito menor do que a amostra [57]. A história do micromagnetismo iniciou em 1935 com o artigo de Landau e Lifshitz [29], sobre a estrutura de uma parede de domínio entre dois domínios antiparalelos e alguns artigos de Brown em 1940 [58, 59]. Brown nomeou esta teoria de micromagnetismo, pois era o primeiro estudo detalhado das paredes que separavam os domínios. Embora o nome possa causar certa confusão, uma vez que os detalhes microscópicos da estrutura atômica são ignorados, e o material é considerado contínuo de uma perspectiva macroscópica, esta teoria descreve satisfatoriamente diversos resultados experimentais [60, 61, 62].

A magnetização local estacionária $\vec{M}(r)$ em cada ponto da amostra é obtida a partir da minimização da energia total que contém a energia de troca, a energia de anisotropia, a energia dipolar e a energia Zeeman, a energia relacionada com o momento magnético total em um campo magnético externo.

Trabalhos desenvolvidos por Néel, Aharoni e outros [60, 62] também contribuíram para a teoria do micromagnetismo, como uma ferramenta eficiente para descrever processos de magnetização e propriedades características de curvas de magnetização. Um tratamento detalhado do micromagnetismo pode ser encontrado nas referências [51, 63, 57].

2.5 Energias magnéticas

As energias magnéticas são determinantes na configuração magnética e sobre as propriedades magnéticas do sistema. Um nanoelemento está associado a diversos tipos de energias que competem entre si e, juntamente à geometria do material, determinam o estado magnético da estrutura. A configuração desejada deve proporcionar uma minimização da energia, que ocorre quando os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente ao campo efetivo local, denotando um menor torque entre a magnetização e o campo local [64].

Um sistema constituído por i átomos, com momentos magnéticos \vec{m}_i e volume V , é caracterizado por uma energia total igual a:

$$E = E_{troca} + E_{Zeeman} + E_{anis} + E_{dip} \quad (2.13)$$

$$E = -J \sum_i \sum_j (\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j) - \vec{H} \cdot M_S V \sum_i (\vec{m}_i) - \frac{KV}{2} \sum_i (m_i^z)^2 + \frac{M_S^2 V}{2} \sum_i \sum_k \left[\frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_k}{r_{ik}^3} - \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ik})(\vec{m}_k \cdot \vec{r}_{ik})}{r_{ik}^5} \right] \quad (2.14)$$

A expressão acima é composta, respectivamente, pela energia de troca relacionada aos primeiros vizinhos j , em que J é a integral de troca entre dois átomos i e j ; energia Zeeman; energia de anisotropia, sendo K a constante de anisotropia do material; e pela energia dipolar (ou magnetostática), em que r_{ik} é o módulo da distância entre o i -ésimo e o k -ésimo átomo [61, 64, 65].

A minimização da energia leva à condição que $\vec{M}(r)$ tem que ser paralelo ao campo magnético efetivo atuando sobre o vetor posição \vec{r} , um campo cuja interação com $\vec{M}(r)$ é equivalente às interações de troca, de anisotropia e dipolar, e o efeito do campo magnético externo. Esta quantidade está associada a condição que o torque exercido pelo campo efetivo atuando sobre a magnetização em cada ponto (posição) é zero:

$$\vec{M} \times \vec{H}_{eff} = 0 \quad (2.15)$$

2.6 Simulações micromagnéticas

Existem vários códigos abertos e comerciais, baseados no método de diferenças finitas (FD) e método de elementos finitos (FE), para simulação de nanoestruturas magnéticas. Exemplos de simuladores baseados em FD são o OOMMF [66] e o MuMax³[67], e de simuladores baseados em FE são o Magpar [68] e o Nmag [69].

Neste trabalho, optamos por desenvolver nossos próprios algoritmos. Isso foi possível graças a larga experiência em códigos micromagnéticos, baseados em FD, já desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa [42, 64, 70, 71]. O cálculo numérico utilizado neste trabalho tem como objetivo, apresentar as possíveis estruturas de equilíbrio para aglomerados de nanopartículas magnéticas, com base nas energias dipolar e Zeeman, associadas a equação de torque escrita abaixo:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\vec{M} \times \vec{H}_{eff} \quad (2.16)$$

Considerando o caso para \vec{M} constante em relação ao tempo, então encontramos a Equação 2.15 [42, 72].

2.7 A célula de simulação

Para descrevermos o nosso sistema em termos de volume magnético, escrevemos a energia de modo que a energia do sistema de células esféricas de volume $4\pi R^3/3$ (ou $\pi d^3/6$) e cada célula contendo N átomos, os quais são calculados pela equação:

$$N = n \left(\frac{4\pi R^3/3}{a_0^3} \right) \quad (2.17)$$

em que a_0 é o parâmetro de rede do material magnético e n representa a quantidade de átomos por célula. A fração indica o número de células unitárias presentes em cada célula de simulação, no nosso caso, cada partícula magnética.

Se considerarmos, por exemplo, um volume esférico de uma partícula de Fe_3O_4 , com raio de 6.0 nm, e parâmetro de rede a_0 de Fe_3O_4 , de 0.839 nm, considerando apenas os oito íons de Fe^{2+} responsáveis pela magnetização, obtemos $N \approx 12.255$ átomos por partícula, tornando inviável o cálculo da configuração magnética do sistema. Sendo assim, com o objetivo de efetuar o cálculo computacional para determinar a configuração magnética de uma estrutura desse tipo, torna-se fundamental a utilização do conceito de célula de simulação.

A célula de simulação é um conceito introduzido para simplificar o cálculo da configuração magnética de uma nanoestrutura [73, 64]. Então, as interações no sistema não são calculadas entre os átomos, mas entre as células. Uma escolha importante é o tamanho d da célula de simulação. Este parâmetro é escolhido de forma que seu volume não contemple mudanças significativas de seus momentos magnéticos, uma vez que os momentos magnéticos de todos os N átomos da célula são representados por um momento magnético único (macrospin) que é a média de todos os momentos magnéticos atômicos.

Para o desenvolvimento deste trabalho, a célula de simulação foi elaborada com uma forma esférica de diâmetro d e representa o número de átomos dado pela Equação 2.17.

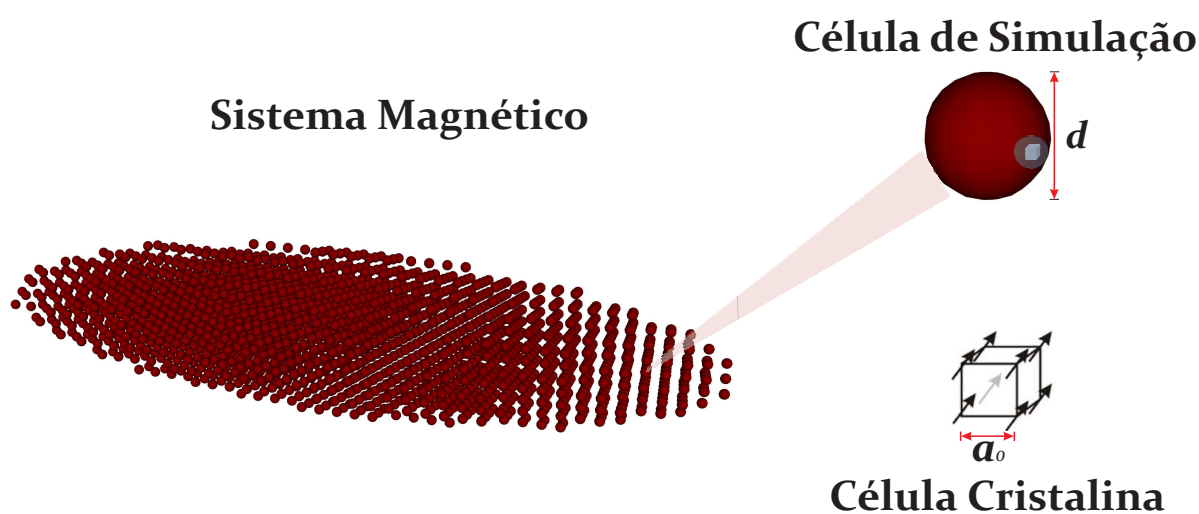


Figura 2.7: Representação do sistema magnético desenvolvido neste trabalho, destacando uma nanopartícula magnética, a célula de simulação, constituída por células cristalinas.

A Figura 2.7 ilustra o sistema magnético desenvolvido, no qual cada nanopartícula magnética é representada por uma célula de simulação esférica, contendo milhares de células unitárias. As células cristalinas utilizadas foram as células de Fe_3O_4 , com estrutura cristalina descrita na Figura 2.6, e as células de Fe, cuja estrutura cristalina é a *bcc*, conforme consta na Figura 2.7.

2.8 Energias magnéticas por célula

A célula tem um momento magnético efetivo, em que inclui todas as suas energias magnéticas. Vamos reescrever as formas dessas energias utilizando a abordagem de células de simulação. Nesta formulação, cada célula esférica de raio R contém N átomos, obtidos através da equação 2.17.

2.8.1 Energia Zeeman

A energia associada a interação entre os momentos de dipolo atômico de um material magnético e um campo externo \vec{H} é conhecida como energia Zeeman. Esta energia é minimizada quando ocorre o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos com o campo externo. Para um campo uniforme externo, esta energia depende apenas da média da magnetização e não da estrutura dos domínios ou da forma da amostra [41].

No contexto da célula de simulação, o campo externo interage com o momento magnético efetivo de cada célula. Portanto, a densidade de energia pode ser escrita como:

$$\frac{E_{Zeeman}}{V} = \vec{H} \cdot M_s \sum_i \hat{m}_i \quad (2.18)$$

em que \vec{H} é o campo externo aplicado, M_s é a magnetização de saturação e \hat{m}_i é o momento magnético efetivo de cada célula de simulação i .

2.8.2 Energia magnetostática

Enquanto a interação de troca tem como característica ser uma interação isotrópica e de curto alcance, a interação magnetostática apresenta um caráter anisotrópico e de longo alcance. A energia magnetostática para cada sistema magnético é dada por:

$$E_{Dip} = \frac{M_s^2 V^2}{2} \sum_i \sum_k \left[\frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_k}{r_{ik}^3} - \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ik})(\vec{m}_k \cdot \vec{r}_{ik})}{r_{ik}^5} \right] \quad (2.19)$$

em que \vec{r}_{ik} é o vetor que descreve a distância entre os momentos magnéticos das células i e k [65, 41].

Através da abordagem do conceito de células de simulação, a expressão 2.19, deve ser reescrita em função do diâmetro da célula (d). Dessa forma, $V = \pi d^3/6$ e $\vec{r} = d\vec{n}$, no qual \vec{n} é um vetor adimensional que representa a distância entre as células de simulação. Então, a energia magnetostática em termos da interação entre células será:

$$E_{Dip} = \frac{M_s^2 (\pi d^3/6)^2}{2(\pi d^3/6)} \sum_i \sum_k \left[\frac{\hat{m}_i \cdot \hat{m}_k}{n_{ik}^3} - \frac{(\hat{m}_i \cdot \vec{n}_{ik})(\hat{m}_k \cdot \vec{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right] \quad (2.20)$$

em que i é a posição das células na rede do sistema, admitindo todas as posições, e k seus

vizinhos dipolares, ou seja, todo o sistema. O fator 1/2 evita a contagem dupla das energias do sistema pela somatória. Portanto, a densidade de energia dipolar é dada por:

$$\frac{E_{Dip}}{V} = \frac{M_s^2}{2} \sum_i \sum_k \left[\frac{\hat{m}_i \cdot \hat{m}_k}{n_{ik}^3} - \frac{(\hat{m}_i \cdot \vec{n}_{ik})(\hat{m}_k \cdot \vec{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right] \quad (2.21)$$

2.8.3 Energia total

De posse das energias magnéticas do sistema no contexto das células de simulação, vamos determinar a densidade de energia total por célula somando as contribuições das energias. Portanto:

$$E_T = -\vec{H} \cdot M_S \sum_i (\hat{m}_i) + \frac{M_s^2}{2} \sum_i \sum_k \left[\frac{\hat{m}_i \cdot \hat{m}_k}{n_{ik}^3} - \frac{(\hat{m}_i \cdot \vec{n}_{ik})(\hat{m}_k \cdot \vec{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right] \quad (2.22)$$

2.8.4 Campo médio local sobre células

O campo local sobre uma célula de simulação é obtido a partir do divergente da densidade de energia total (Equação 2.22), em relação ao momento magnético local. Então:

$$\vec{H}_i = -\frac{1}{M_s} \frac{\partial E_T}{\partial \hat{m}_i^p} \quad (2.23)$$

em que i indica a célula de simulação e p estabelece a direção do campo local (x , y e z).

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{Zeeman}^p + \vec{H}_{Dip}^p \quad (2.24)$$

Os estados magnéticos do sistema são decorrentes da competição entre esses campos. Então, a investigação do campo médio local é de fundamental importância para o entendimento dos estados magnéticos e das propriedades magnéticas de um sistema.

Para investigação de aglomerados de nanopartículas superparamagnéticas, estamos levando em consideração apenas o **campo dipolar** (\vec{H}_{Dip}) e o **campo externo** (\vec{H}_{Zeeman}) (ver Seção 4.1), então:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{Zeeman}^p + \vec{H}_{Dip}^p \quad (2.25)$$

2.8.4.1 Campo Zeeman

O campo externo aplicado ao sistema é o mesmo, e igual a \vec{H} , para todas as células de simulação, então:

$$\begin{aligned} \vec{H}_{iZeeman}^p &= -\frac{1}{M_s} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^x} \left[-\vec{H} \cdot M_s \hat{m}_i^p \right] \\ \vec{H}_{iZeeman}^p &= \vec{H} \end{aligned} \quad (2.26)$$

em que p é a direção do campo magnético aplicado.

2.8.4.2 Campo dipolar

O campo dipolar, por ser um campo de longo alcance, cada célula i do sistema vai interagir com todas as outras vizinhas k que constituem o sistema, então:

$$\begin{aligned} \vec{H}_{iDip}^p &= -\frac{1}{M_s} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^p} \left[\frac{M_s^2}{2} \sum_k \left(\frac{\hat{m}_i \cdot \hat{m}_k}{n_{ik}^3} - \frac{(\hat{m}_i \cdot \vec{n}_{ik})(\hat{m}_k \cdot \vec{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right) \right] \\ H_{iDip}^p &= \frac{M_s^2}{2M_s} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^p} \left[3 \frac{(m_i^x n_{ik}^x + m_i^y n_{ik}^y + m_i^z n_{ik}^z)(m_k^x n_{ik}^x + m_k^y n_{ik}^y + m_k^z n_{ik}^z)}{n_{ik}^5} \right] \\ &\quad - \frac{M_s^2}{2M_s} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^p} \left[\frac{m_i^x m_k^x + m_i^y m_k^y + m_i^z m_k^z}{n_{ik}^3} \right] \end{aligned} \quad (2.27)$$

O cálculo foi realizado para cada componente $p = x, y$ e z [65]. Logo, os componentes do campo dipolar nas direções x, y e z são:

$$\begin{aligned}
H_{iDip}^x &= M_s \sum_k \left[\frac{3 n_{ik}^x (m_k^x n_{ik}^x + m_k^y n_{ik}^y + m_k^z n_{ik}^z)}{n_{ik}^5} - \frac{m_k^x}{n_{ik}^3} \right] \\
H_{iDip}^y &= M_s \sum_k \left[\frac{3 n_{ik}^y (m_k^x n_{ik}^x + m_k^y n_{ik}^y + m_k^z n_{ik}^z)}{n_{ik}^5} - \frac{m_k^y}{n_{ik}^3} \right] \\
H_{iDip}^z &= M_s \sum_k \left[\frac{3 n_{ik}^z (m_k^x n_{ik}^x + m_k^y n_{ik}^y + m_k^z n_{ik}^z)}{n_{ik}^5} - \frac{m_k^z}{n_{ik}^3} \right]
\end{aligned} \tag{2.28}$$

2.9 Método autoconsistente

O campo efetivo total atuando sobre cada célula de simulação é obtido através da soma vetorial dos campos discutidos previamente. A configuração de equilíbrio da estrutura magnética é encontrada quando o momento magnético de cada célula alinha-se com o campo local. Então, a configuração almejada será aquela que minimiza o torque entre o momento magnético sobre cada célula e o campo que atua sobre ela.

Usamos um modelo de campo local autoconsistente que compreende o efeito da interação dipolar entre partículas magnéticas, e a interação entre partículas magnéticas e o campo externo. A minimização da energia do sistema é feita de modo que o momento magnético das células esteja alinhado com o campo efetivo sobre cada uma delas, assim resultando em um torque nulo sobre cada célula.

A convergência é checada para garantir um máximo torque. Os estados magnéticos são calculados com o maior valor de campo externo para garantir a saturação da magnetização. O estado magnético remanente é encontrado partindo da magnetização de saturação e reduzindo o valor do campo externo até zero. Para cada valor do campo externo, o procedimento autoconsistente é inicializado, com o estado magnético correspondendo ao estado de equilíbrio do valor prévio do campo externo. Os estados de equilíbrio são encontrados usando um algoritmo de campo local, que permite calcular a orientação do momento magnético em cada célula de uma forma autoconsistente. Então, para cada valor de campo externo, a configuração de equilíbrio é encontrada pela busca em um conjunto de direções do campo médio local em todas as células, que faz o torque em cada uma delas igual a zero. Este procedimento pode ser visto como a rotação do momento magnético de cada nanopartícula de modo a fazê-lo permanecer paralelo ao campo efetivo, um processo que reduz localmente a energia do sistema. Assim, diferentes configurações iniciais podem levar a diferentes estados finais autoconsistentes [26, 42, 64, 74].

Para temperaturas finitas, tanto a direção quanto a magnitude da média térmica dos momentos magnéticos em cada nanopartícula deve ser especificada. Neste caso, o procedimento

de iteração é ligeiramente diferente. Primeiro, o momento magnético é rotacionado na direção do campo efetivo, então, a magnitude da média térmica do momento magnético na direção é encontrada pelo uso da Função de Langevin. Para cada valor de magnetização obtida na curva de magnetização, esse passo é realizado. Portanto, o padrão magnético de equilíbrio para cada valor de campo externo, em uma dada temperatura, é obtido usando um modelo de campo local autoconsistente que incorpora as interações dipolares entre partículas magnéticas e permite o ajuste mútuo de valores de média térmica e orientação do momento magnético em cada nanopartícula [75, 76].

Para uma temperatura particular e campo magnético aplicado, o procedimento de iteração pode alcançar 10^3 - 10^5 iterações por momento magnético de partícula, em cada valor de campo externo, para alcançar o estado no qual ocorreu a convergência (ou a configuração de equilíbrio). Geralmente, existe uma grande quantidade de iterações para encontrar a configuração de equilíbrio próxima a uma transição de estado magnético, por exemplo, a reversão da magnetização.

Simplificadamente, o cálculo autoconsistente pode ser descrito pelos seguintes passos:

1. Inicializar o sistema com uma configuração magnética.
2. Calcular o campo médio local sobre cada célula.
3. Calcular o valor da média térmica do momento magnético usando a Função de Langevin sobre cada célula.
4. Comparar o valor calculado com a configuração magnética, através do torque entre as direções dos momentos magnéticos de cada célula e de seu campo total (\vec{H}).
5. Se o torque for menor que o valor de tolerância, pequeno valor previamente estabelecido, aceita-se que esta é a configuração de equilíbrio do sistema.
6. Caso contrário, os momentos são alinhados com o campo médio calculado, então, retorna-se para o passo 2, para calcular novamente o campo médio sobre cada célula, até que a condição do passo 5 seja satisfeita.

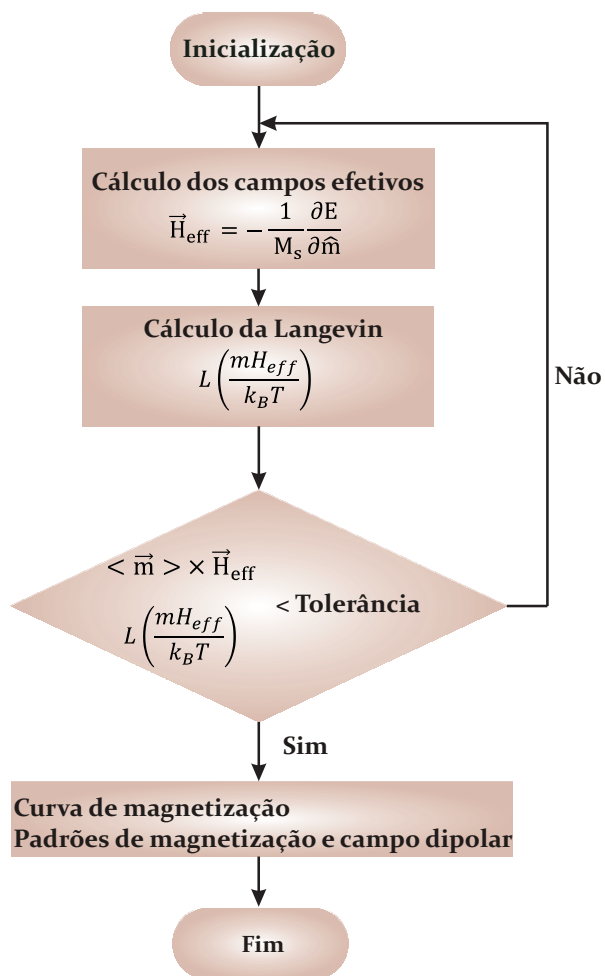


Figura 2.8: Fluxograma das etapas do método autoconsistente utilizado em nossas simulações.

CAPÍTULO 3

AGLOMERADOS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

3.1 Introdução

Sistemas de aglomerados de nanopartículas magnéticas têm atraído muita atenção, pois têm encontrado desde aplicações na área biomédica até a área tecnológica. Os aglomerados magnéticos exibem uma rica variedade de fenômenos magnéticos associados às interações magnéticas entre os momentos magnéticos das nanopartículas [3].

O processo de síntese e dispersão de nanopartículas magnéticas (NPs) em um determinado meio é um ponto crucial na nanotecnologia, conforme a performance do produto final é profundamente afetada pelo estado de dispersão das nanopartículas. Além disso, o entendimento das interações entre partículas é necessário para compreender a física dos aglomerados e o seu uso no desenvolvimento de materiais magnéticos de alto desempenho [9]. Os efeitos coletivos estão associados com as interações magnéticas entre as nanopartículas em aglomerados [12] e pode ser facilmente abordado considerando cada nanopartícula como um macrospin efetivo tendo a magnitude da magnetização total da partícula.

Enquanto em materiais magnéticos convencionais, de uma "perspectiva atômica", a interação de troca geralmente predomina sobre as interações dipolares, ocorre o oposto em sistemas de aglomerados magnéticos, em que as interações entre as partículas são principalmente de origem dipolar. Mesmo no regime superparamagnético, o comportamento magnético coletivo diferirá para o caso de partículas isoladas [77, 78].

Além das interações magnéticas entre partículas, a física dos aglomerados de nanopartículas é influenciada por efeitos de tamanho finito sobre o núcleo da partícula, e pelas modificações de propriedades eletrônicas e estruturais da superfície da partícula [79]. A quebra de

simetria da rede e "ligações interrompidas" na superfície da partícula provoca anisotropia superficial específica de sítio, diminuição do acoplamento de troca, frustração magnética e uma estrutura de spin não-colinear [27, 80].

Então, em aplicações reais de sistemas de nanopartículas magnéticas, elas podem estar distribuídas em inúmeros arranjos e aglomerados. Dessa forma, as interações magnéticas entre partículas se tornam relevantes e precisam ser consideradas [12].

3.2 Nanopartículas magnéticas interagentes

No caso de baixas concentrações de partículas e altas temperaturas, geralmente somente o comportamento superparamagnético é observado devido às interações desprezíveis entre partículas. No entanto, em densidades suficientemente altas, as interações entre partículas têm efeitos profundos sobre as propriedades magnéticas de aglomerados de nanopartículas magnéticas. A complexidade desse problema aparece a partir da característica de longo alcance e do caráter anisotrópico das interações dipolares [6].

Podemos facilmente estimar a ordem de magnitude da energia dipolar de dois momentos magnéticos com $m_1 \approx m_2 \approx 1\mu_B$ separados por $r \approx 0.1$ nm. Então, obtemos $m^2/4\pi r^3 \approx 10^{-23}$ J, ao dividir esse valor por k_B , temos uma temperatura de 1 K. Assim, a interação dipolar é muito fraca para promover o ordenamento na maioria dos materiais magnéticos. Contudo, em sistemas de nanopartículas magnéticas, em que cada nanopartícula tem um momento $m \approx 10^3 - 10^5 \mu_B$, a energia pode corresponder a uma temperatura de ordenamento de algumas centenas ou mesmo milhares de Kelvins [81].

Podemos fazer outra estimativa, agora entre duas nanopartículas magnéticas, cada uma com um momento de $m = 3000\mu_B$ e distância centro a centro de $r = 6$ nm. A energia dipolar média entre as nanopartículas é dada por $E_{d-d}/k_B = m^2/4\pi k_B r^3 = 26$ K. Entretanto, levando em conta todas as partículas vizinhas em um aglomerado denso de partículas, a energia dipolar média pode alcançar o valor de 100 K [82]. Considerando a interação entre duas partículas de cobalto (Co) de 15 nm, cada uma com momento de $m \approx 2 \cdot 10^5 \mu_B$ e distância centro a centro de 20 nm, é possível encontrar aproximadamente o valor de 2500 K [83].

Experimentos têm chamado a atenção para importância das interações magnetostáticas entre partículas e têm trazido a necessidade de um estudo teórico das propriedades magnéticas de aglomerados de nanopartículas magnéticas interagentes [82, 84, 85, 86]. Para o estudo do impacto das interações dipolares em aglomerados de nanopartículas magnéticas, é necessário que as partículas magnéticas confinadas nos aglomerados apresentem uma distância mínima de separação entre si, assim desde que o espaçamento seja sempre maior do que 2 nm, a intera-

ção de troca é insignificante e as interações magnetostáticas predominam. Uma separação de 2 a 4 nm entre partículas magnéticas já significa que o acoplamento entre as partículas é quase puramente magnetostático [6, 87]. Dessa forma, pode-se revestir as partículas com moléculas surfactantes, o revestimento de surfactante permanece uma barreira entre as nanopartículas adjacentes [88].

3.2.1 Superparamagnetismo interagente

O termo superparamagnetismo, originalmente, implica na ausência de interações, analogamente a definição microscópica do paramagnetismo em sistemas atômicos [89]. Dependendo da concentração de nanopartículas as interações magnéticas podem variar. Experimentalmente, alguns tipos de interações são relevantes. Se a interação dipolar é relativamente fraca, ela pode ser pensada como uma perturbação ao caso de partícula isolada. Desse modo, nenhum ordenamento coletivo existe e as partículas continuam se comportando como partículas superparamagnéticas isoladas, mas com uma barreira de energia modificada. A barreira torna-se uma "barreira efetiva", ΔE^* , incluindo a interação dipolar. Consequentemente, há um aumento no tempo de relaxação:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E^*}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

com

$$\Delta E^* = \Delta E_0 + E_{int}. \quad (3.2)$$

em que ΔE_0 é a barreira de energia para NPs isoladas e E_{int} é um termo efetivo compreendendo as interações entre uma NP e as suas vizinhas [90].

Em contraste, a esse tempo de relaxação, Mørup e Tronc [91, 92] mostraram que sob fracas interações dipolares, a barreira de energia é reduzida e a temperatura de bloqueio é diminuída. Estudos recentes têm sido dedicados ao efeito das interações dipolares sobre a temperatura de bloqueio de nanopartículas magnéticas interagentes. Destacando que nestes sistemas as interações são controladas pela variação da distância entre as nanopartículas [93, 94, 95, 96, 97].

3.2.2 Superferromagnetismo dipolar

O termo superferromagnetismo (SFM) foi primeiramente introduzido por Bostanjoglo e Roehkel, em 1972, quando estudaram filmes de Gadolínio policristalino [98]. A pesquisa sobre SFM ganhou uma dimensão maior com os trabalhos de Mørup *et al.* [99] ao estudar goethita microcristalina por espectroscopia Mössbauer. A ordem ferromagnética de longo alcance tem sido experimentalmente demonstrada em cadeias lineares [100], e em redes hexagonais

[101, 102] de nanopartículas magnéticas acopladas via interação dipolar. Essas demonstrações dão suporte a existência do estado fundamental conhecido como superferromagnetismo dipolar [7].

Luttinger e Tisza [23] foram os primeiros a prever o ferromagnetismo dipolar para uma rede cúbica de dipolos. Eles mostraram que uma rede cúbica de face centrada (*fcc*) ou uma rede cúbica de corpo centrado (*bcc*) de dipolos pontuais apresentavam um estado fundamental ferromagnético. Enquanto para uma rede cúbica simples (*sc*), o estado fundamental seria o antiferromagnético (a Figura 3.1 apresenta os estados fundamentais de momentos magnéticos sobre as redes *sc* e *bcc*). Estas previsões, baseadas no modelo de spin clássico, foram posteriormente confirmadas por cálculos de mecânica quântica [103, 104, 105, 106, 107].

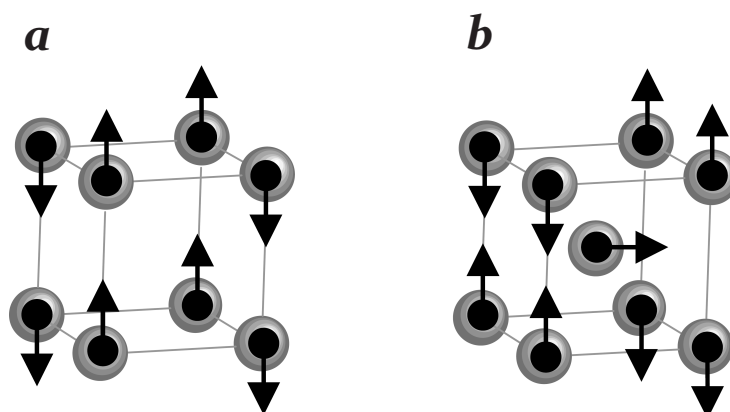


Figura 3.1: Estados fundamentais de configurações de momentos magnéticos para dipolos pontuais sobre uma rede cúbica simples (*sc*) (a) e uma rede cúbica de corpo centrado (*bcc*) (b). A rede cúbica simples (a) apresenta uma configuração antiferromagnética de dipolos, enquanto a rede cúbica de corpo centrado (b) exibe uma configuração ferromagnética de dipolos. Figura adaptada da referência [107].

O ferromagnetismo dipolar refere-se ao alinhamento de todos os momentos magnéticos devido às interações magnetostáticas. O ferromagnetismo dipolar tem um caráter fundamentalmente diferente do ferromagnetismo de troca. No entanto, as propriedades magnéticas de sistemas superferromagnéticos dipolares são bastante similares aos sistemas ferromagnéticos regulares [83, 102, 108, 109]. Inclusive, correlações ferromagnéticas podem promover o surgimento de domínios SFM e paredes de domínios. A única diferença característica é que os momentos atômicos são substituídos por supermomentos de nanopartículas individuais [110].

Esses domínios SFM têm sido observados por microscopia Fresnel-Lorentz e holografia eletrônica em monocamadas e bicamadas de nanopartículas de Fe_3O_4 . As partículas de diâmetro de 13.4 ± 1.5 nm foram separadas por uma camada surfactante, com uma separação entre as bordas de ≈ 2 nm e apresentavam orientações cristalográficas aleatórias [110]. Devido ao revestimento pelo surfactante, nenhuma interação de troca direta foi possível entre as nanopartí-

culas. Porém, em virtude das fortes interações magnetostáticas, domínios superferromagnéticos dipolares foram formados, ficando visíveis até a temperatura de 575 °C.

Recentemente, Varón *et al.* estudaram o estado SFM dipolar em arranjos unidimensionais e bidimensionais de nanopartículas de Co de 15 nm sobre um substrato de carbono. Através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), por meio da técnica de holografia eletrônica, foi possível visualizar as linhas de campo magnético das cadeias de nanopartículas de Co. Os autores observaram que dependendo do arranjo de partículas, diferentes tipos de estrutura magnética podem ser observadas, tais como o ordenamento SFM, o ordenamento antiferromagnético e regiões com fechamento de fluxo local [83].

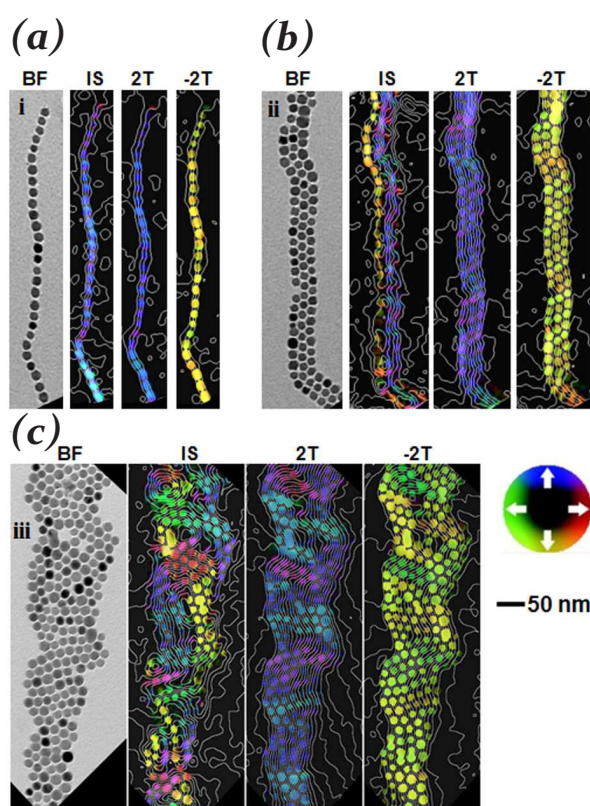


Figura 3.2: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão, utilizando a técnica de holografia eletrônica, de cadeias de partículas de Co de 15 nm que apresentam largura de (a) uma, (b) duas e (c) múltiplas cadeias de nanopartículas. Figura retirada da referência [83].

A Figura 3.2 mostra os mapas de holografia eletrônica com cores no estado de remanência (IS) e após a aplicação de um campo magnético de ± 2 T, exibindo a topografia de momentos magnéticos das cadeias. Para cadeias unidimensionais (a), a ordem ferromagnética já existe em pequenos campos magnéticos próximos ao estado remanente. No entanto, para um número maior de cadeias, estados iniciais mais complicados podem aparecer, (b) e (c). Notamos em (b), que para três cadeias de nanopartículas de Co, na remanência, o alinhamento ferromagnético é observado somente em duas cadeias, enquanto o alinhamento antiferromagnético é

encontrado entre essas duas e a terceira cadeia. Em (c), para seis cadeias de nanopartículas de Co, existem algumas regiões de fechamento de fluxo no estado remanente. Portanto, as interações dipolares são suficientemente fortes para promover a ordem magnética em temperatura ambiente. Além disso, foi mostrado experimentalmente que a ordem magnética dipolar depende da geometria e do arranjo de nanopartículas.

Um longo debate teórico tem sido conduzido para entender o estado superferromagnético observado em vários resultados experimentais [111, 112, 113, 114], desde que a interação entre as partículas seja predominantemente dipolar. Assim, essas partículas necessitam de um bom revestimento para desconsiderar qualquer contribuição da interação de troca.

Para partículas de forma irregular, não esféricas, espera-se produzir interações de alta ordem, por exemplo, interações octopolares. Vedmedenko *et al.* [115] mostraram que considerando interações de alta ordem em redes quadradas, ocorreu o surgimento de uma histerese. O que não aconteceu quando foi levado em conta somente as interações dipolares. As forças magnetostáticas retiram a degenerescência das interações puramente dipolares e promovem a formação de estruturas colineares. Portanto, em altas ordens, as interações entre partículas magnéticas de geometria ultrafina podem explicar a origem e estabilidade de domínios SFM [24, 116].

Existe uma larga diversidade de fases magnéticas que aparecem em sistemas constituídos por arranjos de nanopartículas magnéticas. Foi previsto que o acoplamento de dipolos em sistemas bidimensionais e tridimensionais geralmente formam estados de domínios antiferromagnéticos [23, 117, 118]. Contudo, a natureza anisotrópica das interações dipolares intrinsecamente provoca um efeito de frustração, mesmo se os spins permanecem periodicamente em uma certa rede, fornecendo diferentes estados fundamentais de ordem magnética dependendo da estrutura da rede [107, 119].

As fases magnéticas de sistemas de partículas interagentes dependem de maneira crítica da posição relativa das partículas, da orientação das direções de anisotropia, assim como, da distribuição de tamanho de partículas. Distribuições aleatórias nas posições das partículas, ou distribuições aleatórias de direções de anisotropia, podem levar a formação de fases com um comportamento semelhante à fase vidro de spin. Utilizando novamente a substituição de spins atômicos pelos supermomentos das partículas, essa fase ficou conhecida como supervidro de spin [90, 119, 120, 121]. Além disso, investigações mostraram a existência de características compartilhadas com a fase vidro de spin, como os efeitos de envelhecimento, memória e rejuvenescimento [7, 122, 123].

Portanto, dependendo da distribuição de tamanho das partículas, do espaçamento entre elas, das posições onde estão localizadas e da intensidade das interações magnéticas, os aglomerados de nanopartículas podem apresentar diferentes estados magnéticos, tais como: o estado

bloqueado de partículas isoladas, supervidro de spin, ou mesmo uma transição para o estado ordenado superferromagnético.

3.3 Resultados

3.3.1 Cadeias de nanopartículas magnéticas

Aglomerados unidimensionais de partículas magnéticas têm sido motivo de relevante interesse em diversas aplicações [124, 125, 126]. O motivo está relacionado as propriedades magnéticas coletivas que podem emergir a partir do acoplamento dipolar entre as partículas nas cadeias [127]. Assim, promovendo um aumento de eficiência na hipertermia magnética [128, 129], na vetorização de fármacos [130] e em contrastes mais eficientes para a ressonância magnética [131].

Embora a ordem ferromagnética ao longo das cadeias seja simplesmente prevista através de abordagens de minimização de energia [132], contudo, como já foi descrito acima, outros estados podem aparecer quando há interação entre cadeias [86, 127].

