

MARCOS TIAGO DE AMARAL E ELÓI

**TRANSIÇÃO DE FASE COLUNAR INDUZIDA PELO CAMPO EM FLUIDOS
MAGNÉTICOS BIOCOMPATÍVEIS**

ESTUDO DO AGING COM MEDIDAS DE MAGNETOTRANSMISSIVIDADE

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em
Física da Universidade de Brasília como requisito
parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César de Moraes
Co-orientador: Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis

Brasília
2013

MARCOS TIAGO DE AMARAL E ELÓI

**TRANSIÇÃO DE FASE COLUNAR INDUZIDA PELO CAMPO EM FLUIDOS
MAGNÉTICOS BIOCOMPATÍVEIS**

ESTUDO DO *AGING*¹ COM MEDIDAS DE MAGNETOTRANSMISSIVIDADE

Esta tese foi julgada adequada à obtenção do título de Doutor em Física e aprovada em sua forma final pelo Curso de Doutorado em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

Brasília, 24 de maio de 2013.

¹ Mudanças que ocorrem ao longo do tempo. Palavra da língua inglesa foi usada por não apresentar correspondente significado em português.

Professor e orientador, Dr. Paulo César de Moraes
Universidade de Brasília

Prof. Dr. Antonio Azevedo da Costa
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. PhD. Yuri Dumaresq Sobral
Universidade de Brasília

Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Godoy Soler Pajanian
Universidade de Brasília

Prof. Dr. Sebastião William da Silva
Universidade de Brasília

Dedico esta tese:

Ao meu pai, esteja ele onde estiver,

a minha mãe, Lenir,

e a minha esposa, Alessandra,

à minha filha Giovana, que está para chegar,

e aos demais filhos que eu por ventura venha a ter.

AGRADECIMENTOS

Só foi possível realizar este trabalho graças à ajuda direta e indireta de inúmeras pessoas. Assim, expresso minha gratidão:

sobretudo a Deus, por ter criado a natureza com uma lógica fantástica e por ter me dado a capacidade de entender ou, pelo menos, descrever e modelar parte dela;

à minha esposa, Alessandra, pela compreensão nos dias de estudo, pelo incentivo nos dias de cansaço, pela companhia que preenche de amor todos os meus dias;

aos meus pais, Mauro e Lenir, por estarem sempre presentes, partícipes e dedicados;

à minha irmã, Maria Amélia, pela sempre presente amizade e também pela revisão gramatical da tese;

ao meu irmão, Mauro Júnior, amigo e conselheiro de todas as horas;

a toda a minha família, pela convivência agradável;

enfim, a todos os meus amigos, pelo companheirismo.

Agradeço também:

ao meu orientador, Prof. Dr. Andris Figueirôa Bakuzis, pela oportunidade de realizar o trabalho, pelos ensinamentos, discussões, críticas, elogios e incentivo, essenciais na formação de um doutor;

ao Prof. Dr. Paulo César de Moraes, com quem comecei a fazer ciência, pela oportunidade de trabalhar com nanotecnologia;

ao Prof. Dr. Norbert Buske, pela elaboração e repasse das amostras;

aos colegas Juracy Leandro dos Santos Júnior e Emílio Ramos Cintra, pela enorme contribuição na obtenção das medidas;

ao Prof. Dr. Leandro Martin Socolovsky e ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton, pela realização das medidas de microscopia eletrônica;

ao CNPq e à CAPES, pelo apoio financeiro;

aos demais professores do Instituto de Física da Universidade de Brasília, pelo conhecimento repassado;

aos servidores do Instituto de Física, por todo o apoio;

aos meus colegas de pós-graduação Fernando, Leo, Júlia, Dani e tantos outros, pela convivência.

“Foi Ele quem me deu a verdadeira ciência de todas as coisas, quem me fez conhecer a constituição do mundo e as virtudes dos elementos, o começo, o fim e o meio dos tempos, a sucessão dos solstícios e as mutações das estações, os ciclos do ano e as posições dos astros”.

(Sab 7, 17-19)

RESUMO

A presente tese analisou a variação da transmissão ótica com a aplicação de campo magnético em amostras de fluido magnético biocompatível contendo partículas de magnetita cobertas com tartarato e poliaspartato. As amostras-mãe foram diluídas, dando origem a várias amostras, com frações volumétricas de partículas compreendidas entre 0,17% e 1,52%, que foram medidas em diferentes datas após a preparação (1, 30, 120, 240, e 1460 dias). Foi possível mostrar que, a baixo campo, o comportamento da magnetotransmissividade pode ser descrito pela rotação de cadeias lineares, de modo que o ajuste dos dados permite uma estimativa do tamanho médio dos aglomerados em cada amostra. A análise dos dados indica que amostras mais concentradas e mais antigas tendem a apresentar cadeias maiores. Os resultados evidenciam a existência de um mínimo na transmissividade para determinado campo crítico, cuja origem está relacionada à formação de colunas de cadeias, construídas a partir das cadeias isoladas – é a transição de fase colunar. Notou-se que o campo crítico diminui à medida que a fração volumétrica aumenta e a amostra envelhece. Para se analisar a origem deste fenômeno, foram usados modelos de transição de fase e a teoria de Mie associada a uma cadeia de esferas e a um cilindro infinito.

Palavras-chave: Fluido Magnético; Magneto-ótica; Transição de fase.

ABSTRACT

The field dependence of the optical transmission of tartrate-coated and polyaspartate-coated magnetite-based aqueous colloids was studied. The colloidal stock samples were diluted to prepare a series of samples containing different particle volume fractions ranging from 0.17% up to 1.52% and measured at distinct times after preparation (1, 30, 120, 240, and 1460 days). We show that the magneto-transmissivity behavior is mainly described by the rotation of linear chains, at the low field range, whereas the analysis of the data provided the measurement of the average chain length. Results also reveal that the optical transmissivity has a minimum at a particular critical field, whose origin is related to the onset of columns of chains built from isolated particle chains, i.e. due to a columnar phase transition. We found the critical field reducing as the particle volume fraction increases and as the sample's aging time increases. To investigate the origin of this phenomenon we used phase condensation models and Mie's theory applied to a chain of spheres and to an infinite cylinder.

Keywords: Magnetic fluids; Magneto-optics; Phase transition.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.1 – Desenho esquemático das estruturas colunares auto-organizadas que se formam em um fluido magnético quando este é submetido a um campo magnético externo (Pu *et al.*, 2009). 4
- Figura 1.2 – Fotos de microscopia crioeletrônica de uma amostra congelada de fluido magnético à base de ferro. Em (a), sem campo aplicado, nota-se a existência de pequenos aglomerados. Em (b), sob a ação do campo, observa-se na mesma amostra a formação de colunas formadas por inúmeras partículas e cadeias, com uma ampliação de 4x no detalhe inferior da foto. As barras medem 200 nm (Butter *et al.*, 2003). 5
- Figura 2.1 – Fluido magnético concentrado é atraído pelo ímã (TECHNORAMA SWISS SCIENCE CENTER, 2010). 11
- Figura 2.2 - Distribuição de diâmetros das partículas do fluido magnético produzido por Papell (Papell, 1965). 12
- Figura 2.3 - Esquema de um fluido magnético surfactado. A molécula do surfactante tem cabeça polar e cauda apolar. 14
- Figura 2.4 - Esquema de um fluido magnético iônico onde se pode notar uma dupla camada elétrica em volta das partículas. 15
- Figura 2.5 - (a) Esquema de uma nanopartícula com dupla camada de um surfactante monofuncional, com sua extremidade polar (cabeça) voltada para o líquido carreador e (b) nanopartícula com uma monocamada de surfactante multifuncional, com uma extremidade polar voltada para o líquido carreador e outra voltada para a partícula. 16
- Figura 2.6 - Esquema que ilustra os principais parâmetros das interações presentes nos fluidos magnéticos. 17
- Figura 2.7 - Comportamento das interações de van der Waals e de esfera rígida existentes entre um par de esferas em função da distância superfície a superfície y . No caso, $\sigma_{LJ} = 3,5 \text{ \AA}$, $A = 4 \times 10^{-20} \text{ J}\cdot\text{m}$, $D = 8,9 \text{ nm}$ 22
- Figura 2.8 – Acima do eixo horizontal: Dependência da repulsão estérica com a densidade de moléculas surfactantes (*grafting* ζ) para $D = 8,9 \text{ nm}$ e $\delta = 0,6 \text{ nm}$. Abaixo do eixo das abscissas: Variação da energia dipolar magnética máxima (orientação *head-to-tail*) para partículas de diversos tamanhos, com $\mu_1 = \mu_2 = \pi/6 D^3 M_S$, $M_S = 471 \text{ G}$ e $T = 298 \text{ K}$ 23
- Figura 2.9 - Comportamento das principais interações existentes entre um par de nanopartículas magnéticas esféricas com a distância superfície a superfície y , considerando $A = 4 \times 10^{-20} \text{ J}\cdot\text{m}$, $D = 8,9 \text{ nm}$, $\mu_1 = \mu_2 = \pi/6 D^3 M_S$, $M_S = 471 \text{ G}$, $\delta = 0,6 \text{ nm}$, $\zeta = 1 \times 10^{18} \text{ ligantes/m}^2$, $T = 298 \text{ K}$ 25
- Figura 2.10 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma partícula de magnetita (Pinna *et al.*, 2005). 27

- Figura 2.11 - Gráfico esquemático que mostra a variação do campo coercivo com o diâmetro da partícula (Adaptado de Cullity, 1972). 28
- Figura 2.12 - Detalhe de um alto-falante com fluido magnético (Liquids Research Limited, 2010). 32
- Figura 2.13 - Evolução do diâmetro de um tumor inicialmente com 7 mm em camundongos: o gráfico à esquerda mostra o grupo controle. O gráfico do centro mostra o grupo que recebeu o tratamento de magneto-hipertermia. À direita, a comparação da temperatura no tumor com a temperatura no reto do animal mostra um aquecimento tumoral de cerca de 8 °C (Ito *et al.*, 2003). 33
- Figura 2.14 – (a) Diagrama de modulador para fibra ótica que utiliza fluido magnético. O revestimento é substituído por um fluido magnético de índice de refração levemente menor que o núcleo da fibra ótica. Com o campo aplicado ($H \neq 0$), o índice de refração do fluido aumenta e a reflexão total cessa, permitindo fuga de luz da fibra. (b) Microfotografia mostra colunas que se formam em fluido magnético que reveste fibra ótica sob ação de campo (273 Oe). (c) Diminuição da intensidade de luz transmitida (*Transmission loss*) em virtude da aplicação de campo magnético (H) (Yang *et al.*, 2004; Chieh *et al.*, 2007). 35
- Figura 2.15 – (a) Filme de fluido magnético entre dois prismas. Seu índice de refração vai definir a intensidade da luz transmitida para o detector 1 ou refletida para o detector 2. (b) Variação percentual nos valores de luz refletida (R) e transmitida (T) motivada pela aplicação de campo magnético (H) (Horng *et al.*, 2004). 35
- Figura 2.16 – (a–e) Método de fabricação de rede de difração contendo fluido magnético: pequenas calhas são produzidas no material fotorresistor para ser preenchido com ferrofluido e vedado a seguir. À direita, observam-se alterações na intensidade dos padrões de difração produzidos pela rede de difração com o campo externo aplicado em diferentes intensidades. (Pu *et al.*, 2005). 36
- Figura 2.17 – (a) Campo magnético produzido por solenoides movimentada o fluido magnético pela rede de difração da fibra ótica (LPG) com a frequência de 1 Hz, (b) alterando a transmissão do raio infravermelho de comprimento de onda 1526 nm (Liao *et al.*, 2005). 36
- Figura 2.18 – Espectro de transmissão de um cristal fotônico de nitreto de silício (SiN) preenchido com fluido magnético. À medida que o campo magnético aumenta, maior é o índice de refração efetivo do fluido (n_{eff}) e as frequências de ressonância diminuem (*red-shift*). Quanto mais n_{eff} se aproxima do índice do nitreto de silício (n_{SiN}), mais estreitas são as linhas de ressonância (Lee *et al.*, 2011). 37
- Figura 3.1 – Estrutura química do ácido tartárico e do ácido poliaspártico. 38
- Figura 3.2 - Difrátograma obtido a partir da difração de raios-X da amostra TT de magnetita em pó. Os picos são indexados pelos índices de Miller hkl 41
- Figura 3.3 - Distribuição de diâmetros para os grãos de magnetita cobertos com tartarato (TT) e ajuste lognormal. No detalhe, a fotografia obtida por um microscópio eletrônico de uma partícula típica. 43
- Figura 3.4 – Histograma dos diâmetros dos grãos de Fe_3O_4 cobertos com poliaspartato (PA) e o melhor ajuste dos dados com a Eq. (3.3). No detalhe, a imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma partícula típica. 44

- Figura 3.5 – Diagrama em blocos do equipamento utilizado para a obtenção das medidas de magnetotransmissividade. No detalhe, uma representação em 3D do porta-amostra, do campo elétrico da luz polarizada incidente (\vec{E}_0), o campo magnético externo (\vec{H}) e o campo gravitacional (\vec{g}) (Eloi *et al.*, 2010). 45
- Figura 3.6 – O autor da presente tese, Marcos Elói, e a montagem experimental utilizada para a obtenção dos dados de magnetotransmissividade..... 47
- Figura 4.1 – Luz incidente na partícula induz um momento de dipolo \vec{p} na mesma, de modo que esta passará a emitir radiação, originando a luz espalhada. 52
- Figura 4.2 – Eficiência de extinção e espalhamento para uma partícula de magnetita dispersa em água, e água dispersa no ar. Note que, como a água absorve pouco, espalhamento e extinção se equivalem. 56
- Figura 4.3 – Sistema de coordenadas de uma cadeia de partículas ($x'y'z'$) e do laboratório (xyz). O eixo x' é normal ao plano $z - z'$, que, por sua vez, contém o eixo y' 59
- Figura 5.1 – Símbolos mostram a magnetotransmissividade paralela normalizada $t_{||}$ em função do campo magnético aplicado para a amostra TT com 1 dia de idade em diversos valores de fração volumétrica. As linhas denotam o melhor ajuste obtido pelo modelo proposto – Eq. (4.39) – para medidas até o campo crítico..... 64
- Figura 5.2 – Símbolos mostram a magnetotransmissividade paralela normalizada $t_{||}$ em função do campo magnético aplicado para a amostra TT com 30 dias de idade em diversos valores de fração volumétrica. As linhas denotam o melhor ajuste obtido pelo modelo proposto – Eq. (4.39) – para medidas até o campo crítico..... 65
- Figura 5.3 – Símbolos mostram a magnetotransmissividade paralela normalizada $t_{||}$ em função do campo magnético aplicado para a amostra TT com 120 dias de idade em diversos valores de fração volumétrica. As linhas denotam o melhor ajuste obtido pelo modelo proposto – Eq. (4.39) – para medidas até o campo crítico. ... 66
- Figura 5.4 – Símbolos mostram a magnetotransmissividade paralela normalizada $t_{||}$ em função do campo magnético aplicado para a amostra TT com 240 dias de idade em diversos valores de fração volumétrica. As linhas denotam o melhor ajuste obtido pelo modelo proposto – Eq. (4.39) – para medidas até o campo crítico. ... 67
- Figura 5.5 – Efeito do envelhecimento: dados de magnetotransmissividade de amostra TT com determinada fração volumétrica (variando de 0,17 a 1,38 %) e idades diferentes..... 68
- Figura 5.6 – Símbolos mostram a magnetotransmissividade paralela normalizada $t_{||}$ em função do campo magnético aplicado para a amostra PA com 240 dias de idade em diversos valores de fração volumétrica. As linhas denotam o melhor ajuste obtido pelo modelo proposto – Eq. (4.39) – para medidas até o campo crítico. ... 69
- Figura 5.7 – Pontos indicam o tamanho médio das cadeias estimado como parâmetro de ajuste dos dados de magnetotransmissividade, plotados em função da fração volumétrica de partículas. As linhas representam o melhor ajuste do comprimento médio dos aglomerados de acordo com o cálculo teórico mostrado na Eq. (5.1). 72

