

POTENCIAIS NANOTERMODINÂMICOS MAGNÉTICOS COMO FERRAMENTA PARA ESTUDAR A MAGNETIZAÇÃO DE UM MATERIAL CRISTALINO CCC¹

Cássio de Castro Silva², Luizdarcy de Matos Castro³

RESUMO

Em 2001, Terrell L. Hill, apresentou um trabalho sobre o estudo de sistemas de partículas nanomagnéticas. Nanopartículas são sistemas físicos em escala nanométrica que podem exibir comportamento magnético, é característica desse tipo de sistema a dependência de suas propriedades com o tamanho e configuração da rede cristalina do material que o compõem. Hill demonstrou que essa dependência também impacta diretamente nas propriedades térmicas e magnéticas do nanomaterial. Em 1959 Bean e Livingston introduziram o termo superparamagnetismo em analogia com sistemas paramagnéticos. Segundo esses autores, partículas ferromagnéticas de domínio único em temperaturas elevadas podem se comportar magneticamente de maneira análoga ao paramagnetismo de Langevin de átomos portadores de momento, esse tipo de sistema também apresenta dependência com o tamanho, esse tipo de sistema também apresenta dependência com o tamanho. Nesse trabalho, é proposto o entendimento e o estudo teórico através de técnicas de renormalização das funções de Green e fazendo uma aproximação quase harmônica para obter resultados que comprovam a existência da dependência das propriedades termodinâmicas com o tamanho e estrutura de uma célula cristalina unitária CCC, esse modelo pode ser expandido para análise de nanofios, filmes finos e nanopartículas.

PALAVRAS-CHAVE: Estado Sólido, Magnetismo, Mecânica Estatística, Nanosistema, Termodinâmica.

TITLE

NANOTHERMODYNAMIC MAGNETIC POTENTIALS AS A TOOL TO STUDY THE MAGNETIZATION OF A CCC CRYSTALLINE MATERIAL

ABSTRACT

In 2001, Terrell L. Hill presented a paper on the study of nanomagnetic particle systems. Nanoparticles are physical systems on a nanometer scale that can exhibit magnetic behavior. The dependence of their properties on the size and configuration of the crystal

¹ Projeto de pesquisa financiado pela Fundação de Amparo à pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB). Bolsa n°0853/2022

² Bolsista. E-mail: cassiodecastro@gmail.com

³ Orientador. E-mail: luizdarcy.castro@uesb.edu.br

lattice of the material that composes them is characteristic of this type of system. Hill demonstrated that this dependence also directly impacts the thermal and magnetic properties of the nanomaterial. In 1959 Bean and Livingston introduced the term superparamagnetism in analogy with paramagnetic systems. According to these authors, single-domain ferromagnetic particles at elevated temperatures can behave magnetically in a manner analogous to the Langevin paramagnetism of momentum-carrying atoms; this kind of system's behavior also has a size dependency. In this work, understanding and theoretical study are proposed through renormalization techniques of Green's functions and making a quasiharmonic approximation to obtain results that prove the existence of the dependence of thermodynamic properties on the size and structure of a CCC crystalline unit cell, This model can be expanded to analyze nanowires, thin films and nanoparticles.

KEYWORDS: Solid State, Magnetism, Statistical Mechanics, Nanosystem, Thermodynamics

INTRODUÇÃO

Com a tendência da miniaturização dos componentes eletrônicos, o entendimento de nanosistemas tem sido um campo de pesquisa muito fértil na Física do Estado Sólido, as nanopartículas magnéticas (NPM) são vistas como uma das alternativas para superar o limite tecnológico onde a teoria clássica falha em descrever os fenômenos medidos experimentalmente, visto que o tamanho da NPM influencia diretamente nas propriedades do material, experimentos mostram que o ajuste das propriedades termodinâmicas e magnéticas podem ser controlados através da manipulação do tamanho, composição e/ou da distribuição dos átomos na estrutura, o que permite desenvolver materiais otimizados para cada tipo de aplicação [5].

Materiais em nanoescala são sistemas fora do equilíbrio termodinâmico, seu comportamento é frequentemente manifestado através de efeito de memória e histerese magnética, uma variedade de aplicações são exploradas desde a gravação magnética a refrigeração e medicina. Uma termodinâmica do não equilíbrio para nanopartículas que permita avanços em aplicações tecnológicas ainda está em desenvolvimento, principalmente para interações interpartículas não desprezíveis. Um exemplo de aplicabilidade é a abordagem complementar para a terapia do câncer baseada na hipertermia de nanopartículas, onde elas são internalizadas dentro de células cancerígenas e sujeitas a campos magnéticos alternados [8].