O superferromagnetismo dipolar também tem sido observado em cadeias lineares de partículas de Fe a temperatura ambiente. Sugawara e Scheinfein cresceram cadeias de partículas de Fe sobre superfícies de NaCl (110) regularmente moldadas. Os autores observaram que cadeias com alta densidade de partículas podem exibir coercividade e remanência, em temperaturas em que as partículas isoladas seriam superparamagnéticas. A remanência e coercividade encontradas dependem fortemente do diâmetro da partícula e da densidade linear de partículas. Além disso, as partículas não possuem orientação cristalográfica preferencial no plano das cadeias, assim, a anisotropia magnetocristalina é desprezível [133].

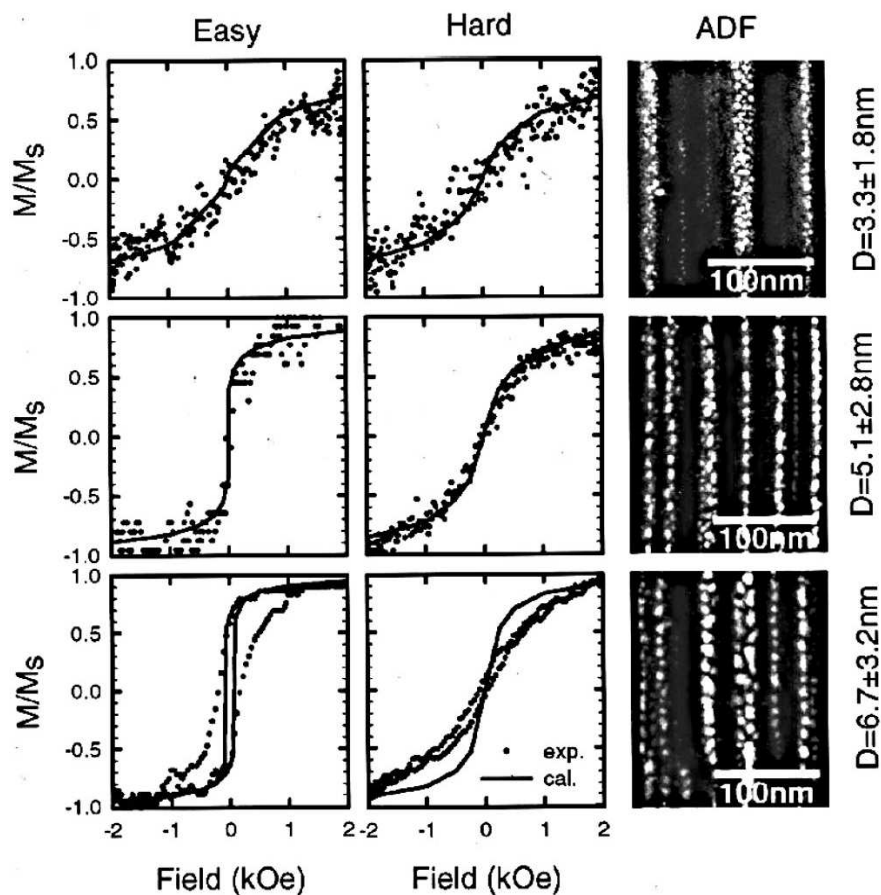


Figura 3.3: Cadeias de nanopartículas de Fe, de três tamanhos distintos (D), com o campo externo aplicado ao longo do eixo fácil e do eixo difícil das cadeias. Figura retirada da referência [133].

Na Figura 3.3, as observações experimentais têm sido comparadas com simulações de Monte Carlo. Os laços de histerese simulados reproduziram bem os resultados experimentais [133]. Utilizando o nosso modelo, também realizamos satisfatoriamente a reprodução dos resultados experimentais, apresentada na Figura 3.4. Destacamos a ótima correlação entre nossos resultados e os resultados experimentais.

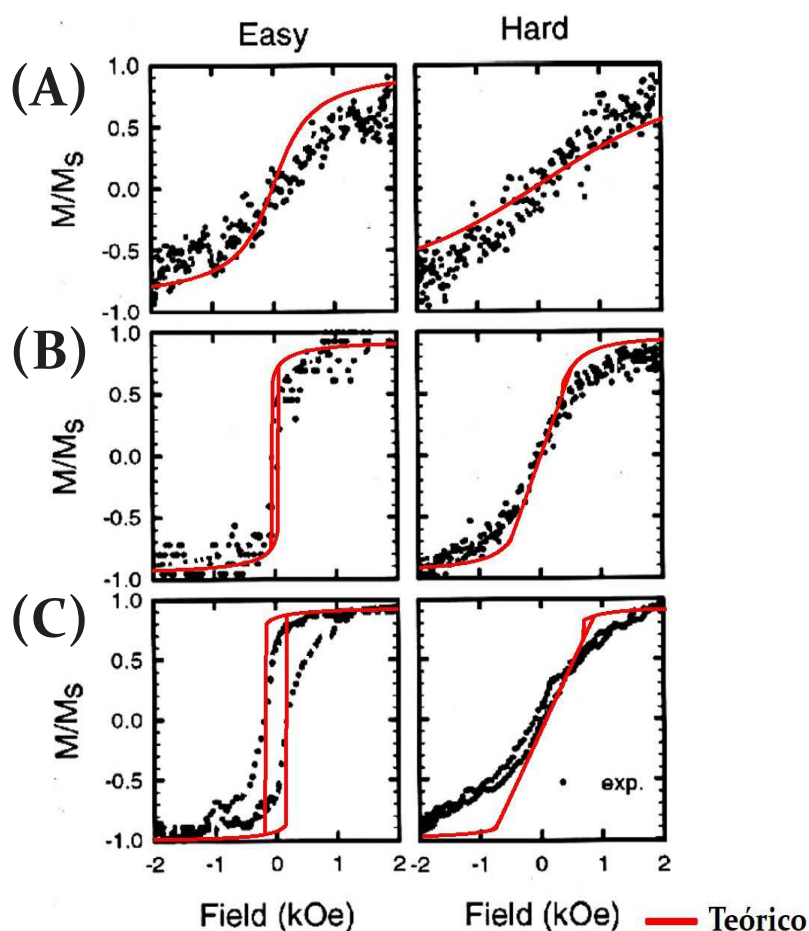


Figura 3.4: Reprodução dos resultados experimentais [133], utilizando o modelo teórico proposto neste trabalho, para uma cadeia linear de nanopartículas de Fe.

Conseguimos reproduzir os resultados experimentais utilizando as seguintes configurações:

(A) Para amostra A, utilizamos um tamanho de partícula de Fe de 4.1 nm e uma distância centro a centro entre partículas de 11 nm tanto com o campo paralelo quanto com o campo perpendicular à cadeia;

(B) Para amostra B, empregamos um tamanho de partícula de Fe de 6.3 nm e uma distância centro a centro entre partículas de 15.1 nm tanto com o campo paralelo quanto com o campo perpendicular à cadeia;

(C) Para amostra C, admitimos um tamanho de partícula de Fe de 8.9 nm e uma distância centro a centro entre partículas de 19.1 nm tanto com o campo paralelo quanto com o campo perpendicular à cadeia.

Acreditamos que haja maiores interações magnéticas entre as cadeias quando o campo é aplicado perpendicularmente, dessa forma, os nossos resultados não corresponderam aos re-

sultados experimentais para a amostra (C).

Outra trabalho de Sugawara [134] também mostrou o comportamento superferromagnético, em cadeias de partículas de Co, com diâmetros de 4.1 nm, 5.1 nm e 5.9 nm. O sistema apresentou coercividade e remanência para as partículas de 5.1 nm e 5.9 nm. Resumidamente, a comparação dos nossos resultados teóricos com os experimentos de cadeias de Fe e Co, para o campo externo aplicado ao longo das cadeias, está descrito na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Comparação de valores de campo coercivo e suscetibilidade magnética de resultados experimentais e resultados teóricos, para cadeias de nanopartículas de Fe e Co, com campo aplicado paralelamente.

Amostras	Exp.		Teoria	
	H_c	χ_0	H_c	χ_0
A ¹	—	≈ 1.03	—	1.07
B ¹	—	≈ 11.12	—	11.2
C ¹	≈ 0.22	—	0.21	—
A ²	—	≈ 2.50	—	2.51
B ²	≈ 0.13	—	0.13	—
C ²	≈ 0.18	—	0.18	—

¹Campo externo aplicado ao longo das cadeias de Fe [133]

²Campo externo aplicado ao longo das cadeias de Co [134]

Notamos, na Tabela 3.1, que a suscetibilidade magnética inicial aumentou por um fator de 10, da amostra A (3.3 ± 1.8 nm) para a amostra B (5.1 ± 2.8 nm). O crescimento da suscetibilidade com o aumento do tamanho da partícula já é uma consequência esperada, conforme a Equação 2.8. Contudo, existe também a influência das interações dipolares intracadeia sobre a suscetibilidade.

Já para a reprodução dos resultados experimentais de cadeias de nanopartículas de Co, selecionamos apenas as amostras com o campo externo aplicado ao longo da cadeia. Pois, observamos divergências entre os nossos resultados e os resultados experimentais para o campo externo aplicado perpendicularmente a cadeia. Provavelmente, em virtude das interações dipolares entre as cadeias, conforme a Figura 1 da referência [134], assim causando divergência com o nosso modelo de cadeia linear, que desconsidera as interações dipolares entre cadeias.

Para a reprodução dos valores de campo coercivo da cadeia de nanopartículas de Co [134], empregamos as seguintes configurações para as três amostras, com o campo externo aplicado paralelamente à cadeia:

(A) Para amostra A, utilizamos um tamanho de partícula de Co de 4.1 nm e uma distância centro a centro entre partículas de 4.51 nm.

(B) Para amostra B, empregamos um tamanho de partícula de Co de 5.1 nm e uma

distância centro a centro entre partículas de 6.43 nm.

(C) Para amostra C, admitimos um tamanho de partícula de Co de 5.9 nm e uma distância centro a centro entre partículas de 7.95 nm.

Observamos que as coercividades das cadeias de nanopartículas de Fe de 8.9 nm e as cadeias de nanopartículas de Co de 5.9 nm são aproximadamente iguais. A magnetização do Co (1422 emu/cm^3) [135] é menor do que a magnetização do Fe (1726 emu/cm^3), e as nanopartículas de Fe são maiores do que as nanopartículas de Co. Logo, de modo a estabilizar a ordem ferromagnética dipolar, é necessária uma menor distância entre as partículas de Co em relação às partículas de Fe.

As interações dipolares podem favorecer o surgimento de uma grande variedade de fases magnéticas em aglomerados de nanopartículas. Em geral, a transição de uma fase para outra em um mesmo sistema está associada a mudanças nas propriedades magnéticas. Então, a investigação de fases magnéticas de aglomerados é de fundamental importância para a compreensão de fenômenos do magnetismo de sistemas interagentes.

Diante disso, investigamos cadeias lineares de nanopartículas magnéticas de 9 nm de Fe_3O_4 , e encontramos que a suscetibilidade magnética da cadeia é diretamente afetada pelo impacto das interações dipolares entre as partículas da cadeia.

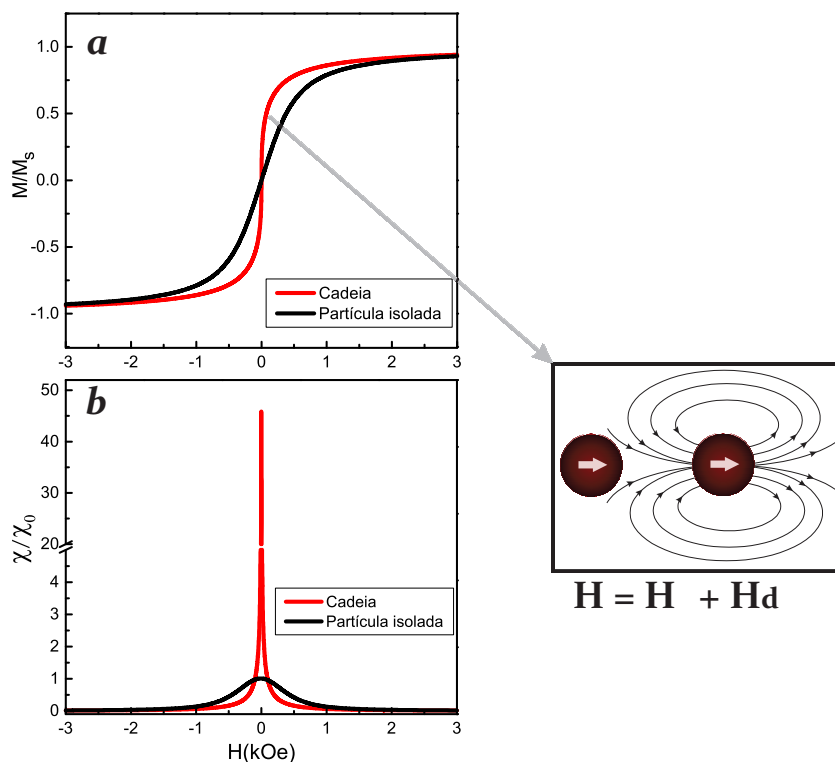


Figura 3.5: Curvas de magnetização (a) e suscetibilidade magnética (b) para uma cadeia linear de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 de 9.0 nm, com uma distância centro a centro crítica de bloqueio de 11.34 nm. As magnetizações são mostradas em unidades dos valores de saturação de nanopartículas isoladas e as suscetibilidades são mostradas em unidades da suscetibilidade de partículas isoladas.

A Figura 3.5(a) mostra a curva de magnetização e a suscetibilidade magnética, em (b), para uma cadeia linear de nanopartículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 , de 9.0 nm, com uma distância centro a centro limiar de bloqueio de 11.34 nm. Quando a distância entre as nanopartículas é reduzida, e cada nanopartícula pode estar ao alcance do campo dipolar das outras, os processos de relaxação térmica podem mudar de maneira significativa. Na distância crítica de bloqueio, é possível observar um grande aumento de suscetibilidade magnética [33]. Neste caso, a suscetibilidade magnética do aglomerado linear (χ) alcançou, aproximadamente 45 vezes, a suscetibilidade de uma partícula isolada (χ_0) de Fe_3O_4 de 9.0 nm.

A explicação para esse comportamento é que o caráter anisotrópico do campo dipolar sustenta o padrão de magnetização da cadeia até baixos valores de campo. Neste momento, há uma reversão repentina da magnetização da cadeia, em um curto intervalo de campo, levando ao crescimento significativo da suscetibilidade magnética. Abaixo da distância crítica de bloqueio, ocorre o aparecimento de uma histerese. Além disso, na ausência de campo, após a aplicação de um campo perpendicular à cadeia, os momentos magnéticos das partículas se orientam ao longo da cadeia, e não na direção do campo. Este comportamento mostra que as partículas estão acopladas por interação dipolar. Longas cadeias alinhadas na mesma direção são esperadas

umentar a intensidade das propriedades coletivas.

3.3.2 Efeito dipolar sobre a suscetibilidade magnética

Na Figura 3.5, quando a densidade de nanopartículas em uma cadeia se aproxima da densidade crítica de bloqueio, ocorre um aumento significativo de suscetibilidade magnética inicial. Fazendo uma estimativa do aumento de suscetibilidade magnética a partir da influência do campo dipolar, com a utilização de um argumento simples, consideramos a Função de Langevin para partículas em uma cadeia:

$$\frac{m}{m_0} = L(x) \quad (3.3)$$

em que m é o valor médio térmico do momento magnético da nanopartícula e m_0 é o valor de saturação do momento magnético. Sabendo que,

$$x = \frac{m_0}{k_B T} \left(H + \frac{m\alpha}{d'^3} \right) \quad (3.4)$$

em que o campo dipolar efetivo é dado pela soma do campo externo (H) mais a contribuição do campo dipolar ($m\alpha/d'^3$). O parâmetro α está associado ao caráter direcional da interação dipolar, d' é a distância entre as partículas e k_B é a constante de Boltzmann.

Reorganizando os termos, encontramos:

$$m = m_0 L \left(\frac{m_0}{k_B T} \left(H + \frac{\alpha}{d'^3} m \right) \right) \quad (3.5)$$

Derivando em relação ao campo externo, ambos os lados da Equação 3.3, temos:

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dH} = \frac{dL(x)}{dx} \frac{dx}{dH} \quad (3.6)$$

Podemos fazer uma aproximação da Função de Langevin, para valores muito pequenos de x (Apêndice A). Então:

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \Rightarrow \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{1}{x} \quad (3.7)$$

Logo, obtemos:

$$L(x) \approx \frac{x}{3} \quad (3.8)$$

Em seguida, utilizando a aproximação da Equação 3.8, na Equação 3.5, o valor médio térmico do momento magnético torna-se:

$$m \approx \frac{m_0^2 H}{3k_B T} + \frac{m_0^2 \alpha m}{3k_B T d'^3} \quad (3.9)$$

Colocando m em evidência, obtemos:

$$m \left(1 - \frac{m_0^2 \alpha}{3k_B T d'^3} \right) = \frac{m_0^2 H}{3k_B T} \quad (3.10)$$

Portanto, encontramos:

$$m = \frac{m_0^2 H}{3k_B T} \frac{1}{1 - \frac{m_0^2 \alpha}{3k_B T d'^3}} \quad (3.11)$$

Agora, derivando em relação ao campo H , obtemos a suscetibilidade magnética inicial:

$$\chi_0 = \frac{dm}{dH} = \frac{m_0^2}{3k_B T} \frac{1}{1 - \frac{m_0^2 \alpha}{3k_B T d'^3}} \quad (3.12)$$

Analisando esta equação, notamos que para baixas densidades, grandes distâncias entre as partículas (d'), obtemos a suscetibilidade magnética de uma partícula isolada:

$$\frac{dm}{dH} = \frac{m_0^2}{3k_B T} \quad (3.13)$$

Já, considerando a equação para densidade crítica, pequeno valor de d' , fazemos por conveniência:

$$\frac{m_0^2 \alpha}{d'^3} \approx 3k_B T (1 - \epsilon) \quad (3.14)$$

em que ϵ é um parâmetro associado à equivalência entre a energia térmica e a energia dipolar. Substituindo na Equação 3.12, temos:

$$\frac{dm}{dH} = \frac{m_0^2}{3k_B T} \frac{1}{\epsilon} \quad (3.15)$$

Assim, quando o parâmetro ϵ tende a zero, a energia dipolar se torna comparável a energia térmica, e a suscetibilidade magnética tende ao infinito.

3.3.3 Estados magnéticos em uma rede quadrada

A elaboração controlada de redes ordenadas de nanopartículas magnéticas monodomínio tem atraído grande interesse em décadas recentes, devido aos estudos fundamentais sobre propriedades magnéticas coletivas e de transporte, e também em virtude do uso potencial em gravação magnética de alta densidade ou como sensores magnetoresistivos [136, 137].

Quando a interação dipolar entre as cadeias não é desprezível, pode ocorrer o surgimento de novas fases magnéticas. Para sistemas bidimensionais (2D), uma grande quantidade de fases magnéticas pode surgir [115, 116]. Estudos teóricos mostraram o surgimento do estado de mínima energia antiferromagnético para uma rede quadrada de dipolos [138, 139, 140]. No entanto, o estado fundamental pode ser mais complexo, se os dipolos não apresentam eixos de anisotropia ou possuem eixos aleatórios de anisotropia [113, 138]. A questão fundamental, nesse contexto, é identificar e entender os estados magnéticos coletivamente ordenados, que são induzidos pelas interações em agregados de partículas. O ordenamento de momentos magnéticos acoplados por interação dipolar é sensível à estrutura da rede. Por exemplo, o estado fundamental de uma rede quadrada, de partículas de mesmo tamanho, monodispersas, é chamado de arranjo magnético de micro-vórtices (MV) [141].

É bem conhecido que o estado fundamental de um sistema de dipolos em uma rede quadrada é antiferromagnético. No entanto, alguns estudos têm demonstrado que a situação é mais complexa do que inicialmente poderia supor [142, 143]. O estado fundamental de uma rede quadrada infinita é altamente degenerado, definindo múltiplas configurações de spin em temperatura $T = 0$ K, embora o próprio acoplamento dipolar não seja invariante rotacionalmente [141]. Tem sido mostrado por cálculos de Monte Carlo e teoria de ondas de spin, que um ordenamento magnético e uma temperatura crítica, existem para spins acoplados por interação dipolar em uma rede quadrada [138, 143].

Então, dependendo da simetria da rede, o acoplamento dipolar sempre persiste em nanoredes magnéticas, levando a estados fundamentais completamente diferentes. Portanto, a mudança simples da rede, pode fortemente influenciar a reversão de magnetização sobre ela.

A fase antiferromagnética (AFM) caracteriza-se por um ordenamento em que os momentos magnéticos, se alinham ferromagneticamente intracadeia, e antiferromagneticamente entre cadeias. Este ordenamento surge da necessidade de reduzir a energia magnetostática do sistema, favorecendo o acoplamento antiferromagnético entre as cadeias [86, 127].

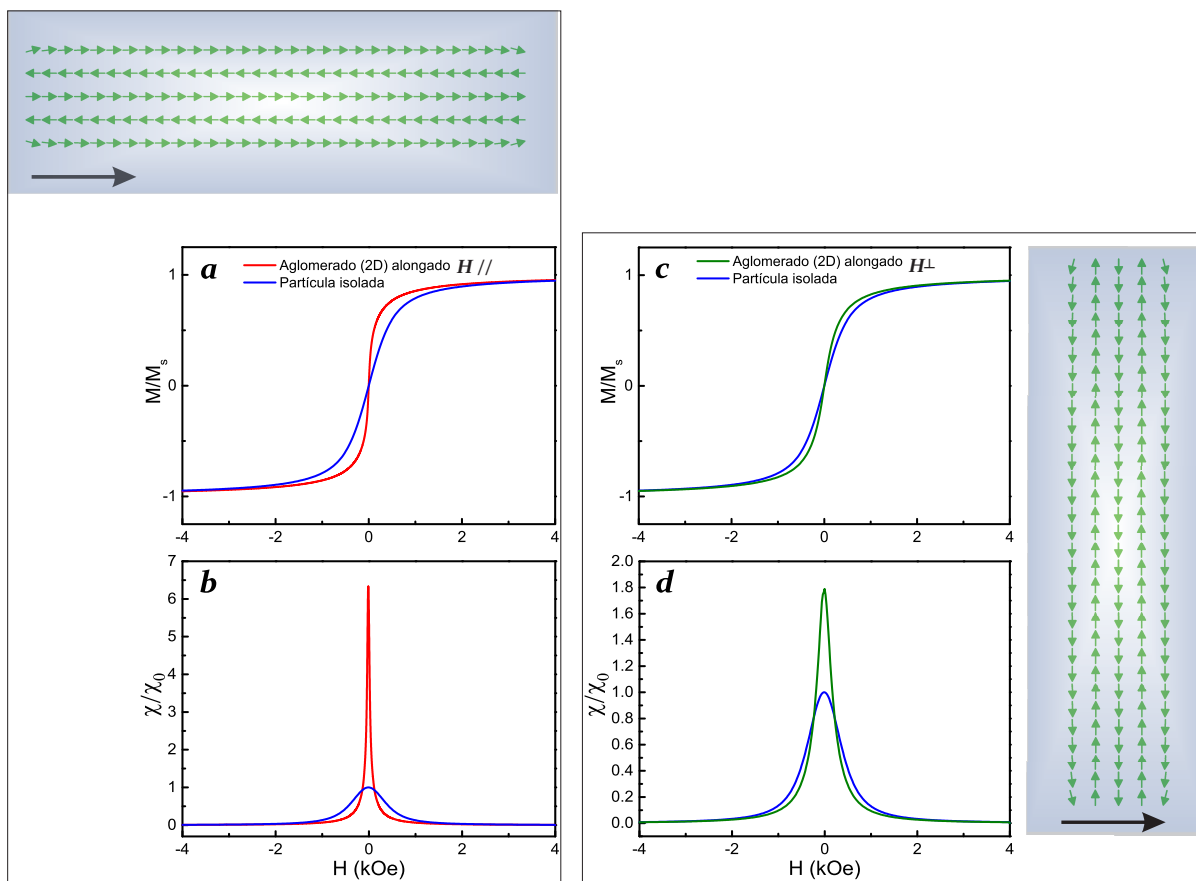


Figura 3.6: Curvas de magnetização e suscetibilidade magnética para um aglomerado bidimensional alongado de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , de 9.0 nm, com uma distância centro a centro limiar de bloqueio, de 11.56 nm, para um campo magnético aplicado paralelamente (a) e (b), e aplicado perpendicularmente (c) e (d), ao aglomerado. As magnetizações são mostradas em unidades dos valores de saturação de nanopartículas isoladas e as suscetibilidades são mostradas em unidades da suscetibilidade de partículas isoladas.

A Figura 3.6 mostra o padrão de magnetização na remanência para um aglomerado bidimensional de 5 cadeias alongadas de partículas, de 9.0 nm de Fe_3O_4 , com uma distância centro a centro entre as partículas de 11.56 nm e contendo 155 nanopartículas. As Figuras (a) e (b) exibem, respectivamente, as curvas de magnetização e suscetibilidade magnética relativa para o aglomerado e a partícula isolada, quando o campo externo é aplicado ao longo das cadeias. Neste caso, há um crescimento significativo da suscetibilidade magnética do aglomerado, em relação à partícula isolada de 9.0 nm de Fe_3O_4 , $\chi/\chi_0 = 6.7$. Por outro lado, na Figura (d), quando o campo é aplicado perpendicularmente ao aglomerado, o aumento de suscetibilidade alcança apenas o valor de $\chi/\chi_0 = 1.79$, em relação à partícula isolada de 9.0 nm de Fe_3O_4 . Nos dois casos, o padrão de magnetização dos aglomerados em remanência é antiferromagnético. É interessante notar que mesmo para o campo aplicado perpendicularmente ao aglomerado, o padrão antiferromagnético se manifesta ao longo das cadeias, isto é, ao longo do eixo maior do aglomerado. Este comportamento peculiar aparece unicamente em virtude das fortes interações

dipolares. O alinhamento AFM observado em nanopartículas magnéticas, dispostas em uma rede quadrada, tem sido explicado pela fenomenologia da interação dipolar [144].

Similarmente, trabalhos teóricos recentes utilizando simulações de Monte Carlo, mostraram o surgimento da fase antiferromagnética em uma rede cúbica de nanopartículas magnéticas interagentes [145]. Já, resultados experimentais, mostraram o surgimento da fase antiferromagnética em nanopartículas de Co de 15 nm, em um substrato de carbono [83]. Contudo, dependendo da intensidade das interações dipolares, da topologia do aglomerado e da ausência de anisotropia magnética, uma fase magnética formada por vários micro-vórtices pode aparecer [115, 116, 118, 146]. O estado constituído por vários micro-vórtices é também conhecido como gelo de spin [116]. Além disso, o estado micro-vórtice é um estado característico de redes quadradas [138].

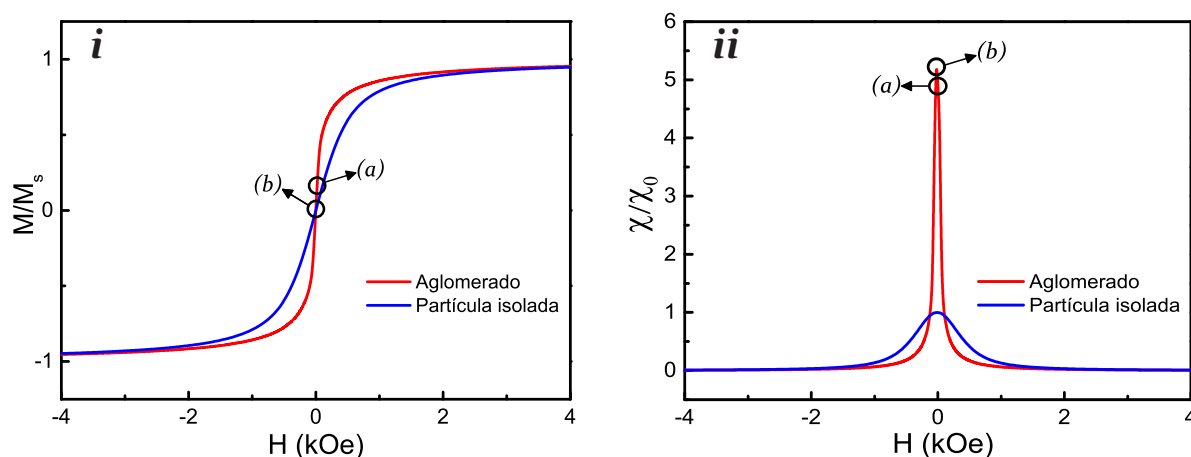


Figura 3.7: Curvas de magnetização (*i*) e suscetibilidade magnética relativa (*ii*) para aglomerado bidimensional quadrado de partículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, com distância centro a centro entre partículas de 11.13 nm. As magnetizações são mostradas em unidades dos valores de saturação de nanopartículas isoladas e as suscetibilidades são mostradas em unidades da suscetibilidade de partículas isoladas.

A Figura 3.7 apresenta as curvas de magnetização (*i*) e suscetibilidade magnética (*ii*) para um aglomerado bidimensional quadrado de nanopartículas superparamagnéticas, de Fe_3O_4 , de 9 nm, com distância centro a centro entre partículas de 11.13 nm e para uma partícula isolada de Fe_3O_4 de 9 nm. Notamos que, para esta distância entre partículas, ocorre um aumento de suscetibilidade magnética. Apresentando um comportamento de crescimento de suscetibilidade análogo ao caso do aglomerado linear e bidimensional alongado, como pode ser visto, comparando as Figuras 3.5 e 3.6. Porém, o aumento de suscetibilidade magnética é menor do que para esses dois casos. Embora nos três casos de aglomerados descritos anteriormente, Figuras 3.5, 3.6 e 3.7, as nanopartículas magnéticas sejam do mesmo material magnético, Fe_3O_4 , e possuam o mesmo tamanho, 9 nm, com uma distância centro a centro entre as partículas aproximadamente de 11 nm, as interações dipolares em diferentes topologias de aglomerado de

nanopartículas, revelaram influências distintas sobre a suscetibilidade magnética.

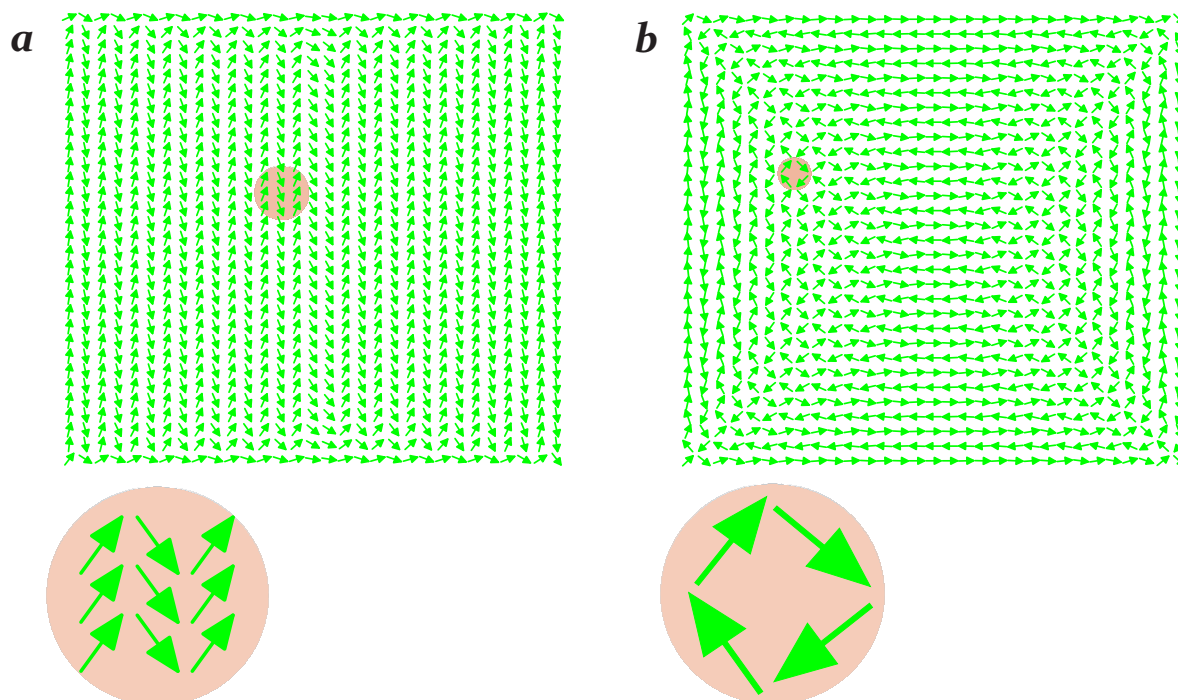


Figura 3.8: Padrões de magnetização para aglomerados quadrados em campo externo de 0.02 kOe (a) e na remanência (b). O estado destacado, em (a), é semelhante ao estado spin flop dos materiais antiferromagnéticos, enquanto, em (b), o estado é similar ao estado de vórtice de materiais ferromagnéticos.

A Figura 3.8 mostra os padrões de magnetização, identificados na Figura 3.7, de um aglomerado quadrado de nanopartículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, com distância centro a centro entre partículas de 11.13 nm e contendo 961 nanopartículas, para o campo de 0.02 kOe, em (a), e na remanência, em (b). A Figura (a) exibe o padrão de magnetização do aglomerado no valor de campo de 0.02 kOe, apresentando um estado caracterizado por duas subredes. Em razão da semelhança desse estado, com o estado spin flop dos materiais antiferromagnéticos, também pode ser conhecido como estado spin flop dipolar ou análogo da transição spin flop [146]. Ainda, em (a), temos o padrão de spin flop dipolar em toda a estrutura do aglomerado. Já na remanência, em (b), observamos que o padrão de magnetização consiste de micro-vórtices nas extremidades do aglomerado, e na região central, ocorre uma predominância da fase antiferromagnética. Há uma clara semelhança entre esse estado e o estado de vórtice de materiais ferromagnéticos [73, 147].

Um dos aspectos mais interessantes da física de antiferromagnetos convencionais é a presença de transições de fases induzidas por fortes campos magnéticos. A transição spin flop é caracterizada por um reordenamento na estrutura de spins dos materiais antiferromagnéticos [26, 148].

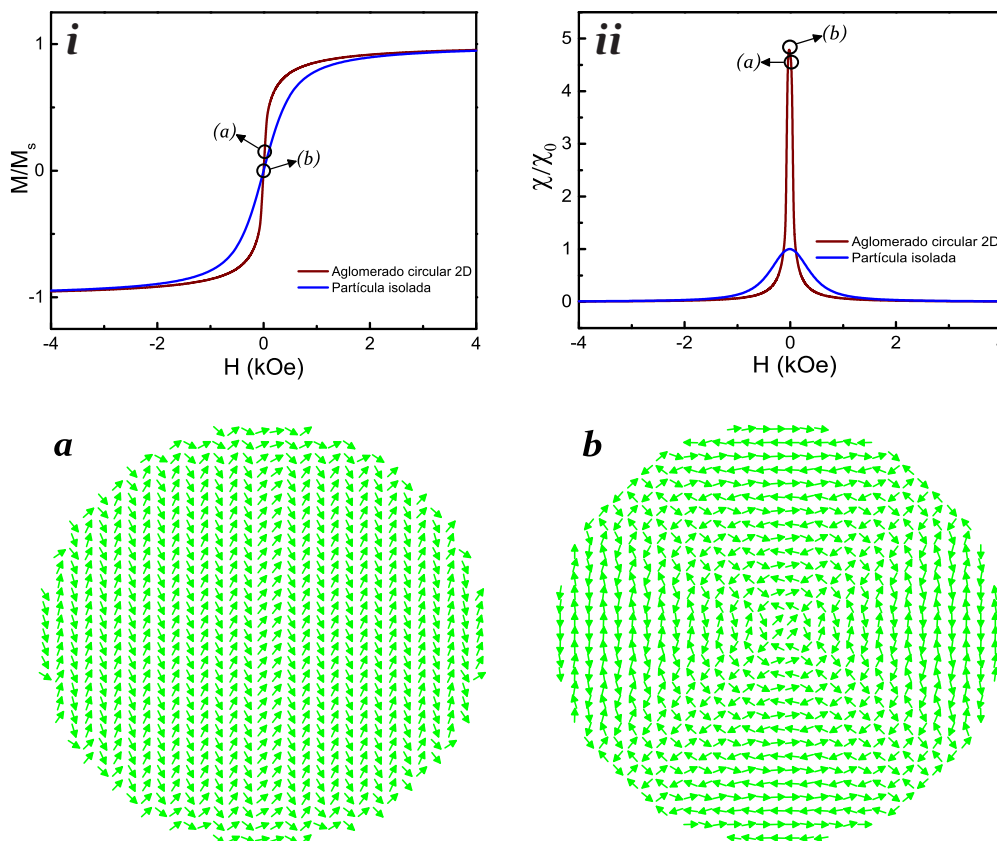


Figura 3.9: Curvas de magnetização (*i*) e suscetibilidade magnética relativa (*ii*) para aglomerado circular de partículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, com distância centro a centro entre partículas de 11.13 nm. Conjuntamente, os padrões de magnetização para o campo externo de 0.02 kOe (*a*) e na remanência (*b*). As magnetizações são mostradas em unidades dos valores de saturação de nanopartículas isoladas e as suscetibilidades são mostradas em unidades da suscetibilidade de partículas isoladas.

A Figura 3.9 mostra as curvas de magnetização (*i*) e suscetibilidade magnética (*ii*) para um aglomerado bidimensional circular de nanopartículas superparamagnéticas, de Fe_3O_4 , de 9 nm, com distância centro a centro entre partículas de 11.13 nm e para uma partícula isolada de Fe_3O_4 de 9 nm. A formação desses estados é sensível à forma geométrica do aglomerado. Por exemplo, observe que, mudando o arranjo de nanopartículas, de aglomerado quadrado, Figura 3.8, para o arranjo de aglomerado circular, Figura 3.9, é possível notar uma mudança do estado magnético em remanência (*b*), para nanopartículas de Fe_3O_4 de mesmo tamanho, 9 nm, e mesma distância entre partículas, 11.13 nm. Além disso, em (*ii*), notamos uma leve redução da suscetibilidade magnética para o aglomerado circular em relação ao aglomerado quadrado.