Figura 5.8 – Símbolos mostram a constante de acoplamento dipolar magnético λ_{mag} obtida sem campo aplicado ($E = E_{H=0}$), sob campo magnético infinito ($E = E_{H \rightarrow \infty}$) e na energia máxima (configuração <i>head-to-tail</i>).	74
Figura 5.9 – (a) Símbolos mostram H_c em função da fração volumétrica de partículas para amostras TT com diferentes idades, e (b) para amostras TT e PA com 240 dias. As linhas são o ajuste dos dados experimentais de acordo com o modelo de transição estrutural (ver Eq. (5.12)).	77
Figura 5.10 – (a) Dados de $H_c \times \phi$ das amostras TT e (b) das amostras com 240 dias, ajustados com uma lei de potência do tipo $H_c \propto \phi^{-\beta}$ (linhas).....	80
Figura 5.11 – Eficiência de extinção para cadeias lineares formadas por Q esferas cobertas e para um cilindro infinito cujo eixo longitudinal é perpendicular ao feixe de luz incidente e paralelo ao campo elétrico que constitui o referido feixe.	83
Figura 5.12 – Pontos experimentais do campo crítico em função da fração volumétrica para todas as amostras. Os diagramas de fase, representados pelas linhas, estimam H_c versus ϕ de acordo com o modelo de Ivanov (1996) para amostras bidispersas de fluido magnético que simulam as amostras estudadas na presente tese.	87
Figura 5.13 – Parâmetro γ obtido a partir de cada ajuste do campo crítico (ver Figura 5.9) pela Eq. (5.12).....	90
Figura 5.14 – (a) Esquema da configuração das nanopartículas no líquido carreador e fotografias das amostras (b) TT e (c) PA para campos de intensidade menor que o valor crítico ($H_1 < H_c$). (d) Representação da conformação dos nanoímãs e imagens das amostras (e) TT e (f) PA para campos bastante intensos, bem acima do valor crítico ($H_2 \gg H_c$). No regime de baixo campo, as cadeias se orientam paralelamente a H e as amostras são homogêneas (a–c). Para altos campos, bem maiores que H_c , listras suaves podem ser observadas: são as estruturas colunares se formando e precipitando (d–f).....	93
Figura 5.15 – (a) Símbolos mostram a transmissividade paralela relativa $t_{//}$ para as amostras PA com 1460 dias e $\phi = 1,52\%$ em função do campo aplicado para diferentes taxas de variação de campo. (b) Pontos representam H_c em função da fração volumétrica de partículas para amostras PA com 1460 dias em diferentes velocidades de aumento do campo aplicado, enquanto as linhas denotam o melhor ajuste dos dados experimentais de acordo com o modelo de transição estrutural – ver Eq. (5.12). (c) Parâmetro γ obtido a partir de cada ajuste.	95
Figura A.1 – Primeira página do artigo de Gustav Mie (1908).....	116
Figura A.2 – Função esférica de Bessel do 1º tipo, $j_n(\rho)$, para ordens de 0 a 3.....	121
Figura A.3 – Função esférica de Bessel do 2º tipo, $y_n(\rho)$, para ordens de 0 a 3.....	121
Figura A.4 – Superfícies imaginárias (1) e (2) em relação à esfera.	130
Figura B.1 – Cilindro infinito iluminado obliquamente por uma onda plana.	140
Figura B.2 – Superfície cilíndrica imaginária de raio R e comprimento L	145

- Figura B.3 – Eficiência de extinção (Caso I) de um cilindro de magnetita ($\varepsilon_1 = 5,2 + 3,0i$) imerso em água ($\varepsilon_m = 1,78$) para vários ângulos. No detalhe, $\vartheta = 1^\circ$ em escala mais apropriada..... 146
- Figura B.4 – Eficiência de extinção (Caso II) de um cilindro de magnetita imerso em água. 146
- Figura C.1 – Posição e orientação do dipolo da partícula i tendo como referência um sistema de coordenadas cuja origem coincide com o centro da partícula ($i-1$), e eixo $\overline{Oz_i}$ é paralelo ao seu momento magnético $\vec{\mu}_{i-1}$ (Mendelev e Ivanov, 2004)..... 152
- Figura C.2 – Estimativa do tamanho médio dos aglomerados (a) em função da fração volumétrica e (b) em função da constante de acoplamento dipolar magnético, ambos na ausência de campo. Estimativa do tamanho médio dos aglomerados (c) em função da fração volumétrica e (d) em função da constante de acoplamento dipolar magnético, na ausência de campo ($H = 0$), sob campo intenso ($H \rightarrow \infty$) e quando a energia livre F entre duas partículas se iguala à sua energia dipolar magnética na configuração *head-to-tail*, conforme proposto por Zubarev e Iskakova (2000). 155

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tipos de coloides.	10
Tabela 2.2 - Tipos de ordenamento magnético.....	26
Tabela 5.1 – Constante de acoplamento dipolar magnético (λ_{mag}), obtida para o caso de campo intenso ($E = E_{H \rightarrow \infty}$), e estimativa da distância superfície a superfície entre os núcleos magnéticos de partículas vizinhas (y), considerando-se que $y = 2\delta$ para amostras TT com 1 dia e amostras PA com 240 dias.	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	FLUIDOS MAGNÉTICOS.....	9
2.1	Coloides.....	9
2.2	Definição	10
2.3	Origem	11
2.4	Tipos de fluido magnético	13
2.4.1	Fluido magnético surfactado.....	13
2.4.2	Fluido magnético iônico.....	14
2.4.3	Fluido magnético iônico-surfactado ou híbrido.....	15
2.4.3.1	Fluido magnético biocompatível	16
2.5	Estabilidade	17
2.5.1	Interação gravitacional	17
2.5.2	Interação dipolar magnética	19
2.5.3	Interação de van der Waals.....	20
2.5.4	Interação de esfera rígida	21
2.5.5	Interação estérica.....	22
2.5.6	Interação eletrostática.....	24
2.6	Propriedades magnéticas dos coloides magnéticos	25
2.6.1	Propriedades magnéticas das partículas	25
2.6.2	Superparamagnetismo extrínseco.....	30
2.7	Aplicações	30
2.7.1	Aplicações industriais.....	31
2.7.2	Aplicações biológicas e biomédicas	32
2.7.3	Aplicações tecnológicas	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Preparação das amostras	38
3.2	Caracterização das amostras	39
3.2.1	Difração de raios-X.....	40
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	42
3.3	Montagem experimental.....	45
4	TRANSMISSIVIDADE MAGNÉTICA	48
4.1	Transmissividade magnética.....	48
4.2	Modelo Teórico da Transmissividade Magnética	49
4.2.1	Seção de choque	50
4.2.2	Modelo de Mie.....	55
4.2.3	Permeabilidade elétrica de cadeias	57
4.2.4	Efeito do campo magnético aplicado	58

5	DADOS E ANÁLISE.....	63
5.1	Dados de magnetotransmissividade paralela	63
5.2	Análise de dados.....	70
5.2.1	Magnetotransmissividade para campos abaixo do valor crítico	70
5.2.2	Análise do campo crítico	76
5.2.2.1	Lei de escala	78
5.2.2.2	Modelo de Mie para cadeias.....	81
5.2.2.3	Transição de fase do tipo gás-líquido	85
5.2.2.4	Transição de fase colunar	88
5.2.2.5	Taxa de variação do campo	94
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	97
	BIBLIOGRAFIA.....	99
	APÊNDICES.....	115
	APÊNDICE A – MODELO DE MIE	116
A.1	Soluções da equação de Helmholtz.....	117
A.2	Expansão da onda plana em vetores harmônicos esféricos.....	123
A.3	Campos internos e espalhados	129
A.4	Coeficientes de espalhamento	132
A.5	Seção de choque de espalhamento e extinção	133
	APÊNDICE B – MODELO DE MIE PARA O CILINDRO INFINITO. 138	
B.1	Soluções da equação de Helmholtz em coordenadas cilíndricas	138
B.2	Expansão da onda plana em vetores harmônicos cilíndricos.....	139
B.2.1	Caso I – Campo elétrico incidente paralelo ao plano xz	140
B.2.2	Caso I – Campos internos e espalhados.....	142
B.2.3	Caso II – Campo elétrico incidente perpendicular ao plano xz	144
B.3	Seção de choque de espalhamento e extinção	144
	APÊNDICE C – MODELOS DE FORMAÇÃO DE CADEIAS.....	147
C.1	Um pouco de termodinâmica	148
C.2	Energia livre de um fluido magnético	149
	ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO NO PERIÓDICO <i>PHYSICAL REVIEW E</i> COMO REQUISITO PARA A DEFESA DA PRESENTE TESE DE DOUTORADO.....	156

1 INTRODUÇÃO

Fluidos magnéticos, essencialmente constituídos por nanoímãs dispersos em um líquido, despertam o interesse da comunidade científica para fins de aplicação tecnológica desde meados do século passado (Pappel, 1965). Uma vez que combinam o magnetismo das partículas com a fluidez do meio dispersante, os coloides magnéticos apresentam inúmeras utilizações. No contexto da presente tese, salienta-se seu emprego em dispositivos magneto-óticos e magnetofotônicos, como moduladores, isolantes ou sensores óticos (Hornig *et al.*, 2004; Liao *et al.*, 2005; Pu *et al.*, 2007; Chieh *et al.*, 2007), visto que as propriedades óticas dos ferrofluidos podem ser magneticamente controladas. Mais recentemente, os fluidos magnéticos vêm despertando o interesse da área médica e biológica, pois sua utilização em diagnóstico e tratamento do câncer é bastante promissora (Ito *et al.*, 2006; Primo *et al.*, 2007).

Uma característica primordial de um fluido magnético é a sua estabilidade coloidal, ou seja, a capacidade das partículas magnéticas de se manterem dispersas e suspensas no fluido. Um tratamento na superfície dos nanomagnetos, seja com a adsorção de uma camada molecular, seja com o posicionamento de íons em torno da partícula, permite que o fluido se estabilize por longos períodos, que podem chegar a vários anos.

Ao se atravessar uma amostra de fluido magnético com luz, podem-se obter importantes informações sobre as características do ferrofluido e verificar se as mesmas se alteram sob ação de campo. Experimentos de magneto-ótica com fluidos magnéticos são realizados desde a década de 1970 (Hayes, 1975; Skibin *et al.*, 1977), e desde 1980 indicam que, mesmo estável, um coloide magnético pode encerrar partículas agrupadas, formando dímeros, trímeros ou agregados maiores (Scholten, 1980). À medida que o campo é aplicado, as partículas e os aglomerados tendem a se alinhar, de modo que se nota uma variação monotônica da intensidade de luz transmitida (Mehta *et al.*, 1980; Taketomi *et al.*, 1987;

Socoliuc *et al.*, 1999; Jennings *et al.*, 2000; Gravina *et al.*, 2005). A configuração da polarização da luz e do campo externo vai determinar se a variação será positiva ou negativa.

No entanto, resultados recentes, obtidos no Laboratório de Magneto-ótica do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (Cintra *et al.*, 2008), bem como em outros centros de pesquisa (Ivey *et al.*, 2000; Mehta *et al.*, 2006a, 2006b; Philip *et al.*, 2008; Laskar *et al.*, 2008), evidenciam um novo comportamento da extinção e do espalhamento da luz ao atravessar uma amostra de fluido magnético: o aparecimento de um valor mínimo de transmissão para determinado campo aplicado. O entendimento da real origem do efeito nortearia e criaria várias aplicações dos fluidos magnéticos, tanto no campo da magnetofotônica quanto na área biomédica. Laskar *et al.* (2008) sugerem que o ponto crítico pode ser explicado com a centenária teoria de espalhamento e extinção da luz proposta pelo alemão Gustav Mie (1908), que prevê ressonâncias para determinadas conformações dos objetos espalhadores. Acredita-se que a configuração das partículas que ocasionaria o fenômeno esteja ligada a uma transição de fase, com a formação de cadeias maiores, gotas ou estruturas colunares, que seriam regiões onde milhares de partículas se aglomerariam (Goldberg *et al.*, 1971; Hayes, 1975; Haas e Adams, 1975; Peterson e Krueger, 1977; Cebers, 1982; Sano e Doi, 1983; Reed e Fendler, 1986; Buyevich e Ivanov, 1992; Cebers, 1992; Massart *et al.*, 1995; Zubarev e Ivanov, 1997, 1998; Bacri *et al.*, 1999; Lacoste e Lubensky, 2001; Richardi *et al.*, 2002; Zubarev e Iskakova, 2002; Weiss, 2005; Klokkenburg *et al.*, 2006, 2007; Richardi *et al.*, 2008; Jordanovic e Klapp, 2009; Iskakova *et al.*, 2009). De fato, a aplicação de campo, a diminuição da temperatura e o aumento da concentração podem levar a uma brusca alteração na estabilidade do fluido (Goldberg *et al.*, 1971; Hayes, 1975; Peterson e Krueger, 1977; Massart *et al.*, 1995; Bacri *et al.*, 1999), tratada como uma transição do tipo gás-líquido por vários cientistas (Cebers, 1982; Sano e Doi, 1983; Buyevich e Ivanov, 1992; Cebers, 1992; Zubarev e Ivanov, 1997, 1998; Lacoste e Lubensky, 2001). Modelando-se as

nanopartículas magnéticas dispersas como um gás de esferas rígidas – modelo de Carnahan-Starling (Mansoori *et al.*, 1971) – e considerando-se termos de interação do momento magnético dos grãos entre si e com o campo externo, obtém-se um diagrama de fases capaz de identificar valores críticos de fração volumétrica, temperatura e campo aplicado para os quais se espera uma mudança de fase (Ivanov, 1996). É interessante notar que os modelos utilizados para se descrever a referida transição normalmente preveem que os aglomerados lineares coíbem o aparecimento da condensação (Zubarev e Iskakova, 2002).

Uma vez que os coloides magnéticos podem se condensar sob ação de campo, ferrofluidos biocompatíveis podem ser usados para bloquear o fluxo de sangue em um tumor localizado, deixando as células cancerígenas sem suprimentos, ocasionando sua morte. Tal procedimento foi sugerido por Flores, Liu e Sheng (Flores *et al.*, 1999; Liu *et al.*, 2001; Flores e Liu, 2002), que fizeram uso de fluidos magnetorreológicos, contendo partículas com diâmetros da ordem de 100 nm. Isso mostra que a compreensão do processo de mudança de fase deverá ser bastante útil para aplicações biomédicas.

Estudos com lâminas de coloides magnéticos (2D) utilizando microscopia eletrônica de transmissão criogênica confirmaram o aparecimento de uma transição de fase com estruturas colunares do tipo sólida, no sentido de que várias partículas e cadeias se uniam para formar estruturas cilíndricas, conforme esquema apresentado na Figura 1.1.

A Figura 1.2 mostra fotografias de microscopia eletrônica em amostras congeladas obtidas por Butter *et al.* (2003). Na ausência de campo, notam-se pequenas cadeias distribuídas aleatoriamente pela amostra, sendo que a aplicação de campo agrupa cadeias e partículas isoladas em estruturas maiores, formando faixas de aglomeração ao longo do fluido.