A não homogeneidade pode ser tratada como o desvio da quantidade termodinâmica a partir de seu valor médio determinado para todo o sistema considerado

homogêneo, a fim de avaliar o valor médio das características globais, dividiu-se todo o sistema não homogêneo em subsistemas que são considerados homogêneos, para finalmente extrair significado físico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizada uma busca na literatura a fim de encontrar estudos experimentais com resultados conclusivos acerca das propriedades de interesse para o projeto, após a revisão dos resultados foi realizado uma formulação matemática teórica dos modelos estudados com o objetivo de comparar os resultados experimentais com os resultados obtidos pela teoria.

Para obter uma teoria compatível com nanosistemas, tendo em vista que as propriedades de nanopartículas são proporcionais ao seu tamanho, é necessário realizar uma modificação nas equações da termodinâmica clássica para levar em consideração essa dependência com a escala. A partir das considerações de Hill, ao remodelar a termodinâmica para nanosistemas [5], foi obtido expressões teóricas utilizando o valor médio de uma grandeza termodinâmica para um sistema não homogêneo com uma certa dimensão [12], aqui considerado uma célula unitária cúbica de corpo centrada (CCC) (figura 1) e realizando o procedimento de renormalização das funções de Green aplicado aos cálculos das médias termodinâmicas para o sistema em questão [10]. Tendo o modelo bem definido com suas devidas considerações e munido dos potenciais termodinâmicos para um sistema macroscópico, chega-se a relações termodinâmicas para sistemas nanomagnéticos.

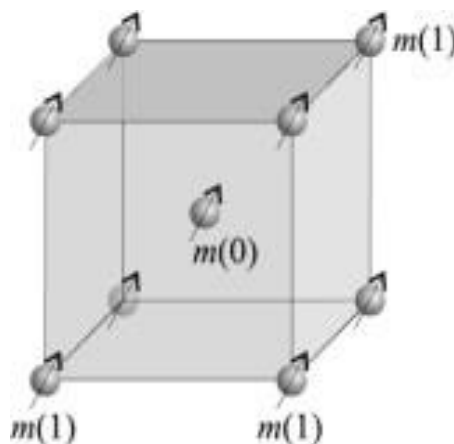


Figura 1: célula unitária ccc [12].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como proposto por Hill [5], foi realizada uma generalização da equação de Gibbs permitindo sair de um sistema macroscópico para entrar em um sistema nanoscópico. Modificou-se todo o ensemble adicionando um termo para um conjunto de pequenos sistemas equivalentes e não interagentes que são em si um sistema macroscópico, essa modificação permite trilhar um caminho algébrico e chegar em novas equações de estado [1]. Para esse tipo de sistema, foi considerada uma equação de estado modificada, chamada de equação de estado magnético [12], introduzindo o novo termo considerado por Hill.

Para descrever as propriedades desse sistema levamos em conta a construção da equação de estado magnético ao procedimento aplicado no caso do estado sólido cristalino de nano objetos cujas partículas são consideradas fônons. Com essa analogia, os sistemas magnéticos são descritos como magnons que formam o sistema de quase-partículas em interação. A renormalização da pressão e temperatura se conecta com as coordenadas vibracionais, se considerarmos phonons se propagando em uma dimensão restrita, os potenciais termodinâmicos podem ser avaliados através da equação de estado para a energia interna e entalpia, que nesse caso usaremos uma aproximação pseudo harmônica [9].

O potencial efetivo renormalizado descreve a interação entre dois átomos incorporados em um sistema de átomos que pode ser expandido em uma série de potências do quadrado do valor médio relativo do deslocamento dos átomos vizinhos em posição de equilíbrio devido à rede de vibrações. Analisando a integral de troca, no caso de uma célula CCC, é possível obter duas relações para a magnetização que são dependentes uma da outra, sendo assim, seu resultado só pode ser obtido numericamente (figura 2).

CONSIDERAÇÕES

Como ilustrado na figura 2, a curva de magnetização de um material nanomagnético com configuração cúbica de corpo centrado é inversamente proporcional à temperatura, resultado já esperado e bem descrito pela literatura, nota-se que a magnetização do núcleo central é menor para baixas temperaturas se

igualando aos núcleos dos vértices apenas no ponto de saturação e a temperaturas acima da temperatura crítica.