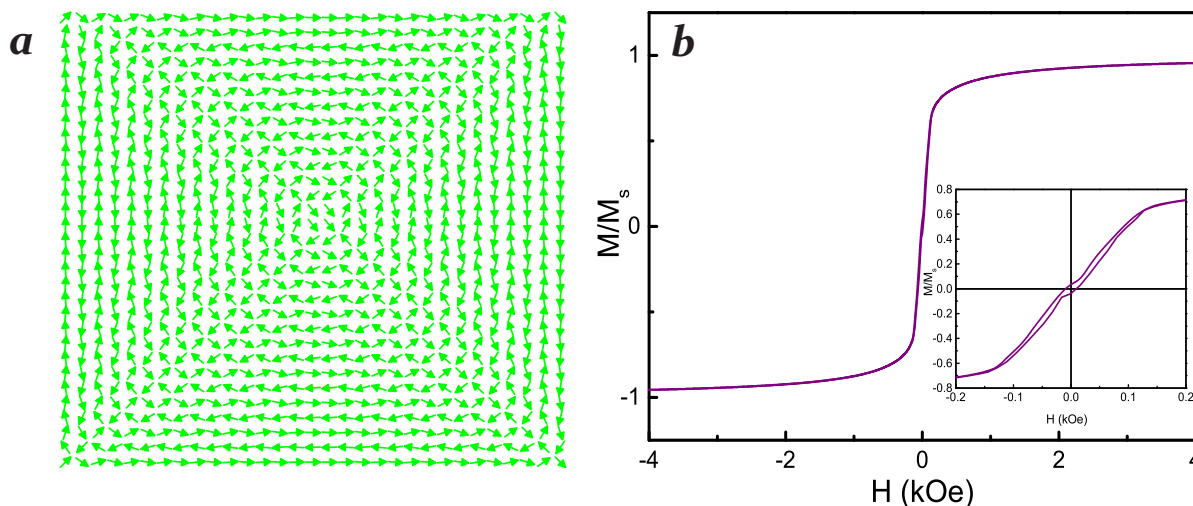


Figura 3.10: Padrão de magnetização (*a*), na remanência, para um aglomerado quadrado de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , de 9.0 nm, com distância centro a centro entre partículas de 9.9 nm e curva de magnetização (*b*), com um pequeno campo coercivo correspondente. A magnetização é mostrada em unidades dos valores de saturação de nanopartícula isolada.

Na Figura 3.10, tem-se duas regiões destacadas no aglomerado: as linhas de dipolos que são observadas nas bordas da rede, com um padrão antiferromagnético e na região central, aparece uma estrutura de micro-vórtices. Diferentemente do aglomerado quadrado, da Figura 3.8(*b*), houve uma redução na distância centro a centro entre as partículas do aglomerado para 9.9 nm. Além disso, em razão do aumento da intensidade do efeito dipolar, ocorre o aparecimento de uma pequena histerese, com um valor de campo coercivo de 39 Oe (*b*). Então, esses dois estados relatados, nas Figuras 3.8(*b*) e 3.10(*a*), parecem ser estados característicos de uma rede quadrada de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , com forte interação dipolar na remanência.

É pertinente observar que em alguns resultados experimentais de nanopartículas magnéticas interagentes a estrutura de micro-vórtices não aparece [115, 132]. De acordo com este trabalho [132], efeitos de tamanho finito removem a degenerescência contínua que existe em uma rede quadrada infinita. Além disso, a configuração de micro-vórtices desaparece em uma rede quadrada de nanopartículas magnéticas, de forma não-esférica, pois o sistema apresentará interações de alta ordem [115].

Dependendo de alguns parâmetros, como as dimensões das partículas, a distribuição de tamanho de partículas e o tipo de rede onde estão arranjadas, pode ocorrer uma diversidade de estados similares ao estado de micro-vórtice [116, 149]. Outras fases magnéticas com fechamento de fluxo também já foram indicadas em medidas experimentais [86, 150]. Também, nanopartículas magnéticas arranjadas, na rede flava de mel, apresentam um estado fundamental com magnetização nula que é similar ao estado MV da rede quadrada. Em contrapartida, para a rede triangular, o estado fundamental é ferromagnético [113, 151, 152, 153, 154].

Com a dependência da simetria da rede, o acoplamento dipolar existente em nanoredes magnéticas pode levar a estados fundamentais completamente diferentes, então, uma simples mudança da rede, pode fortemente influenciar a reversão da magnetização do aglomerado. Portanto, o comportamento magnético coletivo de aglomerados de nanopartículas magnéticas é muito sensível tanto a topologia do aglomerado, para uma dada rede, quanto ao tipo de rede onde as partículas estão dispostas.

3.4 Hipertermia magnética: o impacto da interação dipolar

Há esforços, científicos e tecnológicos, multidisciplinares internacionais que buscam combater o câncer: a segunda maior causa de morte no mundo, relacionada a 8,2 milhões de mortes e 14,9 milhões de novos casos apenas em 2012 [155]. A expectativa é que o número de novos casos aumente em 70% nas próximas duas décadas [156].

Uma das terapias investigadas mais promissoras de combater tumores sólidos de câncer baseia-se no fenômeno de hipertermia magnética. O processo de hipertermia magnética consiste no fato de que partículas magnéticas quando submetidas a campo magnético alternado, podem se tornar uma fonte de calor eficiente, elevando a temperatura local para algo em torno de 45°C em períodos de tempo de alguns minutos. Este aquecimento é suficiente para provocar a morte de células tumorais. [11].

A eficiência de aquecimento é comumente apresentada em termos da potência dissipada por unidade de massa do material magnético, o SLP (*Specific Loss Power*), o SAR (*Specific Absorption Rate*) ou ainda AE (Absorção Específica) [11, 12, 33, 157].

O tratamento por hipertermia magnética, embora esteja com ensaios clínicos em estágios avançados, ainda não se tornou uma realidade clínica corrente. Isto se deve tanto a baixa eficiência dos sistemas magnéticos utilizados atualmente, bem como a questões técnicas de aquecimento confiável, segurança biológica e controle das propriedades magnéticas do ferrofluido na região intratumoral [11, 30]. As aplicações utilizam, geralmente, fluidos magnéticos (nanopartículas superparamagnéticas dispersas em um líquido carreador) baseados em ferritas: óxidos de ferro, que possuem aprovação para uso clínico graças a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade [11, 12, 158].

A eficácia de um ferrofluido para hipertermia tem sido historicamente associada aos parâmetros magnéticos das nanopartículas magnéticas, como a magnetização de saturação, tamanho médio das partículas e a distribuição de tamanho de partículas, aos valores da amplitude do campo externo, da ordem de dezenas de kA/m, bem como da frequência de oscilação, da ordem de centenas de kHz. Geralmente, descrições teóricas de nanoestruturas magnéticas a fim

de obter a potência dissipada (SLP) são baseadas em modelos de partículas não-interagentes.

O modelo teórico mais utilizado é a teoria da resposta linear [11, 12, 157] (LRT, *Linear Response Theory*). O modelo assume que todos os momentos magnéticos presentes na partícula magnética respondem de modo similar ao campo magnético alternado. Além disso, é válido apenas para partículas não-interagentes. Contudo, esta condição, não é observada experimentalmente em fluidos com nanopartículas em suspensão livre, ou mesmo distribuídas em sistemas biológicos [11, 12].

As partículas ferromagnéticas têm sido largamente estudadas em aplicações de hipertermia magnética, pelo fato das perdas por histerese provocarem um aumento de temperatura superior às partículas superparamagnéticas [159]. No entanto, as nanopartículas superparamagnéticas são mais adequadas do que nanopartículas ferromagnéticas como elementos de aquecimento, devido a segurança biológica e a excelente capacidade de dispersão nos tecidos [160, 161, 162]

Trabalhos recentes tem mostrado que a interação dipolar em aglomerados de nanopartículas magnéticas pode provocar alterações na eficiência da terapia, levando ao aumento ou redução nos valores de SLP [11, 12, 22, 158, 163, 164].

Portanto, para um uso otimizado de nanopartículas magnéticas em aplicações biomédicas é necessário um profundo entendimento das propriedades magnéticas dos sistemas magnéticos utilizados nas aplicações. Assim, o estudo das propriedades magnéticas de agregados de nanopartículas torna-se de fundamental importância para um uso eficiente nas aplicações médicas. Como o valor de AE é dependente da magnetização e do tempo de relaxação, existe um valor ótimo desses parâmetros para cada nanopartícula magnética, para um dado material existe um tamanho ótimo que resultará em um aumento nos efeitos de hipertermia. O valor de AE é também proporcional a intensidade e a frequência do campo magnético aplicado AC.

A taxa de absorção específica pode ser dada por:

$$AE = \pi\mu_0\chi_0H_0^2f \frac{2\pi f\tau}{1 + (2\pi f\tau)^2} \quad (3.16)$$

em que μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, χ_0 é a suscetibilidade magnética inicial da amostra, H_0 é o campo magnético alternado aplicado e f é a frequência do campo magnético [157].

Destacamos ainda que há limites de parâmetros de campo magnético e frequências que podem ser utilizados para aplicações seguras em hipertermia [165].

Resultados para sistemas densos mostraram que interações dipolares não apenas afetam a suscetibilidade, mas também a transição da temperatura de bloqueio de aglomerados de

partículas e o movimento das partículas em solução [78, 163, 166].

3.4.1 Efeito das interações dipolares sobre a relaxação magnética

Quando partículas magnéticas estão sujeitas a um campo magnético alternado, pode ocorrer um atraso na fase (*phase lag*) entre a magnetização das partículas e o campo alternado. Este atraso provoca a dissipação de energia térmica, que dependendo das dimensões da partícula e amplitude de campo, pode ocorrer por processos como perdas por histerese, correntes de Foucault, perdas por relaxação de Brown ou por relaxação de Néel [11].

Para partículas superparamagnéticas, existem dois mecanismos físicos em que o momento magnético pode relaxar em resposta ao campo magnético alternado: a relaxação de Néel e a relaxação de Brown. A energia térmica é produzida continuamente conforme as partículas retornam ao estado relaxado delas [167, 168].

No mecanismo de relaxação de Néel, a magnetização rotaciona internamente à partícula, enquanto a partícula pode permanecer imóvel. Na ausência de campo, temos:

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau_0 \frac{\exp \gamma}{\gamma^{1/2}} \quad (3.17)$$

$$\gamma = \frac{KV_m}{k_B T} \quad (3.18)$$

cuja constante τ_0 é aproximadamente igual a 10^{-9} s, K é a constante de anisotropia, V_m é o volume da partícula, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura [52, 51].

Na relaxação de Brown, a magnetização rotaciona em uníssono com a própria partícula. A rotação é resistida pelo torque viscoso devido ao líquido circundante e caracterizado pelo tempo Browniano de difusão rotacional, dado por:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (3.19)$$

em que η é o coeficiente de viscosidade do fluido e V_H é o volume hidrodinâmico da partícula [169, 170].

A partir dessas expressões, pode-se pensar que as relaxações de Néel e de Brown são desacopladas, mas elas não são. Desde que o completo tratamento de ambos mecanismos de relaxação é demasiadamente complicado. Torna-se mais simples, tratar a relaxação como puramente Browniana ou puramente de Néel [171].

Tentativas foram feitas para incluir o efeito das interações magnéticas entre as par-

tículas na relaxação térmica das nanopartículas magnéticas. Geralmente, dois modelos que predizem efeitos opostos são utilizados para descrever o efeito das interações sobre a relaxação magnética: o modelo de Dormann-Bessais-Fiorani (DBF) [90, 172] e o modelo de Mørup-Hansen-Tronc (MHT) [173].

No modelo de DBF, o tempo de relaxação é escrito de acordo com a lei de Néel com uma modificação na barreira de energia. Esta barreira de energia efetiva inclui a barreira de anisotropia de uma partícula isolada mais a energia de interação dipolar entre o momento magnético da partícula com as partículas vizinhas, conforme Equação 3.1.

No modelo de MHT, a intensidade de interação é considerada fraca suficiente para desprezar qualquer polarização entre os momentos magnéticos e o momento magnético da partícula exposta ao campo dipolar, que tem contribuições das partículas vizinhas. A energia magnética total é calculada adicionando à barreira de energia de uma partícula isolada a energia que aparece a partir da interação do momento magnético da partícula com esse campo dipolar. Neste modelo, a variação do tempo de relaxação com a temperatura de bloqueio é também descrita pela lei de Néel com uma barreira de energia modificada [173].

Outra abordagem teórica é o modelo proposto por P.E. Jönsson *et al.*. Eles analisaram o efeito das fracas interações dipolares por uma média termodinâmica local do campo dipolar, assim, descrevendo a influência das interações dipolares sobre a relaxação magnética e também sobre a suscetibilidade inicial. P.E. Jönsson *et al.* também apresentaram um modelo analítico que descreve a influência das interações magnéticas sobre a suscetibilidade. Eles mostraram uma expressão, para a suscetibilidade de equilíbrio, para um sistema de partículas interagentes com anisotropia aleatória e forma da amostra esférica:

$$\chi_{eq} = \frac{\mu_0 m^2}{3k_B T} \left(1 - \frac{1}{18} \xi_d^2 R \right) \quad (3.20)$$

$$\xi_d = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi a^3} \frac{1}{k_B T} \quad (3.21)$$

Com $R = 16.8$ para uma rede cúbica simples de partículas [174, 175].

Simulações de Monte Carlo também mostraram uma redução da suscetibilidade magnética com o aumento da densidade de partículas magnéticas, assim, o aumento das interações dipolares [176].

Então, um trabalho experimental recente mostrou que um aumento na concentração de partículas magnéticas de maghemita está associado à uma redução de suscetibilidade magnética inicial a temperatura ambiente. Além disso, esse aumento resultou em uma redução no tempo de relaxação das partículas. Portanto, uma diminuição da taxa de absorção específica é observada

com a intensificação do efeito dipolar pelo aumento de densidade de partículas [177].

O tempo de relaxação está associado com a componente fora de fase da suscetibilidade $\left(\chi'' = \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}\chi_0\right)$. Sabendo que a componente fora de fase, ou componente imaginária, é a responsável pelas perdas térmicas [157]. Assim, se o tempo de relaxação diminui, as perdas tendem a diminuir. Com isso, resultando na redução da absorção específica.

Sendo assim, é importante que o sistema magnético apresente um grande valor de suscetibilidade magnética inicial, para alcançar uma taxa considerável de absorção específica, em aglomerados de nanopartículas magnéticas.

Já observamos que tanto a topologia do aglomerado como a intensidade do efeito dipolar podem influenciar a suscetibilidade magnética inicial. Então, a forma geométrica do aglomerado também pode apresentar um efeito significativo sobre a eficiência da hipertermia.

3.4.2 Efeitos estruturais de aglomerados sobre a hipertermia magnética

Em altas concentrações, as nanopartículas magnéticas podem se agregar e formar nanoaglomerados, que pode levar à mudanças na performance de hipertermia comparada com formulações de nanopartículas magnéticas bem dispersas. Em medidas de hipertermia magnética, a excitação de uma única nanopartícula magnética pode resultar em um aumento de temperatura muito pequeno de 10 a 9 K [12]. Além disso, *in vivo*, a captação celular de nanopartículas magnéticas, em vesículas sub-celulares, tais como lisossomos, pode produzir a formação de agregados de nanopartículas magnéticas, que modificam as propriedades de hipertermia magnética por meio das interações dipolares [12].

Alguns trabalhos apontaram teoricamente [178] e mostraram experimentalmente [129, 179] que estruturas similares a cadeias podem provocar o aumento na eficiência de aquecimento de nanopartículas magnéticas. Em ordem para maximizar a eficiência de aquecimento, é necessário arranjar as nanopartículas em cadeias com uma anisotropia uniaxial, que resulta em um aumento de perdas de histerese. A área da histerese aumenta com o crescimento da cadeia de partículas ferromagnéticas, isso pode melhorar os processos de dissipação de calor [129, 159].

A taxa de absorção específica é também proporcional a intensidade do campo magnético AC e a frequência. A absorção máxima de energia magnética ocorre quando o tempo de flutuação característico é próximo ao período do campo de excitação, $\omega\tau = 1$ [177].

Apesar de parecer um contra-senso, perdas por histerese são também possíveis para nanopartículas superparamagnéticas, a temperatura ambiente, em virtude das altas frequências utilizadas em medidas de hipertermia magnética, isto é, as frequências AC utilizadas são tipicamente maiores do que 100 kHz [180]. Em altas frequências, a histerese ocorre quando a

resposta da magnetização das nanopartículas se atrasa com relação ao campo aplicado. Similar à temperatura de bloqueio, existe também um parâmetro chamado de frequência de bloqueio, f_B . Em uma frequência abaixo de f_B , as nanopartículas são superparamagnéticas, mas acima desta frequência, uma histerese é observada [180, 181].

Dessa forma, esse tema de perdas térmicas pode ser bastante confuso, muitos artigos fazem uma divisão entre perdas por histerese e perdas por relaxação [182]. No entanto, como Carrey *et al.* [54] esclareceram, todas as perdas térmicas de partículas magnéticas são perdas por histerese.

Tentativas para aumentar a AE também estão sendo realizadas pelo desenvolvimento de nanopartículas de diferentes formas. Pelo fato que a eficiência de aquecimento de nanopartículas magnéticas mostra uma dependência sobre a anisotropia cristalina, uma rota para potencializar as propriedades magnéticas da hipertermia, é otimizar a anisotropia de forma pelo desenvolvimento de nanopartículas com diferentes morfologias. Trabalhos recentes mostraram que a otimização da anisotropia de forma e, não somente, a magnetização de saturação, pode ser usada para criar materiais com altos valores de AE [183]. Além disso, nanopartículas cúbicas deformadas, *nano-octopods*, de Fe_3O_4 , apresentaram melhores eficiências de aquecimento comparadas às nanopartículas esféricas, devido ao aumento de anisotropia de forma [184].

Nanopartículas com diferentes morfologias, tais como nanoflores (*nanoflowers*), feitas de nanopartículas de maghemita também mostraram valores de AE muito altos comparados às nanopartículas dispersas [185]. O crescimento na eficiência de aquecimento é atribuído às propriedades magneto-estruturais das nanoflores, que são compostas de nanocristais altamente ordenados que não se comportam como grãos isolados.

CAPÍTULO 4

LIMPACTO DO CAMPO DIPOLAR SOBRE AGLOMERADOS ESFÉRICOS E ELIPSOIDAI

O estudo de aglomerados de nanopartículas magnéticas se tornou objeto de pesquisa tanto experimental [2, 9, 163, 186, 187] quanto teórica [188, 189, 190]. Os aglomerados têm sido desenvolvidos para diversas aplicações, como na vetorização de fármacos [14, 16, 191], na captação celular [192, 193, 194], em contraste para ressonância magnética [131, 195, 196] e na hipertermia magnética [15, 22]. Devido ao confinamento das partículas nesses aglomerados, o efeito das interações dipolares entre as partículas precisa ser levado em conta. Então, o impacto da interação dipolar em aglomerados tem sido largamente investigado [164, 197, 198]. Pois, o efeito dipolar em aglomerados pode levar a mudanças na eficiência das aplicações biomédicas [199].

Trabalhos recentes mostraram que a interação dipolar em aglomerados de nanopartículas magnéticas pode provocar alterações na eficiência da hipertermia magnética, levando ao aumento [22, 200] ou redução [163, 201] nos valores de AE. Esses aglomerados também podem ser utilizados para vetorização de fármacos, que consiste na entrega seletiva do princípio ativo em seu local de ação, seja por aplicação direta no local da afecção, seja por associação de adjuvante farmacêutico, o carreador, com propriedades distintas que permitam seu direcionamento dentro do organismo [34, 202].

Portanto, o entendimento detalhado da influência das interações dipolares entre nanopartículas em aglomerados é de fundamental importância. A relevância está associada tanto a questões científicas sobre a fenomenologia da interação dipolar em aglomerados, como no aspecto de desenvolvimento de sistemas magnéticos mais eficientes para uso em aplicações. A otimização de aglomerados de nanopartículas para aplicações biomédicas requer alta suscetibi-

lidade magnética, que resulta em um aumento na força magnética, permitindo melhor eficiência de vetorização de fármacos [14], melhora no contraste de ressonância magnética [21] e maior eficiência para hipertermia magnética [166]. Além disso, os aglomerados devem preservar o caráter superparamagnético das nanopartículas para prevenir aglomeração.

Desenvolvemos um estudo teórico do impacto da interação dipolar sobre as fases magnéticas e a suscetibilidade magnética em baixos valores de campo externo, de nanopartículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 , de 9 nm a 12 nm, distribuídas uniformemente em redes cúbicas, de aglomerados elipsoidais e esféricos, a temperatura ambiente (300 K). Aglomerados elipsoidais, com excentricidades de 0.7, 0.9 e 0.97, foram investigados para identificar o impacto da excentricidade nos efeitos dipolares sobre as fases magnéticas e a suscetibilidade magnética em baixos valores de campo.

Temos visto que acima da densidade crítica de nanopartículas, aglomerados elipsoidais podem exibir remanência e coercividade. Na densidade crítica, existe uma transição do estado superparamagnético para o estado superferromagnético [203, 204, 205]. Seleccionamos aglomerados com densidades de nanopartículas abaixo do limiar crítico para o superferromagnetismo. Encontramos que as fases magnéticas dos aglomerados elipsoidais e a suscetibilidade inicial podem ser ajustadas pelos valores de excentricidade, o diâmetro das nanopartículas e a densidade de partículas do aglomerado para ter um aumento de suscetibilidade por uma ordem de grandeza. Por outro lado, para os aglomerados esféricos, ou nanoesferas, independente do diâmetro das nanopartículas e do diâmetro dos aglomerados, encontramos que a aglomeração leva à redução de suscetibilidade magnética (χ), em relação ao valor de suscetibilidade de partícula isolada (χ_0). Além disso, a redução é maior, quanto maior for a densidade de partículas e o tamanho de partícula.

A magnetita tem uma magnetização da ordem de 515 emu/cm^3 , e a magnetização do Fe é mais de três vezes maior, 1726 emu/cm^3 . Podemos antecipar que o campo dipolar produzido por uma nanopartícula de Fe é três vezes maior do que o campo produzido por uma partícula de Fe_3O_4 com o mesmo volume. Portanto, efeitos dipolares são esperados ser muito mais visíveis em aglomerados de nanopartículas de Fe.

Também, temos observado que as fases magnéticas de aglomerados de nanopartículas apresentam uma propriedade única. A energia dipolar leva à estabilização térmica dos momentos magnéticos das nanopartículas individuais. Grandes valores de densidade podem provocar um valor térmico do momento magnético aproximadamente saturado. Apesar disso, o aglomerado de nanopartículas é superparamagnético, com um pequeno campo de fuga, como requerido para segurança biomédica.

Assim, a partir das características descritas acima dos aglomerados, podemos controlar a densidade local de nanopartículas do ferrofluido a partir do arranjo de distribuição das mesmas

ao longo do aglomerado esférico e do aglomerado elipsoidal. Dessa forma, garantindo uma densidade precisa, podemos tanto evitar a possível formação de regiões de alta e baixa densidade bem como intensificar o efeito dipolar por meio do ajuste de distância centro a centro entre as nanopartículas. Logo, ampliando significativamente a suscetibilidade inicial, para aglomerados elipsoidais, e por consequência, a taxa de absorção específica.

4.1 Modelo teórico

Consideramos N nanopartículas superparamagnéticas confinadas em aglomerados esféricos e elipsoidais com densidade uniforme. As nanopartículas estão localizadas em sítios de redes cúbicas simples, e o parâmetro de rede (d') é ajustado para controlar a densidade de nanopartículas no aglomerado.

As fases magnéticas dos aglomerados são encontradas usando algoritmos de campo local que permitem calcular os valores de média térmica de momentos magnéticos de nanopartículas ($\langle \vec{m}_j \rangle$, com $j=1, \dots, N$), de um modo autoconsistente [70, 71]. Ampliando resultados anteriores, investigamos a estabilização térmica de fases dipolares, em um sistema de nanopartículas superparamagnéticas [42].

Os algoritmos permitem ajustar a orientação dos momentos das nanopartículas e os valores de média térmica para incorporar as características associadas com a natureza anisotrópica e de longo alcance da interação dipolar. O campo local efetivo em cada nanopartícula é obtido a partir da energia magnética, $\vec{H}_j^{eff} = -\frac{\partial E}{\partial \vec{m}_j}$, e os valores de média térmica são calculados usando a Função de Langevin para cada nanopartícula:

$$\langle \vec{m}_j \rangle = m_0 L \left(\frac{m_0 H_j}{k_B T} \right) \hat{m}_j \quad (4.1)$$

em que m_0 é o valor de saturação do momento magnético da nanopartícula.

A configuração de equilíbrio é encontrada pelo ajuste autoconsistente, em que as direções dos momentos magnéticos das nanopartículas e valores de média térmica de cada momento magnético de nanopartícula, são alinhados com o campo efetivo local, de tal modo, que com uma precisão numérica razoável, o torque magnético é zero ($\langle \vec{m}_j \rangle \times \vec{H}_j^{eff} \approx 0$, para $j=1, \dots, N$) (Seção 2.9). A convergência é checada para garantir que em qualquer uma das nanopartículas o torque magnético seja menor do que 10^{-29} J.

Em grandes valores de campo externo, o estado saturado ao longo do campo externo é esperado. Os momentos das nanopartículas são inicializados com valores saturados de média térmica, fazendo pequenos ângulos com a direção de campo externo. As equações autoconsistentes são então utilizadas para encontrar a fase de equilíbrio.

A energia magnética é dada por:

$$E = - \sum_j \vec{H} \cdot \vec{m}_j + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \left(\frac{\vec{m}_j \cdot \vec{m}_k}{R_{jk}^3} - \frac{3(\vec{m}_j \cdot \vec{R}_{jk})(\vec{m}_k \cdot \vec{R}_{jk})}{R_{jk}^5} \right), \quad (4.2)$$

em que o primeiro termo é a energia Zeeman, e no termo de energia dipolar, o vetor \vec{R}_{jk} é a posição relativa dos momentos das nanopartículas \vec{m}_j e \vec{m}_k .

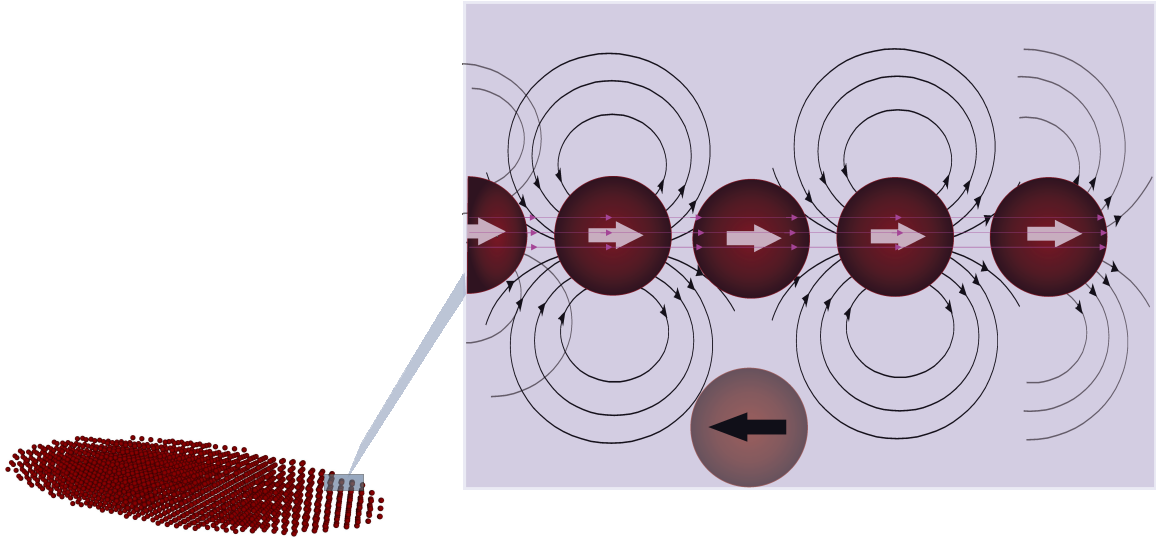


Figura 4.1: Ilustração esquemática representando a interação dipolar entre nanopartículas magnéticas, confinadas em um aglomerado elipsoidal, de alta excentricidade. Enquanto existe um acoplamento ferromagnético entre as nanopartículas intracadeia, há uma interação antiferromagnética ocorrendo com as partículas das cadeias vizinhas.

A Figura 4.1 destaca o padrão ferromagnético presente na estrutura intracadeia e a interação antiferromagnética para partículas em cadeias vizinhas de um aglomerado elipsoidal. Para descrever o campo dipolar de uma partícula e de um aglomerado de partículas, no modelo desenvolvido, utilizamos parâmetros de escala de campo e temperatura, conforme o Apêndice B.

Usamos os valores de magnetização de saturação macroscópica, em volume (*bulk*), para Fe_3O_4 , $M=515 \text{ emu/cm}^3$, e para o Fe, $M=1726 \text{ emu/cm}^3$. Os valores de saturação dos momentos magnéticos das nanopartículas esféricas são dados por $m_0 = \pi d^3 M/6$. Temos considerado aglomerados esféricos e elipsoidais contendo nanopartículas magnéticas com diâmetro d no intervalo de 9 nm a 12 nm.

Esses valores foram calculados considerando para a Fe_3O_4 , uma célula unitária de vo-

lume de 0.590 nm^3 e um momento magnético resultante de $32.8\mu_B$ por célula unitária [44], correspondendo a uma magnetização de saturação de $M=515 \text{ emu/cm}^3$. Já para o Fe, consideramos uma célula unitária de volume 0.0236 nm^3 e um momento magnético líquido de $4.4\mu_B$ por célula unitária, resultando em uma magnetização de saturação de $M=1726 \text{ emu/cm}^3$ [206].

A validação do nosso modelo verifica-se, por exemplo, a partir da geração do campo dipolar de uma partícula isolada de Fe_3O_4 , e se o valor de intensidade de campo dipolar no polo da partícula está de acordo com a intensidade calculada, pela Equação 2.1 (Seção 2.3), isto é, $8\pi M_s/3 = 4.3 \text{ kOe}$. Além disso, tentativas bem sucedidas foram realizadas para a reprodução de resultados experimentais de aglomerados lineares, Seção 3.3.1, e aglomerados esféricos, Seção 4.4.1, de nanopartículas magnéticas. Portanto, para aglomerados de nanopartículas magnéticas, em que somente a interação dipolar está presente, o nosso modelo permite reproduzir satisfatoriamente os valores de resultados experimentais.

4.2 Resultados

4.2.1 Estados magnéticos em aglomerados

Antes da discussão das fases magnéticas de aglomerados elipsoidais com pequenas e grandes excentricidades e aglomerados esféricos, é instrutivo descrever o Estado de Vórtices (EV) [118] e o Estado Spin Flop Dipolar (ESFD). Esses estados podem ser nucleados em aglomerados esféricos com interação dipolar suficientemente forte entre nanopartículas. Eles podem também aparecer em aglomerados elipsoidais, ou próximos do polo (EV) ou na região central (ESFD).

O EV foi previsto por Belobrov e colaboradores [118] para um sistema de dipolos sobre redes cúbicas simples, analiticamente para sistemas sem fronteiras, ou numericamente para volumes esféricos finitos. O modelo de Belobrov não inclui efeitos térmicos. Além disso, cada sítio da rede contém um dipolo elétrico ou magnético estável girando livremente. Já, a transição de fase spin flop dipolar (ESFD), foi prevista por Galkin e Ivanov para um sistema bidimensional de dipolos magnéticos dispostos em uma rede quadrada [146], como já mostrado na Seção 3.3.3.

Conseguimos reproduzir os resultados de Belobrov *et al.* [118] e Galkin [146], além disso, temos mostrado que o EV e o ESFD podem aparecer em um sistema de nanopartículas superparamagnéticas, confinadas em volumes esféricos e elipsoidais, a temperatura ambiente. Também temos apresentado que o EV pode aparecer nos polos de aglomerados elipsoidais de baixa excentricidade.

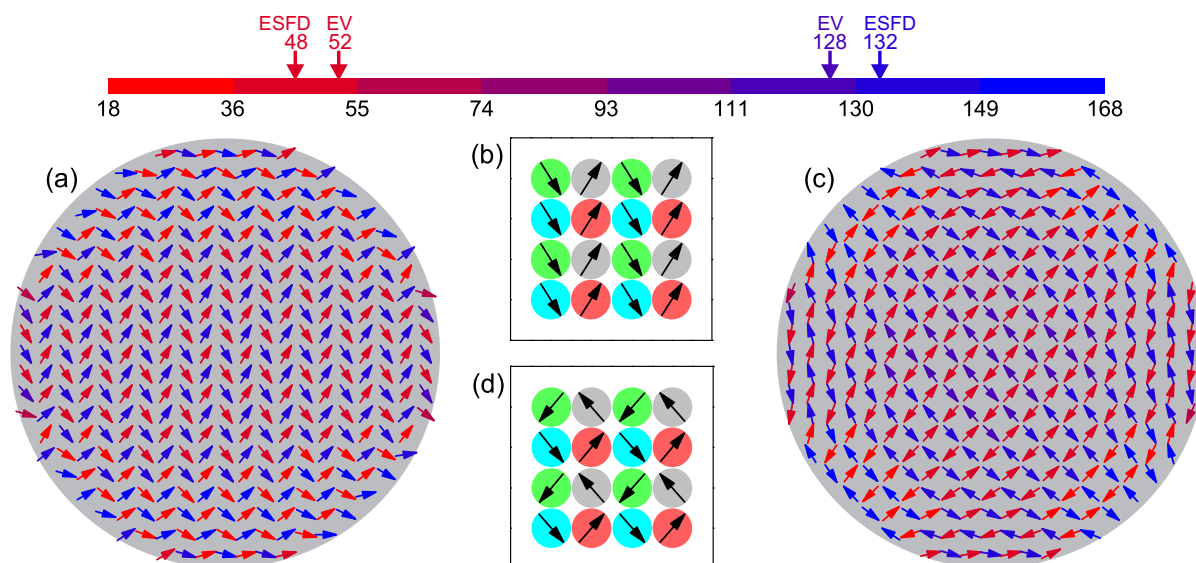


Figura 4.2: (a) O Estado Spin Flop Dipolar (ESFD) e (c) o Estado de Vórtices (EV) para um aglomerado esférico de diâmetro de 228.6 nm, contendo 4945 nanopartículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, arranjadas uniformemente com uma distância centro a centro de 10.98 nm. As figuras (a) e (c) mostram os padrões de magnetização de nanopartículas de Fe_3O_4 , na camada $z=0$, do ESFD, para uma intensidade de campo externo de 0.17 kOe ao longo do eixo-x, (e o EV em remanência). As figuras (b) e (d) mostram as 4-subredes que formam a estrutura magnética do ESFD (e EV), conforme descrito em detalhes na Tabela 4.1.

A Figura 4.2 ilustra os padrões de magnetização do ESFD e do EV para um aglomerado esférico de diâmetro de 228.6 nm, contendo 4945 nanopartículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, arranjadas uniformemente com uma distância centro a centro de 10.98 nm. O ESFD se forma para um campo externo com intensidade de 0.17 kOe, ao longo do eixo-x. Já o EV é o padrão de magnetização que aparece na remanência. Mostramos que o padrão de magnetização da camada central ($z=0$), para ambos os estados, exceto para aqueles próximos a região da superfície, corresponde a quatro subredes. O ESFD é caracterizado por linhas de momentos magnéticos ao longo da direção do eixo-x, com a orientação dos momentos com o campo externo semelhante ao estado spin flop de duas subredes dos antiferromagnetos uniaxiais [148]. Linhas de momentos ao longo do eixo-y têm a projeção no plano-xy na mesma direção, similar a um padrão ferromagnético.

Tabela 4.1: Tabela apresentando os ângulos polares (θ) e azimutais (ϕ) correspondentes às quatro subredes do ESFD e do EV para o campo externo de 0.17 kOe e na remanência, respectivamente. O valor de média térmica dos momentos magnéticos na região central do aglomerado vale 0.54, em ambos os casos.

	<i>ESFD</i>		<i>EV</i>	
	$H = 0.17 \text{ kOe}$		$H = 0.00 \text{ kOe}$	
	$\langle M/M_s \rangle = 0.54$		$\langle M/M_s \rangle = 0.54$	
	$\theta(\text{graus})$	$\phi(\text{graus})$	$\theta(\text{graus})$	$\phi(\text{graus})$
1(vermelho)	48	+58	52	+50
2(cinza)	132	+58	128	+130
3(verde)	48	-58	52	-130
4(azul)	132	-58	128	-50

A investigação de estados fundamentais de sistemas de partículas magnéticas em uma rede cúbica simples em aglomerados esféricos, puramente com interação dipolar, permitiu encontrar o número mínimo, igual a quatro subredes dipolares, em que a configuração correspondente de mínima energia levou a uma estrutura de vórtices na remanência. No entanto, os ângulos fora do plano (θ), de nanopartículas consecutivas se alternam, em $\theta = \pm 42^\circ$, de um modo semelhante ao estado spin flop de duas subredes dos antiferromagnetos uniaxiais [26, 148].

O EV consiste de um arranjo de momentos magnéticos de nanopartículas similar aos vórtices de materiais ferromagnéticos [73]. Na Figura 4.2(c), os momentos estão dispostos em laços fechados, com quiralidade no sentido anti-horário, com ângulos polares alternados, em $\theta = \pm 38^\circ$. As camadas consecutivas de nanopartículas, ao longo da direção do eixo-z, apresentam padrões magnéticos similares com pequenas mudanças nos ângulos fora do plano (θ), com linhas de nanopartículas consecutivas alternando a orientação com o eixo-x e quiralidade no sentido horário, conforme a Figura 4.3.