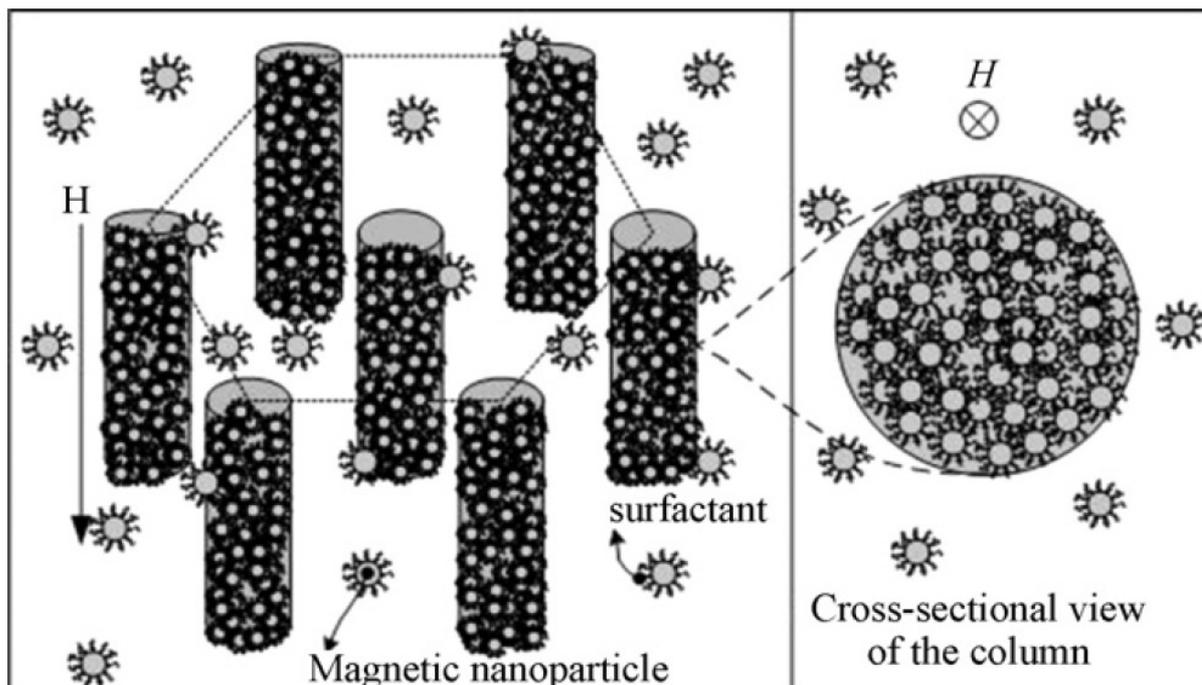


Figura 1.1 – Desenho esquemático das estruturas colunares auto-organizadas que se formam em um fluido magnético quando este é submetido a um campo magnético externo (Pu *et al.*, 2009).

Entretanto, consideramos que a questão de como a presença e conformação dos aglomerados altera as propriedades dos fluidos magnéticos, especialmente durante um processo de mudança de fase, ainda busca suas primeiras respostas. Apenas no final da década passada, Iskakova *et al.* (2009) concluíram, com uma abordagem teórica, que o aparecimento de cadeias lineares precede a condensação em uma amostra tridimensional de fluido magnético, concordando não só com os experimentos de Goldberg *et al.* (1971) e Klokkenburg *et al.* (2006, 2007), realizados em filmes de ferrofluidos – sistemas bidimensionais –, mas também com resultados de ressonância obtidos no nosso grupo de pesquisa, reportados por Skeff Neto *et al.* (2005).

Considerando que os efeitos magneto-óticos são bastante sensíveis à presença de cadeias de partículas no ferrofluido (Scholten, 1980; Taketomi *et al.*, 1987; Bakuzis *et al.*, 2000, 2004; Elói *et al.*, 2005; Cintra *et al.*, 2009), no presente estudo, optou-se por utilizar experimentos de magnetotransmissividade, que podem ser bastante úteis para evidenciar o

comportamento estrutural dos grãos, principalmente durante uma transição de fase. Assim, investigou-se a ação do tempo em amostras de fluido magnético potencialmente biocompatíveis, que implicaria importantes avanços para suas aplicações biomédicas. A montagem experimental, embora simples, raramente tem sido utilizada no estudo de coloides magnéticos (Taketomi *et al.*, 1987; Philip *et al.*, 2008; Laskar *et al.*, 2008; Cintra *et al.*, 2008). Os dados obtidos no experimento aliados à análise teórica proposta nos permitirão obter uma melhor compreensão da extinção da luz em fluidos magnéticos sob ação de campo (Philip *et al.*, 2008; Cintra *et al.*, 2008), correlacionando o fenômeno com a transição colunar tridimensional induzida pelo campo magnético (Wang *et al.*, 1994; Liu *et al.*, 1995; Hong *et al.*, 1999; Ivey *et al.*, 2000; Klokkenburg *et al.*, 2006). Estudos encontrados na literatura sugerem que a variação da transmissão da luz está relacionada à ressonância de Mie, em virtude da formação de cadeias induzidas pelo campo (Philip *et al.*, 2008; Laskar *et al.*, 2008).

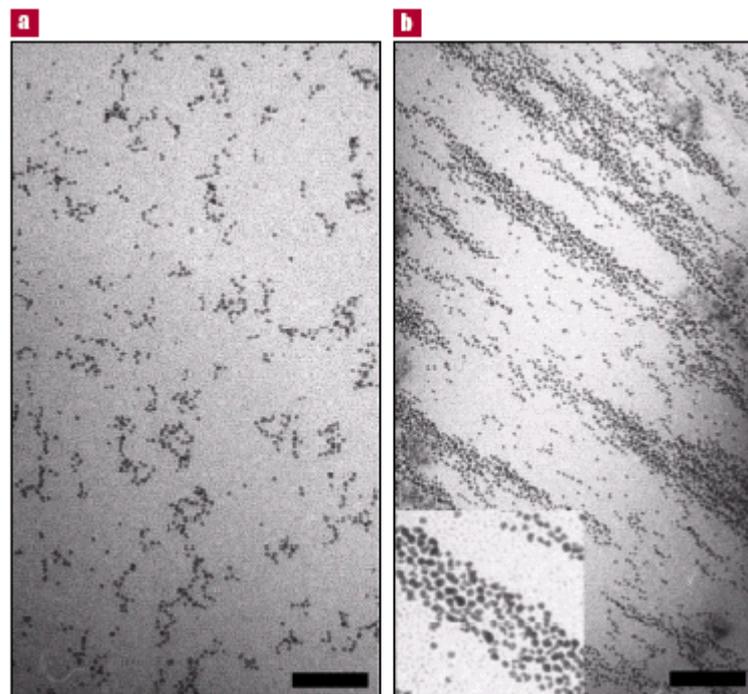


Figura 1.2 – Fotos de microscopia crioelétrica de uma amostra congelada de fluido magnético à base de ferro. Em (a), sem campo aplicado, nota-se a existência de pequenos aglomerados. Em (b), sob a ação do campo, observa-se na mesma amostra a formação de colunas formadas por inúmeras partículas e cadeias, com uma ampliação de 4x no detalhe inferior da foto. As barras medem 200 nm (Butter *et al.*, 2003).

Além disso, argumenta-se que o aparecimento das ressonâncias se dá porque as partículas passam a se comportar como espalhadores ferromagnéticos (Pinheiro *et al.*, 2000). É uma abordagem interessante e aplicável a faixas de frequência da ordem de mega e gigahertz. No entanto, não desempenha qualquer papel relevante na faixa da luz visível, pois nesta região a permeabilidade magnética tem contribuição desprezível para a extinção de luz (Eloi *et al.*, 2010). Para um melhor entendimento do fenômeno, utilizou-se a teoria de Mie para uma cadeia de esferas – a primeira vez que tal procedimento é realizado e reportado –, o que será bastante útil em aplicações tecnológicas em nanofotônica nas quais a auto-organização desempenha papel importante.

Como a formação de estruturas como aglomerados e objetos cilíndricos pode deslocar a posição das ressonâncias de Mie, o entendimento do fenômeno pode ser utilizado para determinados sistemas baseados em nanofotônica, onde a auto-organização desempenha papel importante. Além disso, este estudo pode ser útil ainda para outros tipos de coloides, contendo:

- nanopartículas metálicas, usualmente ouro e prata, que têm potencial para aplicações biomédicas, por meio da hipertermia plasmônica (Jain *et al.*, 2007; Govorov e Richardson, 2007); e tecnológicas, no desenvolvimento de metamateriais óticos (Rockstuhl *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2009);
- nanopartículas do tipo *core-shell*, que possuem um núcleo magnético coberto por uma camada metálica (Wang *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2007; Gong *et al.*, 2007).

Embora coloides contendo nanopartículas metálicas e do tipo *core-shell* não sejam objeto de estudo da presente tese, é notável que a compreensão da formação de estruturas auto-organizadas, bem como seu efeito em outras propriedades do coloide, podem ter impacto

relevante em aplicações de nanofotônica e biomédicas – com o deslocamento da frequência de ressonância plasmônica.

Na presente tese, será mostrado que a variação da extinção da luz está relacionada com a rotação de cadeias, sejam elas preexistentes ou induzidas pelo campo. Também será apresentado que o mínimo na transmissão está intimamente ligado a uma transição de fase colunar e, mais do que isso, que um sistema com aglomerados preexistentes pode apresentar uma condensação, de modo que, pela primeira vez, são correlacionados. Além disso, acompanharam-se as propriedades magneto-ópticas dos fluidos magnéticos com o passar dos dias. Estudos de *aging* de ferrofluidos, embora não sejam usuais, podem ser encontrados na literatura (Soler *et al.*, 2007; Strömberg *et al.*, 2007; Goff *et al.*, 2009); mas não em um período de acompanhamento tão longo quanto o da presente tese: 1460 dias.

Assim, uma aplicação importante na qual os resultados de nosso estudo poderão ser utilizados é na utilização de nanocarreadores magnéticos de medicamentos associados a *stents*, que são estruturas metálicas usadas para o tratamento de doenças de vasos do coração (Chen *et al.*, 2004; Rosengart *et al.*, 2005). *Stents* magnéticos poderiam servir como referência para orientar nanoímãs carreadores de drogas, e o acompanhamento da evolução das amostras ao longo dos dias, mostrado na presente tese, será importante para se entender a degradação dos nanocarreadores quando em contato com o sangue (Santos Junior, J. L. *et al.* 2008). Além disso, a formação de estruturas organizadas como cadeias e principalmente gotas e colunas deve estar sob controle, de modo a evitar-se embolização de capilares e arteríolas no uso deste sistema de transporte de drogas. Por outro lado, há situações em que a combinação de *stents* magnéticos com nanoímãs carreadores de medicamentos poderia ser empregada para se bloquear o fluxo de sangue – e suprimentos – para um tumor localizado, conforme mencionado anteriormente (Flores *et al.*, 1999; Liu *et al.*, 2001; Flores e Liu, 2002).

A tese está organizada da seguinte forma: no **Capítulo 2**, apresentam-se os fluidos magnéticos, sua classificação, suas características mais importantes e algumas aplicações. No **Capítulo 3**, exibem-se as amostras utilizadas, seu método de preparo e caracterização, além da montagem experimental utilizada para analisá-las. Foram investigadas amostras de fluidos magnéticos contendo nanopartículas de magnetita cobertas com dois tipos de espécies surfactantes: o tartarato e o poliaspartato, sendo este um polímero. O **Capítulo 4** traz um modelo teórico de transmissividade magnética, que mostra como a configuração das cadeias, seja seu tamanho ou orientação, influenciará na extinção da luz. O **Capítulo 5** é dedicado à apresentação dos dados experimentais, evidenciando que a dependência da extinção de luz em fluidos magnéticos com o campo aplicado é devida à rotação de cadeias, preexistentes ou induzidas. Utilizando-se o modelo apresentado no capítulo anterior, obtém-se uma estimativa do tamanho médio dos aglomerados, que, como será visto, depende da idade das amostras. Discutem-se os campos críticos, onde ocorre o mínimo da transmissividade, à luz de duas abordagens conhecidas: o modelo de ferrofluido bidisperso de Ivanov (1992), baseado na tradicional transição do tipo “gás-líquido”; e a descrição de transições colunares formando estruturas do tipo sólido (Ivey *et al.*, 2000). Há ainda uma análise teórica da seção de choque utilizando-se a teoria de Mie, que nos permite concluir que o mínimo observado na magnetotransmissividade pode realmente ser atribuído a uma transição colunar. No **Capítulo 6**, apresentamos nossas conclusões e considerações finais. Para subsidiar o entendimento de várias análises apresentadas ao longo da tese, o desenvolvimento detalhado da teoria de Mie para uma esfera é mostrado no **Apêndice A**, de modo que o **Apêndice B** mostra o mesmo cálculo para um cilindro infinito. O **Apêndice C** traz modelos teóricos de formação de aglomerados a partir dos quais é possível se estimar o tamanho médio das cadeias presentes no fluido magnético a partir de características como fração volumétrica e momento de dipolo magnético das partículas.

2 FLUIDOS MAGNÉTICOS

2.1 COLOIDES

Ao se misturar uma substância sólida como sal, açúcar ou areia em um meio líquido como a água, tem-se um sistema composto por duas substâncias: uma dispersão na qual grãos estão espalhados em um meio dispersante. A dispersão será uma solução quando as partículas dispersas possuírem dimensões atômicas ($< 1 \text{ nm}$), como é o caso dos íons de um sal ou de moléculas de um açúcar, que se separam quando em contato com a água. No entanto, a água não é capaz de dissolver os cristais da areia, de modo que os grãos, com dimensões superiores a $1 \mu\text{m}$, ficarão suspensos – formando uma suspensão –, sedimentando-se a seguir por conta da gravidade. Define-se como dispersão coloidal o sistema intermediário entre a suspensão e a solução.

De uma forma geral, um sistema coloidal é composto por duas fases: uma dispersa, cujos componentes apresentam dimensões entre 1 e 1000 nm, e um meio dispersante, contínuo. Os coloides podem ser classificados de acordo com o estado físico de suas fases, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Tipos de coloides.

Fase dispersa	Meio dispersante		
	Sólido	Líquido	Gás
Sólido	Dispersão sólida. Ex: Ligas metálicas, cristal de rubi.	Sol ou dispersão. Ex: Tintas, fluido magnético.	Aerossol sólido. Ex: Fumaça.
Líquido	Gel/ emulsão sólida. Ex: Gelatina, queijo, asfalto.	Emulsão. Ex: Leite, maionese.	Aerossol líquido. Ex: <i>Spray</i> , nuvem, neblina.
Gás	Espuma sólida. Ex: Espuma isolante, pedra-pomes.	Espuma. Ex: Espuma de extintor ou barba.	Não existe, pois os gases são solúveis entre si.