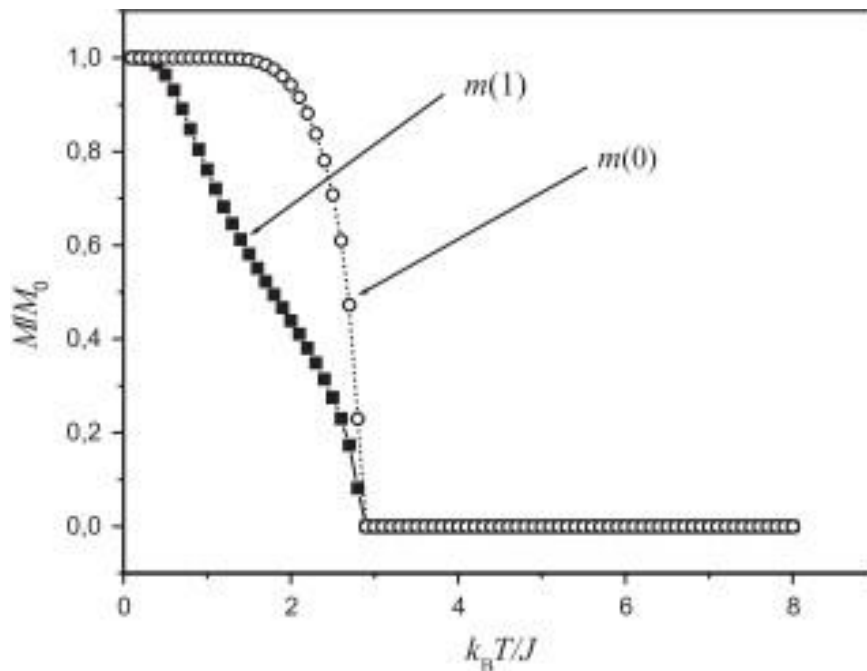


Figura 2: gráfico das duas relações para a magnetização da célula unitária ccc [12].

Essa análise mostra que a adaptação da termodinâmica macroscópica para uma nanotermodinâmica proposta por Hill nos fornece uma dependência das propriedades térmicas e magnéticas com o tamanho e com o número de células que compõem a nanopartícula. A partir desse modelo foi possível definir novos potenciais nanotermodinâmicos e propriedades magnéticas levando em conta essas dependências estudadas nas seções anteriores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BALCERZAK, T. A rigorous equation of state for magnetic systems. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 177, p. 771-772, 1998.

[2] BEAN, C. P.; LIVINGSTON, undJ D. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 4, p. S120-S129, 1959.

- [3] DE MIGUEL, Rodrigo; RUBÍ, J. Miguel. Statistical mechanics at strong coupling: A bridge between Landsberg's energy levels and Hill's nanothermodynamics. **Nanomaterials**, v. 10, n. 12, p. 2471, 2020.
- [4] ELCOCK, E. W.; LANDSBERG, P. T. Temperature dependent energy levels in statistical mechanics. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, v. 70, n. 2, p. 161, 1957.
- [5] HILL, Terrell L. A different approach to nanothermodynamics. **Nano Letters**, v. 1, n. 5, p. 273-275, 2001.
- [6] DE OLIVEIRA, Mário José. **Termodinâmica**. Editora Livraria da Física, 2005.
- [7] LI, Zhen Hua; TRUHLAR, Donald G. Nanothermodynamics of metal nanoparticles. **Chemical Science**, v. 5, n. 7, p. 2605-2624, 2014.
- [8] PERIGO, Elio Alberto et al. Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia. **Applied Physics Reviews**, v. 2, n. 4, 2015.
- [9] PLAKIDA, N. M.; SIKLÓS, T. Theory of one-dimensional lattice in pseudoharmonic approximation. **Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae**, v. 26, n. 4, p. 387-400, 1969.
- [10] ROMANOWSKI, S. J., & WOJTCZAK, L. (1997). *Green functions in electrochemistry*. Dordrecht, Kluwer Academic.
- [11] TORCHE, Paola et al. Thermodynamics of interacting magnetic nanoparticles. **Physical Review B**, v. 101, n. 22, p. 224429, 2020.
- [12] WARDA, K. The size effect in the equation of state for nanostructures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 34, p. 345301, 2009.