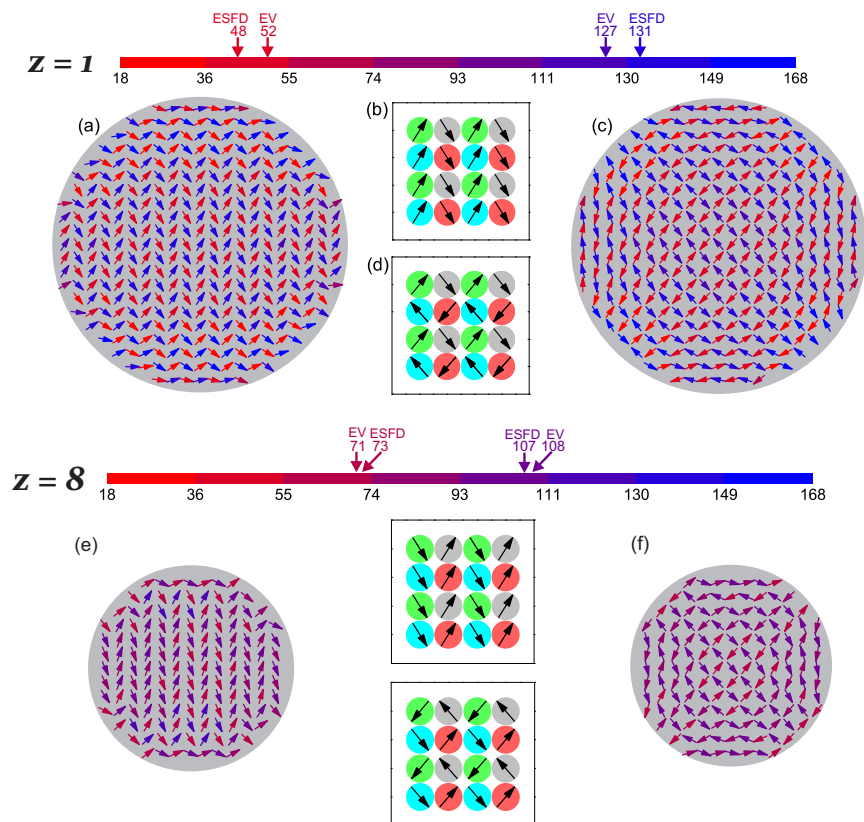


Figura 4.3: (a) e (e) Estado Spin Flop Dipolar e (c) e (f) Estado de Vórtices para um aglomerado esférico de diâmetro de 228.6 nm, contendo nanopartículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, arranjadas uniformemente com uma distância centro a centro de 10.98 nm. As figuras (a) e (c) mostram os padrões de magnetização de nanopartículas de Fe_3O_4 , na camada $z=1$, do ESFD, para uma intensidade de campo externo de 0.17 kOe ao longo do eixo-x (e o EV em remanência). As figuras (b) e (d) mostram as 4-subredes que formam a estrutura magnética do ESFD (e EV), apresentando uma quiralidade no sentido contrário em relação à camada $z=0$. As figuras (e) e (f) mostram os padrões de magnetização, na camada $z=8$, para a mesma intensidade de campo externo e na remanência.

A Figura 4.3 apresenta os padrões de magnetização na remanência para o aglomerado esférico, na primeira camada vizinha, ao longo do eixo-z ($z=1$) e na oitava camada ($z=8$) do aglomerado. Na camada $z=1$, ocorre uma alternância nos padrões de magnetização no campo de 0.17 kOe e na remanência, em relação à camada $z=0$. Enquanto a quiralidade do padrão de micro-vórtices se inverte na remanência, os ângulos das subredes são aproximadamente os mesmos. No entanto, para a camada $z=8$, os ângulos das subredes dos estados ESFD e EV diminuem de valor, se aproximando do ângulo no plano. Já, os padrões de magnetização para ambos os estados, são praticamente os mesmos.

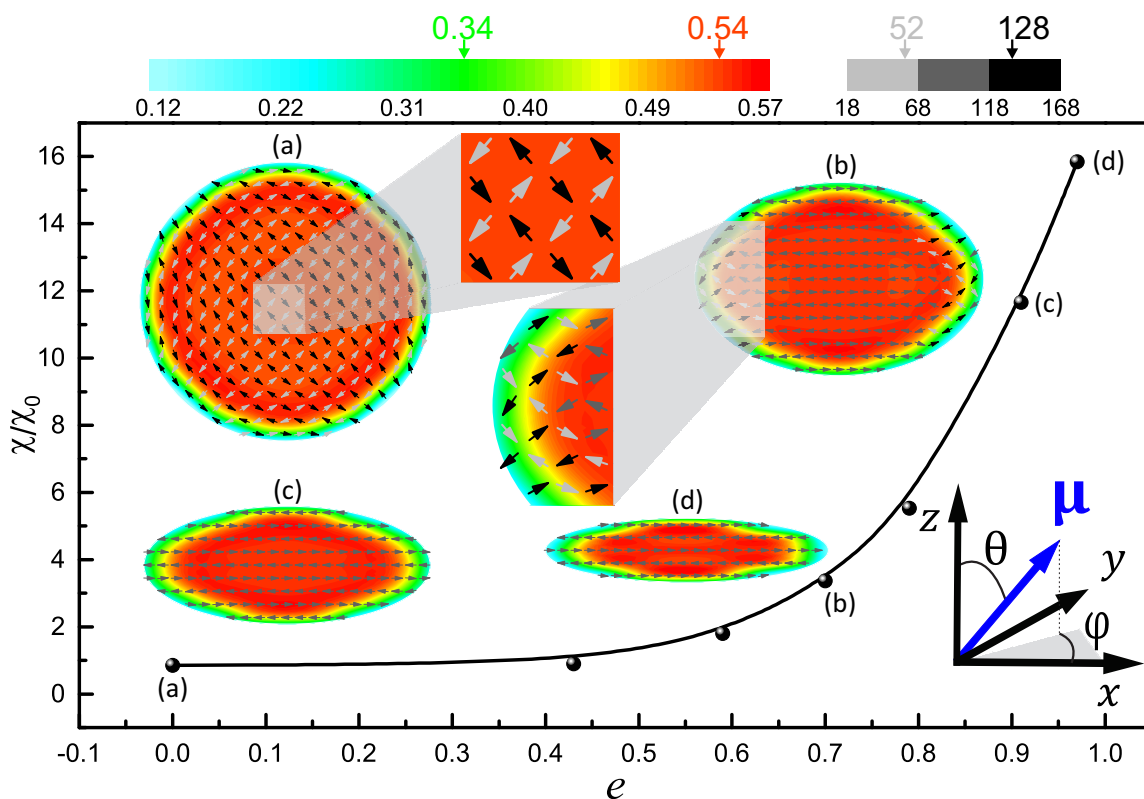


Figura 4.4: Suscetibilidade relativa de nanopartículas de Fe_3O_4 de 9 nm distribuídas uniformemente, com uma distância centro a centro de 10.98 nm em aglomerados elipsoidais, com excentricidades de 0.7, 0.9 e 0.97. Em detalhes, mostramos os padrões magnéticos em remanência das nanopartículas de Fe_3O_4 , na camada $z=0$, do (a) aglomerado esférico de diâmetro 228.6 nm, e aglomerado elipsoidal de eixo maior com excentricidades de 0.7 (b), 0.9 (c) e 0.97 (d). A barra de cores do topo indica o valor médio térmico de nanopartículas de Fe_3O_4 , em unidades do valor de saturação, e a barra de cores da direita indica o ângulo fora do plano (θ).

Na Figura 4.4, mostramos a representação global do impacto da excentricidade sobre a suscetibilidade inicial de aglomerados contendo nanopartículas de Fe_3O_4 de 9.0 nm. As nanopartículas estão distribuídas uniformemente, com uma distância centro a centro de 10.98 nm, em um aglomerado esférico de diâmetro de 228.6 nm e aglomerado elipsoidal de eixo maior de 228.6 nm, com excentricidades de 0.7, 0.9 e 0.97. A suscetibilidade magnética inicial dos aglomerados das nanopartículas é mostrada em unidades da suscetibilidade inicial de uma nanopartícula isolada, de Fe_3O_4 , de 9.0 nm. Uma característica notável é que, em remanência, exceto para uma pequena região próxima à superfície dos aglomerados, o valor médio térmico dos momentos magnéticos das nanopartículas individuais pode ter o valor aproximadamente saturado.

Investigamos o impacto da interação dipolar sobre as fases magnéticas iniciando com o aglomerado saturado por um campo externo. Existem diferenças essenciais entre a sequência de fases magnéticas exibidas pelos aglomerados elipsoidais e esféricos, da saturação até a remanência. As diferenças se originam a partir da anisotropia intrínseca da interação dipolar. Uma

estimativa preliminar do impacto da anisotropia da interação dipolar sobre as fases magnéticas de aglomerados pode ser feita utilizando um argumento simples. Vamos considerar a interação dipolar de uma partícula central com as vizinhas, em aglomerados esféricos e em aglomerados elipsoidais, de excentricidades de 0.7, 0.9 e 0.97. Considere um par de nanopartículas com momentos magnéticos paralelos (\vec{m}_i) e (\vec{m}_j), com posição relativa dada por \vec{r} , fazendo um ângulo (θ_{ij}) com os momentos magnéticos. A energia dipolar da interação é dada por:

$$E_{dip} = -\frac{m_i m_j}{r^3} [3 \cos^2 \theta_{ij} - 1] \quad (4.3)$$

em que θ_{ij} é o ângulo entre a magnetização da nanopartícula central com a magnetização das partículas vizinhas [107]. A interação dipolar favorece a ordem ferromagnética para $\theta_{ij} \leq 54.75^\circ$, caso contrário o acoplamento antiferromagnético é favorecido [6, 107].

Para uma nanopartícula central que está em um aglomerado elipsoidal de eixo maior de 228.6 nm, com excentricidade de 0.97, contendo 289 nanopartículas, e é circunvizinha de 288 nanopartículas, a fração de 82% da interação dipolar é ferromagnética. Por outro lado, esta fração cai para somente 44% para um aglomerado esférico, de diâmetro de 228.6 nm, com 4945 nanopartículas.

Tabela 4.2: Tabela contendo as quantidades de nanopartículas magnéticas (retirando a partícula central) para as regiões com acoplamento ferromagnético favorável (N1) e acoplamento antiferromagnético favorável (N2), para os aglomerados elipsoidais de excentricidades de 0.97, 0.9 e 0.7 e o aglomerado esférico de diâmetro de 228.6 nm.

Sistema	N	N1	N2	N1/N*100 (%)	N2/N*100(%)
$e = 0.97$	288	236	52	82	18
$e = 0.9$	928	656	272	71	29
$e = 0.7$	2476	1348	1128	54	46
$d = 228.6 \text{ nm}$	4944	2156	2788	44	56

A Tabela 4.2 apresenta as quantidades de nanopartículas magnéticas, nas regiões de favorecimento do acoplamento ferromagnético (N1) e favorecimento do acoplamento antiferromagnético (N2), para os aglomerados investigados.

Aglomerados elipsoidais de altas excentricidades têm uma boa fração das nanopartículas próximas do eixo maior. Em saturação, essas nanopartículas estão sujeitas a um campo dipolar que se origina principalmente das outras nanopartículas, posicionadas próximas ao eixo maior. Como resultado, o campo dipolar é paralelo aos momentos magnéticos das nanopartículas. O campo local em cada nanopartícula é dado pela soma do valor do campo externo com o campo dipolar produzido por todas as outras nanopartículas. Em saturação, a estabilização térmica de cada momento magnético de nanopartícula é principalmente devido ao campo ex-

terno. Reduzindo o valor de campo externo, uma grande fração do campo local origina-se do campo dipolar, que aponta na mesma direção do campo externo. Da saturação à remanência, existe uma transferência gradual de contribuição do campo externo para o campo dipolar na composição do campo local de cada nanopartícula. Isto possibilita a estabilidade térmica do estado uniforme para pequenos valores de campo externo.

Por outro lado, aglomerados esféricos apresentam configurações bastante diferentes das posições relativas das nanopartículas. Em saturação, com todos os momentos das nanopartículas apontando ao longo da direção do campo externo, frações comparáveis de energia dipolar favorecem o arranjo ferromagnético e o arranjo antiferromagnético global. Como resultado, mesmo para valores de campo externo da ordem de alguns kOe, a ordem ferromagnética promove novas fases magnéticas, controladas pela interação dipolar. Então, existe uma diminuição contínua do momento magnético do aglomerado, da saturação à remanência, em um largo intervalo de campo externo.

Nanopartículas confinadas em aglomerados esféricos não parecem se beneficiar muito da interação dipolar. Como o crescimento da magnetização é típico de partículas maiores (12 nm), que possuem uma maior suscetibilidade inicial comparadas às partículas menores, em aglomerados esféricos, o ESHD está associado à redução da suscetibilidade inicial para partículas de 9.0 nm a 12 nm de Fe_3O_4 . A suscetibilidade inicial do aglomerado pode ser de 3 a 10 vezes menor do que a suscetibilidade de uma partícula isolada. A redução da suscetibilidade dependerá de alguns fatores, como o tamanho da nanopartícula e do aglomerado esférico, bem como do espaçamento entre as partículas. Resultados experimentais para nanopartículas superparamagnéticas confinadas em nanoesferas confirmam isso [163, 207]. Trabalhos sobre a aglomeração local de nanopartículas de ferrofluido, em tecido biológico, revelaram que a concentração de nanopartículas ou o arranjo topológico das nanopartículas pode levar ao aumento ou redução dos valores de absorção específica [12, 200, 208].

Para os aglomerados esféricos, a partida para saturação é vista para grandes valores de campo externo. As fases magnéticas mudam gradualmente, com queda de magnetização ainda próxima à saturação, e se anulam na remanência. As mudanças de magnetização ocorrem em um largo intervalo de campo externo, da ordem de alguns kOe, levando a suscetibilidades magnéticas menores do que os valores de suscetibilidade de partículas isoladas.

Valores de campo externo maiores do que 1 T são comumente usados para caracterizar sistemas magnéticos compostos de nanopartículas superparamagnéticas [201]. A variedade de fases magnéticas que podem se formar, nesse largo intervalo de campo, depende da topologia do aglomerado, das distâncias entre partículas, da distribuição de tamanho de partículas e do tamanho médio de nanopartícula.

Reduzindo a intensidade de campo externo do valor de saturação, temos encontrado

que aglomerados elipsoidais de alta excentricidade saturam em baixos valores de campo externo. Ocorrem grandes quedas de magnetização, mas começam apenas em campos externos da ordem de alguns Oersteds, resultando em valores elevados de suscetibilidade magnética.

4.3 Impacto da interação dipolar em aglomerados elipsoidais

Para aglomerados elipsoidais escolhemos o eixo maior ao longo da direção do eixo-x, e examinamos as fases magnéticas iniciando com os aglomerados saturados por um campo externo aplicado, ao longo da direção do eixo maior do aglomerado. O campo externo aplicado é de 4 kOe, pois este campo leva à saturação de todos os aglomerados investigados. Iniciamos os cálculos da simulação em valores grandes de campo externo ao longo do eixo-x, e prosseguimos até a remanência pela redução da intensidade do campo externo, usando uma grade fina de campo externo, com passos da ordem de 2 Oe.

Na Figura 4.5, mostramos o impacto da distância centro a centro entre nanopartículas sobre a suscetibilidade inicial de aglomerados elipsoidais. O aglomerado elipsoidal de $e = 0.97$, de nanopartículas de 9 nm de Fe_3O_4 , apresenta coercividade e magnetização remanente para altas densidades de nanopartículas. Por essa razão, limitamos os valores de distância centro a centro entre nanopartículas maiores do que 10.98 nm. Como mostrado, na Figura 4.5, para pequenos valores de densidade, ou grandes distâncias entre partículas, a suscetibilidade do aglomerado se aproxima do valor da suscetibilidade de uma nanopartícula isolada. Além disso, o aumento de suscetibilidade para altas densidades é maior, quanto maior for a excentricidade do aglomerado.

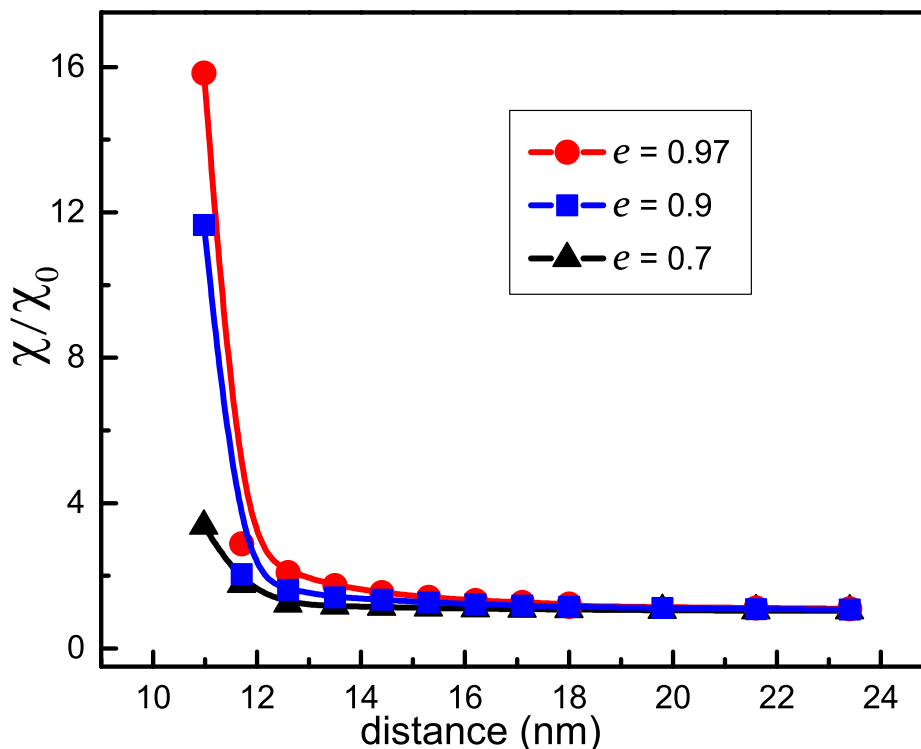


Figura 4.5: Suscetibilidade relativa em campo zero de aglomerados elipsoidais de nanopartículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, com excentricidades de 0.97, 0.9 e 0.7, para valores com uma distância centro a centro indo de 10.98 nm a 23.5 nm, e um eixo maior de tamanho de 228.6 nm a 489.26 nm. A suscetibilidade é mostrada em unidades do valor de nanopartícula isolada de Fe_3O_4 de 9 nm.

Ainda, na Figura 4.5, note que reduzindo a distância centro a centro entre as partículas em um aglomerado elipsoidal de nanopartículas de 9 nm de Fe_3O_4 , há um crescimento significativo da suscetibilidade magnética. Este crescimento tende a ser maior para um aglomerado elipsoidal de alta excentricidade ($e = 0.97$), cuja suscetibilidade magnética alcança o valor de 15.83, para uma distância centro a centro entre partículas de 10.98 nm. Enquanto para o aglomerado elipsoidal de baixa excentricidade ($e = 0.7$), a suscetibilidade magnética relativa alcança o valor de 3.37, para essa mesma distância entre partículas, portanto, um aumento superior a 4 vezes. Temos ainda que o crescimento de suscetibilidade não ocorre de modo linear. Mas, para uma dada distância entre partículas, onde o efeito das interações dipolares torna-se relevante, o aumento de suscetibilidade ocorre de forma abrupta. A interação dipolar entre as nanopartículas de Fe_3O_4 , contidas em um aglomerado elipsoidal, é controlada pela densidade de nanopartículas dentro da próprio aglomerado. Assim, permitindo o ajuste e a obtenção do valor ótimo de suscetibilidade inicial.

Diante disso, o campo dipolar é responsável por produzir um aumento significativo da suscetibilidade inicial. Este aumento pode atingir valores de uma ordem de grandeza maior se a densidade de partículas for próxima do valor crítico de bloqueio. Assim, pelo controle

da densidade, para aplicações biomédicas, podemos usar ferrofluidos de alta densidade para aumentar a suscetibilidade magnética, mantendo o caráter superparamagnético do ferrofluido, não permitindo a formação de agregados de partículas que são altamente prováveis no estado bloqueado.

Uma característica peculiar dos aglomerados elipsoidais é que a queda de magnetização do aglomerado começa apenas em valores de campo de alguns Oersteds, levando a grandes valores de suscetibilidade magnética. Este pequeno intervalo de campo compreende uma rica diversidade de fases magnéticas, como podemos ver nas Figuras 4.8 e 4.10. Amplitudes de campo externo, na faixa de centenas de Oersteds, são comumente usadas para avaliar sistemas magnéticos para aplicações em hipertermia [209, 210, 211]. Neste intervalo de campo, a maioria das fases magnéticas de aglomerados elipsoidais de alta excentricidade podem ser vistas.

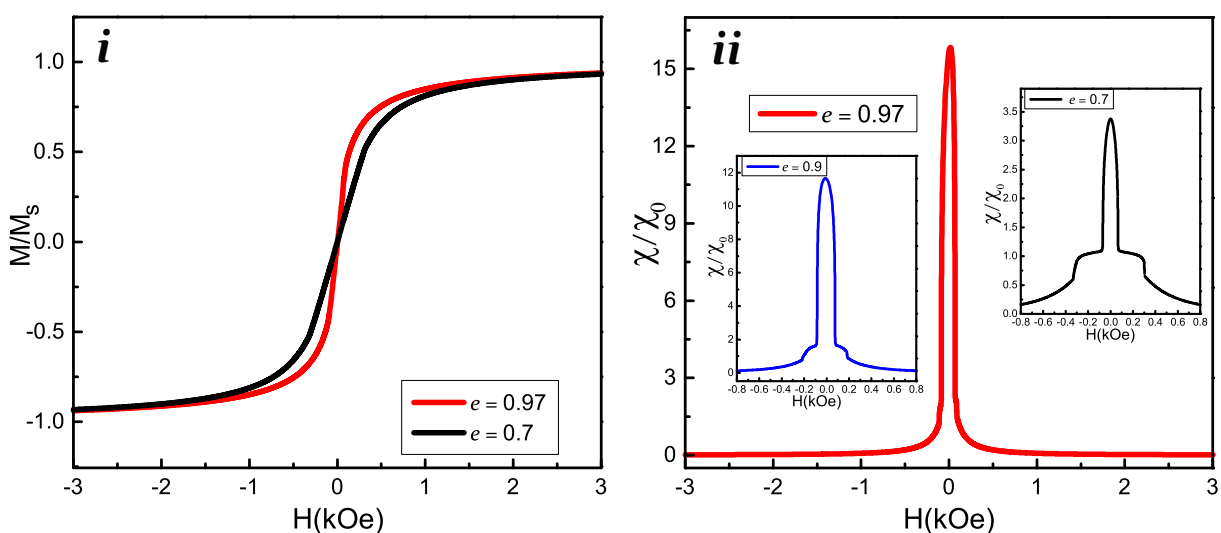


Figura 4.6: (i) Magnetização e (ii) Suscetibilidade relativa de aglomerados elipsoidais de eixo maior de 228.6 nm, contendo 289 nanopartículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, distribuídas uniformemente, com distância centro a centro de 10.98 nm, com excentricidade de 0.97, 0.9 (figura da esquerda (ii)) e 0.7 (figura da direita (ii)). As magnetizações são mostradas em unidades do valor de saturação de nanopartículas isoladas e as suscetibilidades são mostradas em unidades de suscetibilidade de nanopartículas isoladas.

Na Figura 4.6, temos as curvas de magnetização (i) e a suscetibilidade magnética (ii) para aglomerados elipsoidais de eixo maior de 228.6 nm, contendo 289 nanopartículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, com distância centro a centro entre as nanopartículas de 10.98 nm, com excentricidade de 0.97, 0.9 e 0.7. A curva de magnetização do aglomerado elipsoidal de excentricidade de 0.97 apresenta um comportamento notável. Ela parece manter um valor próximo ao de saturação de magnetização até valores baixos de campo externo, até cair repentinamente nas proximidades do campo externo nulo. Enquanto a curva de magnetização do aglomerado de excentricidade de 0.7 apresenta uma suave queda com a redução da intensidade do campo externo. Este comportamento singular da magnetização para o aglomerado elipsoidal de alta ex-

centricidade ($e = 0.97$) acaba por resultar em um grande aumento de suscetibilidade magnética inicial, correspondendo as fases magnéticas indicadas nas Figuras 4.8 e 4.10.

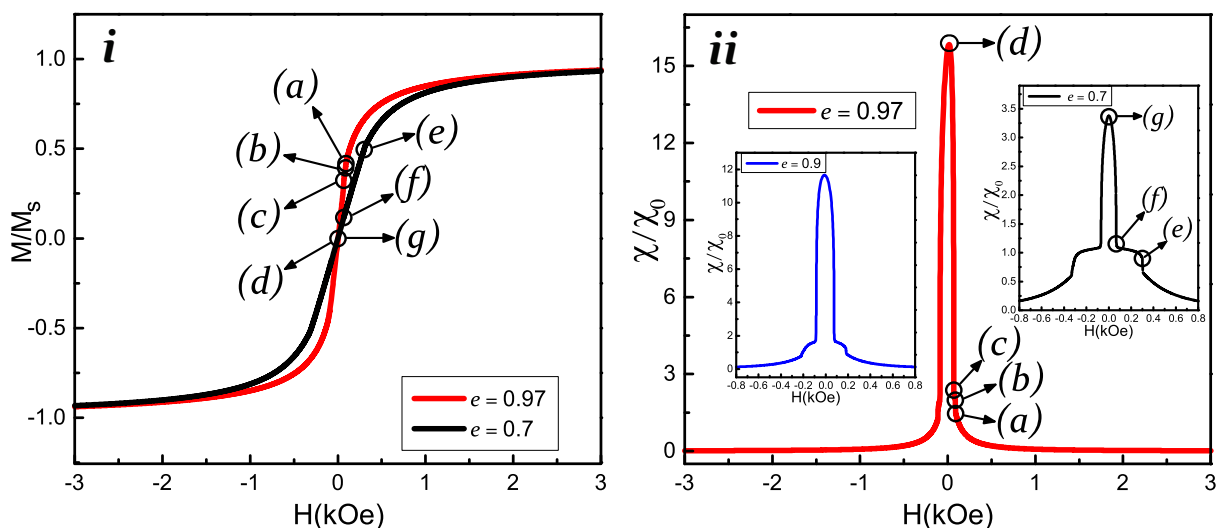


Figura 4.7: (i) Magnetização e (ii) Suscetibilidade relativa de aglomerados elipsoidais de eixo maior de 228.6 nm, contendo 289 nanopartículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, distribuídas uniformemente, com distância centro a centro de 10.98 nm, com excentricidade de 0.97, 0.9 (figura da esquerda (ii)) e 0.7 (figura da direita (ii)). As letras identificam as fases magnéticas correspondentes dos aglomerados, nas Figuras 4.8 e 4.10.

A Figura 4.7 mostra as curvas de magnetização e suscetibilidade magnética para o aglomerado elipsoidal, com valores de campo externo destacados pelos pontos de (a) a (g). O ponto (a) refere-se ao valor de campo externo de 0.092 kOe, em que o padrão de campo dipolar sustenta a magnetização do aglomerado. Em seguida, para $H=0.088$ kOe (b), ocorre a nucleação do ESFD, com redução da magnetização do aglomerado, mas um ligeiro aumento na média térmica de nanopartículas individuais na região central. Para $H=0.068$ kOe (c), a média térmica das nanopartículas continua aumentando, enquanto a magnetização cai bruscamente. Na remanência (d), ocorre um grande aumento de suscetibilidade magnética, 15.8, conjuntamente, a média térmica de nanopartículas do aglomerado atinge mais de 50% do valor de saturação.

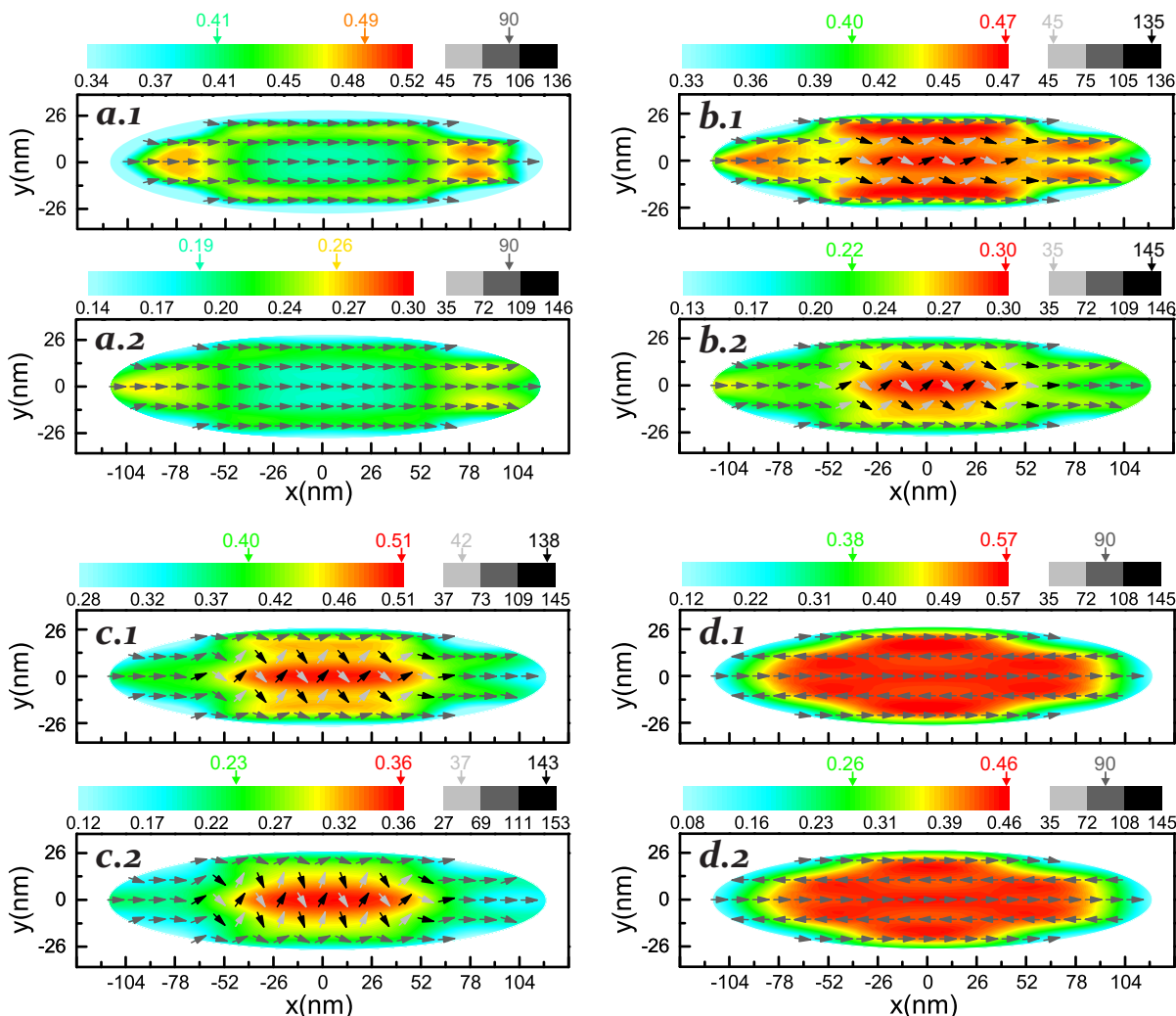


Figura 4.8: Padrões de magnetização (1) e campo dipolar (2) de um aglomerado elipsoidal de eixo maior de 228.6 nm e excentricidade de 0.97, contendo 289 nanopartículas de Fe_3O_4 de 9.0 nm, distribuídas uniformemente, com uma distância centro a centro de 10.98 nm. Os painéis correspondem a uma intensidade de campo externo de 0.092 kOe (a); 0.088 kOe (b); 0.068 kOe (c); em remanência (d) e mostram os padrões na camada $z=0$. A barra de cores da esquerda (direita) mostram os valores de média térmica (ângulo fora do plano) da magnetização das nanopartículas (1) e o campo dipolar local (2).

A Figura 4.8 apresenta os padrões de magnetização e campo dipolar para a camada $z=0$ do aglomerado elipsoidal de Fe_3O_4 de 9.0 nm, $e = 0.97$, com os respectivos valores de média térmica e intensidade de campo dipolar nas barras de cores, do lado esquerdo, acima das figuras. Do lado direito, está localizada a barra de cores, indicando os valores do ângulo fora do plano (o ângulo polar θ) tanto da magnetização como do campo dipolar em relação ao eixo- z do aglomerado. O aglomerado contém 289 nanopartículas e uma distância centro a centro de 10.98 nm entre as nanopartículas.

Em (a), quando o campo externo apresenta o valor de 0.092 kOe, temos um padrão de magnetização uniforme (a.1) e um padrão de campo dipolar também uniforme (a.2). O valor da

média térmica da magnetização atinge 0.41 na região central do aglomerado, alcançando o valor máximo de média térmica de 0.49, nas regiões próximas dos polos do aglomerado. Enquanto a intensidade de campo dipolar correspondente, para essas mesmas regiões do aglomerado, valem 0.19 kOe e 0.26 kOe, respectivamente. Para $H=0.088$ kOe (*b*), ocorre a nucleação de um padrão não colinear, o ESFD. Note que o valor da média térmica da magnetização aumentou para 0.47, na região central do aglomerado (*b.1*), enquanto a intensidade de campo dipolar correspondente para a região central cresceu para 0.3 kOe (*b.2*). Para $H=0.068$ kOe (*c*), notamos que o ESFD apresentou um aumento no ângulo azimutal (ϕ) em relação ao eixo-x do aglomerado (crescendo 51° para a magnetização em relação ao eixo-x, para os momentos localizados na origem do eixo), e também, um aumento no ângulo polar (θ) em relação ao eixo-z do aglomerado. Os valores de média térmica da magnetização e intensidade de campo dipolar aumentaram novamente, para 0.51 kOe e 0.36 kOe, na região central, respectivamente.

Ainda, na Figura 4.8, para a remanência (*d*), observamos o surgimento do padrão antiferromagnético em todo o aglomerado. O valor do ângulo polar retornou ao valor inicial ($\theta = 90^\circ$) e o valor do ângulo azimutal assumiu os valores extremos de 0° e 180° entre momentos magnéticos de partículas em cadeias vizinhas. Já, o valor da média térmica da magnetização, alcançou 0.57 para a região central, enquanto a intensidade de campo dipolar atingiu o valor de 0.46 kOe para a mesma região.

Notamos, a partir das fases magnéticas do aglomerado elipsoidal de alta excentricidade, que houve uma mudança gradual da intensidade de campo externo para a intensidade de campo dipolar. Ao passo que o campo externo diminui, existe um crescimento da intensidade de campo dipolar, e então, da média térmica da magnetização. Então, apresentando um valor máximo de média térmica e de campo dipolar para remanência. Além disso, o padrão uniforme da magnetização parece ser mantido pelo padrão de campo dipolar até o campo externo de 0.088 kOe (*b*). A partir desse valor de campo, ocorrem mudanças de fases magnéticas (Uniforme \rightarrow ESFD \rightarrow AFM) em um curto intervalo de campo externo, de 0.088 kOe até o valor de campo nulo. Essas rápidas mudanças de fases são as responsáveis pelo crescimento significativo da suscetibilidade magnética em campo zero.

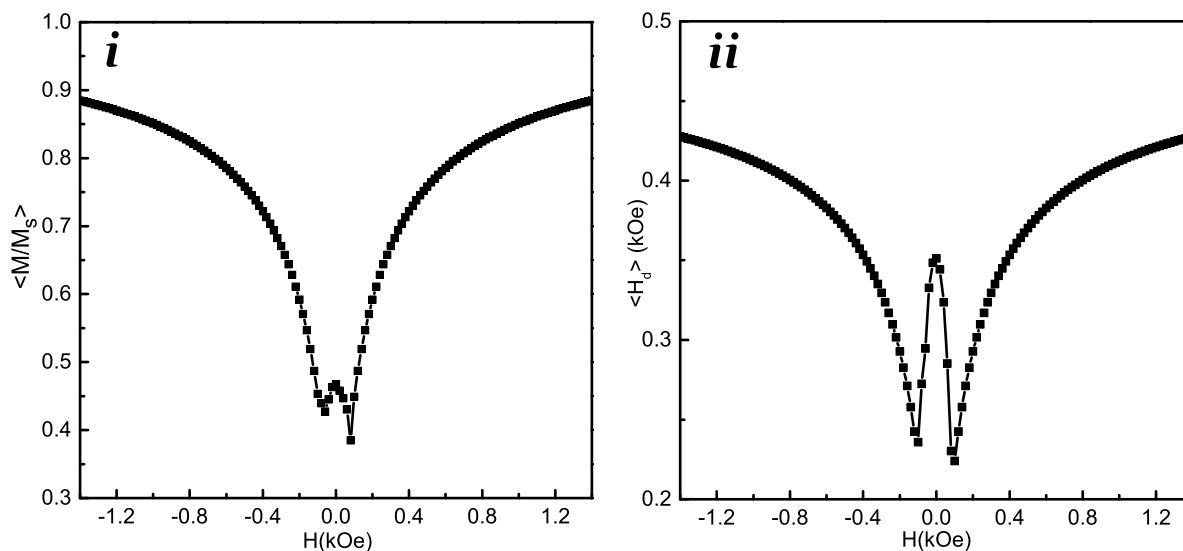


Figura 4.9: Curva de magnetização média local (*i*) e campo dipolar médio local (*ii*) para um aglomerado elipsoidal de excentricidade de 0.97, contendo nanopartículas de 9 nm de Fe_3O_4 , com distância centro a centro entre nanopartículas de 10.98 nm.

A Figura 4.9 mostra o gráfico de magnetização média local (*i*) e o campo dipolar médio local (*ii*) para um aglomerado elipsoidal de nanopartículas de 9 nm de Fe_3O_4 , com distância centro a centro entre partículas de 10.98 nm. Em (*i*), para um campo externo de 4.0 kOe, a magnetização média local parte do valor saturado de 0.95, e diminui gradualmente até o valor de campo externo de 0.08 kOe. Em seguida, em baixos valores de campo, aumenta até alcançar o valor de 0.46 na remanência. Este aumento de magnetização média local em baixos valores de campo ocorre em virtude da forte intensidade de campo dipolar no aglomerado. Em (*ii*), o campo dipolar médio local parte do valor de 0.46 kOe, em um campo externo de 4.0 kOe, e diminui gradualmente até o valor de campo externo de 0.08 kOe. A partir desse valor, ocorre um crescimento repentino do campo dipolar médio local, adquirindo o valor de 0.35 kOe em remanência.