2.2 DEFINIÇÃO

Fluidos magnéticos, também conhecidos como ferrofluidos ou coloides magnéticos, são, de modo geral, suspensões coloidais cujo meio dispersante é líquido e cuja fase dispersa é constituída de pequeninas partículas magnéticas, tipicamente com dimensões entre 4 e 15 nm. Trata-se de uma suspensão coloidal ultraestável, de modo que a agitação térmica previne contra a sedimentação das partículas sob ação da gravidade, mesmo que as partículas sejam mais densas que o líquido. Assim, a união das propriedades magnéticas dos grãos com a fluidez do sistema dispersante confere ao coloide magnético predicados que o torna um fluido inteligente, ou seja, capaz de alterar propriedades como índice de refração, viscosidade ou temperatura à medida que um campo externo seja aplicado. A Figura 2.1 mostra o comportamento de um fluido magnético concentrado quando aproximado a um ímã. Na bela imagem, notam-se proeminências pontiagudas, conhecidas como instabilidade de Rosensweig, que ocorrem motivadas pela competição entre a força gravitacional, o campo magnético aplicado e a tensão superficial do fluido (Rosensweig, 1997).



Figura 2.1 – Fluido magnético concentrado é atraído pelo ímã (TECHNORAMA SWISS SCIENCE CENTER, 2010).

2.3 ORIGEM

As primeiras tentativas de se produzir um fluido magnético foram feitas por Gowan Knight, em 1779, dispersando limalha de ferro em água (Charles e Popplewell, 1980). No entanto, a dispersão então produzida, mesmo tendo sido misturada por várias horas, não tinha estabilidade coloidal. Na década de 1930, produziram-se suspensões com partículas magnéticas de cerca de 1 μm (Bitter, 1932), sendo que grãos com dimensões semelhantes às atuais, 20 nm, foram obtidos a seguir (Elmore, 1938a, 1938b). Entretanto, para que se produzisse um sistema coloidal ultraestável e com maior concentração de partículas, um refino do processo de obtenção dos coloides magnéticos era necessário. Uma melhoria da estabilidade seria conseguida pela eliminação das partículas maiores por processo de

centrifugação. Enfim, fluidos magnéticos ultraestáveis foram preparados por Papell em 1965, com o objetivo de auxiliar o controle do fluxo de combustíveis em foguetes da NASA na ausência de gravidade (Papell, 1965).

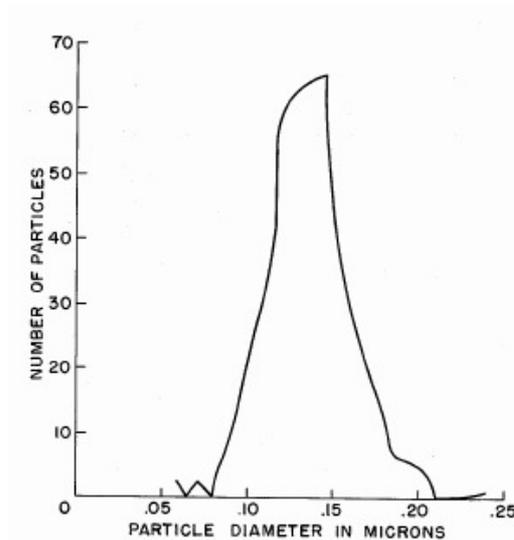


Figura 2.2 - Distribuição de diâmetros das partículas do fluido magnético produzido por Papell (Papell, 1965).

Até a década de 1970, os fluidos magnéticos eram obtidos por técnicas de moagem, um processo que poderia demorar centenas de horas. Khalafalla e Reimers (1973) introduziram um processo químico a partir do qual obtiveram fluidos magnéticos surfactados à base de magnetita (Fe_3O_4). A substituição do método de se transformar grãos magnéticos em partículas cada vez menores por uma técnica que constrói as partículas a partir dos átomos/íons reduziu o tempo de preparo em cerca de 20 vezes. Posteriormente, Massart propôs um método de síntese de fluidos magnéticos iônicos à base de magnetita com solvente polar (Massart, 1979, 1981, 1982).

2.4 TIPOS DE FLUIDO MAGNÉTICO

Partículas magnéticas dispersas em um fluido tendem a se agrupar, por conta de suas propriedades magnéticas e elétricas (ver **Seção 2.5**). Para conferir uma maior estabilidade aos fluidos magnéticos, deve-se implementar uma barreira repulsiva em torno das partículas. Deste modo, podem-se classificar os fluidos magnéticos de acordo com o tipo de tratamento dado à superfície das nanopartículas. Tal característica irá influenciar inclusive o tipo de solvente no qual as partículas poderão ser dispersas, que são essencialmente de dois tipos:

- Apolar, utilizado principalmente em aplicações industriais;
- Polar, importante em aplicações biomédicas.

2.4.1 Fluido magnético surfactado

As nanopartículas dos fluidos magnéticos surfactados recebem uma camada molecular superficial, denominada surfactante – derivada do termo *surface active agent*, que pode ser traduzido como “agente ativo na superfície” – que formará uma barreira mecânica contra a aglomeração, originando uma repulsão do tipo estérica. As espécies químicas que constituem a camada de cobertura devem apresentar uma terminação polar, como os grupos carboxila ou hidroxila, que se ligará à superfície da nanopartícula; e uma cadeia carbônica, voltada para o líquido carreador. Utilizam-se cadeias sem terminação polar para estabilizar as partículas em dispersantes apolares, como octano, benzeno ou hexano.

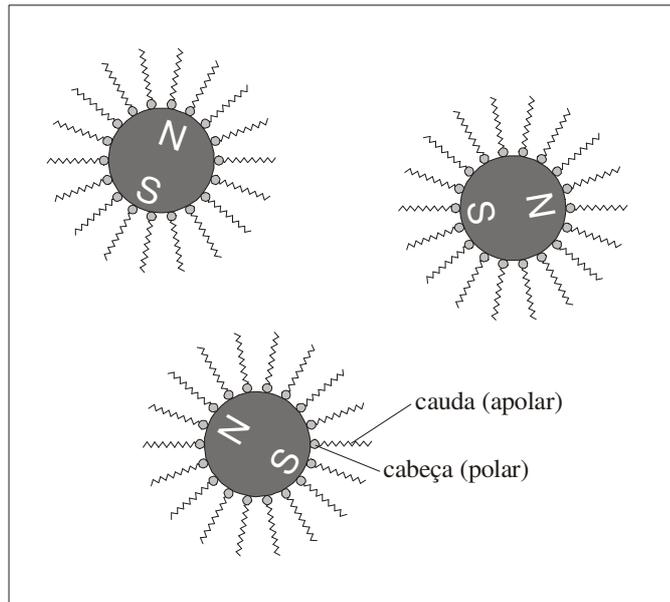


Figura 2.3 - Esquema de um fluido magnético surfactado. A molécula do surfactante tem cabeça polar e cauda apolar.

2.4.2 Fluido magnético iônico

Regulando-se o pH do meio dispersante e, conseqüentemente, a densidade de carga superficial das partículas, pode-se formar uma camada de íons em torno das mesmas, originando uma repulsão eletrostática que coíbe a aglomeração. Via de regra, um meio ácido confere uma densidade superficial de carga positiva aos nanomagnetos, ocorrendo o oposto em meio básico. O líquido carreador deve ser polar, de modo que normalmente se utiliza água.

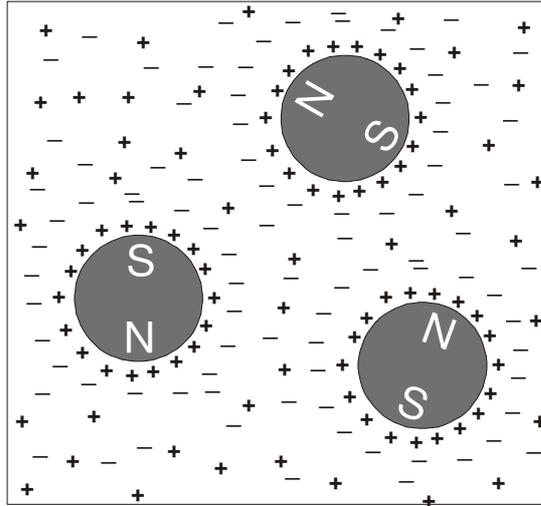


Figura 2.4 - Esquema de um fluido magnético iônico onde se pode notar uma dupla camada elétrica em volta das partículas.

2.4.3 Fluido magnético iônico-surfactado ou híbrido

Para se dispersar partículas surfactadas em meio aquoso, é preciso que as moléculas que constituem a camada de cobertura apresentem uma terminação polar voltada para o meio dispersante. Assim, a espécie química utilizada como surfactante deve ter pelo menos dois sítios polares, como por exemplo: o citrato, o tartarato e o poliaspartato. Pode-se, também, recobrir os nanoímãs com uma micela constituída de uma dupla camada molecular, formada por moléculas com um único sítio polar, como o oleato ou o dodecanoato (ver Figura 2.5). Nos dois casos mostrados, haverá uma terminação polar da molécula surfactante voltada para o meio aquoso, que pode carregar-se positiva ou negativamente, dependendo do pH. Assim, a repulsão entre as nanopartículas será simultaneamente eletrostática e estérica.

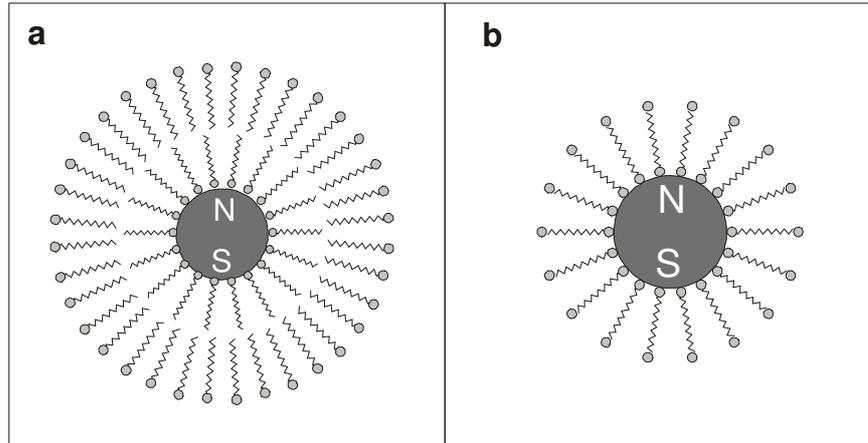


Figura 2.5 - (a) Esquema de uma nanopartícula com dupla camada de um surfactante monofuncional, com sua extremidade polar (cabeça) voltada para o líquido carreador e (b) nanopartícula com uma monocamada de surfactante multifuncional, com uma extremidade polar voltada para o líquido carreador e outra voltada para a partícula.

2.4.3.1 Fluido magnético biocompatível

Para entrar em contato com o sangue animal, a camada de cobertura deve se encontrar ionizada mesmo em pH neutro, e o líquido carreador de um fluido magnético biocompatível deve ser uma solução fisiológica, cuja salinidade é de 0,9%. A seguir, são realizados testes de biocompatibilidade para se investigar a toxicidade das partículas e da camada de cobertura quando em contato com o meio biológico. Os fluidos magnéticos caracterizados na presente tese são recobertos com tartarato ou poliaspartato, estando dispersos em solução fisiológica (pH 7,0 e 0,9 % de NaCl). Testes de biocompatibilidade com amostras surfactadas com as referidas moléculas podem ser encontrados na literatura (Lacava *et al.*, 1999; Sadeghiani, 2004; Sadeghiani, 2008).

2.5 ESTABILIDADE

Entende-se por estabilidade coloidal a capacidade que as partículas têm de se manterem suspensas e dispersas pelo meio dispersante. Assim, para se evitar a aglomeração dos grãos e sua consequente sedimentação, mecanismos repulsivos devem ser criados de modo a contrabalancear as interações atrativas que possam induzir à perda de estabilidade do fluido magnético. Dentre as interações mais relevantes, tem-se: interação gravitacional, dipolar magnética, esfera rígida, de van der Waals, estérica e eletrostática.

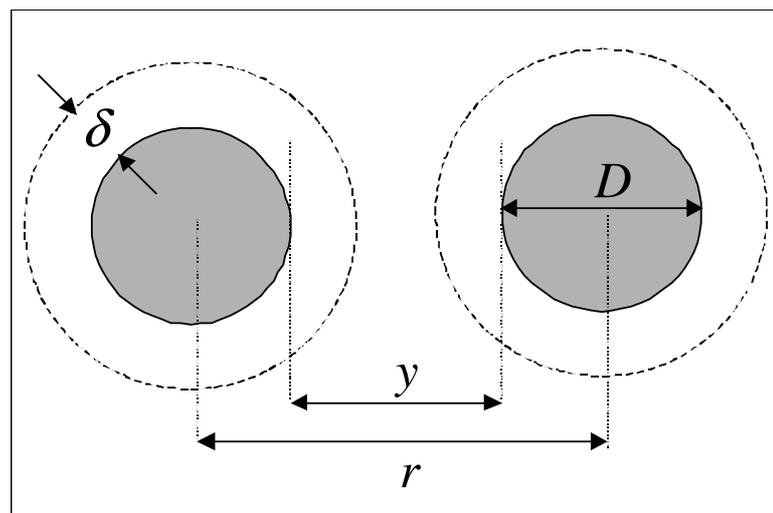


Figura 2.6 - Esquema que ilustra os principais parâmetros das interações presentes nos fluidos magnéticos.

2.5.1 Interação gravitacional

Em 1827, ao observar grãos de pólen em um microscópio ótico, Robert Brown notou o movimento aleatório de minúsculas partículas na água. Desde então, entende-se por movimento browniano a dinâmica aleatória de partículas em um fluido, motivada pelas

diversas colisões das moléculas do meio dispersante com as partículas. Em um fluido magnético, a agitação térmica das moléculas do líquido carreador induz um movimento browniano nos nanoímãs também ao longo da direção da gravidade, de modo que, caso as nanopartículas sejam suficientemente leves, não vão se precipitar sob a ação da gravidade, mesmo que tenham densidade superior à do líquido carreador. As nuvens exemplificam bem este fato: gotículas de água líquida – quase mil vezes mais densa que o ar – ficam suspensas nele.

Há de se considerar ainda que a viscosidade do fluido, de acordo com a lei de Stokes, confere uma velocidade máxima de sedimentação a uma partícula. Equilibrando-se a força gravitacional $F_G = (\pi D^3/6)\rho_S g$ com o empuxo $F_E = (\pi D^3/6)\rho_L g$ e a força de arrasto $F_A = 6\pi\eta_h(D/2)v$, encontra-se uma velocidade terminal $v = 8D^2g(\rho_S - \rho_L)/9\eta_h$, sendo η_h a viscosidade do líquido carreador, g a aceleração da gravidade local, ρ_S e ρ_L as densidades da partícula e do fluido, respectivamente. Estipulando-se que, em um coloide estável, a velocidade devida ao movimento browniano, $v = \sqrt{\frac{3k_B T}{\rho_S(\pi D^3/6)}}$, seja maior que a velocidade terminal de precipitação, estima-se que o diâmetro D que as partículas devem ter para conseguirem se manter dispersas no líquido seja (Shliomis, 1974)

$$D \leq \sqrt[7]{\frac{729}{32\pi}} \cdot \sqrt[7]{\frac{\eta_h^2 k_B T}{\rho_S (\Delta\rho)^2 g^2}} \approx \sqrt[7]{\frac{\eta_h^2 k_B T}{\rho_S (\Delta\rho)^2 g^2}}, \quad (2.1)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema. Um cálculo para o fluido caracterizado nesta dissertação leva a um diâmetro crítico $D_{máx} = 2,48 \mu\text{m}$, onde $\eta_h = 1 \text{ cp}$, $\rho_S = 4,89 \text{ g/cm}^3$, $\rho_L = 1,0 \text{ g/cm}^3$, $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ e $T = 298 \text{ K}$.

2.5.2 Interação dipolar magnética

A energia associada à interação dipolar magnética (E_{dm}) entre duas partículas pode ser aproximada pela interação de dois dipolos magnéticos pontuais de momentos de dipolo $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$, separados por uma distância centro a centro \vec{r} , sendo dada por (Jackson, 1975; Rosensweig, 1997)

$$E_{dm} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right], \quad (2.2)$$

em unidades do SI, sendo μ_0 a permissividade magnética do vácuo. Na literatura não foi encontrado um modelo que considerasse a interação dipolar magnética entre duas esferas integrando-se E_{dm} ponto a ponto, de modo que, conjuntamente com o colega de doutorado Leonardo Castro, resolvemos fazer o cálculo deste caso. Interessante que o resultado da interação magnética entre duas esferas de magnetização uniforme e orientação arbitrária é exatamente o mesmo para dipolos pontuais localizados em seus centros, cuja expressão é mostrada na Eq. (2.2). O desenvolvimento do caso da interação magnética entre esferas de diâmetro finito é apresentado na tese de doutorado de Leonardo Castro (2009).

Cabe ainda ressaltar que esta interação pode ser tanto atrativa quanto repulsiva, dependendo da orientação dos dipolos. Mas o caráter global desta interação é atrativo, e, para

$\mu_0 \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi r^3} \ll k_B T$, sua média estatística é dada por (Ménager *et al.*, 1996)

$$E_{dm} = -\frac{2}{3} \left(\mu_0 \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi r^3} \right)^2 \cdot \frac{1}{k_B T}. \quad (2.3)$$

No caso de um sistema fortemente interagente, $\mu_0 \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi r^3} \gg k_B T$, de modo que a energia tende

a assumir seu menor valor: $E_{dm} = -2\mu_0 \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi r^3}$. Em ambos os casos limites, a energia é

negativa, explicando seu caráter atrativo, o que contribui para a formação de agregados de partículas.

2.5.3 Interação de van der Waals

Ao tomarmos a média temporal da distribuição das cargas eletrônicas de um átomo neutro, observa-se uma simetria esférica em torno do núcleo. Mas se a movimentação de um elétron deslocar o centro das cargas negativas para fora do ponto central, um dipolo elétrico \vec{p}_1 será produzido por um breve instante de tempo, oscilando em torno do núcleo com frequências da ordem de 10^{14} Hz. Um átomo próximo, a uma distância r , sentirá o campo elétrico produzido pelo dipolo elétrico do primeiro átomo, $|\vec{E}(\vec{p}_1)| \propto r^{-3}$. Tal campo elétrico induzirá um momento de dipolo \vec{p}_2 no segundo átomo, proporcional ao campo elétrico sentido ($|\vec{p}_2| \propto r^{-3}$). A referida indução é recíproca, de modo que a energia de interação entre os átomos, produto do momento de dipolo com o campo elétrico, será proporcional a r^{-6} : é a chamada interação de van der Waals. Como a indução mútua de dipolos faz com que eles apontem no mesmo sentido, trata-se de uma energia atrativa.

Para se encontrar o valor de tal interação para objetos não pontuais, deve-se integrar a energia entre todos os pontos do objeto, sendo que a energia de van der Waals entre duas partículas esféricas idênticas é dada por (Hamaker, 1937)

$$E_{vw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left(\frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \right], \quad (2.4)$$

onde a constante de Hamaker, A , é da ordem de 10^{-19} N·m e $s = 2\frac{y}{D} + 2$, sendo y a distância superfície a superfície (ver Figura 2.6). A constante de Hamaker traz consigo uma

dependência na frequência das oscilações eletrônicas ($\sim 10^{14}$ Hz) (Israelachvili, 1992), de modo que há de se considerar o efeito retardado da propagação do campo eletromagnético mesmo em dimensões atômicas. No caso de dois átomos, as forças atrativas de van der Waals passam a decair com r^{-7} (Casimir e Polder, 1948).

2.5.4 Interação de esfera rígida

Por mais que as forças atrativas tentem unir duas partículas, ao se tocarem, elas não se interpenetram, mas se comportam como esferas rígidas. Tal força repulsiva, motivada pela sobreposição dos orbitais eletrônicos, é explicada pelo princípio de exclusão de Pauli. A parte positiva do potencial de Lennard-Jones $E_{LJ} = 4\varepsilon_{LJ} \left[(\sigma_{LJ}/r)^{12} - (\sigma_{LJ}/r)^6 \right]$ descreve esta repulsão entre átomos, sendo ε_{LJ} um parâmetro de energia e σ_{LJ} o ponto onde a interação se anula. Feke *et al.* (1984) generalizaram a expressão obtida por Hamaker (1937) para potenciais dependentes de r^{-n} , $n > 7$, sendo que, para o termo repulsivo do potencial de Lennard-Jones, a energia repulsiva entre duas esferas rígidas de mesmo diâmetro D é

$$E_{er} = \frac{8A}{4725} \left(\frac{\sigma_{LJ}}{D} \right)^6 \left[\frac{s^2 - 14s + 54}{(s-2)^7} - \frac{2s^2 + 60}{s^7} + \frac{s^2 + 14s + 54}{(s+2)^7} \right]. \quad (2.5)$$

A Figura 2.7 mostra o comportamento das interações de van der Waals e de esfera rígida. Nota-se que, mesmo sem se considerar a energia magnética, há uma atração entre as nanopartículas que constituem o coloide, sendo que a rigidez das esferas só é sentida a distâncias subnanométricas.

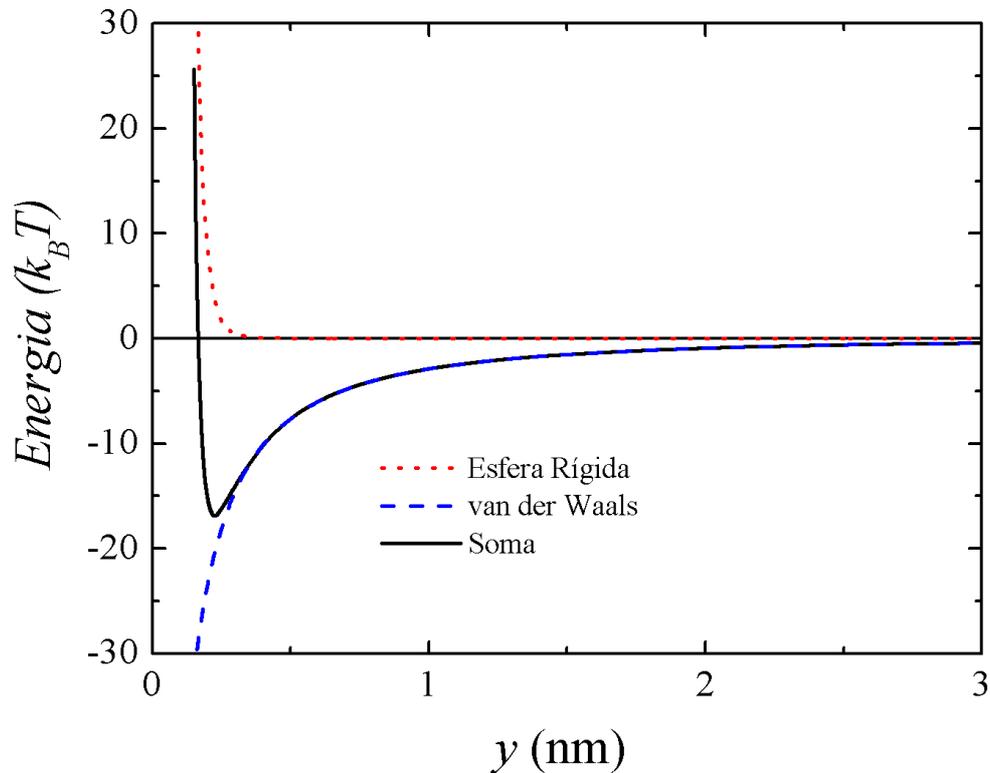


Figura 2.7 - Comportamento das interações de van der Waals e de esfera rígida existentes entre um par de esferas em função da distância superfície a superfície y . No caso, $\sigma_{LJ} = 3,5 \text{ \AA}$, $A = 4 \times 10^{-20} \text{ J} \cdot \text{m}$, $D = 8,9 \text{ nm}$.

2.5.5 Interação estérica

A camada surfactante adsorvida na superfície da nanopartícula visa neutralizar as interações atrativas, listadas anteriormente, impedindo que grandes agregados se formem e precipitem. As moléculas utilizadas normalmente são longas cadeias lineares que devem apresentar afinidade com o solvente, para que, por conta da agitação térmica, movimentem-se livremente pelas moléculas do fluido. Uma vez que duas partículas cobertas se aproximam, suas camadas de cobertura irão disputar espaço e haverá uma perda da liberdade de movimentação do surfactante, diminuindo sua entropia. Em razão dessa diminuição de entropia, ocorre a repulsão estérica. A expressão da energia de interação estérica é (Rosensweig, 1997)

$$\frac{E_s}{kT} = \begin{cases} 2\pi D^2 \zeta \left[2 - \frac{s}{t} \ln \left(\frac{2+2t}{s} \right) - \frac{s-2}{t} \right] & , x \leq 2\delta \\ 0 & , x > 2\delta \end{cases} \quad (2.6)$$

onde $t = 2\delta D$, δ é a espessura da camada do surfactante e ζ é a densidade superficial de moléculas adsorvidas na superfície da partícula, o chamado *grafting*. Valores típicos de *grafting* estão entre 10^{16} e 10^{18} ligantes/m².

A Figura 2.8 mostra que, quanto menor o *grafting*, menor a repulsão estérica, de modo que, se moléculas forem retiradas da superfície das nanopartículas, aumenta a chance de formação de aglomerados. Tal raciocínio será utilizado na seção **5.2.1-Magnetotransmissividade para campos abaixo do valor crítico.**

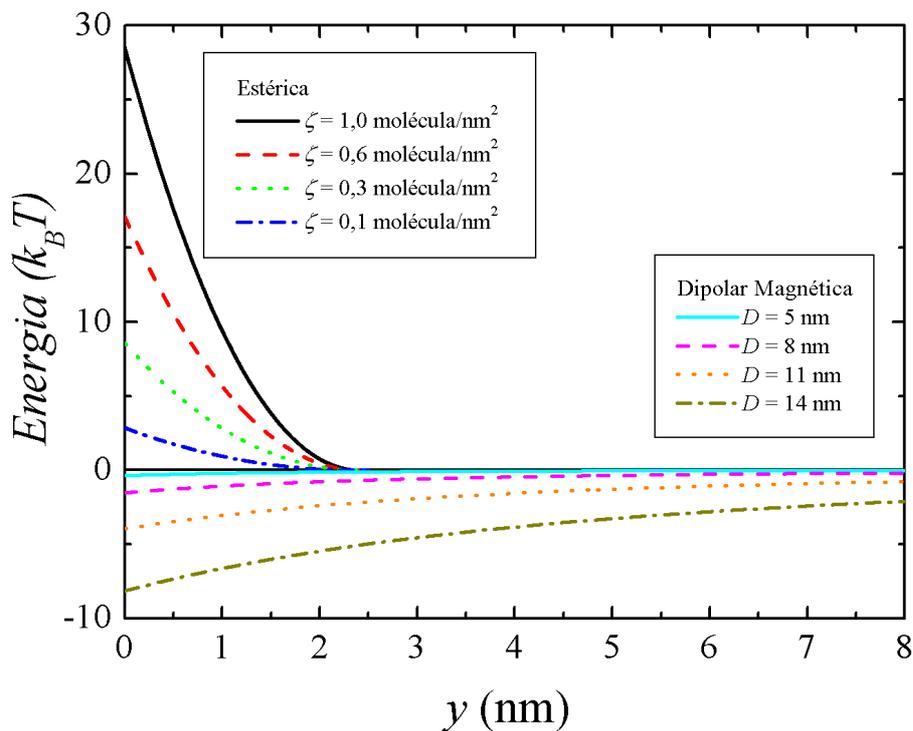


Figura 2.8 – Acima do eixo horizontal: Dependência da repulsão estérica com a densidade de moléculas surfactantes (*grafting* ζ) para $D = 8,9$ nm e $\delta = 0,6$ nm. Abaixo do eixo das abscissas: Variação da energia dipolar magnética máxima (orientação *head-to-tail*) para partículas de diversos tamanhos, com $\mu_1 = \mu_2 = \pi/6 D^3 M_S$, $M_S = 471$ G e $T = 298$ K.

2.5.6 Interação eletrostática

Conforme mostrado na **Seção 2.4.2**, outra forma de se estabilizar as partículas de um coloide é produzir uma densidade superficial de carga nas partículas. Dispersos em um fluido polar – usualmente água ou uma solução salina –, os grãos carregados induzem uma redistribuição elétrica no líquido. Isso cria uma dupla camada elétrica e induz uma interação repulsiva entre duas partículas, cuja magnitude é descrita como (Bell *et al.*, 1970; Israelachvili, 1992)

$$\frac{E_{EL}}{kT} = 4 \frac{D^2}{L_B} \tanh^2\left(\frac{e\psi_0}{4kT}\right) \frac{\exp[-\kappa_D(r-D)]}{r}, \quad (2.7)$$

onde $L_B = e^2/4\pi\epsilon k_B T$ é o comprimento de Bjerrum, e é a carga elementar, ϵ a permissividade elétrica do meio e ψ_0 o potencial elétrico da superfície da partícula, relacionado a sua densidade superficial de carga σ_e por $\sigma_e^2 = 2\epsilon k_B T \sum_i c_i [\exp(-eZ_i\psi_0/k_B T) - 1]$. O comprimento de Debye, κ_D^{-1} , é dado pela expressão $\kappa_D^2 = 4\pi L_B \sum_i c_i Z_i^2$, sendo c_i a concentração do íon i e Z_i seu número de carga. Se o eletrólito for do tipo 1:1, como NaCl ou KCl, $\kappa_D^{-1} = 0,304/\sqrt{c}$ nm, onde c é a concentração do sal, em mol/L.

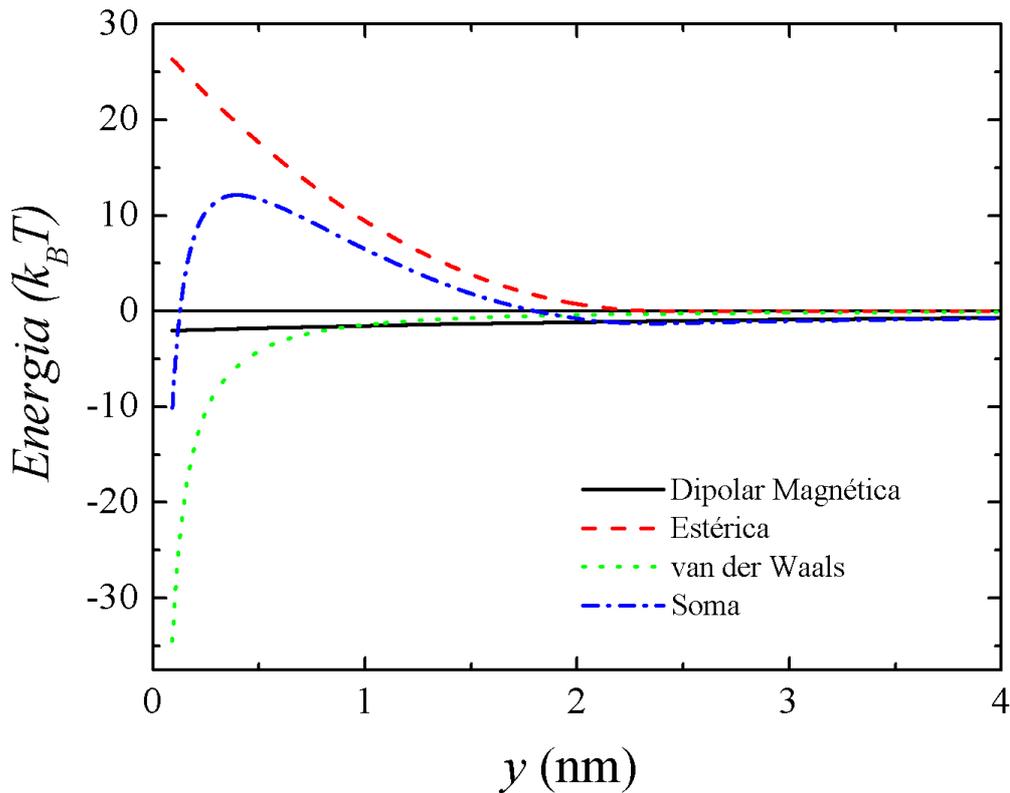


Figura 2.9 - Comportamento das principais interações existentes entre um par de nanopartículas magnéticas esféricas com a distância superfície a superfície y , considerando $A = 4 \times 10^{-20}$ J.m, $D = 8,9$ nm, $\mu_1 = \mu_2 = \pi/6 D^3 M_S$, $M_S = 471$ G, $\delta = 0,6$ nm, $\zeta = 1 \times 10^{18}$ ligantes/m², $T = 298$ K.