Então, a curva de magnetização média local (*i*) apresenta um comportamento similar à curva de campo dipolar médio local (*ii*) em função do campo externo. Este resultado indica que a magnetização local no aglomerado é mantida devido a forte intensidade de campo dipolar local no aglomerado. Assim, essa mútua correspondência entre o campo dipolar e o campo externo, é a responsável pelas interessantes propriedades magnéticas características dos aglomerados de nanopartículas magnéticas.

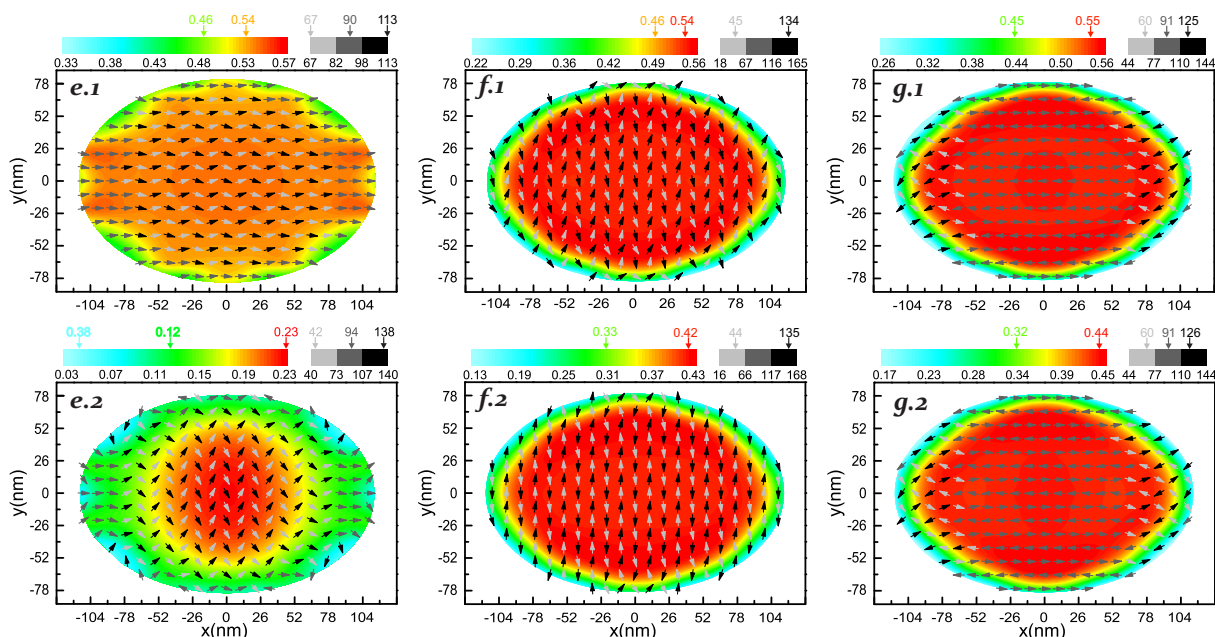


Figura 4.10: Padrões de magnetização (1) e campo dipolar (2) de um aglomerado elipsoidal de eixo maior de 228.6 nm e excentricidade de 0.7, contendo 2477 nanopartículas de Fe_3O_4 , de 9.0 nm, distribuídas uniformemente com uma distância centro a centro de 10.98 nm. Os painéis correspondem a uma intensidade de campo externo de 0.3 kOe (*e*); 0.068 kOe (*f*); em remanência (*g*) e mostram os padrões na camada $z=0$. A barra de cores da esquerda (direita) mostram os valores de média térmica (ângulo fora do plano) da magnetização das nanopartículas (1) e o campo dipolar local (2).

A Figura 4.10 apresenta os padrões de magnetização e campo dipolar para o aglomerado elipsoidal de Fe_3O_4 de 9.0 nm de baixa excentricidade, $e = 0.7$. O ESFD é nucleado em um campo externo de 0.3 kOe (*e*). O valor de média térmica para a região central do aglomerado vale 0.54 (*e.1*). Já, a intensidade de campo dipolar, vale 0.23 kOe para a mesma região (*e.2*). Quando o campo externo é reduzido para o valor de 0.068 kOe (*f*), há um aumento do ângulo azimutal com respeito ao eixo- x e há também um aumento do ângulo polar com respeito ao eixo- z . O valor da média térmica de magnetização não se altera (0.54) (*f.1*), mas a intensidade de campo dipolar praticamente duplica de valor, alcançando 0.42 kOe (*f.2*). Já, na remanência (*g*), ocorre o surgimento de um padrão antiferromagnético na região central do aglomerado, com um padrão de vórtices nos polos do aglomerado. O valor da média térmica na região central vale 0.55, enquanto a intensidade de campo dipolar para a região correspondente cresce para 0.44 kOe.

Essas mudanças de fases magnéticas são similares ao caso do aglomerado elipsoidal de alta excentricidade ($e = 0.97$). No entanto, para o aglomerado de $e = 0.7$, o ESFD é nucleado em um campo externo maior, $H = 0.3$ kOe (*e*), em que as sucessivas mudanças de fases ocorrem em um intervalo maior de campo, resultando em uma suscetibilidade magnética menor. Além disso, o estado fundamental na remanência adquire um padrão singular, caracterizado pelo estado

AFM na região central do aglomerado e o EV nos polos do aglomerado (g).

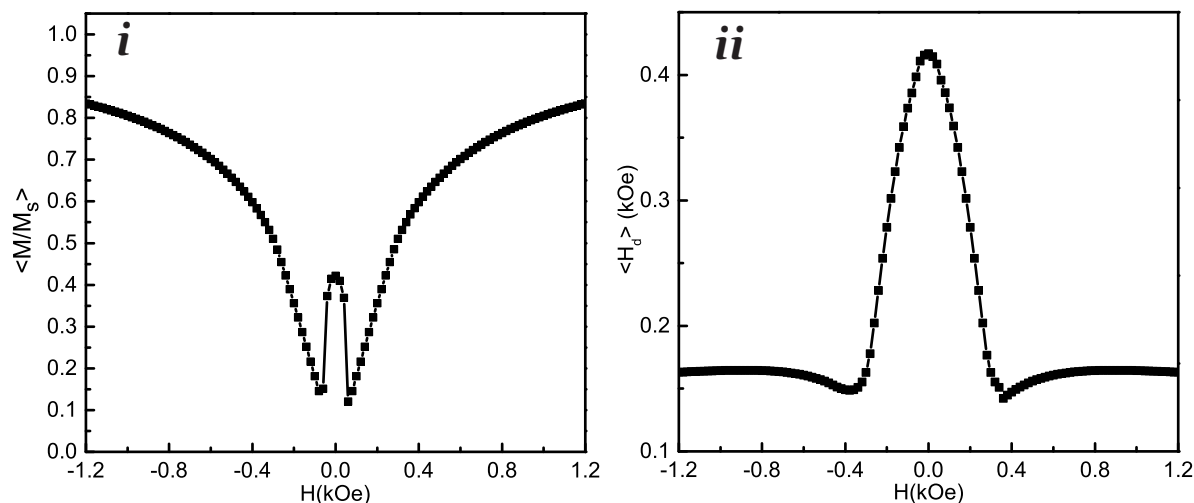


Figura 4.11: Curva de magnetização média local (i) e campo dipolar médio local (ii) para um aglomerado elipsoidal de excentricidade de 0.7, contendo nanopartículas de 9 nm de Fe_3O_4 , com distância centro a centro entre nanopartículas de 10.98 nm.

A Figura 4.11 apresenta as curvas de magnetização média local (i) e campo dipolar médio local (ii) para o aglomerado elipsoidal de excentricidade de 0.7. A magnetização média local parte do valor saturado de campo externo de 4.0 kOe e diminui gradualmente até alcançar o valor de campo de 0.06 kOe. A partir desse valor, ocorre um aumento repentino de magnetização média local para 0.42. Já, a intensidade de campo dipolar médio local, parte do valor de 0.15 kOe, em um campo externo de 4.0 kOe, e vai diminuindo suavemente até o valor de campo externo de 0.36 kOe. Em seguida, ele começa a crescer de modo significativo até alcançar o valor de 0.42 kOe.

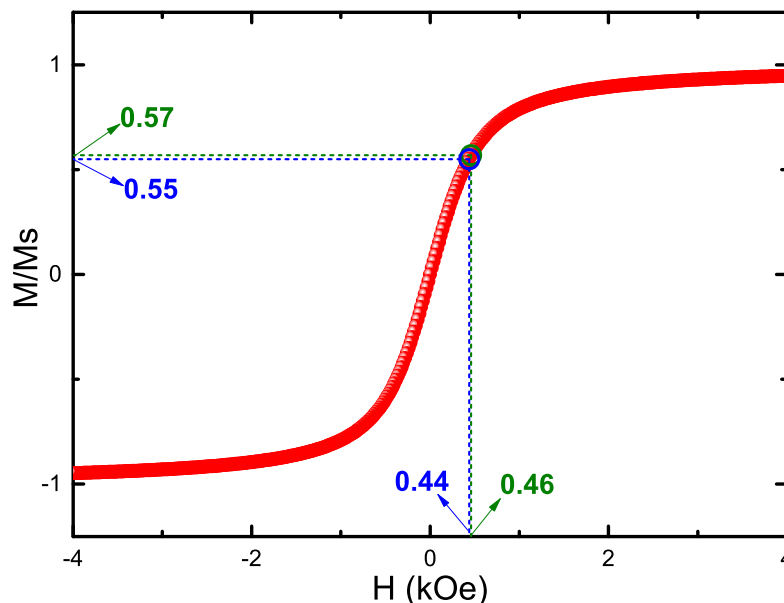


Figura 4.12: Curva de magnetização para uma nanopartícula isolada de 9 nm de Fe_3O_4 , com os valores destacados de campo externo de 0.44 kOe e 0.46 kOe, e o valores correspondentes de média térmica de magnetização de 0.55 e 0.57, respectivamente.

A Figura 4.12 apresenta a curva de magnetização de uma partícula isolada de 9 nm de Fe_3O_4 , com dois valores destacados de campo externo e de média térmica de magnetização. Estes valores de campo externo, 0.46 kOe e 0.44 kOe, e os respectivos valores de magnetização, 0.57 e 0.55, correspondem exatamente à intensidade de campo dipolar e a média térmica da magnetização para a região central dos aglomerados elipsoidais de $e = 0.97$ e $e = 0.7$, na remanência (Figuras 4.8(d) e 4.10(g)). Portanto, essa correspondência evidencia que a energia dipolar leva à estabilização térmica de momentos magnéticos de nanopartículas individuais. Assim, para interações dipolares suficientemente fortes, o valor da média térmica da magnetização de nanopartículas individuais, nos aglomerados elipsoidais, alcança uma fração razoável do valor de magnetização de saturação, mesmo na remanência.

Além disso, as fases remanentes dos aglomerados elipsoidais são fortemente dependentes do valor de excentricidade. Aglomerados elipsoidais de alta excentricidade ($e = 0.9$ e $e = 0.97$) apresentam o estado AFM na remanência. Já, para excentricidade de 0.7, o estado remanente combina o estado AFM na maior parte do aglomerado, com uma fração das nanopartículas próximas aos polos no EV.

Esse sistema possui uma série de vantagens em relação à um ferrofluido de partículas nanométricas dispersas em um solvente, dentre elas, como já foi comentado, o controle da densidade de nanopartículas, sendo determinada pelo número de nanopartículas dentro de um aglomerado elipsoidal, e não é afetada pelas características como viscosidade e porosidade, do tecido em que seja aplicado o ferrofluido para aplicações biomédicas. Logo, ao injetarmos o ferrofluido de aglomerado elipsoidais na região doente, já teremos uma ideia previamente

da quantidade de nanopartículas que permanecerá na região durante a terapia. Sendo assim, garantindo com uma maior fidelidade o aquecimento estimado no tecido tumoral, no caso da hipertermia magnética.

4.4 Efeito da interação dipolar em aglomerados esféricos

Investigamos também o impacto da interação dipolar em aglomerados esféricos, contendo nanopartículas de Fe_3O_4 , de tamanhos de 9 nm a 12 nm, sobre as curvas de magnetização e suscetibilidade magnética.

Evidências experimentais de aglomerados esféricos de nanopartículas superparamagnéticas [163, 201], apontam que a aglomeração leva à uma queda de suscetibilidade inicial e uma menor eficácia para aplicações em baixos valores de campo, tais como aplicações em hipertermia. Em 2014, Liu *et al.*[207] mostraram que para aglomerados esféricos contendo alta densidade de nanopartículas de Ferrita de Manganês (MnFe_2O_4), de 6 nm e 18 nm, o valor de AE foi menor do que para uma nanoesfera com baixa densidade de partículas. O trabalho mostrou que a AE, para o aglomerado de baixa densidade, é duas vezes maior do que para a nanoesfera de alta densidade de partículas.

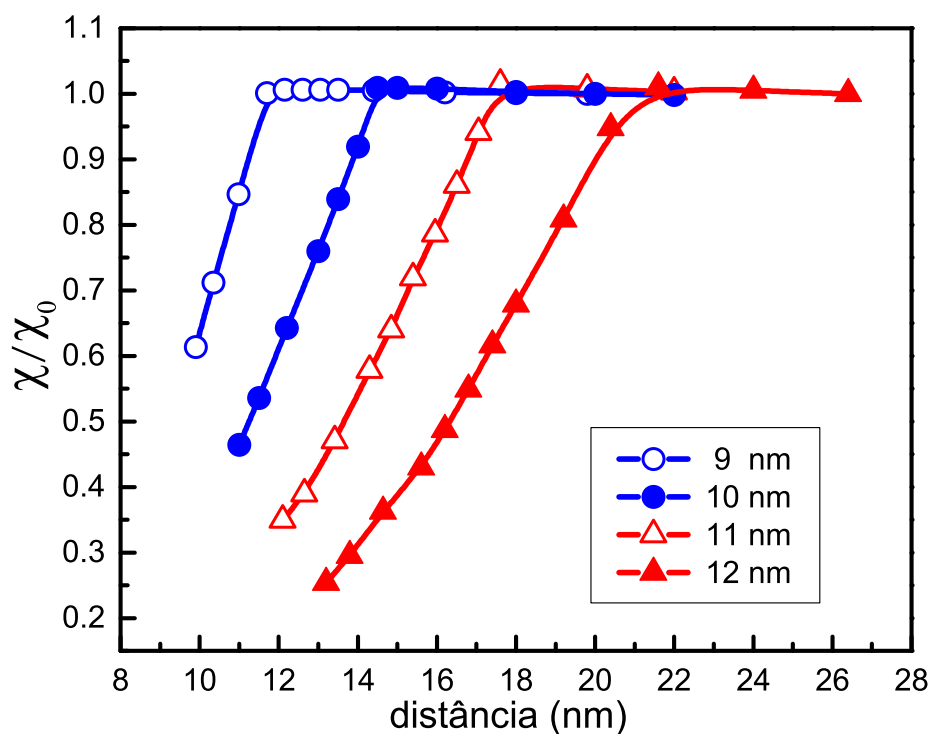


Figura 4.13: Suscetibilidade magnética relativa de aglomerados esféricos contendo nanopartículas de Fe_3O_4 de 9 nm, 10 nm, 11 nm e 12 nm, com distância centro a centro de 9.9 nm a 26 nm. O diâmetro dos aglomerados variam de 207 nm a 528 nm. As suscetibilidades são mostradas em unidades dos valores correspondentes de nanopartículas isoladas de Fe_3O_4 .

Na Figura 4.13, mostramos que ao reduzir a distância centro a centro entre as partículas em um aglomerado esférico, há uma redução gradativa de suscetibilidade magnética. A queda de suscetibilidade é maior na medida que se aumenta o tamanho das partículas. A suscetibilidade magnética relativa para um aglomerado esférico, contendo partículas de 9 nm, na distância centro a centro de 9.9 nm entre partículas, atinge o valor de suscetibilidade de 0.61. Enquanto a suscetibilidade magnética relativa para um aglomerado esférico, contendo partículas de 12 nm, na distância centro a centro de 13.2 nm entre partículas, o valor de suscetibilidade relativa é de 0.254. Logo, quanto maior for o diâmetro da partícula, e por conseguinte, mais intenso for o efeito dipolar, maior será a queda de suscetibilidade magnética. Além disso, a queda de suscetibilidade inicia-se em uma distância maior para grandes partículas.

É possível observar, ainda na Figura 4.13, que a redução de suscetibilidade para um aglomerado esférico de nanopartículas de 12 nm de Fe_3O_4 , começa a ocorrer em uma distância centro a centro entre partículas de 20.4 nm. Enquanto a diminuição de suscetibilidade para um aglomerado esférico de nanopartículas de 9 nm de Fe_3O_4 , ocorre apenas, aproximadamente, na distância centro a centro entre partículas de 11 nm. Portanto, fortes interações dipolares, em virtude da redução de distância entre as partículas em aglomerados esféricos, estão associadas à grandes quedas de suscetibilidade magnética inicial.

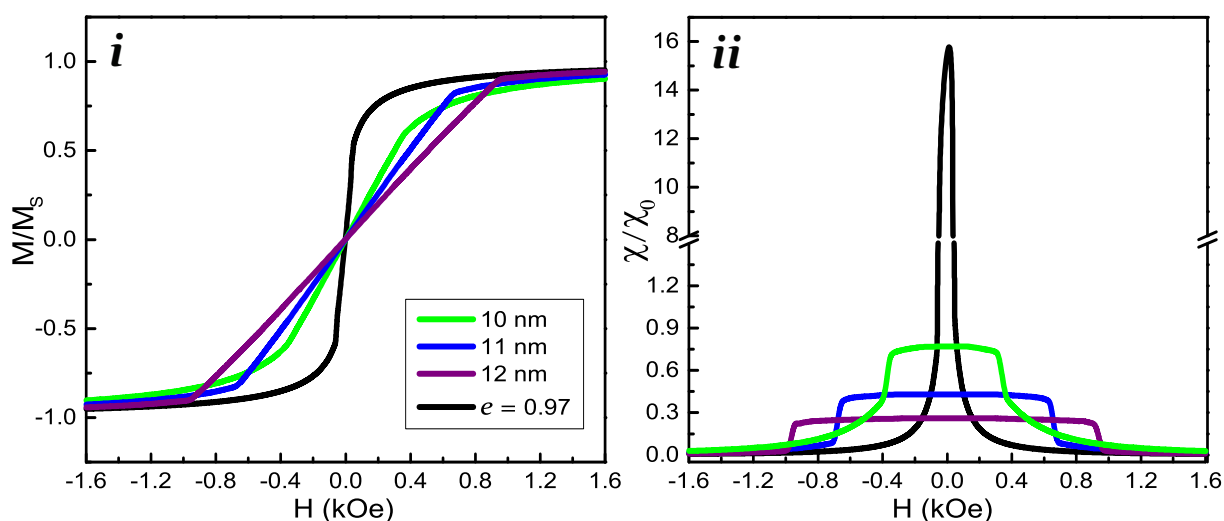


Figura 4.14: (i) Magnetização e (ii) Suscetibilidade relativa de aglomerados esféricos contendo nanopartículas de 10 nm, 11 nm e 12 nm de Fe_3O_4 distribuídas uniformemente, com distância centro a centro de 13.2 nm; e um aglomerado elipsoidal de eixo maior de 390.7 nm ($e = 0.97$), contendo nanopartículas de 12 nm de Fe_3O_4 distribuídas uniformemente, com uma distância centro a centro de 18.93 nm. As magnetizações são mostradas em unidades do valor de saturação de nanopartículas isoladas e as suscetibilidades são mostradas em unidades de suscetibilidade de nanopartículas isoladas.

Na Figura 4.14, comparamos as curvas de magnetização (i) e suscetibilidade magnética (ii) para aglomerados esféricos contendo nanopartículas de tamanho de 10 nm, 11 nm e 12

nm de Fe_3O_4 , com uma distância centro a centro entre partículas de 13.2 nm para todos os aglomerados esféricos e um tamanho correspondente de 276 nm. Já, o aglomerado elipsoidal tem alta excentricidade ($e = 0.97$) e contém nanopartículas de 12 nm de Fe_3O_4 , com uma distância centro a centro de 18.93 nm e um tamanho do eixo maior de 390.7 nm.

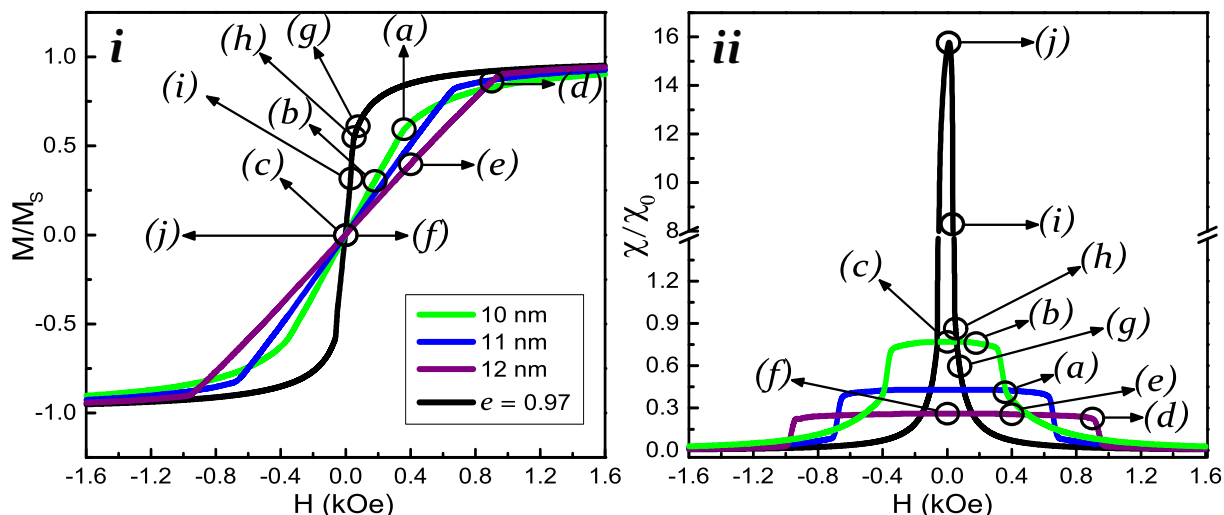


Figura 4.15: (i) Magnetização e (ii) Suscetibilidade relativa de aglomerados esféricos contendo nanopartículas de 10 nm, 11 nm e 12 nm de Fe_3O_4 distribuídas uniformemente, com distância centro a centro de 13.2 nm; e um aglomerado elipsoidal de eixo maior de 390.7 nm (excentricidade de 0.97) contendo nanopartículas de 12 nm de Fe_3O_4 distribuídas uniformemente, com uma distância centro a centro de 18.93 nm. As letras identificam as fases magnéticas correspondentes dos aglomerados, nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.21.

Na Figura 4.15, embora a distância centro a centro seja a mesma entre as partículas nos três aglomerados esféricos ($d' = 13.2$ nm), o aglomerado esférico contendo partículas de 12 nm apresentou uma queda maior de suscetibilidade. A suscetibilidade magnética relativa alcançou o valor de 0.25. Ao passo que para o aglomerado esférico contendo partículas de 10 nm, a suscetibilidade magnética relativa atingiu o valor de 0.77. Seleccionamos alguns valores de campo, destacados pelas letras de (a) a (j), para apresentar as fases magnéticas correspondentes dos aglomerados, nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.21.

As curvas de suscetibilidade dos aglomerados esféricos são caracterizadas por um platô chato, correspondendo a uma queda de magnetização quase linear, onde inicia-se em um valor de campo externo H_{ESFD} , onde o ESFD é nucleado. Os valores de H_{ESFD} aumentam com os diâmetros das nanopartículas de Fe_3O_4 , indo de 0.37 kOe a 0.95 kOe, levando a valores progressivamente menores de suscetibilidade dos aglomerados, $\chi/\chi_0 = 0.77, 0.43$ e 0.25, para partículas de 10 nm, 11 nm e 12 nm, respectivamente. As curvas de suscetibilidade do tipo platô estão associadas à nucleação do estado ESFD em H_{ESFD} e às mudanças graduais do ESFD em direção ao EV na remanência.

Por outro lado, para o aglomerado elipsoidal contendo partículas de 12 nm, na distância

limiar de bloqueio de 18.93 nm, a suscetibilidade magnética alcançou o valor de 15.8. Este resultado evidencia que a topologia do aglomerado, associada com o efeito dipolar entre as nanopartículas do aglomerado, tem um impacto direto sobre a suscetibilidade magnética do mesmo.

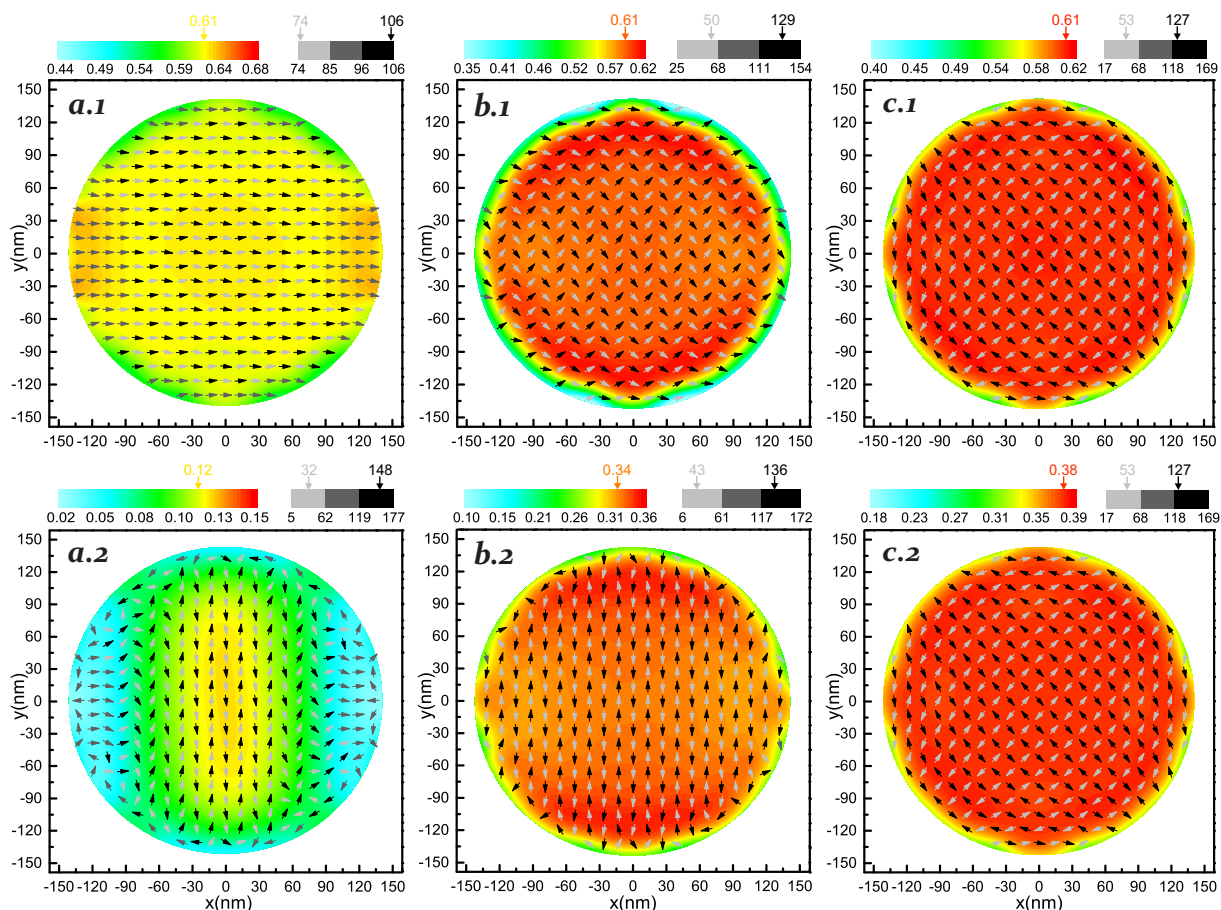


Figura 4.16: Padrões de magnetização (1) e campo dipolar (2) de um aglomerado esférico de diâmetro de 276 nm, contendo 4945 nanopartículas de Fe_3O_4 , de 10 nm, distribuídas uniformemente com uma distância centro a centro de 13.2 nm. Os painéis correspondem a uma intensidade de campo externo de 0.355 kOe (a); 0.177 kOe (b); na remanência (c) e mostram os padrões na camada $z=0$. A barra de cores da esquerda (e direita) mostram os valores de média térmica (e ângulo fora do plano) da magnetização das nanopartículas (1) e o campo dipolar local (2).

A Figura 4.16 mostra os padrões de magnetização e campo dipolar de aglomerados esféricos contendo partículas de 10 nm, de Fe_3O_4 , com distância centro a centro de 13.2 nm. O ESD é nucleado para um campo externo de 0.355 kOe (a). O valor médio térmico na região central do aglomerado para esse campo vale 0.61 (a.1), enquanto a intensidade de campo dipolar correspondente vale 0.12 kOe (a.2). Além disso, o padrão de campo dipolar apresenta uma configuração peculiar, a direção do campo dipolar, na região central do aglomerado, apresenta valores acentuados do ângulo azimutal em relação ao eixo-x do aglomerado. Também, os valores de ângulo polar do campo dipolar em relação ao eixo-z do aglomerado, mudam bruscamente

na nucleação do ESFD.

Ainda, na Figura 4.16, para o campo externo de 0.177 kOe (*b*), notamos no padrão de magnetização, que o ESFD evoluiu para todo o aglomerado esférico, com aumento dos valores de ângulo azimutal (com relação ao eixo-*x*) e de ângulo polar (com relação ao eixo-*z*) dos momentos magnéticos das partículas, conjuntamente o valor médio térmico da magnetização não se alterou, 0.61, na região central (*b.1*). Enquanto a intensidade de campo dipolar alcançou o valor de 0.34 kOe para a mesma região (*b.2*). Como o valor de campo externo diminuiu, o padrão de campo dipolar que apresentava uma configuração peculiar, apenas na região central, no caso anterior (*a.2*), evoluiu para todo o aglomerado. Já, na remanência (*c*), notamos o surgimento de um estado caracterizado por vários micro-vórtices. O valor médio térmico não se alterou (0.61) (*c.1*), mas a intensidade de campo dipolar aumentou para 0.38 kOe (*c.2*).

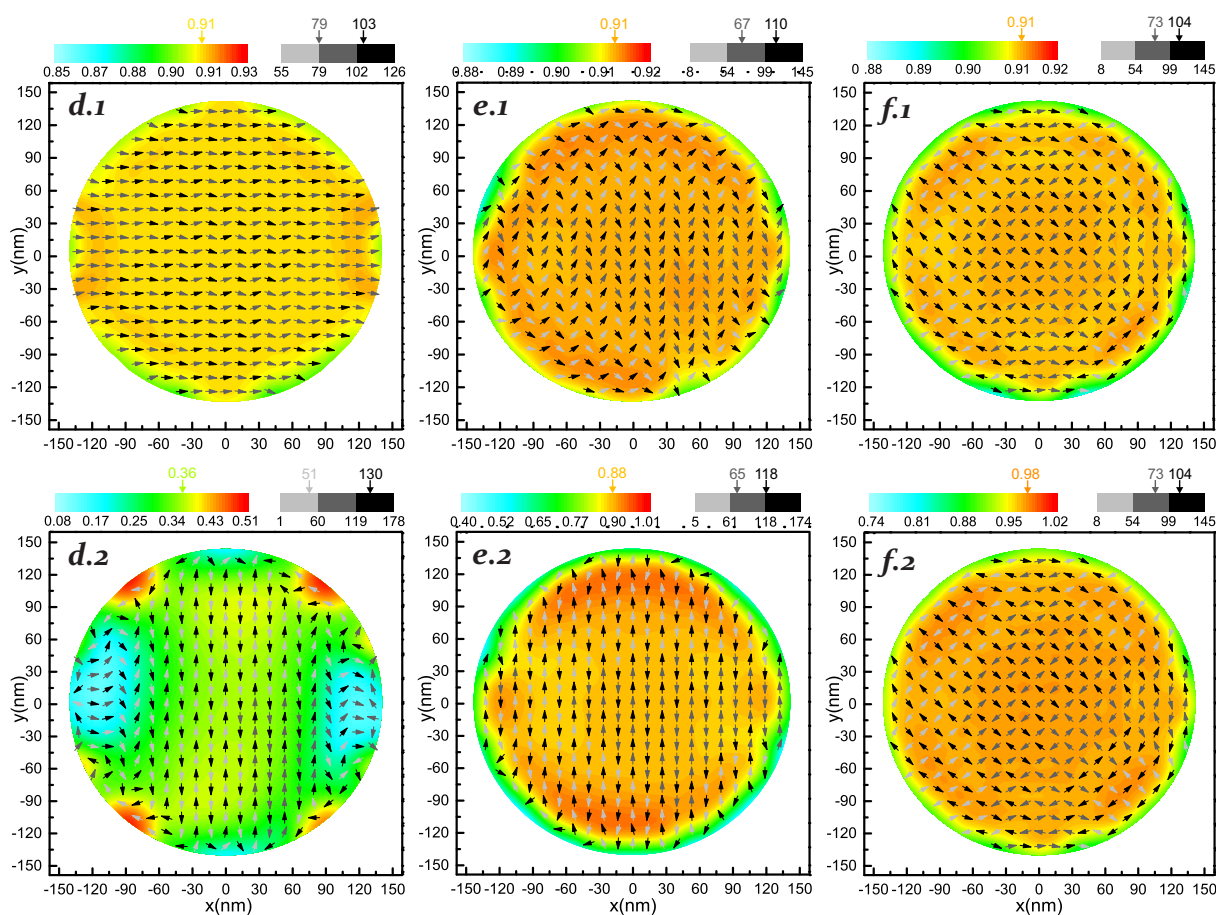


Figura 4.17: Padrões de magnetização (1) e campo dipolar (2) de um aglomerado esférico de diâmetro de 276 nm, contendo 4945 nanopartículas de Fe_3O_4 , de 12 nm, distribuídas uniformemente, com uma distância centro a centro de 13.2 nm. Os painéis correspondem a uma intensidade de campo externo de 0.9 kOe (*d*); 0.41 kOe (*e*); na remanência (*f*) e mostram os padrões na camada $z=0$. A barra de cores da esquerda (direita) mostram os valores de média térmica (ângulo fora do plano) da magnetização das nanopartículas (1) e o campo dipolar local (2).

Na Figura 4.17, observamos os padrões de magnetização e campo dipolar de um aglomerado esférico, contendo partículas de 12 nm de Fe_3O_4 , com distância centro a centro de 13.2 nm. O ESFD é nucleado para o campo externo de 0.9 kOe (*d*), e o valor médio térmico da magnetização na região central do aglomerado, para esse campo, vale 0.91 (*d.1*), enquanto a intensidade de campo dipolar adquire o valor de 0.36 kOe (*d.2*). Então, o campo de nucleação para o ESFD no aglomerado, contendo partículas de 12 nm ($H_{ESFD} = 0.9$ kOe), aumentou para aproximadamente três vezes em relação ao campo de nucleação para o aglomerado contendo partículas de 10 nm ($H_{ESFD} = 0.355$ kOe). Além disso, o crescimento da intensidade de campo dipolar, na região central do aglomerado, aumentou nessa mesma proporção, de 0.12 kOe, *a.2* da Figura 4.16, para 0.36 kOe, *d.2* da Figura 4.17.

Para o campo externo de 0.41 kOe (*e*), notamos que o ESFD evoluiu também para todo o aglomerado esférico, e o valor médio térmico se manteve constante, 0.91, na região central (*e.1*). Enquanto a intensidade de campo dipolar aumentou significativamente para 0.88 kOe, para a mesma região (*e.2*). Já na remanência (*f*), ocorreu a nucleação do EV. O valor médio térmico se manteve constante, 0.91 (*f.1*), mas a intensidade de campo dipolar cresceu para 0.98 kOe (*f.2*).

Portanto, ao passo que a intensidade do campo externo diminui, a intensidade do campo dipolar aumenta. A transferência gradual de intensidade de campo externo para campo dipolar, se manteve nos aglomerados esféricos de nanopartículas de 10 nm e 12 nm, pela nucleação do ESFD e EV.

Devido ao tamanho da nanopartícula, existe uma clara indicação que os efeitos dipolares são mais fortes para os aglomerados de nanopartículas de Fe_3O_4 de 12 nm. Enquanto para o aglomerado de nanopartículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, a distância crítica de queda de suscetibilidade é aproximadamente 11 nm, com uma distância centro a centro entre partículas 22% maior do que o diâmetro da partícula. Para o aglomerado de nanopartículas de 12 nm, o efeito dipolar sobre a redução de suscetibilidade inicia em uma distância crítica de 21 nm, correspondendo a uma distância centro a centro entre partículas quase igual a duas vezes o diâmetro da nanopartícula.

Também, para valores comparáveis de distância centro a centro entre partículas, relativa ao diâmetro da nanopartícula, os efeitos dipolares são muito mais fortes em aglomerados de nanopartículas de Fe_3O_4 de 12 nm. Por exemplo, para uma distância 10% maior do que os diâmetros das nanopartículas, as reduções de suscetibilidade são 75% para o aglomerado de nanopartículas de 12 nm, e somente 40%, para o aglomerado de nanopartículas de 9 nm.

É notável verificar que, em remanência, a energia dipolar leva à estabilização térmica de momentos magnéticos de nanopartículas individuais. Fortes efeitos dipolares, originados tanto da densidade de partículas quanto do tamanho de partículas, podem levar a um valor

médio térmico de magnetização próximo da saturação das nanopartículas. Esse alto valor de média térmica de magnetização local em remanência é mantida pelo forte campo dipolar originado pela mesma magnetização. Embora a magnetização total do aglomerado seja nula em remanência, mesmo para altas densidades de partículas, característica singular de aglomerados esféricos, o sistema apresenta localmente um alto valor de magnetização. Este valor se aproxima do valor de saturação dos momentos magnéticos de nanopartículas individuais.

Observe que, conforme a intensidade de campo externo diminui, os momentos das nanopartículas se alinham gradualmente com o campo dipolar. Além do mais, existe também um aumento gradual no valor médio térmico dos momentos magnéticos das nanopartículas e na intensidade de campo dipolar, alcançando 91% do valor de saturação e 0.98 kOe em remanência, como mostrado na Figura 4.17(f).

Outra característica referente aos aglomerados esféricos, com fortes efeitos dipolares, está associada ao ângulo polar da magnetização ($f.1$) e do campo dipolar ($f.2$) em relação ao eixo-z que tende a diminuir. Então, a orientação da magnetização na região central tende a se manter mais próxima ao plano-xy.

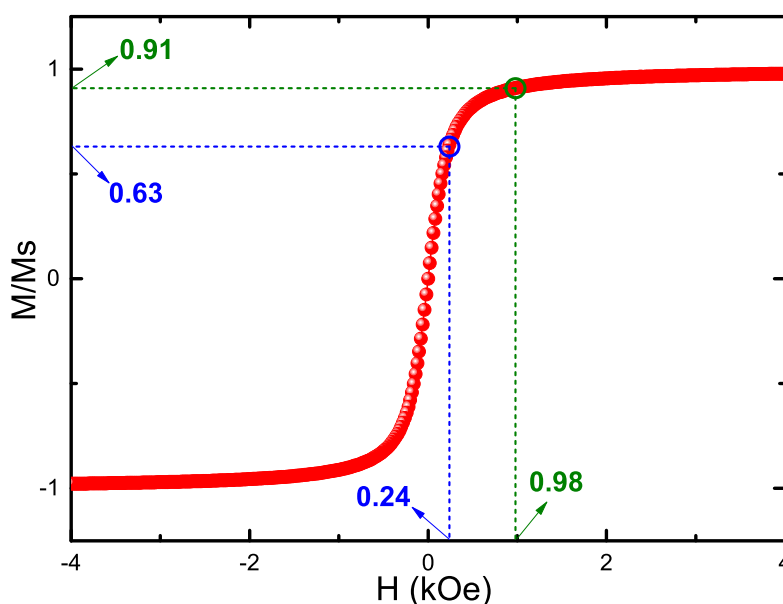


Figura 4.18: Curva de magnetização para uma nanopartícula isolada de 12 nm de Fe_3O_4 , com os valores destacados de campo externo de 0.24 kOe e 0.98 kOe, e os valores correspondentes de média térmica de magnetização de 0.63 e 0.91, respectivamente.

A Figura 4.18 apresenta a curva de magnetização de uma partícula isolada de 12 nm de Fe_3O_4 , com dois valores destacados de campo externo e de magnetização. Os valores de campo externo 0.98 kOe e 0.24 kOe (e os respectivos valores de magnetização 0.91 e 0.63) correspondem exatamente a intensidade do campo dipolar (e a média térmica da magnetização) para a região central do aglomerado elipsoidal de $e = 0.97$, e para a região central do aglomerado

esférico de partículas de 12 nm, na remanência (Figuras 4.17(f) e 4.21(j)).

Altas densidades de nanopartículas, em aglomerados esféricos, podem gerar um valor de média térmica aproximadamente saturado dos momentos magnéticos das nanopartículas individuais. Apesar disso, mesmo para altas densidades, o aglomerado esférico continua superparamagnético. Então, aglomerados esféricos de altas densidades de nanopartículas superparamagnéticas tendem a permanecer no estado superparamagnético. Evidências experimentais confirmam esse comportamento [19, 20, 195, 212, 213].

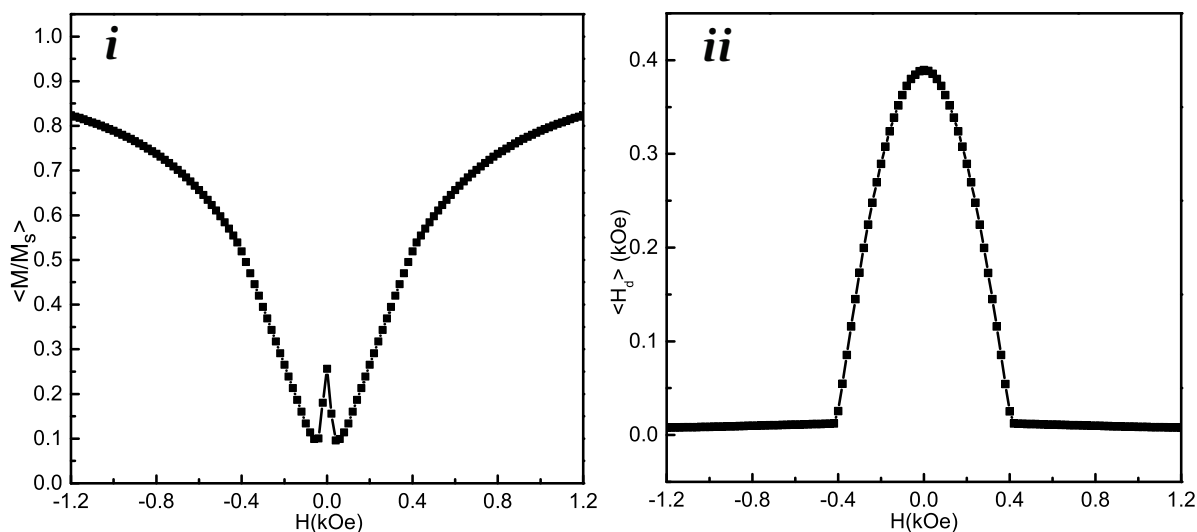


Figura 4.19: Curva de magnetização média local (*i*) e campo dipolar médio local (*ii*) para um aglomerado esférico de diâmetro de 228.6 nm, de nanopartículas de 9 nm de Fe_3O_4 , com distância centro a centro entre nanopartículas de 10.98 nm.

A Figura 4.19 mostra a curva de magnetização média local (*i*) e o campo dipolar médio local (*ii*) em função do campo externo para o aglomerado esférico, contendo partículas de Fe_3O_4 de 9 nm, com distância centro a centro entre partículas de 10.98 nm. Em (*i*), temos que em um campo externo de 4.0 kOe, a magnetização média local parte do valor saturado de 0.95, e diminui gradualmente até o valor de campo externo de 0.04 kOe. A partir desse valor, aumenta até alcançar o valor de 0.26, na remanência. Já, em (*ii*), observamos que o campo dipolar médio local parte do valor de 0.003 kOe, em um campo externo de 4.0 kOe, e aumenta muito suavemente até o valor de campo externo de 0.42 kOe. A partir desse valor, ocorre um crescimento expressivo da intensidade de campo dipolar médio local, adquirindo o valor de 0.39 kOe na remanência.

É interessante perceber que a curva de campo dipolar médio local, para o aglomerado esférico, apresenta um comportamento muito distinto do caso do aglomerado elipsoidal, de $e = 0.97$, contendo partículas de mesmo tamanho (9 nm) de Fe_3O_4 , conforme apresentado na Figura 4.9(*ii*). Enquanto que para a saturação, o campo dipolar médio local para o aglomerado elipsoidal parte do valor de 0.46 kOe, o campo dipolar médio local para o aglomerado esférico parte do

valor praticamente nulo, 0.003 kOe. No entanto, a curva de campo dipolar médio local do aglomerado esférico é bastante similar à curva do aglomerado elipsoidal de baixa excentricidade, $e = 0.7$, Figura 4.11(ii).

Este resultado está associado à topologia desses dois aglomerados distintos. Como o aglomerado elipsoidal apresenta uma alta excentricidade, de $e = 0.97$, interações ferromagnéticas entre as partículas são favorecidas, conforme Tabela 4.2. Por outro lado, para o aglomerado esférico, predominam interações antiferromagnéticas entre as partículas. Então, em saturação, observa-se uma forte intensidade de campo dipolar médio local para o aglomerado elipsoidal, ao passo que, para o aglomerado esférico, a intensidade de campo dipolar médio local é praticamente nula.

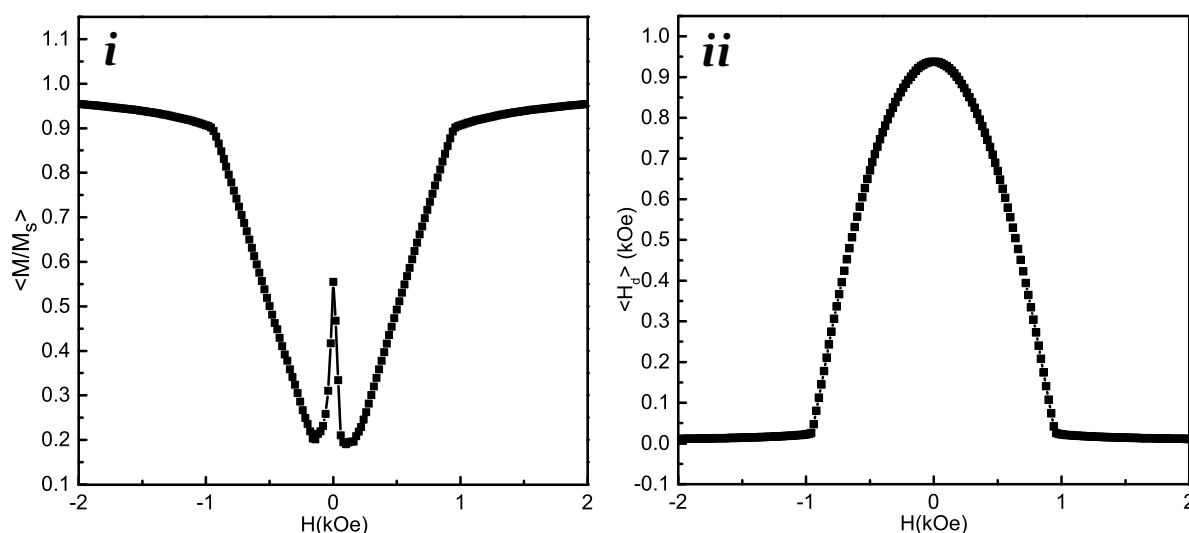


Figura 4.20: Curvas de magnetização média local (i) e campo dipolar médio local (ii) para um aglomerado esférico de diâmetro de 276 nm, de nanopartículas de 12 nm de Fe_3O_4 , com distância centro a centro entre nanopartículas de 13.2 nm.

A Figura 4.20 descreve a curva de magnetização local (i) e o campo dipolar local (ii) em função do campo externo, para o aglomerado esférico, contendo partículas de Fe_3O_4 de 12 nm. Em (i), temos que em um campo externo de 4.0 kOe, a magnetização média local parte do valor saturado de 0.98, e diminui gradualmente até o valor de campo externo de 0.1 kOe. A partir desse valor, aumenta até alcançar o valor de 0.55, na remanência. Já, em (ii), a intensidade do campo dipolar médio local parte do valor de 0.006 kOe, em um campo externo de 4.0 kOe, e aumenta muito suavemente até o valor de campo externo de 0.96 kOe. A partir desse valor, ocorre um crescimento expressivo da intensidade de campo dipolar médio local, atingindo o valor máximo de 0.94 kOe, na remanência. Então, aglomerados esféricos de nanopartículas de Fe_3O_4 , de 12 nm, apresentam altos valores de intensidade de campo dipolar médio local, na remanência, por conseguinte, promovendo grandes valores de média térmica da magnetização local.

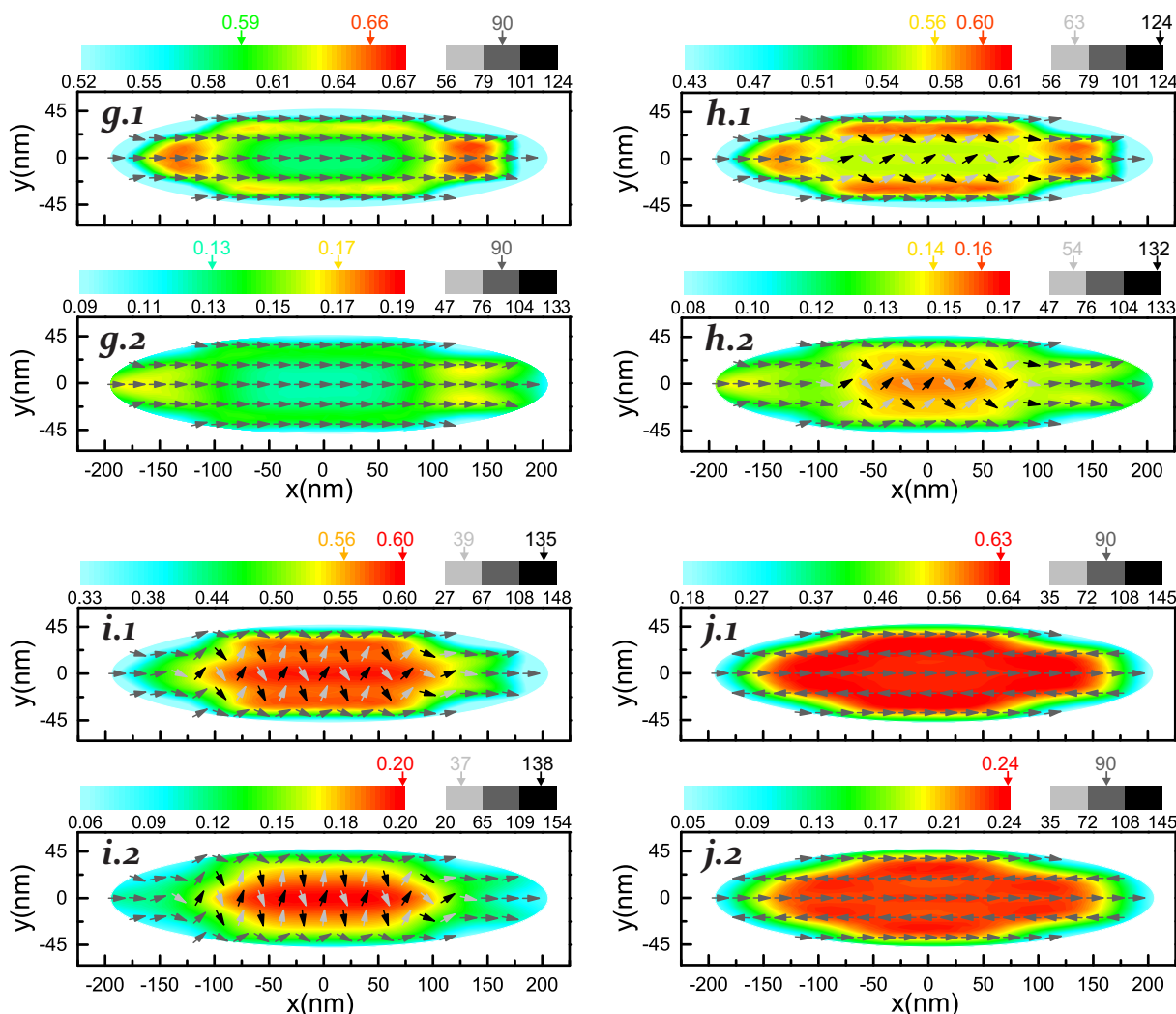


Figura 4.21: Padrões de magnetização (1) e campo dipolar (2) de um aglomerado elipsoidal de eixo maior de 390.7 nm e excentricidade de 0.97, contendo 289 nanopartículas, de 12.0 nm de Fe_3O_4 , distribuídas uniformemente, com uma distância centro a centro de 18.93 nm. Os painéis correspondem a uma intensidade de campo externo de 0.076 kOe (*g*); 0.053 kOe (*h*); 0.033 kOe (*i*); em remanência (*j*) e mostram os padrões na camada $z=0$. A barra de cores da esquerda (direita) mostram os valores de média térmica (ângulo fora do plano) da magnetização das nanopartículas (1) e o campo dipolar local (2).

Na Figura 4.21, mostramos as fases magnéticas de um aglomerado elipsoidal de alta excentricidade, $e = 0.97$, contendo partículas de 12 nm de Fe_3O_4 com uma distância centro a centro de 18.93 nm. Para o campo externo de 0.076 kOe (*g*), observamos um padrão de magnetização uniforme (*g.1*) e um padrão de campo dipolar também uniforme (*g.2*). O valor da média térmica da magnetização atinge 0.59 na região central do aglomerado. Com valor máximo de 0.66 nas proximidades dos polos do aglomerado. Enquanto a intensidade de campo dipolar para essas regiões do aglomerado valem 0.13 kOe e 0.17 kOe, respectivamente.

Quando o campo externo alcança o valor de 0.053 kOe (*h*), observamos a nucleação do ESFD. Note que o valor da média térmica da magnetização atingiu o valor entre 0.56 e 0.60

na região central do aglomerado (*h.1*), enquanto a intensidade de campo dipolar correspondente ficou entre 0.14 e 0.16 kOe (*h.2*). Para o campo externo de 0.033 kOe (*i*), o ângulo azimutal (ϕ) em relação ao eixo-x aumentou juntamente com o ângulo polar (θ) em relação ao eixo-z dos momentos magnéticos das nanopartículas. O valor da média térmica não se alterou, 0.60, (*i.1*) enquanto a intensidade de campo dipolar aumentou para 0.20 kOe. Já para a remanência (*j*), observamos o estado AFM em todo o aglomerado. O valor da média térmica alcançou o valor de 0.63 na região central, enquanto a intensidade de campo dipolar atingiu o valor de 0.24 kOe para essa mesma região.

É interessante observar que embora o tamanho de partícula confinada no aglomerado elipsoidal seja maior ($d=12$ nm) do que na Figura 4.8, $d=9$ nm, seria de se esperar um valor maior tanto de média térmica quanto de intensidade de campo dipolar. No entanto, as distâncias limiaries de bloqueio entre as partículas dos aglomerados elipsoidais de partículas de 9 nm e 12 nm não são semelhantes. Enquanto para o aglomerado elipsoidal contendo partículas de 9 nm a distância limiar centro a centro vale 10.98 nm, para o aglomerado elipsoidal contendo partículas de 12 nm a distância vale 18.93 nm. Então, mesmo que a intensidade do efeito dipolar seja diretamente dependente do tamanho de partícula, ela cai rapidamente com o aumento da distância entre as partículas. Logo, a distância entre as partículas é um parâmetro de fundamental importância para o controle da intensidade de campo dipolar.

Novamente, verifica-se uma mudança repentina de fases magnéticas em um curto intervalo de campo externo. Assim, promovendo um aumento de suscetibilidade magnética inicial em campo magnético nulo. Portanto, é possível controlar a suscetibilidade magnética do aglomerado pelo controle da topologia, do tamanho de partícula e da distância entre partículas.

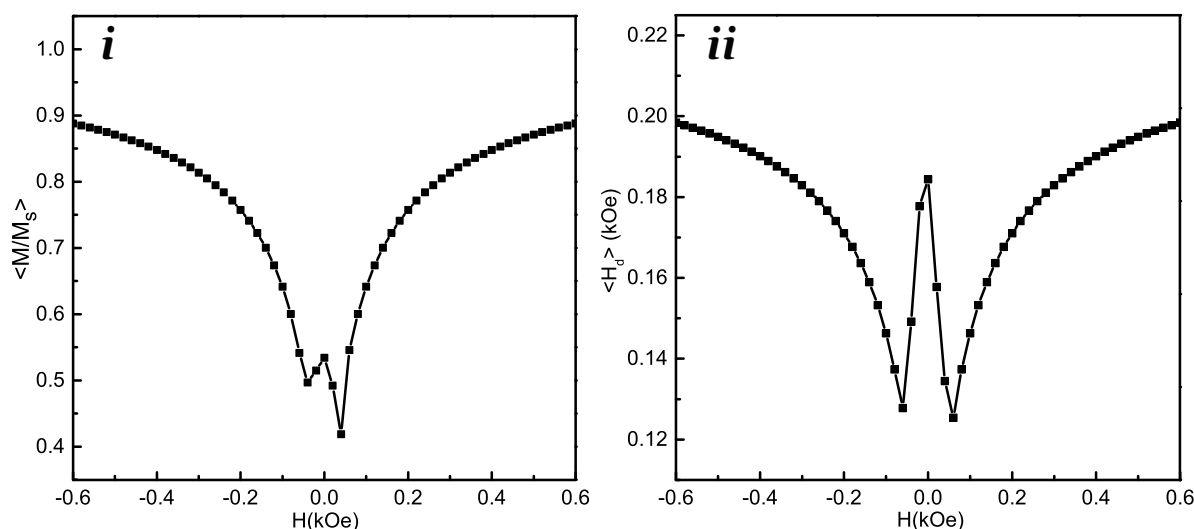


Figura 4.22: Curva de magnetização média local (*i*) e campo dipolar médio local (*ii*) para um aglomerado elipsoidal de eixo maior de 390.7 nm ($e = 0.97$), de nanopartículas de 12 nm de Fe_3O_4 , com distância centro a centro entre nanopartículas de 18.93 nm.

A Figura 4.22 descreve a curva de magnetização local (*i*) e o campo dipolar local (*ii*) em função do campo externo, para o aglomerado elipsoidal de eixo maior de 390.7 nm, $e = 0.97$, contendo 289 nanopartículas de Fe_3O_4 de 12 nm. Em (*i*), temos que em um campo externo de 4.0 kOe, a magnetização média local parte do valor saturado de 0.98, e diminui gradualmente até o valor de campo externo de 0.04 kOe. A partir desse valor, aumenta até alcançar o valor de 0.53 na remanência. Em (*ii*), a intensidade do campo dipolar médio local parte do valor de 0.22 kOe, em um campo externo de 4.0 kOe, e decresce paulatinamente até o valor de campo externo de 0.06 kOe. A partir desse valor, ocorre um crescimento significativo da intensidade de campo dipolar médio local, atingindo o valor de 0.18 kOe na remanência.

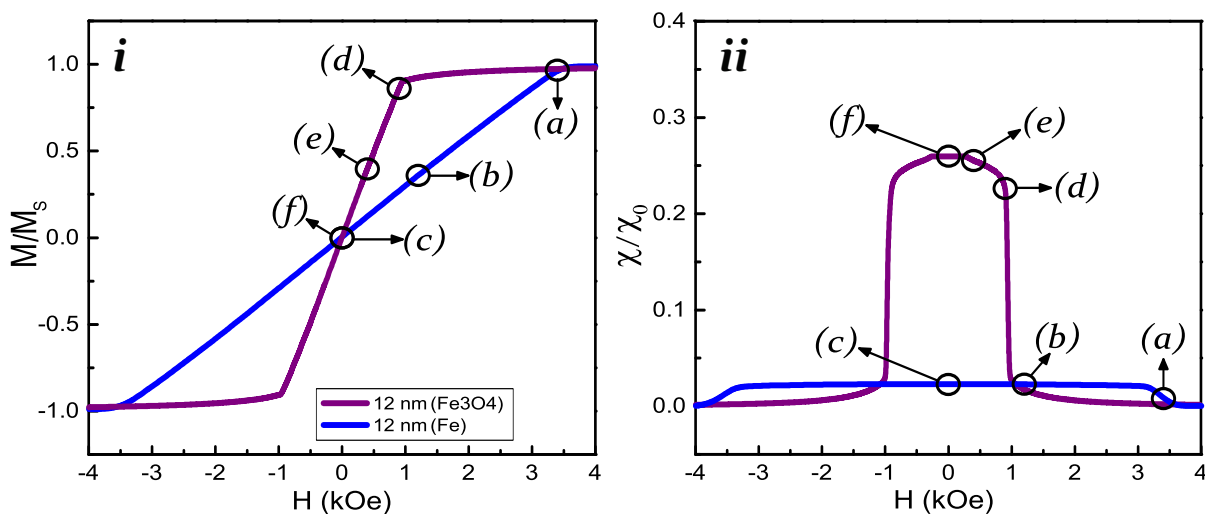


Figura 4.23: Curvas de (*i*) Magnetização e (*ii*) Suscetibilidade relativa de aglomerados esféricos, contendo 4945 nanopartículas, de 12 nm de Fe_3O_4 e 12 nm de Fe, distribuídas uniformemente, com distância centro a centro de 13.2 nm. As letras destacadas indicam os mesmos estados em (*i*) e (*ii*), apresentados nas Figuras 4.17 e 4.24. As magnetizações são mostradas em unidades do valor de saturação de nanopartículas isoladas e as suscetibilidades são mostradas em unidades de suscetibilidade de nanopartículas isoladas.

Na Figura 4.23, comparamos as curvas de magnetização e suscetibilidade para aglomerados esféricos, contendo nanopartículas de 12 nm de Fe_3O_4 e 12 nm de Fe, com a mesma distância centro a centro entre partículas, de 13.2 nm. Os valores de campo identificados pelas letras de (a) a (f) indicam os mesmos estados em (*i*) e (*ii*), apresentados nas Figuras 4.17 e 4.24

Embora a distância centro a centro seja a mesma entre as partículas, nos dois aglomerados esféricos, o aglomerado esférico contendo partículas de Fe, apresenta uma queda consideravelmente maior de suscetibilidade. A suscetibilidade magnética relativa alcança o valor diminuto de 0.023, em campo magnético nulo. Ao passo que para o aglomerado esférico, contendo partículas de 12 nm de Fe_3O_4 , a suscetibilidade magnética relativa atinge o valor de 0.26. Esta queda expressiva de suscetibilidade, característica do aglomerado esférico contendo partículas de 12 nm de Fe, com uma distância centro a centro entre partículas de 13.2 nm, pode ser

explicada a partir do forte efeito dipolar presente nas partículas de Fe. Visto que a magnetização de saturação de uma partícula de Fe, 1726 emu/cm^3 , é aproximadamente três vezes maior do que a magnetização da partícula de Fe_3O_4 , 515 emu/cm^3 [44]. O impacto de uma intensidade de campo dipolar tão forte, pode ser percebido, a partir do estudo das fases magnéticas em pontos selecionados das curvas de magnetização e suscetibilidade.

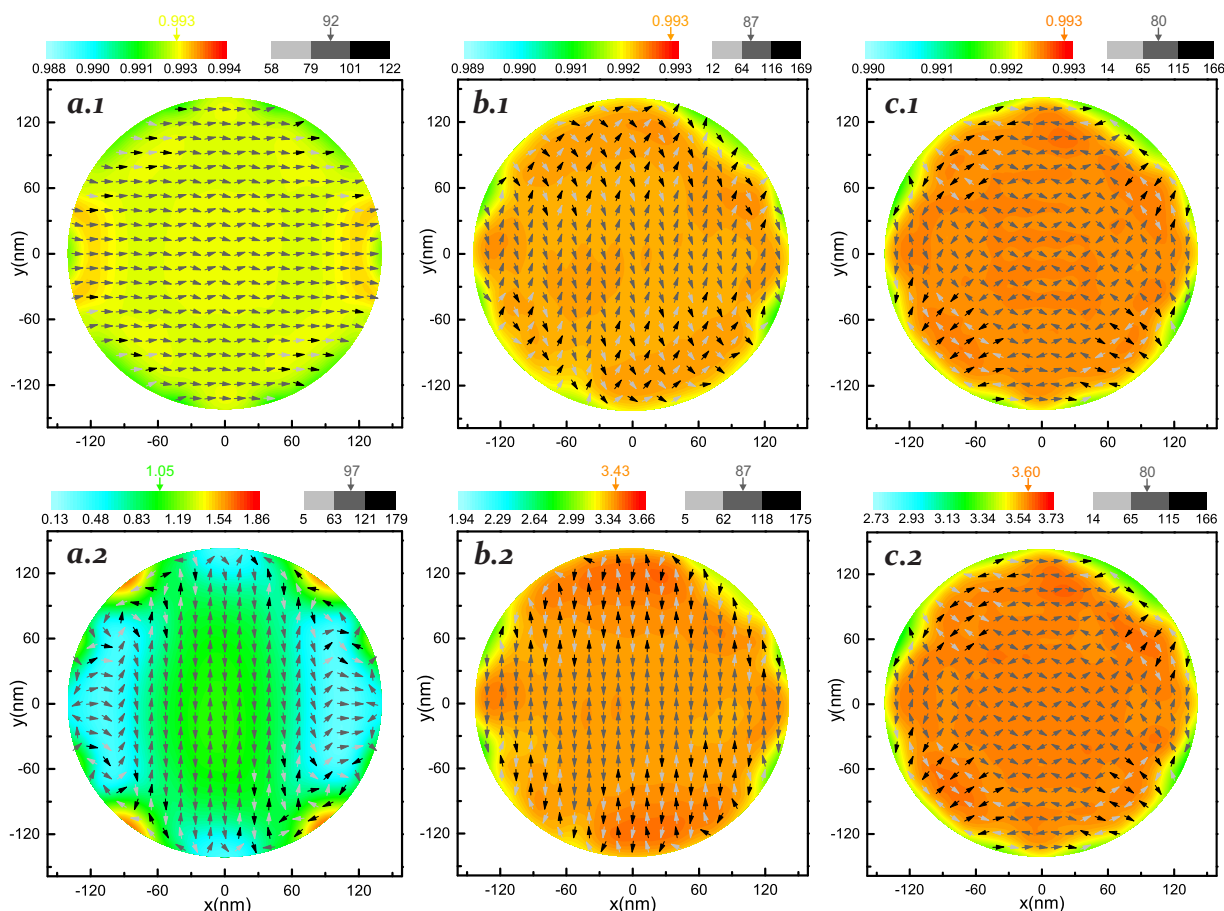


Figura 4.24: Padrões de magnetização (1) e campo dipolar (2) de um aglomerado esférico de diâmetro de 276 nm, contendo nanopartículas de 12 nm de Fe, distribuídas uniformemente, com uma distância centro a centro de 13.2 nm. Os painéis correspondem a uma intensidade de campo externo de 3.4 kOe (a); 1.2 kOe (b); em remanência (c) e mostram os padrões na camada $z=0$. A barra de cores da esquerda (direita) mostram os valores de média térmica (ângulo fora do plano) da magnetização das nanopartículas (1) e o campo dipolar local (2).

A Figura 4.24 apresenta os padrões de magnetização e campo dipolar para um aglomerado esférico de nanopartículas de 12 nm de Fe, com distância centro a centro de 13.2 nm, com a mesma quantidade de partículas dos aglomerados esféricos de nanopartículas de Fe_3O_4 , 4945 partículas.

O ESFD é nucleado em um campo externo de alto valor, $H_{ESFD} = 3.4 \text{ kOe}$ (a). Com um valor médio térmico de magnetização atingindo 0.99, na região central do aglomerado (a.1), e uma intensidade de campo dipolar alcançando 1.05 kOe, para a mesma região (a.2). Com a

redução do campo externo para 1.2 kOe (*b*), o ESFD evolui para todo o aglomerado (*b.1*). A média térmica da magnetização se mantém constante, 0.99, ao passo que a intensidade de campo dipolar triplica de valor para 3.43 kOe (*b.2*). Já na remanência (*c*), ocorre a nucleação do EV, a média térmica da magnetização não se altera na região central, 0.99. Mas, a intensidade de campo dipolar assume o valor surpreendente de 3.6 kOe. Assim, os momentos magnéticos das nanopartículas ficam quase completamente saturados, com $\langle m \rangle \approx m_0$.

Notamos que, essa proporção de aumento, da intensidade de campo dipolar para o aglomerado esférico de partículas de 12 nm de Fe, 3.6 kOe, em relação à intensidade de campo dipolar do aglomerado esférico de partículas de 12 nm de Fe₃O₄, 0.98 kOe, com a mesma distância entre as partículas, 13.2 nm, é aproximadamente igual a proporção dos valores de magnetização de saturação do Fe com relação a Fe₃O₄, $\frac{M_{sFe}}{M_{sFe_3O_4}} = 3.4$.

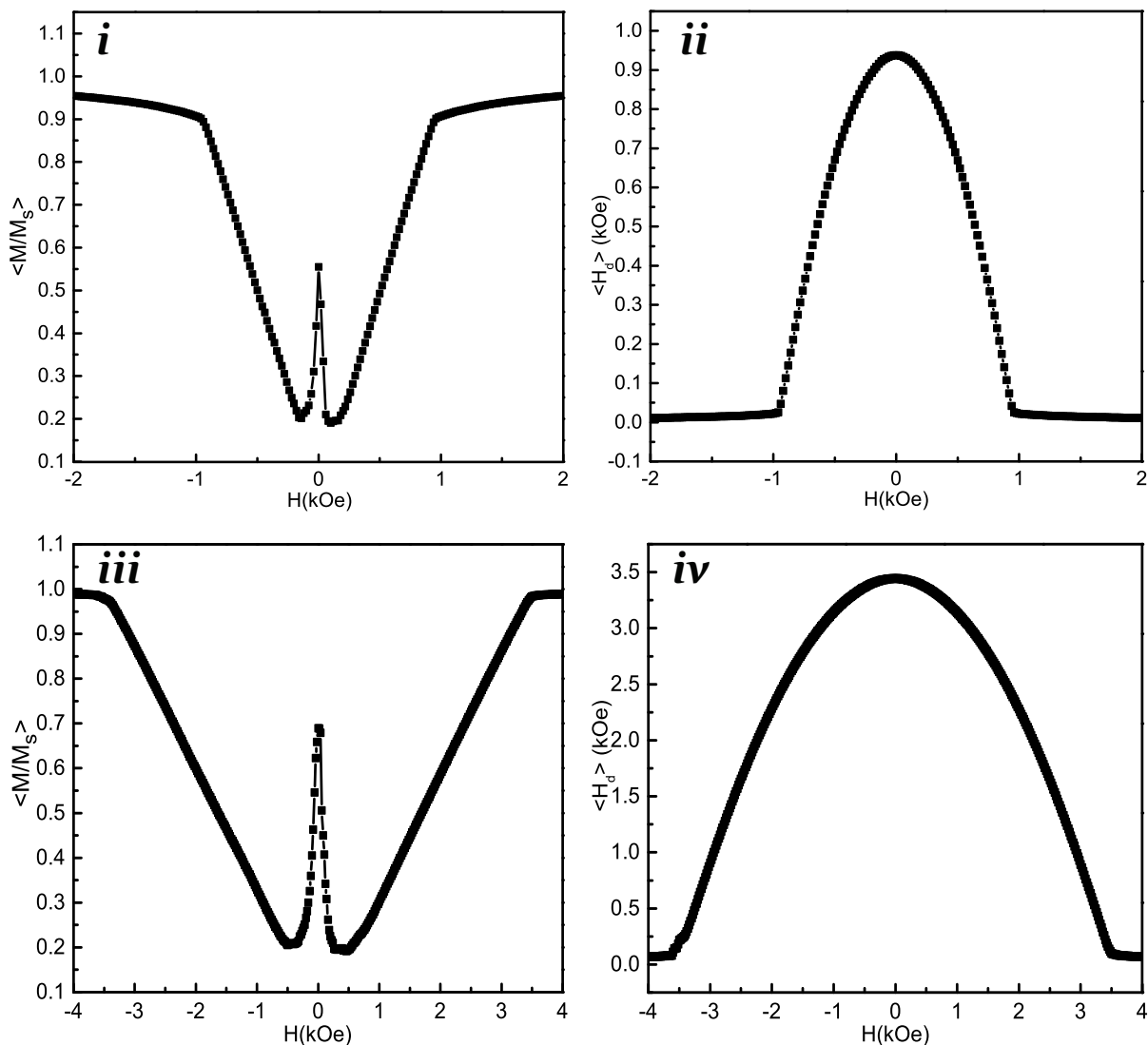


Figura 4.25: Curvas de magnetização média local (*i*) e campo dipolar médio local (*ii*) para o aglomerado esférico de nanopartículas de 12 nm de Fe_3O_4 ; e curvas de magnetização média local (*iii*) e campo dipolar médio local (*iv*) para o aglomerado esférico de nanopartículas de 12 nm de Fe, com a mesma distância centro a centro entre nanopartículas, de 13.2 nm.

Na Figura 4.25, observamos a comparação das curvas de magnetização média local e campo dipolar médio local, para os aglomerados esféricos, de partículas de 12 nm, de Fe_3O_4 e de Fe, com uma distância centro a centro entre partículas de 13.2 nm. As Figuras (*i*) e (*ii*) mostram as curvas de magnetização média local e campo dipolar médio local para os aglomerados esféricos de partículas de 12 nm de Fe_3O_4 , respectivamente. A intensidade do campo dipolar médio local alcança o valor de 0.94 kOe, na remanência. Já, as Figuras (*iii*) e (*iv*), mostram as curvas de magnetização média local e campo dipolar médio local para os aglomerados esféricos de partículas de 12 nm de Fe, respectivamente. O campo dipolar médio local alcança o valor de 3.4 kOe, na remanência.

Portanto, nanopartículas superparamagnéticas confinadas, em aglomerados esféricos,

apresentaram redução de suscetibilidade magnética inicial. Uma leve redução de suscetibilidade magnética foi observada para o aglomerado esférico, de partículas de 9.0 nm, de Fe_3O_4 , com distância centro a centro entre partículas de 9.9 nm. Enquanto uma redução significativa de suscetibilidade foi observada para aglomerados esféricos de partículas de 12 nm, de Fe_3O_4 , com distância centro a centro entre partículas de 13.2 nm. Uma redução maior ainda ocorreu para os aglomerados esféricos de partículas de 12 nm, de Fe, com distância centro a centro de 13.2 nm. Nossos resultados ainda indicam que a redução de suscetibilidade inicial, em aglomerados esféricos, está associada à nucleação do ESFD, com a redução de intensidade de campo externo, e da nucleação do EV, na remanência.

4.4.1 Reprodução de resultados experimentais de aglomerados esféricos

Com a finalidade de validar o nosso modelo e garantir a autenticidade de nossos resultados, buscamos a reprodução de resultados experimentais de aglomerados esféricos, em que foi observado uma redução de suscetibilidade magnética [163, 214].

Sistema	χ/χ_0	
	Exp.	Teoria
Fe_3O_4 (10 nm) [214]	≈ 0.814	0.814
Fe_3O_4 (23 nm) [163]	≈ 0.536	0.533

Tabela 4.3: Valores de suscetibilidade magnética experimentais e teóricos para aglomerados esféricos de nanopartículas de Fe_3O_4 , de 10 nm e 23 nm.

A Tabela 4.3 apresenta a comparação entre os valores de redução de suscetibilidade magnética relativa, entre valores experimentais e valores teóricos do nosso modelo, de aglomerados esféricos de nanopartículas de Fe_3O_4 . Os valores teóricos se aproximaram relativamente bem dos resultados experimentais.