2.6 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS COLOIDES MAGNÉTICOS

Como um coloide é um sistema composto, primeiro serão apresentadas as propriedades magnéticas das partículas sólidas que o compõem, seguidas dos predicados que se originam da combinação do magnetismo dos grãos com a fluidez do líquido.

2.6.1 Propriedades magnéticas das partículas

Sabe-se que cargas elétricas em movimento produzem campo magnético. Além disso, um elétron possui um magnetismo que lhe é intrínseco – o *spin*. Deste modo, o

apontando numa mesma direção. Os vários domínios são separados pelas chamadas paredes e cada um possui a sua magnetização em determinada direção. Desta forma, tal sistema pode ter magnetização resultante nula, em razão da orientação aleatória da magnetização de seus domínios. À medida que as dimensões de um sólido ferromagnético diminuem, aumenta a possibilidade de que toda a amostra seja composta por um único domínio. Frenkel e Dorfman (1930) foram os primeiros a sugerir a existência de monodomínios magnéticos. Para um determinado diâmetro crítico D_C , o campo coercivo, aquele necessário para se anular a magnetização remanescente do material, atinge seu valor máximo e, para diâmetros menores, as partículas passam a ser monodomínio (ver Figura 2.11). Uma estimativa desse diâmetro crítico foi primeiramente realizada por Kittel (1946). Materiais ferrimagnéticos – como a magnetita – se comportam de maneira semelhante.

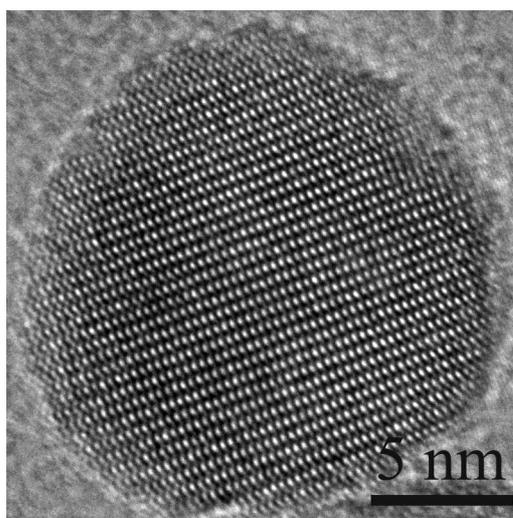


Figura 2.10 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma partícula de magnetita (Pinna *et al.*, 2005).

Considere uma nanopartícula como sendo um monodomínio magnético com anisotropia uniaxial. Neste caso, a rede cristalina facilitaria o alinhamento do momento magnético dos elétrons em determinado eixo. Assim, para que a partícula inverta o sentido de sua magnetização ao longo deste eixo – denominado eixo de fácil magnetização –, deve transpor uma barreira de energia. A magnitude energética desta barreira, motivada pelo

acoplamento dos *spins* com o campo molecular produzido pela rede cristalina, deve ser proporcional à quantidade de átomos do grão e à contribuição de cada um deles para esta anisotropia. Pode-se, então, definir a energia de anisotropia como sendo (Cullity, 1972)

$$E_a = KV \sin^2 \theta, \quad (2.8)$$

onde K é a constante de anisotropia magnética do material, V o volume da partícula e θ define o ângulo entre o momento magnético da partícula e seu eixo de fácil magnetização. Para partículas muito pequenas, a barreira KV pode ser da ordem ou menor do que a energia térmica, de modo que flutuações térmicas seriam capazes de reverter espontaneamente a magnetização das partículas, mesmo na ausência de campo. Como cada partícula possui seu próprio momento magnético, que tende a ser desalinhado pela agitação térmica, o sistema é semelhante ao paramagnetismo atômico, a não ser pelo fato de que uma partícula, composta por milhares de átomos, apresenta momento magnético bem maior que o de um átomo. Daí, o termo superparamagnetismo, que neste caso é intrínseco à partícula (Bean, 1955). O efeito foi descoberto por Elmore (1938b) ao analisar a magnetização de uma suspensão coloidal de partículas de magnetita. Mas o conceito de superparamagnetismo foi primeiramente proposto por Néel (1949) para explicar flutuações térmicas em alguns sistemas magnéticos de pequenas dimensões.

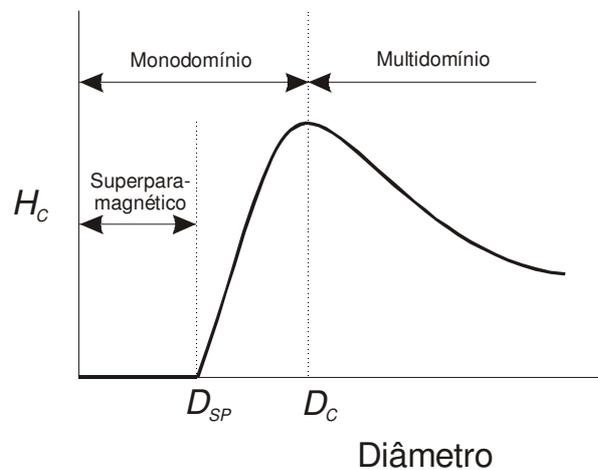


Figura 2.11 - Gráfico esquemático que mostra a variação do campo coercivo com o diâmetro da partícula (Adaptado de Cullity, 1972).

No entanto, uma partícula superparamagnética que tenha seu momento magnético em determinado sentido não inverte sua magnetização instantaneamente. Haverá, então, um tempo característico de relaxação τ_N , denominado tempo de relaxação de Néel, motivado pela rotação do momento magnético dos átomos da partícula em razão da agitação térmica. A solução exata para o tempo de relaxação de Néel é dada pela série (Coffey *et al.*, 1993)

$$\frac{\tau_N}{\tau_0} = \vartheta \left[M\left(1, \frac{\vartheta}{2}, \vartheta\right) + \frac{\frac{\vartheta}{2}}{M\left(\frac{\vartheta}{2}, \frac{\vartheta}{2}, \vartheta\right)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\vartheta^2)^n (n + \frac{\vartheta}{4}) \Gamma(n + \frac{\vartheta}{2}) \Gamma(n + \frac{1}{2})}{(n+1) [\Gamma(2n + \frac{\vartheta}{2})]^2} M\left(n + \frac{\vartheta}{2}, 2n + \frac{\vartheta}{2}, \vartheta\right) M\left(n+1, 2n + \frac{\vartheta}{2}, \vartheta\right) \right], \quad (2.9)$$

sendo τ_0 dado por (Brown Jr., 1963; Coffey *et al.*, 1993)

$$\tau_0 = \frac{1 + (\gamma\eta M_s)^2}{K\eta\gamma^2}. \quad (2.10)$$

$M(a, b, z)$ é a função M de Kummer, dada por (Slater, 1965)

$$M(a, b, z) = \sum_n \frac{\binom{a}{n} z^n}{\binom{b}{n} n!}, \quad \binom{a}{n} = a(a+1)(a+2)\dots(a+n-1), \text{ e } \binom{a}{0} = 1, \quad (2.11)$$

$\vartheta = KV/2k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, γ a razão giromagnética e η uma constante de amortecimento, advinda da equação de Gilbert (Brown Jr., 1963).

No entanto, dada a complexidade da Eq. (2.9), costuma-se trabalhar também com suas formas assintóticas. Para $\vartheta > 2$ (Néel, 1949, 1953),

$$\tau_N = \tau_0' (2\vartheta)^{-1/2} e^{2\vartheta}, \quad (2.12)$$

sendo τ_0' – tipicamente da ordem de 10^{-9} a 10^{-10} s – dado por (Shliomis, 1974)

$$\tau_0' = \frac{M_s}{2\alpha\gamma K}, \quad (2.13)$$

onde α é também uma constante de amortecimento da ordem de 10^{-6} em unidades do SI (Charles e Popplewell, 1980).

Em suma, o superparamagnetismo intrínseco a uma partícula está relacionado com o seu volume, a constante de anisotropia do material, a temperatura e o tempo de medida do experimento.

2.6.2 Superparamagnetismo extrínseco

Existe, ainda, um mecanismo de relaxação extrínseco à partícula, motivado pela dispersão e rotação da partícula no líquido carreador. Assim, mesmo que a barreira de energia anisotrópica, KV , seja bem maior do que a energia térmica, não há uma matriz sólida na qual as partículas possam se fixar, e o movimento browniano se encarrega de distribuir aleatoriamente a orientação dos momentos magnéticos, dando ao fluido magnético um campo coercivo nulo. Este fenômeno é denominado superparamagnetismo extrínseco.

O tempo característico τ_B da relaxação browniana é dado por (Frenkel, 1955):

$$\tau_B = \frac{3\eta_h V_h}{kT}, \quad (2.14)$$

onde η_h é o coeficiente de viscosidade do líquido e V_h o volume da partícula considerando sua camada de cobertura.

Assim, o tempo de relaxação de uma partícula suspensa em um líquido será dado por

$$\tau^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1}. \quad (2.15)$$

2.7 APLICAÇÕES

Os fluidos magnéticos apresentam várias aplicações, pois, além de possuírem considerável susceptibilidade magnética, são capazes de alterar propriedades como

viscosidade, temperatura e índice de refração à medida que um campo magnético externo é aplicado. Cada tipo de utilização dos coloides magnéticos influenciará no tipo de líquido dispersante, na camada de cobertura e no material magnético que constitui a nanopartícula.

2.7.1 Aplicações industriais

Como pode ser visto na bela imagem contida na Figura 2.1, os fluidos magnéticos são atraídos por ímãs, o que motivou sua “invenção” e primeira aplicação, quando Papell propôs a utilização do fluido magnético para se controlar o fluxo de combustíveis de foguetes na ausência de gravidade (Papell, 1965). O controle do fluxo também possibilitou a aplicação de fluidos magnéticos em impressoras de tinta (Maruno *et al.*, 1983).

Discos rígidos de computador, que devem funcionar isolados de impurezas do meio externo, utilizam ferrofluido como selo para vedar espaços entre o orifício central do disco e seu eixo de rotação, servindo ainda como lubrificante e dissipador de calor (Ishizaki e Tsuda, 1999). Um uso similar é aplicado em alto-falantes, onde o ferrofluido, por ser líquido, remove calor das bobinas de forma mais eficiente, mantém a bobina em alinhamento concêntrico com o ímã e amortece a vibração mecânica do sistema. Isso melhora a eficiência do alto-falante e reduz o nível de ruído acústico (Raj, 1996; Rosensweig *et al.*, 2008).

Por ser constituído de partículas magnéticas nanométricas, fluidos magnéticos também podem ser utilizados para fornecer o mapeamento de domínios. Além de ser útil na cristalografia e geologia, também possui aplicação forense, de modo a identificar edições e o instrumento gravador de fitas magnéticas do tipo K7 e VHS (Porthun *et al.*, 1993; Begault *et al.*, 2005).

Uma vez que um gradiente de campo induz uma concentração não homogênea, o fluido magnético também pode ser utilizado para separar materiais de densidades distintas, porém próximas: é a separação magnética por flutuação, utilizada inclusive para o tratamento de água (Yavuz *et al.*, 2006) ou para a absorção de manchas de petróleo em água. Neste caso, um material poroso é integrado às partículas magnéticas, sendo que o material absorve o óleo da água e a nanopartícula magnética permite que o óleo seja retirado da água com um forte ímã (Lima *et al.*, 2005; Cunha e Sobral, 2004).

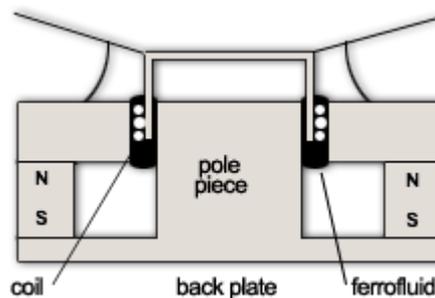


Figura 2.12 - Detalhe de um alto-falante com fluido magnético (Liquids Research Limited, 2010).

2.7.2 Aplicações biológicas e biomédicas

Além de aplicações industriais, há ainda as aplicações biológicas e biomédicas dos fluidos magnéticos. Para tanto, eles devem ser biocompatíveis – pH e salinidade compatíveis com o sangue, baixa toxicidade, circulação prolongada, difusão homogênea, especificidade e via de eliminação segura.

As nanopartículas magnéticas, após serem associadas a determinados anticorpos, podem migrar para as células cancerígenas, reconhecidas por antígenos específicos. A absorção de nanoímãs pelo tecido tumoral aumenta o contraste de uma imagem de

ressonância magnética, de modo que os fluidos magnéticos vêm sendo utilizados como agentes de contraste em imagens, possibilitando o diagnóstico precoce de metástases menores do que um milímetro (Mykhaylyk *et al.*, 2001, Leary *et al.*, 2006).

Uma vez que as nanopartículas alcançaram o tumor, um campo magnético alternado, com frequência da ordem de mega ou giga-hertz, pode ser direcionado para a região, aumentando a temperatura das células tumorais e induzindo à sua apoptose (morte celular): é a magneto-hipertermia (Ito *et al.*, 2003, 2006; Brusentsov *et al.*, 2005). Como as nanopartículas foram direcionadas às células doentes, espera-se que apenas o tumor aumente de temperatura, sendo uma técnica bem promissora para o tratamento de diversos tipos de câncer. A Figura 2.13 mostra o efeito da magneto-hipertermia no volume de um tumor em camundongos e a variação de temperatura no local ocasionada pelo tratamento.

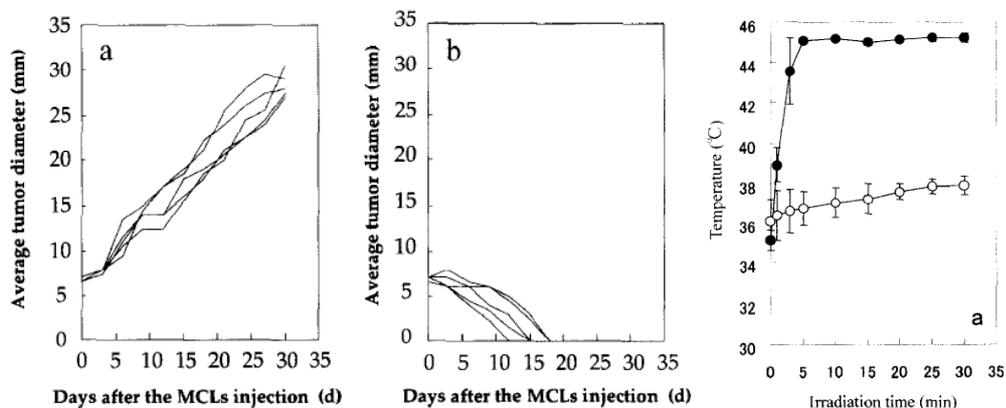


Figura 2.13 - Evolução do diâmetro de um tumor inicialmente com 7 mm em camundongos: o gráfico à esquerda mostra o grupo controle. O gráfico do centro mostra o grupo que recebeu o tratamento de magneto-hipertermia. À direita, a comparação da temperatura no tumor com a temperatura no reto do animal mostra um aquecimento tumoral de cerca de 8 °C (Ito *et al.*, 2003).

Pode-se ainda aplicar essa marcação magnética de células para separar determinados tipos uns dos outros. A separação de células é motivada pela magnetoforese, ou seja, sua movimentação sob ação de gradiente de campo (Bulte *et al.*, 2001, Lu *et al.*, 2007).

Há ainda de se considerar os fluidos biocompatíveis como vetores de drogas. Conforme citado no **Capítulo 1 – Introdução**, uma vez que partículas magnéticas são

associadas a medicamentos específicos, *stents* magnéticos podem ser utilizados para direcionar os nanoímãs carreadores de drogas para determinados sítios no corpo (Chen *et al.*, 2004; Rosengart *et al.*, 2005).

2.7.3 Aplicações tecnológicas

Por apresentarem índice de refração regulável, os fluidos magnéticos têm mostrado um grande potencial de aplicação no campo da fotônica, especialmente em dispositivos para fibras óticas (Yang *et al.*, 2004). Quando submetidas a um campo externo acima de um valor crítico, as partículas formam colunas relativamente opacas, de índice de refração diferente do fluido magnético. Desta forma, compreendendo a dependência da formação das estruturas colunares e com relação a fatores como a espessura do porta-amostras, a concentração, o campo externo aplicado e sua taxa de variação, é possível ter relativo controle sobre o índice de refração do fluido magnético (Hong *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2001).

Os fluidos magnéticos podem ser utilizados em moduladores de fibra ótica, dispositivos capazes de alterar de modo controlado a intensidade da luz transmitida pela fibra. A Figura 2.14a mostra uma fibra ótica cujo revestimento foi substituído por um capilar contendo fluido magnético. Uma vez que o ferrofluido tenha índice de refração menor que o da fibra ótica, pode haver reflexão total na interface, e a luz é integralmente transmitida. Com a aplicação de campo magnético, o índice de refração do fluido tende a aumentar, em razão da formação das colunas, superando o índice do núcleo da fibra ótica (vide Figura 2.14b), cessando a reflexão total e, por fim, diminuindo a intensidade de luz transmitida, como pode ser observado na Figura 2.14c (Yang *et al.*, 2004; Chieh *et al.*, 2007).

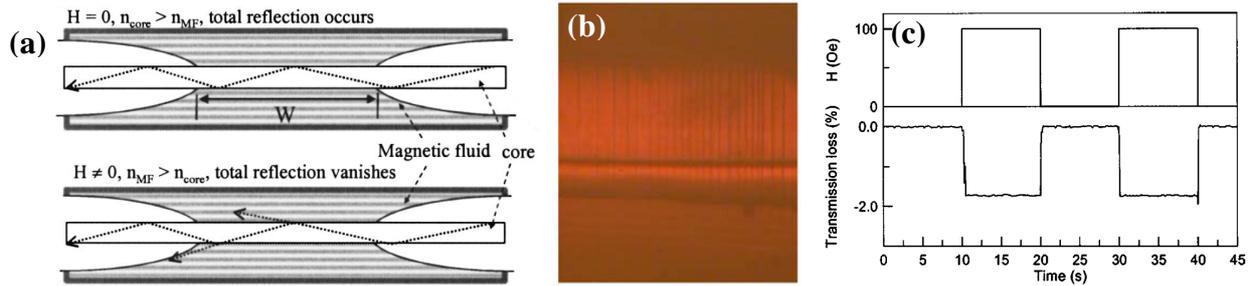


Figura 2.14 – (a) Diagrama de modulador para fibra ótica que utiliza fluido magnético. O revestimento é substituído por um fluido magnético de índice de refração levemente menor que o núcleo da fibra ótica. Com o campo aplicado ($H \neq 0$), o índice de refração do fluido aumenta e a reflexão total cessa, permitindo fuga de luz da fibra. (b) Microfotografia mostra colunas que se formam em fluido magnético que reveste fibra ótica sob ação de campo (273 Oe). (c) Diminuição da intensidade de luz transmitida (*Transmission loss*) em virtude da aplicação de campo magnético (H) (Yang *et al.*, 2004; Chieh *et al.*, 2007).

Os coloides magnéticos podem ser utilizados também em comutadores de fibra ótica, dispositivos que selecionam o caminho que determinado raio de luz vai seguir. Posicionado entre dois prismas, um filme de fluido magnético tem seu índice de refração alterado com a aplicação de campo externo, selecionando o prisma pelo qual a luz será transmitida, conforme esquematizado na Figura 2.15a (Horng *et al.*, 2004). A Figura 2.15b mostra a alteração das intensidades de luz refletida pelo prisma de baixo e transmitida pelo prisma de cima com o campo magnético.

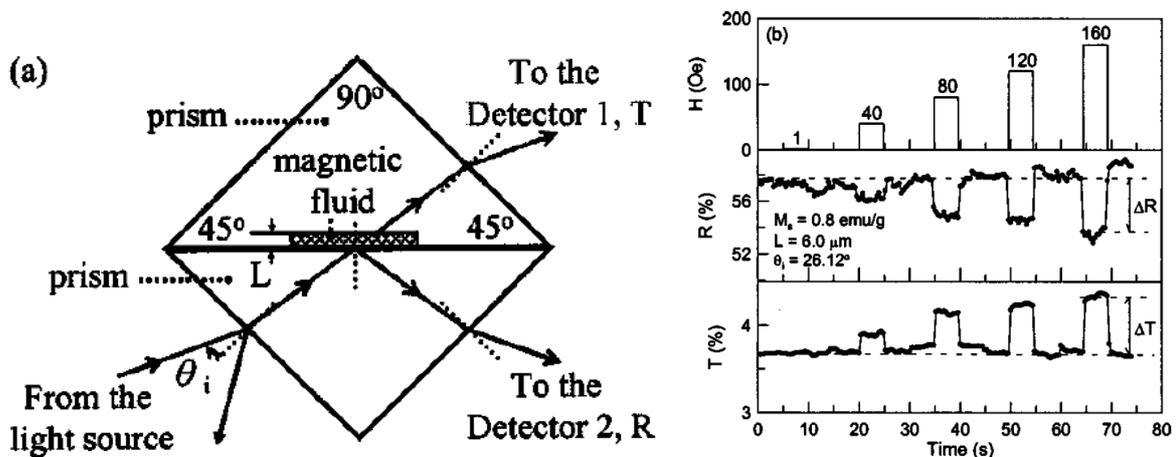


Figura 2.15 – (a) Filme de fluido magnético entre dois prismas. Seu índice de refração vai definir a intensidade da luz transmitida para o detetor 1 ou refletida para o detetor 2. (b) Variação percentual nos valores de luz refletida (R) e transmitida (T) motivada pela aplicação de campo magnético (H) (Horng *et al.*, 2004).

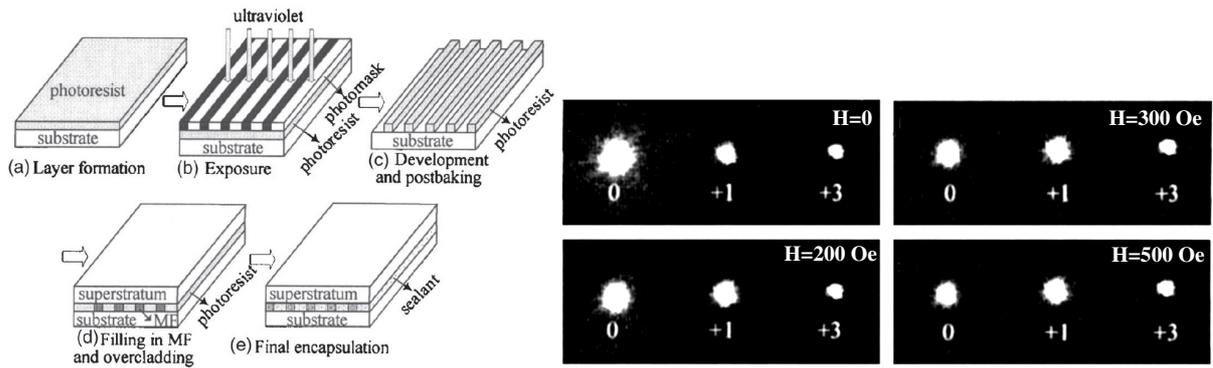


Figura 2.16 – (a–e) Método de fabricação de rede de difração contendo fluido magnético: pequenas calhas são produzidas no material fotorresistor para ser preenchido com ferrofluido e vedado a seguir. À direita, observam-se alterações na intensidade dos padrões de difração produzidos pela rede de difração com o campo externo aplicado em diferentes intensidades. (Pu *et al.*, 2005).

Há de se considerar ainda que redes de difração com o índice de refração ajustável podem ser utilizadas como filtros de determinados comprimentos de onda, conforme apresentado na Figura 2.17 (Liao *et al.*, 2005), além do que alterações nas intensidades relativas dos padrões de difração (vide Figura 2.16) podem ser utilizadas como sensores magnéticos ou até comutadores (Du *et al.*, 1994, Pu *et al.*, 2005). Tem-se ainda o efeito magnetocromático, em que a aplicação de campo magnético e de sua taxa de variação altera a disposição espacial das colunas, principalmente a distância entre as mesmas, fazendo que a cor transmitida pelo fluido se altere (Hong *et al.*, 1998).

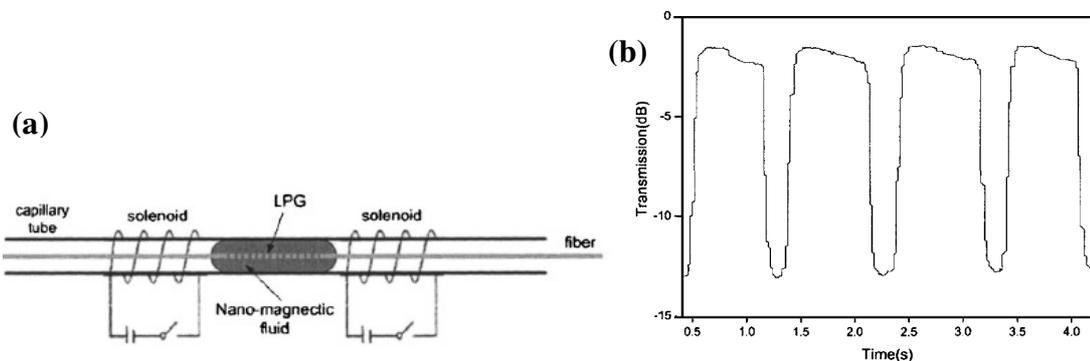


Figura 2.17 – (a) Campo magnético produzido por solenoides movimenta o fluido magnético pela rede de difração da fibra ótica (LPG) com a frequência de 1 Hz, (b) alterando a transmissão do raio infravermelho de comprimento de onda 1526 nm (Liao *et al.*, 2005).

Cristais fotônicos são estruturas organizadas intencionalmente de modo a permitir ou dificultar a transmissão da luz em certas frequências, em virtude da presença de *band gaps*, de modo que os coloides magnéticos podem ser utilizados para se alterar e controlar o aparecimento, a frequência média e a largura dos *gaps* (Pu *et al.*, 2008; Fan *et al.*, 2008, Pu *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2011). A Figura 2.18 mostra alterações do espectro de transmissão de um cristal fotônico preenchido com fluido magnético à medida que o campo magnético aumenta de intensidade (Lee *et al.*, 2011).

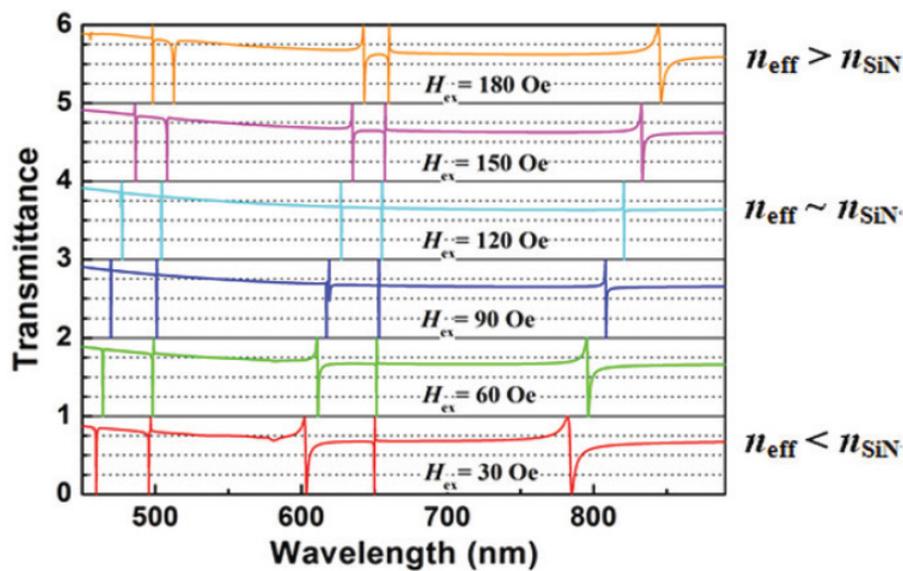


Figura 2.18 – Espectro de transmissão de um cristal fotônico de nitreto de silício (SiN) preenchido com fluido magnético. À medida que o campo magnético aumenta, maior é o índice de refração efetivo do fluido (n_{eff}) e as frequências de ressonância diminuem (*red-shift*). Quanto mais n_{eff} se aproxima do índice do nitreto de silício (n_{SiN}), mais estreitas são as linhas de ressonância (Lee *et al.*, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na presente tese, foram utilizadas duas amostras-mãe, ambas contendo nanopartículas magnéticas de magnetita, de modo que uma estava coberta com tartarato (ácido tartárico) e outra com poliaspartato (ácido poliaspártico).

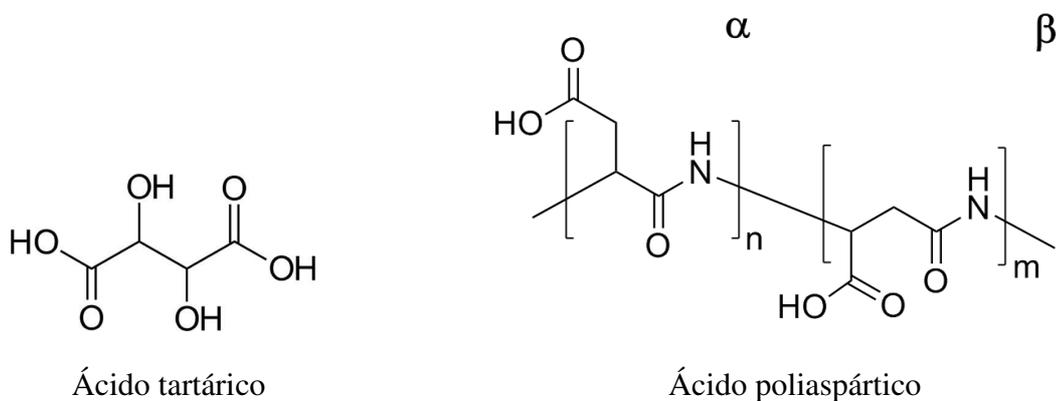


Figura 3.1 – Estrutura química do ácido tartárico e do ácido poliaspártico.