Curvas de magnetização de aglomerados esféricos de nanopartículas de Fe_3O_4 à temperatura ambiente revelaram uma suscetibilidade menor do que o valor de nanopartícula isolada. Os aglomerados esféricos têm uma larga distribuição de tamanho, com diâmetros de 70 nm a 250 nm, confinando de 100 a 10000 nanopartículas, correspondendo à uma distância média centro a centro entre nanopartículas de de 15 nm a 11.6 nm, respectivamente. O diâmetro médio é 146 nm e a densidade de empacotamento de magnetita corresponde a 33% do volume médio de magnetita por aglomerado [214]. Neste trabalho, a curva de magnetização de aglomerados esféricos de nanopartículas de Fe_3O_4 de 10 nm não correspondeu à curva de magnetização de uma partícula isolada, em que a Função de Langevin foi aplicada. Essa não correspondência é, de acordo com nossos resultados, originada a partir das fortes interações dipolares presentes

nos aglomerados esféricos de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . A queda de suscetibilidade magnética alcançou o valor aproximado de 0.814 em relação à uma partícula isolada.

Temos reproduzido a redução de suscetibilidade utilizando um aglomerado esférico de diâmetro de 140 nm, contendo nanopartículas de Fe_3O_4 , de 10 nm de diâmetro, com uma distância centro a centro entre partículas de 13 nm, e um volume médio de 29% de magnetita por aglomerado.

Uma redução muito maior de $\approx 46.5\%$ na suscetibilidade inicial, e uma redução aproximadamente igual de absorção específica, tem sido apresentada para aglomerados esféricos de nanopartículas cúbicas, ou nanocubos, fortemente interagentes de Fe_3O_4 , de 23 ± 3 nm [163]. Há uma larga distribuição de tamanho de aglomerados e de densidade de nanopartículas, com diâmetro dos aglomerados de 112 nm a 234 nm, confinando de 20 a 30 nanocubos, e volume efetivo de nanocubos de 24520 nm^3 a 335441 nm^3 , respectivamente. Isto corresponde a distância média entre partículas de 29 nm a 69 nm, e uma densidade média de partículas de 2.8×10^3 a 4.0×10^4 nanopartículas/ μm^3 . A queda de suscetibilidade magnética alcançou o valor aproximado de 0.536 em relação à uma partícula isolada. Além disso, foi relatado que os aglomerados esféricos apresentaram uma queda na eficiência de hipertermia em relação à amostra de partículas isoladas.

Reproduzimos os resultados experimentais de *Materia et al.* [163], utilizando nanopartículas cúbicas de Fe_3O_4 de 23 nm, com uma distância centro a centro entre partículas de 44.6 nm, uniformemente distribuídas em aglomerados esféricos de 112 nm de diâmetro, com densidade de nanopartículas de 3.3×10^4 .

Portanto, esses resultados apontam que aglomerados esféricos, de alta densidade de nanopartículas, não são sistemas adequados para a utilização em aplicações na hipertermia magnética.

Recentemente, aglomerados de nanopartículas magnéticas no formato elipsoidal foram sintetizados [215, 216]. Os aglomerados foram aplicados para avaliar a eficiência de captação celular. Os resultados mostraram que os aglomerados elipsoidais apresentaram uma eficiência de captação inferior à aglomerados esféricos. Embora seja um sistema magnético bastante semelhante ao nosso, é conveniente afirmar que o aglomerado elipsoidal não possui uma distribuição uniforme de partículas magnéticas, mas notamos nas figuras apresentadas de microscopia eletrônica (por exemplo, a Figura 4 da referência [216]), a ocorrência de forte aglomeração de nanopartículas em algumas regiões do aglomerado e outras regiões com poucas partículas.

4.4.2 Campo de fuga de aglomerados esféricos e elipsoidais

A Figura 4.26 apresenta os padrões de campo de fuga, em saturação, para o aglomerado esférico de diâmetro de 228.6 nm, contendo 4945 nanopartículas, de Fe_3O_4 de 9 nm, com uma distância centro a centro de 10.98 nm; e para o aglomerado elipsoidal de $e = 0.97$, contendo 289 nanopartículas, de Fe_3O_4 de 9 nm, com uma distância centro a centro de 10.98 nm. A parte central da Figura mostra as curvas de intensidade de campo de fuga, para ambos os aglomerados, em função da distância aos polos. As intensidades de campo de fuga nos polos dos aglomerados esféricos e elipsoidais são 2.17 kOe e 1.15 kOe, respectivamente. Os aglomerados esféricos são favorecidos, pois possuem um número muito maior de nanopartículas, 4945, em relação aos aglomerados elipsoidais, com apenas 289.

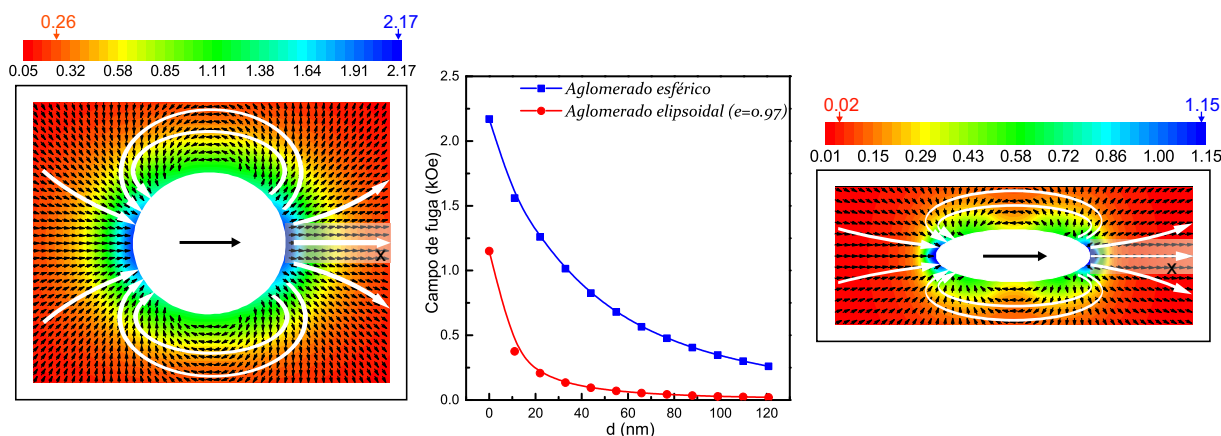


Figura 4.26: Mapas de campo dipolar, ou campo de fuga, para o aglomerado esférico e aglomerado elipsoidal ($e = 0.97$) de nanopartículas de 9 nm de Fe_3O_4 , com tamanhos de 228.6 nm, e a mesma distância centro a centro entre partículas, de 10.98 nm, para valores saturados de campo externo. Na parte central, se encontra as curvas de intensidade de campo de fuga, para ambos os aglomerados, em função da distância aos polos. A barra de cores indica a intensidade do campo de fuga em kOe.

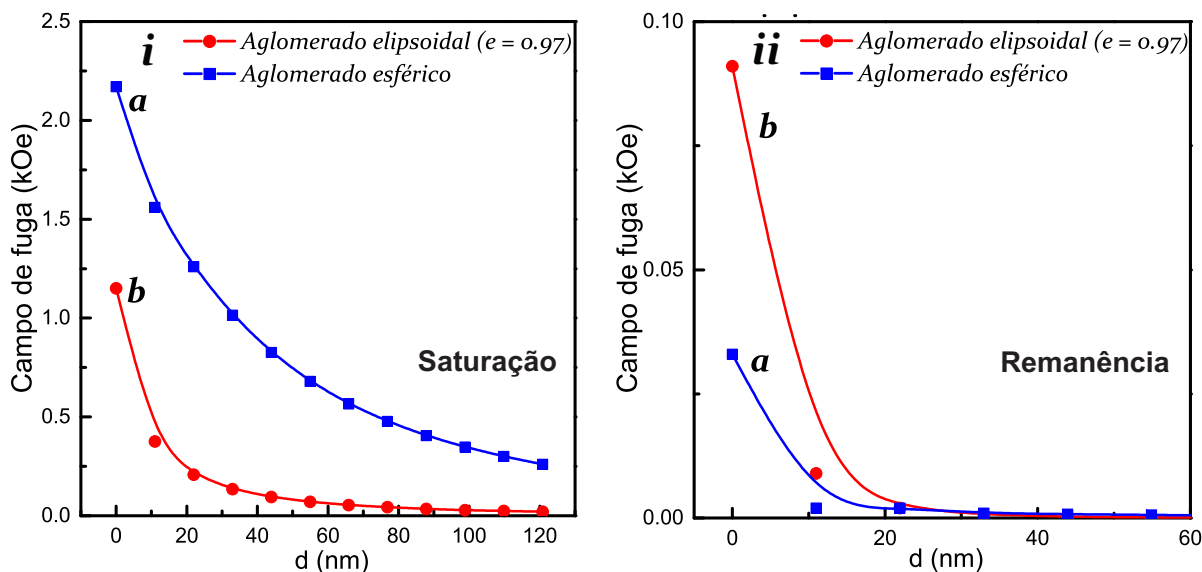


Figura 4.27: Valores de campo de fuga para os aglomerados esféricos (*a*) e elipsoidais (*b*), na saturação (*i*) e na remanência (*ii*).

A Figura 4.27 apresenta os valores de campo de fuga para o aglomerado esférico e o aglomerado elipsoidal, de excentricidade de 0.97, de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 de 9 nm, com distância centro a centro entre partículas de 10.98 nm. Em (*i*), observe que o campo de fuga decai lentamente para ambos os aglomerados. Em saturação, as intensidades de campo de fuga próximas ao polo dos aglomerados esféricos e elipsoidais são 2.17 kOe e 1.15 kOe. Para o aglomerado esférico (elipsoidal), o campo de fuga é 0.26 kOe (0.02 kOe) para uma distância do polo do aglomerado de 121 nm. Os aglomerados esféricos têm um número muito maior de nanopartículas (4945) do que os aglomerados elipsoidais (289), produzindo um campo de fuga maior. Em (*ii*), mostramos o campo de fuga, na remanência, para os aglomerados esféricos e elipsoidais. Para os dois aglomerados, a magnetização é zero na remanência. No entanto, como mostrado na Figura 4.4, o momento magnético de nanopartículas individuais apresentam uma fração razoável do valor de saturação. Logo, o campo de fuga não é zero. Note que o campo de fuga do aglomerado esférico é menor do que o do aglomerado elipsoidal, mostrando que o EV do aglomerado esférico é mais eficiente do que o estado AFM dos aglomerados elipsoidais, na redução do campo magnético fora do aglomerado. No polo do aglomerado esférico (elipsoidal), o campo de fuga é 0.033 kOe (0.09 kOe). Para ambos os aglomerados, o campo de fuga é desprezível, na ordem de 10^{-4} kOe, para uma distância de 33 nm dos polos dos aglomerados.

Notamos que, contrário à intuição, o valor máximo do campo de fuga do aglomerado esférico, em saturação, é menor do que uma nanopartícula isolada. Como mostrado, nas Figuras 4.26 e 4.27, a intensidade do campo de fuga nos polos do aglomerado esférico é 2.17 kOe. Já uma nanopartícula isolada de magnetita produz um campo de fuga de 4.3 kOe nos polos. Poderíamos pensar, que o fato dos aglomerados apresentarem um grande número de nanopartí-

culas, e um grande valor de momento magnético do aglomerado, o campo de fuga seria muito maior do que uma nanopartícula isolada. No entanto, isso não é possível para os aglomerados esféricos e elipsoidais.

Portanto, a vantagem dos grandes tamanhos dos aglomerados é que, em saturação, o campo de fuga decai lentamente. Para aglomerados esféricos, o campo de fuga cai para $1/8$ do valor máximo em uma distância de $2R$ do centro. Quanto maior o raio do aglomerado, menor é o declínio do campo de fuga. Como visto, na Figura 4.27, o campo de fuga de um aglomerado esférico de 228.6 nm, contendo nanopartículas de 9 nm de Fe_3O_4 , começa com uma intensidade de 2.17 kOe nos polos, e cai para, aproximadamente, 0.26 kOe em uma distância de 121 nm do polo.

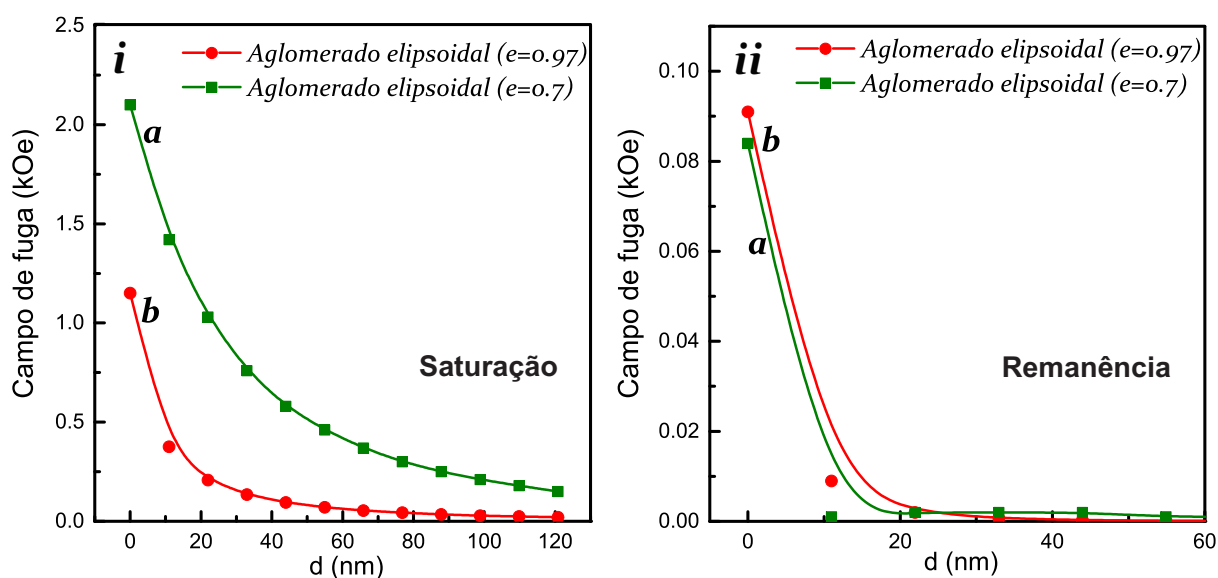


Figura 4.28: Valores de campo de fuga para aglomerados elipsoidais de $e = 0.7$ (a) e $e = 0.97$ (b), na saturação (i) e na remanência (ii).

A Figura 4.28 apresenta os valores de campo de fuga para o aglomerado elipsoidal de $e = 0.7$ e o aglomerado elipsoidal de $e = 0.97$, na saturação e na remanência. Observamos que, na saturação, o valor de campo de fuga no polo do aglomerado de $e = 0.7$, alcança 2.1 kOe, enquanto o aglomerado elipsoidal de $e = 0.97$, apresenta um valor de 1.15 kOe.

Contudo, na remanência, o aglomerado de $e = 0.7$ apresenta um valor de campo de fuga no polo do aglomerado de 0.084 kOe, sendo inferior ao valor de campo de fuga no polo do aglomerado de $e = 0.97$, 0.091 kOe. Esta redução no valor de campo de fuga do aglomerado de $e = 0.7$, provavelmente, está associada à formação do EV nos polos do aglomerado. Assim como ocorre nos aglomerados esféricos, a nucleação do EV está relacionada à diminuição da intensidade de campo de fuga dos aglomerados.

Então, os aglomerados esféricos apresentam um caráter dual. Para aplicações em bai-

xos valores de campo externo, tais como a hipertermia e a vetorização de fármacos, a aglomeração em volumes esféricos pode provocar a redução de suscetibilidade magnética inicial, por conseguinte, a redução da eficácia biomédica. No entanto, para aplicações em altos valores de campo externo, tais como em contrastes para ressonância magnética (MRI), que comumente utiliza campos magnéticos externos da ordem de alguns Teslas, acaba por levar à saturação do momento magnético do aglomerado. Então, resultando no aumento do alcance do campo de fuga até valores próximos do raio do aglomerado. Pois, o campo de fuga do aglomerado, decai lentamente comparado ao de uma nanopartícula isolada.

Já os aglomerados elipsoidais de alta excentricidade são bastante promissores para aplicações biomédicas multifuncionais. Eles podem ser desenvolvidos para atingirem uma alta suscetibilidade magnética inicial, característica necessária para aplicações em baixos valores de campo, tais como a hipertermia e a vetorização de fármacos. Também, como necessário para aplicações em altos valores de campo, como em contrastes para ressonância magnética, aglomerados elipsoidais produzem grandes valores de campo de fuga, que decaem vagarosamente a partir dos polos dos aglomerados.

Embora os resultados apresentados neste trabalho estejam associados à redes cúbicas simples de nanopartículas, alguns resultados utilizando redes *fcc* de nanopartículas, em aglomerados esféricos e cúbicos, mostraram curvas de magnetização bastante similares às curvas de magnetização de aglomerados esféricos apresentadas acima [217, 178]. No entanto, mais estudos são necessários para confirmar esse comportamento de redução de suscetibilidade magnética, em aglomerados esféricos, de nanopartículas magnéticas dispostas em vários tipos de redes.

Neste trabalho, investigamos o impacto da interação dipolar nas fases magnéticas de nanopartículas superparamagnéticas, distribuídas com densidade uniforme, em aglomerados esféricos e elipsoidais. Mostramos que a topologia, a densidade de empacotamento de nanopartículas, o diâmetro das nanopartículas e a excentricidade têm um papel fundamental nas fases magnéticas de aglomerados de nanopartículas de Fe_3O_4 .

Reduzindo a intensidade de campo externo do valor de saturação, encontramos que aglomerados elipsoidais de alta excentricidade ficam saturados até pequenos valores de campo externo, quando o ESFD é nucleado. Grandes quedas de magnetização ocorrem em valores de campo externo da ordem de alguns Oersteds, levando à grandes valores de suscetibilidade, na remanência, com a nucleação do estado AFM. A suscetibilidade pode ser uma ordem de grandeza maior do que o valor de nanopartícula isolada. Para altas densidades de nanopartículas magnéticas, o aglomerado elipsoidal, apresentou uma curva de magnetização com coercividade e remanência. Então, selecionamos apenas valores de distâncias associadas com densidades limiares de bloqueio nos aglomerados elipsoidais investigados.

O aglomerado elipsoidal de nanopartículas de Fe_3O_4 , de 9 nm, de $e = 0.97$, apresentou um crescimento de suscetibilidade magnética ao redor de 15.83 em relação à uma partícula isolada, para uma distância centro a centro entre partículas de 10.98 nm. Já, para o aglomerado elipsoidal de baixa excentricidade, de $e = 0.7$, com a mesma distância entre nanopartículas, a suscetibilidade magnética alcançou o valor de 3.37. Além disso, na remanência, surgiu o estado AFM na região central do aglomerado e o EV nos polos do aglomerado.

Para os aglomerados esféricos, o ESFD é formado em grandes valores de campo externo. A magnetização muda em um grande intervalo de campo externo, da ordem de alguns kOe, levando à suscetibilidades menores do que os valores de nanopartículas isoladas. Portanto,

independente do diâmetro das nanopartículas, a aglomeração provoca a redução da suscetibilidade magnética, na remanência, com a formação do EV. Além disso, a redução é maior, quanto maior a densidade de empacotamento e o tamanho das nanopartículas. A suscetibilidade magnética em um aglomerado esférico, de nanopartículas de 10 nm de Fe_3O_4 , com uma distância centro a centro entre partículas de 11 nm, alcançou o valor de 0.46 em relação à uma partícula isolada de 10 nm de Fe_3O_4 . Já para o aglomerado esférico, de nanopartículas de 12 nm de Fe_3O_4 , com uma distância centro a centro entre partículas de 13.2 nm, a suscetibilidade magnética relativa atingiu o valor de 0.25.

Para os aglomerados esféricos de nanopartículas magnéticas de 12 nm de Fe, com a distância centro a centro entre partículas de 13.2 nm, a suscetibilidade magnética relativa apresentou um valor 11 vezes menor do que a suscetibilidade magnética do aglomerado esférico de nanopartículas de 12 nm de Fe_3O_4 , com a mesma distância entre partículas.

Em remanência, as fases magnéticas dos aglomerados apresentam uma propriedade única. A energia dipolar promove a estabilização térmica dos momentos magnéticos de nanopartículas individuais. Altas densidades de nanopartículas resultam em valores de média térmica aproximadamente saturados. Apesar disso, os aglomerados de nanopartículas continuam superparamagnéticos, com uma magnetização nula e pequeno campo de fuga na ausência de campo.

O modelo teórico foi capaz de reproduzir satisfatoriamente resultados experimentais, confirmando o ferromagnetismo dipolar em cadeias de altas densidades de nanopartículas de Fe e Co [133, 134], e a redução de suscetibilidade inicial de aglomerados esféricos de Fe_3O_4 , com moderadas densidades de partículas [163, 214].

Mostramos que aglomerados esféricos têm um comportamento dual. Para aplicações em baixos campos externos, tais como hipertermia e vetorização de fármacos, a aglomeração em volumes esféricos leva à redução da suscetibilidade magnética inicial, comprometendo a eficiência de aplicações biomédicas. No entanto, para aplicações em altos campos externos, tais como em contrastes para ressonância magnética, que comumente utiliza campos externos na ordem de alguns Tesla, promovendo a saturação do momento magnético do aglomerado e resultando em aumento na eficiência biomédica. Uma vez que o campo de fuga do aglomerado decai lentamente comparado ao de uma nanopartícula isolada.

Já os aglomerados elipsoidais de alta excentricidade são bastante promissores para aplicações biomédicas multifuncionais. Eles podem ser desenvolvidos para atingirem uma alta suscetibilidade magnética inicial, característica necessária para aplicações em baixos valores de campo, tais como hipertermia e vetorização de fármacos. Também, como necessário para aplicações em altos valores de campo, como em contrastes para ressonância magnética, aglomerados elipsoidais produzem grandes valores de campo de fuga, que decaem lentamente a partir

dos polos dos aglomerados.

No entanto, mais estudos são necessários para o entendimento detalhado do impacto da interação dipolar sobre as propriedades magnéticas de aglomerados de nanopartículas. Então, como perspectivas, a investigação de histereses térmicas dos aglomerados pode ser um trabalho promissor para a melhor compreensão da influência das interações dipolares, sob temperaturas variadas. Além disso, explorar outros tipos de redes de partículas presentes nos aglomerados, como as redes *fcc* e *bcc*, pode também revelar estados magnéticos e propriedades magnéticas interessantes no regime de forte interação dipolar.

Portanto, o estudo das interações dipolares entre nanopartículas magnéticas, em diferentes topologias de aglomerados, é de fundamental importância para o desenvolvimento de sistemas magnéticos otimizados de alta suscetibilidade magnética, para diversas aplicações biomédicas, como a entrega controlada de fármacos e a hipertermia magnética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MONNIER, C. A. et al. Magnetoliposomes: Opportunities and challenges. *European Journal of Nanomedicine*, v. 6, n. 4, p. 201–215, 2014. ISSN 1662596X.
- [2] PENG, E.; WANG, F.; XUE, J. M. Nanostructured magnetic nanocomposites as MRI contrast agents. *J. Mater. Chem. B*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 11, p. 2241–2276, 2015. ISSN 2050-750X. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TB02023E>>.
- [3] KOSTOPOULOU, A.; LAPPAS, A. Colloidal magnetic nanocrystal clusters: Variable length-scale interaction mechanisms, synergetic functionalities and technological advantages. *Nanotechnology Reviews*, v. 4, n. 6, p. 595–624, 2015. ISSN 21919097.
- [4] TOMBÁČZ, E. et al. Biochemical and Biophysical Research Communications Magnetic iron oxide nanoparticles : Recent trends in design and synthesis of magnetoresponsive nanosystems. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 468, n. 3, p. 442–453, 2015. ISSN 0006-291X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bbrc.2015.08.030>>.
- [5] ABENOJAR, E. C. et al. Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles. *Progress in Natural Science: Materials International*, Elsevier, v. 26, n. 5, p. 440–448, 2016. ISSN 10020071.
- [6] MAJETICH, S. A.; SACHAN, M. Magnetostatic interactions in magnetic nanoparticle assemblies: energy, time and length scales. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 39, n. 21, p. R407–R422, 2006. ISSN 0022-3727. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/39/i=21/a=R02?key=crossref.4d186b0cc19290aafce24585057bd7d>>.
- [7] BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 1, p. 013001, 2009. ISSN 0022-3727. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=1/a=013001?key=crossref.96a342154bce14a85809837e0b3127d7>>.

- [8] KANDASAMY, G.; MAITY, D. Recent advances in superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for in vitro and in vivo cancer nanotheranostics. *International Journal of Pharmaceutics*, Elsevier B.V., v. 496, n. 2, p. 191–218, 2015. ISSN 18733476. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.10.058>>.
- [9] ULBRICH, K. et al. Targeted Drug Delivery with Polymers and Magnetic Nanoparticles: Covalent and Noncovalent Approaches, Release Control, and Clinical Studies. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 9, p. 5338–5431, 2016. ISSN 15206890.
- [10] WU, W.; JIANG, C. Z.; ROY, V. A. L. Designed synthesis and surface engineering strategies of magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 47, p. 19421–19474, 2016. ISSN 2040-3364. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6NR07542H>>.
- [11] PÉRIGO, E. A. et al. Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia. *Applied Physics Reviews*, v. 2, n. 4, 2015. ISSN 19319401. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4935688>>.
- [12] DENNIS, C. L.; IVKOV, R. Physics of heat generation using magnetic nanoparticles for hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*, v. 29, n. 8, p. 715–729, 2013. ISSN 0265-6736. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/02656736.2013.836758>>.
- [13] BEDANTA, S. et al. Overcoming the dipolar disorder in dense CoFe nanoparticle ensembles: Superferromagnetism. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 17, p. 10–13, 2007. ISSN 00319007.
- [14] LIONG, M. et al. Multifunctional inorganic nanoparticles for imaging, targeting, and drug delivery. *ACS Nano*, v. 2, n. 5, p. 889–896, 2008. ISSN 19360851.
- [15] BÉALLE, G. et al. Ultra magnetic liposomes for MR imaging, targeting, and hyperthermia. *Langmuir*, v. 28, n. 32, p. 11834–11842, 2012. ISSN 07437463.
- [16] KONG, S. D. et al. Magnetically vectored nanocapsules for tumor penetration and remotely switchable on-demand drug release. *Nano Letters*, v. 10, n. 12, p. 5088–5092, 2010. ISSN 15306984.
- [17] MARIE, H. et al. Superparamagnetic liposomes for MRI monitoring and external magnetic field-induced selective targeting of malignant brain tumors. *Advanced Functional Materials*, v. 25, n. 8, p. 1258–1269, 2015. ISSN 16163028.
- [18] PARK, J. H. et al. Magnetic iron oxide nanoworms for tumor targeting and imaging. *Advanced Materials*, v. 20, n. 9, p. 1630–1635, 2008. ISSN 09359648.

- [19] WU, M. et al. Nanocluster of superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with poly (dopamine) for magnetic field-targeting, highly sensitive MRI and photothermal cancer therapy. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 26, n. 11, p. 115102, 2015. ISSN 0957-4484. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/26/i=11/a=115102?key=crossref.038f1521a3832fa26500668fe6f874e8>>.
- [20] QIU, P. et al. Oil phase evaporation-induced self-assembly of hydrophobic nanoparticles into spherical clusters with controlled surface chemistry in an oil-in-water dispersion and comparison of behaviors of individual and clustered iron oxide nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 50, p. 17724–17732, 2010. ISSN 00027863.
- [21] YANG, X. et al. Multifunctional SPIO/DOX-loaded wormlike polymer vesicles for cancer therapy and MR imaging. *Biomaterials*, v. 31, n. 34, p. 9065–9073, 2010. ISSN 01429612.
- [22] ANDREU, I. et al. Same magnetic nanoparticles, different heating behavior: Influence of the arrangement and dispersive medium. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 380, p. 341–346, 2015. ISSN 03048853.
- [23] LUTTINGER, J. M.; TISZA, L. Theory of dipole interaction in crystals. *Physical Review*, v. 70, n. 11-12, p. 954–964, 1946. ISSN 0031899X.
- [24] BEDANTA, S. et al. Superferromagnetism in dipolarly coupled L 10 FePt nanodots with perpendicular magnetization. *Applied Physics Letters*, v. 107, n. 15, 2015. ISSN 00036951.
- [25] MUXWORTHY, A. R. et al. Critical superparamagnetic / single-domain grain sizes in interacting magnetite particles : implications for magnetosome crystals Critical superparamagnetic / single-domain grain sizes in interacting magnetite particles : implications for magnetosome crys. n. December 2008, p. 1207–1212, 2009.
- [26] CAMLEY, R. *Thermal Properties of Magnetic Multilayers and Nanostructures: Applications to Static and Dynamic Behavior*. [S.l.: s.n.], 2016. ISSN 15734331. ISBN 9780444626349.
- [27] GUIMARÃES, A. P. *Principles of Nanomagnetism*. [s.n.], 2009. 1–20 p. ISSN 0010-7514. ISBN 978-3-642-01481-9. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-01482-6>>.
- [28] BITTER, F. Experiments on the nature of ferromagnetism. *Physical Review*, v. 41, n. 4, p. 507–515, 1932. ISSN 0031899X.
- [29] LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Phys. Z. Sowjetunion*, v. 8, n. 153, p. 101–114, 1935.

- [30] PANKHURST, Q. A. et al. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 22, p. 224001, 2009. ISSN 0022-3727. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=22/a=224001?key=crossref.bf086d9e0a170a2ef20f2d989cc8d063>>.
- [31] KARPONIS, D.; AZZAWI, M.; SEIFALIAN, A. An arsenal of magnetic nanoparticles; perspectives in the treatment of cancer. *Nanomedicine*, v. 11, n. 16, p. 2215–2232, 2016. ISSN 1743-5889. Disponível em: <<http://www.futuremedicine.com/doi/10.2217/nmm-2016-0113>>.
- [32] ANGELAKERIS, M. *Magnetic nanoparticles: A multifunctional vehicle for modern theranostics*. 2017, 1642–1651 p.
- [33] Pedrosa Silas S.; Dantas Ana L.; Carriço A. S. *Sistema Magnético Com Absorção Específica Gigante Para Uso Em Hipertermia*. BR 102012021463 A2. Disponível em: <<http://revistas.inpi.gov.br/pdf/PATENTES2276.pdf>>.
- [34] Pedrosa Silas S.; Araújo A. K. G.; Lima A. C.; Carvalho J. F.; Medeiros S. N.; Morales M. A.; Araújo J. H.; Silva R. B.; Iglesias C. A. M.; Bohn F.; Dantas Ana L.; Carriço A. S. *Nanocompósito magnético para hipertermia e liberação controlada de fármacos*. 2015. BR 1020150251840.
- [35] BERTOTTI, G.; MAYERGOYZ, I. D.; DAMJANOVIC, D. The Science of Hysteresis. *The Science of Hysteresis*, I, p. 337–465, 2006. ISSN 00223727. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124808744500221>>.
- [36] Hubert Alex; SCHÄFER, R. *Magnetic Domains*. [S.l.: s.n.], 1998. 109 p. ISSN 00392871. ISBN 9783540641087.
- [37] NÉEL, M. L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites. *Annales de Geophysique*, v. 5, p. 99–136, 1949. ISSN 1098-6596.
- [38] STONER, E.; WOHLFARTH, E. A mechanism of magnetic hysteresis in heterosis in heterogeneous alloys. *Phil. Trans. Roy.Soc.*, A-240, n. 826, p. 599–642, 1948. ISSN 1364-503X.
- [39] O’HANDLEY, R. C. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. 2000, 768 p.
- [40] COEY, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. [s.n.], 2010. 76 p. ISSN 01609327. ISBN 9780521816144. Disponível em: <<http://www.maney.co.uk/index.php/books/mmm/>>.
- [41] STÖHR, J.; SIEGMANN, H. C. *Magnetism: From fundamentals to nanoscale dynamics*. [S.l.: s.n.], 2006. 1–822 p. ISSN 01711873. ISBN 3540302824.

- [42] FILHO, F. C. M. et al. Impact of core-shell dipolar interaction on magnetic phases of spherical core-shell nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 92, n. 6, 2015. ISSN 1550235X.
- [43] OLIVEIRA, L. L. *Nanoestruturas magnéticas do tipo núcleo-casca: um estudo do impacto do campo dipolar*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Natal, 2016.
- [44] CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. *Materials science and engineering: an introduction*. [s.n.], 2007. 266–267 p. ISSN 00255416. ISBN 9780471736967. Disponível em: <http://sinnott.mse.ufl.edu/Syllabus_abet_3010_2007_v02.pdf>.
- [45] JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. 3rd ed.. ed. New York, NY: Wiley, 1999. ISBN 9780471309321.
- [46] REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. *Foundations of Electromagnetic Theory (4th Edition)*. 4. ed. USA: Addison-Wesley Publishing Company, 2008. ISBN 0321581741, 9780321581747.
- [47] MORALES, M. P. et al. Surface and Internal Spin Canting in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 11, p. 3058–3064, 1999. ISSN 0897-4756. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm991018f>>.
- [48] JUN, Y. W.; SEO, J. W.; CHEON, J. Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. *Accounts of Chemical Research*, v. 41, n. 2, p. 179–189, 2008. ISSN 00014842.
- [49] NÉEL, L. Some theoretical aspects of rock-magnetism. *Advances in Physics*, v. 4, n. 14, p. 191–243, 1955. ISSN 0001-8732. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018735500101204>>.
- [50] BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 4, p. S120–S129, 1959. ISSN 10897550.
- [51] BROWN, W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Physical Review*, v. 130, n. 5, p. 1677–1686, 1963. ISSN 0031899X.
- [52] COFFEY, W. T.; KALMYKOV, Y. P. *Thermal fluctuations of magnetic nanoparticles: Fifty years after Brown*. 2012.
- [53] WIEKHORST, F. et al. Anisotropic superparamagnetism of monodisperse cobalt-platinum nanocrystals. *Physical Review B*, v. 67, n. 22, p. 224416, 2003. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.224416>%5Cn<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0207163v4>>.

- [54] CARREY, J.; MEHDAOUI, B.; RESPAUD, M. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 8, 2011. ISSN 00218979.
- [55] WERNSDORFER, W. et al. Experimental Evidence of the Néel-Brown Model of Magnetization Reversal. *Physical Review Letters*, v. 78, n. 9, p. 1791–1794, 1997. ISSN 0031-9007.
- [56] STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 27, n. 4, p. 3475–3518, 1991. ISSN 19410069.
- [57] AHARONI, A. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. [S.l.]: Clarendon Press, 2000.
- [58] JR, W. F. B. Theory of the approach to magnetic saturation. *Physical Review*, APS, v. 58, n. 8, p. 736, 1940.
- [59] JR, W. F. B. The effect of dislocations on magnetization near saturation. *Physical Review*, APS, v. 60, n. 2, p. 139, 1941.
- [60] AHARONI, A. Micromagnetics: Past, present and future. In: *Physica B: Condensed Matter*. [S.l.: s.n.], 2001. v. 306, n. 1-4, p. 1–9. ISSN 09214526.
- [61] KRONMÜLLER, H. General micromagnetic theory. In: _____. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. ISBN 9780470022184. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/9780470022184.hmm201>>.
- [62] FIDLER, J.; SCHREFL, T. Micromagnetic modelling - the current state of the art. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 33, n. 15, p. R135–R156, 2000. ISSN 0022-3727. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/33/i=15/a=201>>.
- [63] KRONMÜLLER, H. General micromagnetic theory. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Wiley Online Library, 2007.
- [64] REBOUÇAS, G. O. G. et al. Magnetic hysteresis of interface-biased flat iron dots. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 79, n. 10, p. 1–10, 2009. ISSN 10980121.
- [65] REBOUÇAS, G. O. G. *Nucleação de Vórtices e Paredes de Domínio em Nanoestruturas Magnéticas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Natal, 2010.
- [66] DONAHUE, M. J.; PORTER, D. G. Oommf: Object oriented micromagnetic framework. 2016. Disponível em: <<http://math.nist.gov/oommf/>>.

- [67] VANSTEENKISTE, A.; De Wiele, B. V. MUMAX: A new high-performance micromagnetic simulation tool. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, n. 21, p. 2585–2591, 2011. ISSN 03048853.
- [68] SCHOLZ, W. et al. Scalable parallel micromagnetic solvers for magnetic nanostructures. In: *Computational Materials Science*. [S.l.: s.n.], 2003. v. 28, n. 2, p. 366–383. ISSN 09270256.
- [69] FANGOHR, H.; ALBERT, M.; FRANCHIN, M. Nmag micromagnetic simulation tool. In: *Proceedings of the International Workshop on Software Engineering for Science - SE4Science '16*. [s.n.], 2016. p. 1–7. ISBN 9781450341677. Disponível em: <<http://dl.acm.org/citation.cfm?doid=2897676.2897677>>.
- [70] DANTAS, A. L. et al. Thermal hysteresis of interface biased ferromagnetic dots. *Journal of Applied Physics*, v. 102, n. 12, 2007. ISSN 00218979.
- [71] DANTAS, A. L. et al. Thermal hysteresis of interface biased dipolar coupled nanoelements. In: *Journal of Applied Physics*. [S.l.: s.n.], 2013. v. 113, n. 17. ISSN 00218979.
- [72] GILBERT, T. Classics in Magnetism A Phenomenological Theory of Damping in Ferromagnetic Materials. *IEEE Transactions on Magnetism*, v. 40, n. 6, p. 3443–3449, 2004. ISSN 0018-9464.
- [73] OLIVEIRA, L. L. et al. Confinement of Magnetic Vortex and Domain Walls in Dipolar-Coupled Concentric Nanocylinders. *IEEE Transactions on Magnetism*, v. 51, n. 11, 2015. ISSN 00189464.
- [74] CARRIÇO, A. S.; CAMLEY, R. E. Size and interface effects in the phase transitions of antiferromagnetic superlattices. *Solid State Communications*, v. 82, n. 3, p. 161–164, 1992. ISSN 00381098.
- [75] NASCIMENTO, F. I. F. et al. Thermal hysteresis of ferromagnetic/antiferromagnetic compensated bilayers. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 80, n. 14, 2009. ISSN 10980121.
- [76] FILHO, F. C. M. et al. Giant magnetocaloric effect of thin Ho films. In: *Journal of Applied Physics*. [S.l.: s.n.], 2011. v. 109, n. 7. ISSN 00218979.
- [77] MAGNETIC, F. et al. Functional Magnetic Nanoparticle Behavior, and Future Directions. *ACS nano*, v. 5, n. 8, p. 6081–6084, 2011. ISSN 1936086X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nn202883f>>.

- [78] MARTINEZ-BOUBETA, C. et al. Learning from Nature to Improve the Heat Generation of Iron-Oxide Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Applications. *Scientific Reports*, v. 3, p. 1652, 2013. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/srep01652>>.
- [79] PAPAETHYMIU, G. C. et al. Interparticle interactions in magnetic core/shell nanoarchitectures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 80, n. 2, p. 1–10, 2009. ISSN 10980121.
- [80] KODAMA, R.; BERKOWITZ, a. Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles. *Physical Review B*, v. 59, n. 9, p. 6321–6336, 1999. ISSN 0163-1829.
- [81] MØRUP, S.; HANSEN, M. F.; FRANDBSEN, C. *Magnetic interactions between nanoparticles*. 2010, 182–190 p.
- [82] BEDANTA, S.; PETRACIC, O.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. *Handbook of Magnetic Materials*, v. 23, p. 1–83, 2015. ISSN 15672719.
- [83] VARÓN, M. et al. Dipolar Magnetism in Ordered and Disordered Low-Dimensional Nanoparticle Assemblies. *Scientific Reports*, v. 3, n. 1, p. 1234, 2013. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/srep01234>>.
- [84] FARRELL, D. et al. Magnetic interactions of iron nanoparticles in arrays and dilute dispersions. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 28, p. 13409–13419, 2005. ISSN 15206106.
- [85] YAMAMOTO, K. et al. Dipolar ferromagnetic phase transition in Fe₃O₄ nanoparticle arrays observed by Lorentz microscopy and electron holography. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 7, p. 072509, 2011. ISSN 00036951. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/APPLAB/v98/i7/p072509/s1&Agg=doi>>.
- [86] VARÓN, M. et al. Dipolar magnetism in ordered and disordered low-dimensional nanoparticle assemblies. *Scientific reports*, v. 3, p. 1234, 2013. ISSN 2045-2322. Disponível em: <[/pmc/articles/PMC3565170/?report=abstract](http://pmc/articles/PMC3565170/?report=abstract)>.
- [87] MAGNETIC, F. et al. Functional Magnetic Nanoparticle Behavior, and Future Directions. *ACS nano*, v. 5, n. 8, p. 6081–6084, 2011. ISSN 1936086X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nn202883f>>.
- [88] LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. *Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application*. 2007, 1222–1244 p.
- [89] CHIKAZUMI, S. Physics of Ferromagnetism. *Physics*, v. 1, n. 11, p. 114, 1997. ISSN 0717-6163. Disponível em: <<http://ukcatalogue.oup.com/product/9780199564811.do>>.

- [90] DORMANN, J. L.; FIORANI, D.; TRONC, E. On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies: comparison with experimental results. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 202, n. 1, p. 251–267, 1999. ISSN 03048853.
- [91] MØRUP, S.; TRONC, E. Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles. *Physical Review Letters*, v. 72, n. 20, p. 3278–3281, 1994. ISSN 00319007.
- [92] HANSEN, M.; KOCH, C.; MØRUP, S. Magnetic dynamics of weakly and strongly interacting hematite nanoparticles. *Physical Review B*, v. 62, n. 2, p. 1124–1135, 2000. ISSN 0163-1829.
- [93] PODDAR, P. et al. Dipolar interactions in two- and three-dimensional magnetic nanoparticle arrays. *Physical Review B*, v. 66, n. 6, p. 060403, 2002. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.060403>>.
- [94] BAE, C. J. et al. Experimental studies of strong dipolar interparticle interaction in monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 10, 2007. ISSN 00036951.
- [95] RUSSIER, V. Blocking temperature of interacting magnetic nanoparticles with uniaxial and cubic anisotropies from Monte Carlo simulations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 409, p. 50–55, 2016. ISSN 03048853. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.070>>.
- [96] ASLIBEIKI, B.; KAMELI, P.; SALAMATI, H. The effect of dipole-dipole interactions on coercivity, anisotropy constant, and blocking temperature of MnFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 119, n. 6, 2016. ISSN 10897550.
- [97] BALAEV, D. A. et al. Superparamagnetic blocking of an ensemble of magnetite nanoparticles upon interparticle interactions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 440, p. 199–202, 2017. ISSN 03048853.
- [98] BOSTANJOGLO, O.; ROEHKEL, K. Superferromagnetism in gadolinium films. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 11, n. 1, p. 161–166, 1972.
- [99] MØRUP, S. et al. A new interpretation of Mössbauer spectra of microcrystalline goethite: "Super-ferromagnetism" or "super-spin-glass" behaviour. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 40, n. 1-2, p. 163–174, 1983. ISSN 03048853.
- [100] RUSSIER, V.; PSTIT, C.; PILENI, M. P. Hysteresis curve of magnetic nanocrystals monolayers: Influence of the structure. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 12, p. 10001–10010, 2003. ISSN 00218979.
- [101] PUNTES, V. F. et al. Collective behaviour in two-dimensional cobalt nanoparticle assemblies observed by magnetic force microscopy. *Nature Materials*, v. 3, n. 4, p. 263–268, 2004. ISSN 1476-1122. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat1094>>.

- [102] YAMAMOTO, K. et al. Direct visualization of dipolar ferromagnetic domain structures in Co nanoparticle monolayers by electron holography. *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 8, 2008. ISSN 00036951.
- [103] COHEN, M. H.; KEFFER, F. Dipolar ferromagnetism at 0 K. *Physical Review*, v. 99, n. 4, p. 1135–1140, 1955. ISSN 0031899X.
- [104] NIEMEYER, T. On the ground state of crystals with dipole-dipole and exchange interactions. *Physica*, Elsevier, v. 57, n. 2, p. 281–293, 1972.
- [105] NIEMEIJER, T.; BLÖTE, H. On the ground state of crystals with dipole-dipole and exchange interactions ii: The general solution of the luttinger-tisza approximation. *Physica*, Elsevier, v. 67, n. 1, p. 125–136, 1973.
- [106] NIEMEIJER, T.; MEIJER, P. H. Quantum-mechanical ground state of crystals with dipole-dipole and exchange interactions. *Physical Review B*, APS, v. 10, n. 7, p. 2962, 1974.
- [107] PANISSOD, P.; DRILLON, M. Magnetic Ordering due to Dipolar Interaction in Low Dimensional Materials. In: *Magnetism: Molecules to Materials*. [S.l.: s.n.], 2003. v. 4-5, p. 233–270. ISBN 9783527620548.
- [108] ROSER, M. R.; CORRUCINI, L. R. Dipolar ferromagnetic order in a cubic system. *Physical Review Letters*, v. 65, n. 8, p. 1064–1067, 1990. ISSN 00319007.
- [109] HAUSCHILD, J.; ELMERS, H. J.; GRADMANN, U. Dipolar superferromagnetism in monolayer nanostripes of Fe(110) on vicinal W(110) surfaces. *Physical Review B*, v. 57, n. 2, p. R677–R680, 1998. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.R677>>.
- [110] YAMAMOTO, K. et al. Dipolar ferromagnetic phase transition in Fe₃O₄ nanoparticle arrays observed by Lorentz microscopy and electron holography. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 7, p. 072509, 2011. ISSN 0003-6951. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3556562>>.
- [111] BOUCHAUD, J. P.; ZÉRAH, P. G. Dipolar ferromagnetism: A Monte Carlo study. *Physical Review B*, v. 47, n. 14, p. 9095–9097, 1993. ISSN 01631829.
- [112] ZHANG, H.; WIDOM, M. Spontaneous magnetic order in random dipolar solids. *Physical Review B*, v. 51, n. 14, p. 8951–8957, 1995. ISSN 01631829.
- [113] RUSSIER, V. Calculated magnetic properties of two-dimensional arrays of nanoparticles at vanishing temperature. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 2, p. 1287–1294, 2001. ISSN 00218979.

- [114] JORDANOVIC, J. et al. Simulations of super-structure domain walls in two dimensional assemblies of magnetic nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 118, n. 4, p. 043901, 2015. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/118/4/10.1063/1.4926730>>.
- [115] VEDMEDENKO, E. Y. et al. Multipolar ordering and magnetization reversal in two-dimensional nanomagnet arrays. *Physical Review Letters*, v. 95, n. 20, p. 1–4, 2005. ISSN 00319007.
- [116] VEDMEDENKO, E. Y. Influence of the lattice discreteness on magnetic ordering in nanostructures and nanoarrays. In: *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. [S.l.: s.n.], 2007. v. 244, n. 4, p. 1133–1165. ISSN 03701972.
- [117] KRETSCHMER, R.; BINDER, K. Ordering and phase transitions in ising systems with competing short range and dipolar interactions. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter and Quanta*, v. 34, n. 4, p. 375–392, 1979. ISSN 14346036.
- [118] BELOBROV, P. I.; GEKHT, R. S.; LGNATCHENKO, V. A. Ground state in systems with dipole interaction. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, v. 84, n. March, p. 1097–1108, 1983. Disponível em: <http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_057_03_0636.pdf>.
- [119] SCHMOOL, D. S.; KACHKACHI, H. Collective Effects in Assemblies of Magnetic Nanoparticles. In: *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*. [S.l.: s.n.], 2016. v. 67, p. 1–101. ISBN 9780128047965.
- [120] Alba Venero, D. et al. Magnetic nanoscopic correlations in the crossover between a superspin glass and a superferromagnet. *Journal of Applied Physics*, v. 119, n. 14, 2016. ISSN 10897550.
- [121] ANDERSSON, M. S. et al. Effects of the individual particle relaxation time on superspin glass dynamics. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 93, n. 5, 2016. ISSN 1550235X.
- [122] YOUNG, A. P. *Spin glasses and random fields*. [S.l.]: World Scientific, 1998.
- [123] SAHOO, S. et al. Aging and memory in a superspin glass. *Physical Review B*, v. 67, n. 21, p. 214422, 2003. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.214422>>.
- [124] YUAN, J.; XU, Y.; MÜLLER, A. H. One-dimensional magnetic inorganic–organic hybrid nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 40, n. 2, p. 640–655, 2011.

- [125] WANG, Y.-X. J. Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application. *Quant Imaging Med Surg*, v. 1, n. Dcc, p. 35–44, 2011. ISSN 2050-750X. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c4tb00342j>>.
- [126] ZHANG, Y. et al. Functionalized magnetic nanochains with enhanced MR imaging: A novel nanosystem for targeting and inhibition of early glioma. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 140, p. 437–445, 2016. ISSN 18734367.
- [127] TOULEMON, D. et al. Enhanced Collective Magnetic Properties Induced by the Controlled Assembly of Iron Oxide Nanoparticles in Chains. *Advanced Functional Materials*, v. 26, n. 15, p. 2454–2462, 2016. ISSN 16163028.
- [128] ANDREU, I. et al. Same magnetic nanoparticles, different heating behavior: Influence of the arrangement and dispersive medium. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 380, p. 341–346, 2015. ISSN 03048853.
- [129] MYROVALI, E. et al. Arrangement at the nanoscale: Effect on magnetic particle hyperthermia. *Scientific Reports*, v. 6, n. 1, p. 37934, 2016. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/srep37934>>.
- [130] FRATILA, R. M.; RIVERA-FERNÁNDEZ, S.; JESÚS, M. Shape matters: synthesis and biomedical applications of high aspect ratio magnetic nanomaterials. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 18, p. 8233–8260, 2015.
- [131] SMITH, C. E. et al. Worm-Like Superparamagnetic Nanoparticle Clusters for Enhanced Adhesion and Magnetic Resonance Relaxivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, n. 2, p. 1219–1225, 2017. ISSN 1944-8244. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.6b10891>>.
- [132] OLIVE, E.; MOLHO, P. Thermodynamic study of a lattice of compass needles in dipolar interaction. *Physical Review B*, v. 58, n. 14, p. 9238–9247, 1998. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.9238>>.
- [133] SUGAWARA, A.; SCHEINFEIN, M. R. Room-temperature dipole ferromagnetism in linear-self-assembling mesoscopic Fe particle arrays. *Physical Review B*, v. 56, n. 14, p. R8499–R8502, 1997. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.R8499>>.
- [134] SUGAWARA, A. Quasi-one-dimensional cobalt particle arrays embedded in 5 nm-wide gold nanowires. In: *IEEE Transactions on Magnetics*. [S.l.: s.n.], 2001. v. 37, n. 4 I, p. 2123–2125. ISBN 0018-9464. ISSN 00189464.

- [135] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials (2nd Edition)*. [s.n.], 2009. 45 p. ISSN 13697021. ISBN 1118211499. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=fh_F0G9KuSgC&pgis=1>.
- [136] FORRESTER, D. M.; KÜRTEEN, K. E.; KUSMARTSEV, F. V. Magnetic cellular automata and the formation of glassy and magnetic structures from a chain of magnetic particles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 75, n. 1, 2007. ISSN 10980121.
- [137] LEVY, J.-C. S. *Magnetic Structures of 2D and 3D Nanoparticles: Properties and Applications*. [S.l.]: CRC Press, 2016.
- [138] PRAKASH, S.; HENLEY, C. L. Ordering due to disorder in dipolar magnets on two-dimensional lattices. *Physical Review B*, v. 42, n. 10, p. 6574–6589, 1990. ISSN 01631829.
- [139] STAMPS, R. L.; CAMLEY, R. E. Magnetization processes and reorientation transition for small magnetic dots. *Phys. Rev. B*, v. 60, n. 16, p. 11694–11699, 1999. ISSN 0163-1829.
- [140] TAKAGAKI, Y.; PLOOG, K. Magnetization of two-dimensional square arrays of nanomagnets. *Physical Review B*, v. 71, n. 18, p. 184439, 2005. ISSN 1098-0121. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.184439>>.
- [141] JENSEN, P. J.; PASTOR, G. M. Low-energy properties of two-dimensional magnetic nanostructures: Interparticle interactions and disorder effects. *New Journal of Physics*, v. 5, 2003. ISSN 13672630.
- [142] OGENKO, V.; ROSENBAUM, V.; CHUIKO, A. The theory of vibrations and reorientations of surface atomic groups. *Naukova Dumka, Kiev*, 1991.
- [143] DEBELL, K. et al. Dipolar-induced planar anisotropy in ultrathin magnetic films. *Physical Review B*, v. 55, n. 22, p. 15108–15118, 1997. ISSN 0163-1829.
- [144] POLITI, P.; PINI, M. G. Dipolar interaction between two-dimensional magnetic particles. *Physical Review B*, v. 66, n. 21, p. 214414, 2002. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.214414>>.
- [145] SERANTES, D. et al. Magnetic ordering in arrays of one-dimensional nanoparticle chains. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 21, p. 215003, 2009. ISSN 0022-3727. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=21/a=215003?key=crossref.4b1fb1c22c1208fef780152019ceffb4>>.
- [146] GALKIN, A. Y.; IVANOV, B. A. Analogue of a spin flop phase transition for an array of magnetic moments with dipole interaction. *JETP Letters*, v. 83, n. 9, p. 383–387, 2006. ISSN 0021-3640. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S0021364006090049>>.

- [147] SHINJO, T. Magnetic Vortex Core Observation in Circular Dots of Permalloy. *Science*, v. 289, n. 5481, p. 930–932, 2000. ISSN 00368075. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.289.5481.930>>.
- [148] MACHADO, F. L. et al. Spin-flop transition in the easy-plane antiferromagnet nickel oxide. *Physical Review B*, v. 95, n. 10, 2017. ISSN 24699969.
- [149] EWERLIN, M. et al. Magnetic dipole and higher pole interaction on a square lattice. *Physical Review Letters*, v. 110, n. 17, 2013. ISSN 00319007.
- [150] GEORGESCU, M. et al. Flux closure in two-dimensional magnetite nanoparticle assemblies. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 73, n. 18, p. 1–5, 2006. ISSN 10980121.
- [151] POLITI, P.; PINI, M. G.; STAMPS, R. L. Dipolar ground state of planar spins on triangular lattices. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 73, n. 2, p. 1–4, 2006. ISSN 10980121.
- [152] ZIMMERMAN, G. O.; IBRAHIM, A.; WU, F. Planar classical dipolar system on a honeycomb lattice. *Physical Review B*, APS, v. 37, n. 4, p. 2059, 1988.
- [153] VEDMEDENKO, E. Y. *Competing Interactions and Patterns in Nanoworld*. [S.l.: s.n.], 2007. 1–202 p. ISBN 9783527404841.
- [154] MILLER, J. S.; DRILLON, M. *Magnetism: Molecules to Materials*. [S.l.: s.n.], 2003. 1–381 p. ISSN 1439-4235. ISBN 9783527620548.
- [155] TORRE, L. A. et al. Global cancer statistics, 2012. *CA: a cancer journal for clinicians*, v. 65, n. 2, p. 87–108, 2015. ISSN 1542-4863; 0007-9235.
- [156] CANCER. World Health Organization. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/index.html>>.
- [157] ROSENSWEIG, R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 252, n. 0, p. 370–374, 2002. ISSN 03048853. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885302007060>>.
- [158] ARAÚJO-NETO, R. P. et al. Monodisperse sodium oleate coated magnetite high susceptibility nanoparticles for hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 364, p. 72–79, 2014. ISSN 03048853.
- [159] SERANTES, D. et al. Multiplying magnetic hyperthermia response by nanoparticle assembling. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 11, p. 5927–5934, 2014. ISSN 19327447.

- [160] CHOI, H. S. et al. Renal clearance of quantum dots. *Nature biotechnology*, v. 25, n. 10, p. 1165–1170, 2007. ISSN 1087-0156.
- [161] HAYASHI, K. et al. Superparamagnetic nanoparticle clusters for cancer theranostics combining magnetic resonance imaging and hyperthermia treatment. *Theranostics*, v. 3, n. 6, p. 366–376, 2013. ISSN 18387640.
- [162] CARRIÃO, M. S.; BAKUZIS, A. F. Mean-field and linear regime approach to magnetic hyperthermia of core-shell nanoparticles: can tiny nanostructures fight cancer? *Nanoscale*, v. 8, n. 15, p. 8363–8377, 2016. ISSN 2040-3364.
- [163] MATERIA, M. E. et al. Mesoscale assemblies of iron oxide nanocubes as heat mediators and image contrast agents. *Langmuir*, v. 31, n. 2, p. 808–816, 2015. ISSN 15205827.
- [164] CORAL, D. F. et al. Effect of Nanoclustering and Dipolar Interactions in Heat Generation for Magnetic Hyperthermia. *Langmuir*, v. 32, n. 5, p. 1201–1213, 2016. ISSN 15205827.
- [165] ATKINSON, W. J.; BREZOVICH, I. A.; CHAKRABORTY, D. P. Usable Frequencies in Hyperthermia with Thermal Seeds. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, BME-31, n. 1, p. 70–75, 1984. ISSN 15582531.
- [166] ANDREU, I. et al. Nano-objects for addressing the control of nanoparticle arrangement and performance in magnetic hyperthermia. *ACS Nano*, v. 9, n. 2, p. 1408–1419, 2015. ISSN 1936086X.
- [167] ROSENSWEIG, R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 252, n. 0, p. 370–374, 2002. ISSN 03048853. Disponível em: <<http://http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885302007060>>.
- [168] FORTIN, J. P. et al. Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 9, p. 2628–2635, 2007. ISSN 00027863.
- [169] DEBYE, P. J. W. *Polar molecules*. [S.l.]: Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.
- [170] DEISLER, R. J.; WU, Y.; MARTENS, M. a. Dependence of Brownian and Néel relaxation times on magnetic field strength. *Medical Physics*, v. 41, n. 1, p. 012301, 2013. ISSN 00942405. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1118/1.4837216>>.
- [171] SHLIOMIS, M. I.; STEPANOV, V. I. Theory of the dynamic susceptibility of magnetic fluids. In: _____. *Advances in Chemical Physics*. John Wiley Sons, Inc., 2007. p. 1–30. ISBN 9780470141465. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/9780470141465.ch1>>.

- [172] DORMANN, J. L.; BESSAIS, L.; FIORANI, D. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 21, n. 10, p. 2015–2034, 1988. ISSN 0022-3719. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3719/21/i=10/a=019?key=crossref.112e3aff6c71f28b2e2b6bca8ce842a9>>.
- [173] HANSEN, M.; MØRUP, S. Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 184, n. 3, p. L262–274, 1998. ISSN 03048853. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885397011657>>.
- [174] JÖNSSON, P. E. et al. Relaxation in interacting nanoparticle systems. In: *Journal of Molecular Liquids*. [S.l.: s.n.], 2004. v. 114, n. 1-3, p. 131–135. ISBN 0167-7322. ISSN 01677322.
- [175] JÖNSSON, P. E.; GARCÍA-PALACIOS, J. L. Thermodynamic perturbation theory for dipolar superparamagnets. *Phys. Rev. B*, v. 64, n. 17, p. 174416, 2001. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0101287%5Cnhttp://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.174416>>.
- [176] CHANTRELL, R. W. et al. Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles. *Physical Review B*, v. 63, n. 2, p. 024410, 2000. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.024410>>.
- [177] URTIZBEREA, A. et al. Specific Absorption Rates and Magnetic Properties of Ferrofluids with Interaction Effects at Low Concentrations. *J. Phys. Chem. C*, v. 114, p. 4916–4922, 2010. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp912076f>>.
- [178] FU, R.; YAN, Y. Y.; ROBERTS, C. Study of the effect of dipole interactions on hyperthermia heating the cluster composed of superparamagnetic nanoparticles. *AIP Advances*, v. 5, n. 12, p. 127232, 2015. ISSN 2158-3226. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/adva/5/12/10.1063/1.4939514>>.
- [179] SAVILLE, S. L. et al. The formation of linear aggregates in magnetic hyperthermia: Implications on specific absorption rate and magnetic anisotropy. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier Inc., v. 424, p. 141–151, 2014. ISSN 10957103. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.007>>.
- [180] EGGEMAN, A. S. et al. Size and concentration effects on high frequency hysteresis of iron oxide nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 43, n. 6, p. 2451–2453, 2007.

- [181] GARAIÓ, E. et al. Specific absorption rate dependence on temperature in magnetic field hyperthermia measured by dynamic hysteresis losses (ac magnetometry). *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 26, n. 1, p. 015704, 2015. ISSN 1361-6528. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25490677>>.
- [182] HERGT, R. et al. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 38, p. S2919–S2934, 2006. ISSN 0953-8984.
- [183] KHURSHID, H. et al. Anisotropy effects in magnetic hyperthermia: A comparison between spherical and cubic exchange-coupled FeO/Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 117, n. 17, p. 2–6, 2015. ISSN 10897550. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4919250>>.
- [184] NEMATI, Z. et al. Core/shell iron/iron oxide nanoparticles: are they promising for magnetic hyperthermia? *RSC Adv.*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 45, p. 38697–38702, 2016. ISSN 2046-2069. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA05064F>>.
- [185] HUGOUNENQ, P. et al. Iron oxide monocrystalline nanoflowers for highly efficient magnetic hyperthermia. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 29, p. 15702–15712, 2012. ISSN 19327447.
- [186] OH, J. K.; PARK, J. M. Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: Design, preparation, and biomedical application. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, Elsevier Ltd, v. 36, n. 1, p. 168–189, 2011. ISSN 00796700. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.08.005>>.
- [187] HAUSER, A. K. et al. Magnetic nanoparticles and nanocomposites for remote controlled therapies. *Journal of Controlled Release*, v. 219, p. 76–94, 2015. ISSN 18734995.
- [188] SCHALLER, V. et al. Monte Carlo simulation of magnetic multi-core nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, n. 10, p. 1400–1403, 2009. ISSN 03048853.
- [189] HAASE, C.; NOWAK, U. Role of dipole-dipole interactions for hyperthermia heating of magnetic nanoparticle ensembles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 85, n. 4, p. 2–6, 2012. ISSN 10980121.
- [190] SALVADOR, M. A. et al. Characterization, nanoparticle self-organization, and Monte Carlo simulation of magnetoliposomes. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, v. 93, n. 2, 2016. ISSN 15502376.

- [191] SANGTANI, A. et al. Multifunctional nanoparticle composites: Progress in the use of soft and hard nanoparticles for drug delivery and imaging. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, p. 1–23, 2017. ISSN 19390041.
- [192] SCHLEICH, N. et al. Dual anticancer drug/superparamagnetic iron oxide-loaded PLGA-based nanoparticles for cancer therapy and magnetic resonance imaging. *International Journal of Pharmaceutics*, Elsevier B.V., v. 447, n. 1-2, p. 94–101, 2013. ISSN 03785173. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.02.042>>.
- [193] YE, F. et al. Biodegradable polymeric vesicles containing magnetic nanoparticles, quantum dots and anticancer drugs for drug delivery and imaging. *Biomaterials*, v. 35, n. 12, p. 3885–3894, 2014. ISSN 01429612.
- [194] MOSAFER, J. et al. Study and evaluation of nucleolin-targeted delivery of magnetic PLGA-PEG nanospheres loaded with doxorubicin to C6 glioma cells compared with low nucleolin-expressing L929 cells. *Materials Science and Engineering C*, v. 72, p. 123–133, 2017. ISSN 09284931.
- [195] Guang Choo, E. S. et al. Controlled loading of superparamagnetic nanoparticles in fluorescent nanogels as effective T2-weighted MRI contrast agents. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 7, p. 2310, 2011. ISSN 0959-9428.
- [196] MAO, X.; XU, J.; CUI, H. Functional nanoparticles for magnetic resonance imaging. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, v. 8, n. 6, p. 814–841, 2016. ISSN 19390041.
- [197] SADAT, M. E. et al. Effect of spatial confinement on magnetic hyperthermia via dipolar interactions in Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, Elsevier B.V., v. 42, p. 52–63, 2014. ISSN 09284931. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.064>>.
- [198] SAKELLARI, D. et al. Ferrimagnetic nanocrystal assemblies as versatile magnetic particle hyperthermia mediators. *Materials Science and Engineering C*, Elsevier B.V., v. 58, p. 187–193, 2016. ISSN 09284931. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.023>>.
- [199] OVEJERO, J. G. et al. Effects of inter- and intra-aggregate magnetic dipolar interactions on the magnetic heating efficiency of iron oxide nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 16, p. 10954–10963, 2016. ISSN 1463-9076. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CP00468G>>.
- [200] DENNIS, C. L. et al. Nearly complete regression of tumors via collective behavior of magnetic nanoparticles in hyperthermia. *Nanotechnology*, v. 20, n. 39, p. 395103, 2009. ISSN 0957-4484.

- [201] LIU, X. L. et al. Magnetic nanoparticle-loaded polymer nanospheres as magnetic hyperthermia agents. *J. Mater. Chem. B*, v. 2, n. 1, p. 120–128, 2014. ISSN 2050-750X. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C3TB21146K>>.
- [202] SILVA, A. et al. *Drug targeting and other recent applications of magnetic carriers in therapeutics*. [S.l.: s.n.], 2010. ISSN 10139826. ISBN 0878492704 | 9780878492701.
- [203] PETRACIC, O. et al. Collective states of interacting ferromagnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 300, n. 1, p. 192–197, 2006. ISSN 03048853.
- [204] BEDANTA, S. et al. Overcoming the dipolar disorder in dense CoFe nanoparticle ensembles: Superferromagnetism. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 17, p. 10–13, 2007. ISSN 00319007.
- [205] BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 1, p. 013001, 2009. ISSN 0022-3727. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=1/a=013001?key=crossref.96a342154bce14a85809837e0b3127d7>>.
- [206] HADJIPANAYIS, G. C.; SIEGEL, R. W. *Nanophase materials: Synthesis-properties-applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1994.
- [207] LIU, X. L. et al. Magnetic nanoparticle-loaded polymer nanospheres as magnetic hyperthermia agents. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 2, n. 1, p. 120, 2014. ISSN 2050-750X. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3tb21146k>>.
- [208] DENNIS, C. L. et al. The influence of collective behavior on the magnetic and heating properties of iron oxide nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p. 18–21, 2008. ISSN 00218979.
- [209] JOHANNSEN, M. et al. Magnetic nanoparticle hyperthermia for prostate cancer. *Int. J. Hyperthermia*, v. 26, n. 8, p. 790–795, 2010. ISSN 0265-6736.
- [210] MAIER-HAUFF, K. et al. Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme. *Journal of Neuro-Oncology*, v. 103, n. 2, p. 317–324, 2011. ISSN 0167594X.
- [211] GUARDIA, P. et al. Water-soluble iron oxide nanocubes with high values of specific absorption rate for cancer cell hyperthermia treatment. *ACS Nano*, v. 6, n. 4, p. 3080–3091, 2012. ISSN 19360851.
- [212] ZHENG, W.; GAO, F.; GU, H. Magnetic polymer nanospheres with high and uniform magnetite content. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 288, p. 403–410, 2005. ISSN 03048853.

- [213] CHEN, D. X. et al. Size-independent residual magnetic moments of colloidal Fe₃O₄-polystyrene nanospheres detected by ac susceptibility measurements. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 9, 2008. ISSN 00218979.
- [214] CHEN, D. X. et al. Size-independent residual magnetic moments of colloidal Fe₃O₄-polystyrene nanospheres detected by ac susceptibility measurements. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 9, 2008. ISSN 00218979.
- [215] BANNWARTH, M. B. et al. Ellipsoid-shaped superparamagnetic nanoclusters through emulsion electrospinning. *Chem. Commun.*, v. 51, n. 18, p. 3758–3761, 2015. ISSN 1359-7345. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CC10076J>>.
- [216] ULRICH, S. et al. Preparation of ellipsoid-shaped supraparticles with modular compositions and investigation of shape-dependent cell-uptake. *RSC Adv.*, v. 6, n. 92, p. 89028–89039, 2016. ISSN 2046-2069. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA19861A>>.
- [217] PLUMER, M. L. et al. Micromagnetic simulations of interacting dipoles on an fcc lattice: application to nanoparticle assemblies. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, v. 22, n. 29, p. 296007, 2010. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21399324>>.

APÊNDICES A

A FUNÇÃO DE LANGEVIN

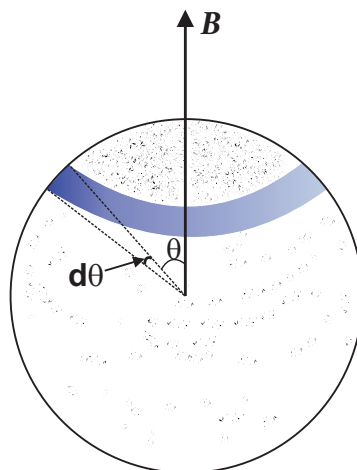


Figura A.1: Distribuição angular de momentos magnéticos na presença de um campo magnético. Figura adaptada da referência [89].

A energia de interação de um momento magnético com um campo magnético aplicado é dada por:

$$E = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -m_z B \quad (\text{A.1})$$

assumindo que o campo está aplicado ao longo do eixo z . Se o ângulo entre o campo externo e a direção do momento é θ , então:

$$E = -mB \cos \theta \quad (\text{A.2})$$

A partir da estatística de Boltzmann, a probabilidade que um estado com energia E

seja ocupado, é proporcional ao fator de Boltzmann:

$$p = e^{-E/k_B T} = e^{mB \cos \theta / k_B T} \quad (\text{A.3})$$

Vamos considerar que a magnitude de um momento seja constante, mudando apenas a direção. Então, o momento pode "se orientar" para qualquer região da superfície de uma esfera cujo raio é igual a magnitude do momento. O número de momentos que fazem ângulos que permanecem entre θ e $\theta + d\theta$ é proporcional a área de um anel de espessura $r d\theta$, em que r é o raio da esfera. Esta área é:

$$dA = (2\pi r \sin \theta)(r d\theta) = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta \quad (\text{A.4})$$

Assim, a probabilidade para um momento tenha uma direção que faça um ângulo com o eixo-z entre θ e $\theta + d\theta$ é, portanto,

$$p(\theta, T, B) = \frac{pdA}{\int_{\text{esfera}} pdA} = \frac{e^{mB \cos \theta / k_B T} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{mB \cos \theta / k_B T} \sin \theta d\theta} \quad (\text{A.5})$$

A magnetização é o valor médio da componente z do momento magnético total por unidade de volume. Para um dado momento, a componente ao longo da direção do campo é $m \cos \theta$. Então, a magnetização total devido a todos os momentos do sistema é:

$$M = \int Nm \cos \theta p(\theta, T, B) \quad (\text{A.6})$$

$$M = Nm \frac{\int_0^\pi e^{mB \cos \theta / k_B T} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{mB \cos \theta / k_B T} \sin \theta d\theta} \quad (\text{A.7})$$

em que N é o número de momentos por unidade de volume. Para resolver a integral acima, vamos substituir:

$$x = \frac{mB \cos \theta}{k_B T} = \xi \cos \theta \quad (\text{A.8})$$

que fornece,

$$\frac{M}{Nm} = \frac{\frac{1}{\xi} \int_{-\xi}^{\xi} x e^x dx}{\int_{-\xi}^{\xi} e^x dx} \quad (\text{A.9})$$

Vamos integrar o numerador utilizando a "integração por partes", assim, encontramos a solução:

$$\frac{M}{Nm} = \frac{e^\xi + e^{-\xi}}{e^\xi - e^{-\xi}} - \frac{1}{\xi} \quad (\text{A.10})$$

Então, considerando as funções hiperbólicas:

$$e^\xi - e^{-\xi} = 2 \sinh \xi \quad (\text{A.11})$$

$$e^\xi + e^{-\xi} = 2 \cosh \xi \quad (\text{A.12})$$

Substituindo,

$$\frac{M}{Nm} = \left(\frac{2 \cosh \xi}{2 \sinh \xi} - \frac{1}{\xi} \right) \quad (\text{A.13})$$

Portanto,

$$\frac{M}{Nm} = \left(\coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \quad (\text{A.14})$$

Finalmente, encontramos a Função de Langevin:

$$M = Nm \left[\coth \left(\frac{mB}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{mB} \right] = NmL(\xi), \quad (\text{A.15})$$

em que $\xi = mB/k_B T$ e $L(\xi) = \coth(\xi) - 1/\xi$ é a Função de Langevin [89].

Observamos que para altos valores de campo, quando $B \rightarrow \infty$, ou para valores baixos de temperatura, $T \rightarrow 0$, temos que $L(\xi) \rightarrow 1$. Isto é, quando todos os momentos magnéticos estão na direção do campo, a magnetização de saturação, correspondendo ao valor máximo da Função de Langevin.

Para valores muito pequenos de ξ , a Função de Langevin pode ser expandida como uma série de Taylor [89]:

$$L(\xi) = \frac{\xi}{3} - \frac{\xi^3}{45} + \dots \quad (\text{A.16})$$

Restando somente a parte linear,

$$L(\xi) \approx \frac{\xi}{3} \quad (\text{A.17})$$

Então,

$$M = \frac{Nm\xi}{3} = \frac{Nm^2 B}{3k_B T} \quad (\text{A.18})$$

Ou seja, encontramos a magnetização para valores pequenos de campo (B) ou altas temperaturas (T). Portanto, a suscetibilidade magnética é:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{M}{B/\mu_0} = \frac{\mu_0 Nm^2}{3k_B T} \quad (\text{A.19})$$

em que $B = \mu_0 H$ e μ_0 é a permeabilidade no vácuo.

APÊNDICES B

PARÂMETROS DE CAMPO E TEMPERATURA

Denotaremos o campo dipolar de uma partícula em seu polo a partir de um campo de escala H_0 . Podemos escrever, no CGS, as unidades correspondentes encontram-se entre parênteses:

$$H_0 = \frac{2m_0}{d^3} \quad (\text{B.1})$$

$$H_0 = \frac{2}{\rho^3 d^3} \frac{Vn\mu_B}{v_{cell}} \quad (\text{B.2})$$

onde ρ está associado a distância entre partículas em termos do diâmetro d da nanopartícula e V é o volume da nanopartícula. Então:

$$H_0 = \frac{2n\mu_B}{\rho^3 d^3 v_{cell}} \frac{\pi d^3}{6} \quad (\text{B.3})$$

$$H_0 = \frac{\pi n \mu_B}{3\rho^3 v_{cell}} \quad (\text{B.4})$$

$$H_0 = \frac{\pi n}{3\rho^3 v_{cell}} \frac{9.27 \times 10^{-21}}{10^{-21}} \left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \text{G}} \right) \quad (\text{B.5})$$

$$H_0 = \frac{\pi n \times 9.27}{3\rho^3 v_{cell}} \left(\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} = \text{Oe} \right) \quad (\text{B.6})$$

Portanto,

$$H_0 = \frac{\pi n \times 9.27 \times 10^{-3}}{3\rho^3 v_{cell}} \quad (kOe) \quad (\text{B.7})$$

Em seguida, vamos calcular o parâmetro de temperatura utilizado em nosso algoritmo. Denotaremos a temperatura a partir de uma temperatura de escala T_0 no CGS:

$$m_0 H_0 = k_B T_0 \quad (\text{B.8})$$

$$T_0 = \frac{m_0 H_0}{k_B} \quad (\text{B.9})$$

$$T_0 = \frac{V n \mu_B H_0}{v_{cell} k_B} \quad (\text{B.10})$$

Calculando a razão $\frac{\mu_B}{k_B}$ encontramos o valor de $0.672 \times 10^{-4} (K/G)$. Então,

$$T_0 = \frac{V n \times 0.672 \times 10^{-4} \times H_0}{v_{cell}} \quad \left(\frac{K}{G}\right)(kOe) \quad (\text{B.11})$$

ou então,

$$T_0 = \frac{0.672 \times 10^{-4} \times 10^3 \times H_0 \times V n}{v_{cell}} \quad \left(\frac{K}{G}\right)(Oe) \quad (\text{B.12})$$

Portanto,

$$T_0 = \frac{0.0672 \times V \times n \times H_0}{v_{cell}} \quad (K) \quad (\text{B.13})$$

ou em termos do diâmetro da partícula, então:

$$T_0 = \frac{0.0672 \times n \pi d^3 \times H_0}{6 v_{cell}} \quad (K) \quad (\text{B.14})$$