O fluido magnético de magnetita coberta com tartarato – doravante denominado TT – foi produzido segundo procedimentos descritos na literatura (Gunter e Buske, 1993; Aurich *et al.*, 2007). Cristais nanométricos de magnetita foram coprecipitados a partir de uma mistura de Fe^{+2} e Fe^{+3} utilizando uma solução de amônia. A dispersão foi aquecida a 75°C por 30 minutos de modo a atingir o ponto de cristalização da magnetita. A seguir, as partículas foram separadas magneticamente e lavadas com água destilada oito vezes para remover o excesso de

amônia. Uma solução de ácido clorídrico foi adicionada à dispersão induzindo a redução do pH para 2, formando assim um hidrossol estável de magnetita. Na sequência, uma solução aquosa de tartarato de sódio (e ácido tartárico) foi adicionada ao hidrossol de magnetita sob agitação constante. Para possibilitar a complexação dos núcleos de magnetita com os grupos tartarato, a dispersão foi aquecida a 50°C por 30 minutos. Ao final deste processo, obteve-se uma dispersão instável de pH2. As nanopartículas foram magneticamente separadas e lavadas com água destilada para se remover o excesso de ácido tartárico. Além disso, a amostra foi sonicada por um breve intervalo de tempo (cinco minutos), evitando a completa dissociação de aglomerados que porventura estivessem nas amostras, o que poderia afetar no estudo do envelhecimento das amostras. Para a neutralização e estabilização coloidal da suspensão, o pH foi gradualmente elevado até 7,5 pela adição de uma solução de hidróxido de potássio. Finalmente, a suspensão coloidal foi filtrada por fibras de vidro duas vezes, obtendo-se a amostra-mãe de um fluido magnético estável (TT), disperso em uma solução fisiológica (pH 7 e salinidade 0,9%).

Para servir como parâmetro de comparação, utilizou-se também um fluido magnético coberto com uma molécula surfactante distinta, o poliaspartato, denotado por PA ao longo da tese. Um método similar ao do TT foi utilizado para se obter a amostra-mãe de PA (Aurich *et al.*, 2007).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização primária das amostras foi feita por meio de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e absorção atômica. Posteriormente foram realizadas as medidas de magnetotransmissividade paralela.

3.2.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X visa identificar a estrutura cristalina dos grânulos magnéticos da amostra. Considerando que os átomos que constituem cada partícula estão posicionados segundo um padrão tridimensional bem definido, como ilustrado na Figura 2.10, à medida que o raio-X incide na amostra, é refletido nos planos formados pelos átomos da rede cristalina. Variando o ângulo com o qual a radiação incide na amostra, pode-se produzir uma interferência construtiva entre tais raios refletidos, construindo-se um difratograma a partir do qual será possível descobrir a estrutura cristalina dos grãos.

Identificando a normal dos planos atômicos pelos índices de Miller hkl , a partir da relação de Bragg (Cullity, 1956):

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2), \quad (3.1)$$

é possível encontrar as distâncias interplanares, sendo θ o ângulo complementar entre a direção de incidência do raio-X e a normal do plano hkl , λ é o comprimento de onda do raio-X e a o parâmetro de rede. Assim, os picos existentes no difratograma indicam os planos hkl existentes na amostra.

A estrutura cristalina das amostras foi caracterizada com o equipamento *X-Ray Diffractometer Shimadzu XRD-6000*, e o difratograma obtido é mostrado na Figura 3.2, que mostra os índices de Miller de uma estrutura espinélio, como a magnetita, para a linha K_α do cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e um parâmetro de rede $a = 8,39 \text{ \AA}$ (Charles e Massart, 1996).

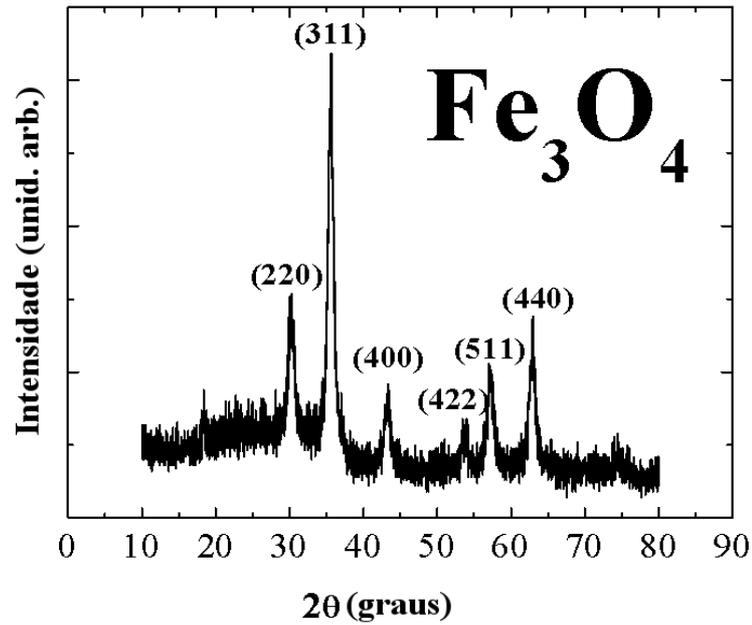


Figura 3.2 - Difratoograma obtido a partir da difração de raios-X da amostra TT de magnetita em pó. Os picos são indexados pelos índices de Miller hkl .

Tais medidas permitem ainda que se estime o diâmetro médio das nanopartículas com relativa precisão. Quanto mais planos de átomos estiverem presentes em um grão, mais estreito é o sinal no difratograma, de modo que a largura à meia altura de cada pico (Δ) permite que se obtenha uma estimativa do diâmetro médio das nanopartículas, $\langle D \rangle_{RX}$, dada pela relação de Scherrer (Cullity, 1956):

$$\langle D \rangle_{RX} = \frac{0,9\lambda}{\Delta_C \cos \theta}, \quad (3.2).$$

sendo Δ_C a largura à meia altura corrigida, que leva em conta a calibração do aparelho

$$\left(\Delta_C = \sqrt{\Delta_{experimental}^2 + \Delta_{padrão}^2} \right).$$

O diâmetro médio da amostra TT, obtido por ajustes do aplicativo *Basic Process*, do próprio equipamento de raio-X, foi de $\langle D \rangle_{RX} = 7,8$ nm. Vale ressaltar que, no período em que as medidas de magnetotransmissividade foram obtidas, não se observou variação no $\langle D \rangle_{RX}$ das amostras.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A partir de uma fotografia obtida por um microscópio eletrônico de transmissão, cuja resolução chega a ser subnanométrica, é possível determinar o formato e o tamanho das várias partículas presentes na imagem. No caso de partículas esféricas, pode-se construir um histograma com a distribuição de diâmetros dos nanogrãos. Usualmente, os diâmetros apresentam distribuição assimétrica em torno de um valor modal. Assim, elege-se a função lognormal $P(D)$ para se ajustar o histograma dos diâmetros D obtidos pela microscopia eletrônica de transmissão (Rowell e Levit, 1970):

$$P(D) = \frac{\exp(-\sigma^2/2)}{\sqrt{2\pi} D_M \sigma} \exp\left[-\frac{\ln^2(D/D_M)}{2\sigma^2}\right], \quad (3.3)$$

onde D_M é o diâmetro modal da distribuição e σ seu desvio padrão logarítmico de ordem zero.

A Figura 3.3 apresenta o histograma com a respectiva função $P(D)$ que melhor descreve a distribuição de diâmetros. O detalhe da Figura 3.3 mostra uma foto de microscopia da amostra de magnetita coberta com tartarato (TT). A Figura 3.4 mostra os dados de microscopia, bem como a função de ajuste para a amostra coberta com ácido poliaspártico (PA), com a respectiva foto de microscopia no detalhe da figura. As fotografias foram obtidas por um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-3010 ARP operando em 300kV (resolução de 1,7Å). As partículas observadas foram consideradas esféricas.

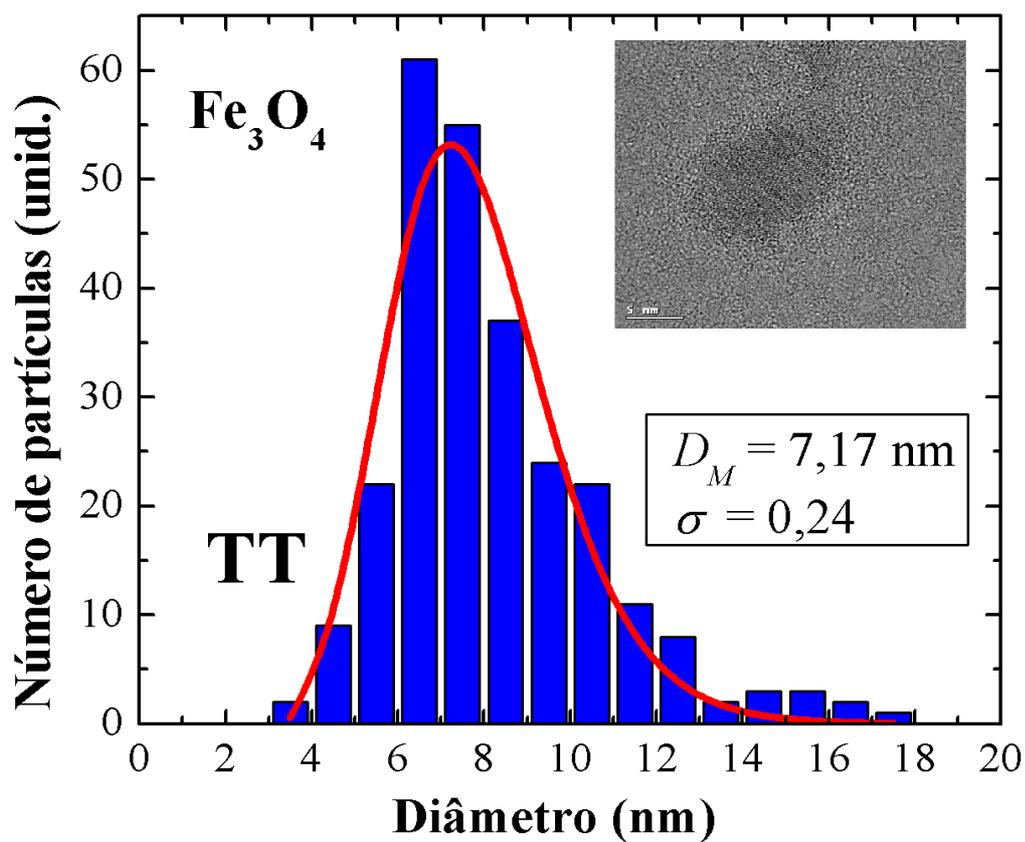


Figura 3.3 - Distribuição de diâmetros para os grãos de magnetita cobertos com tartarato (TT) e ajuste lognormal. No detalhe, a fotografia obtida por um microscópio eletrônico de uma partícula típica.

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas pelo Prof. Dr. Leandro Martin Socolovsky, da Universidade de Buenos Aires, no Laboratório de Microscopia do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncroton).

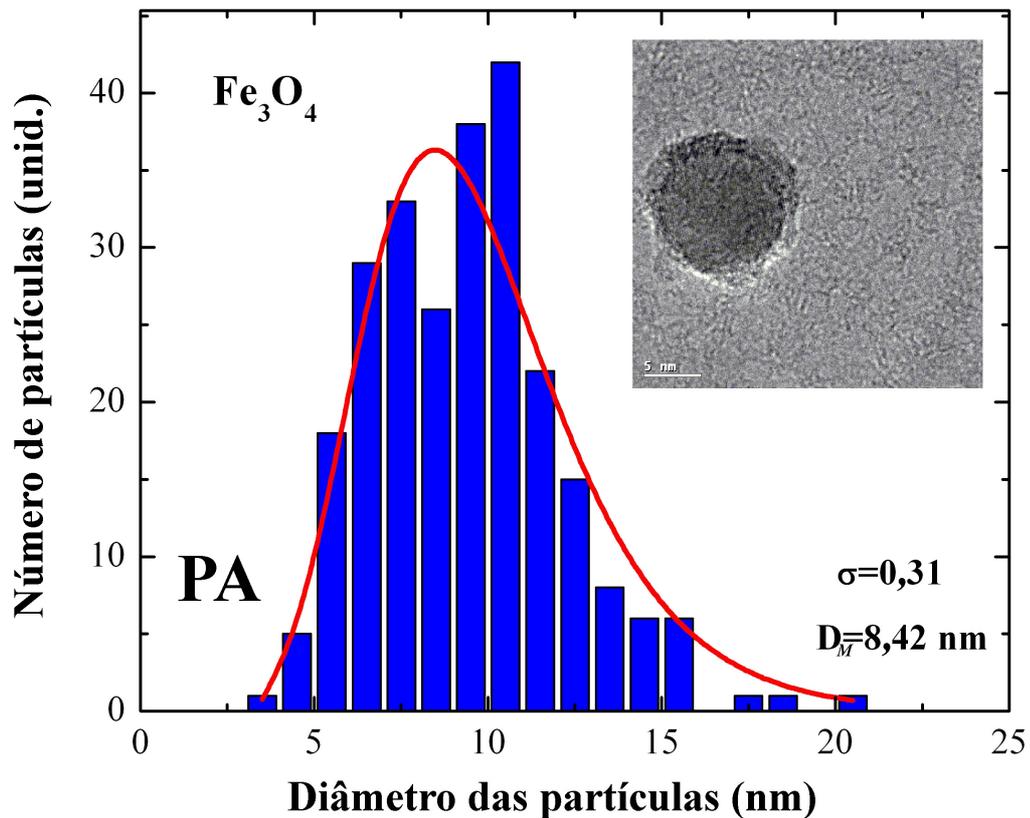


Figura 3.4 – Histograma dos diâmetros dos grãos de Fe₃O₄ cobertos com poliaspartato (PA) e o melhor ajuste dos dados com a Eq. (3.3). No detalhe, a imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma partícula típica.

De posse dos dados de espectroscopia de absorção atômica, que encontra a concentração de determinado átomo metálico na amostra, investiga-se a quantidade de Fe nas amostras-mãe. Como temos a distribuição de diâmetros, pode-se obter a fração volumétrica de partículas magnéticas $\phi = n(\pi/6) \int D^3 P(D) dD$, onde n é o número de partículas por unidade de volume. A amostra-mãe de fluido magnético à base de magnetita coberta com tartarato ($\delta = 0,55$ nm) apresentava fração volumétrica $\phi = 2,76\%$ (levando-se em conta também a camada de cobertura), tendo sido diluída 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 18 vezes com solução fisiológica. A amostra-mãe coberta com poliaspartato ($\delta = 3,0$ nm) apresentou $\phi = 3,04\%$, tendo sido diluída 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 vezes com solução fisiológica.

3.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL

O arranjo experimental das medidas de magnetotransmissividade estática pode ser observado no diagrama de blocos da Figura 3.5. Uma fotografia da montagem, instalada no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, é apresentada na Figura 3.6. As medidas de transmissividade magnética foram obtidas com o auxílio dos colegas Juracy Leandro dos Santos Júnior e Emílio Ramos Cintra.

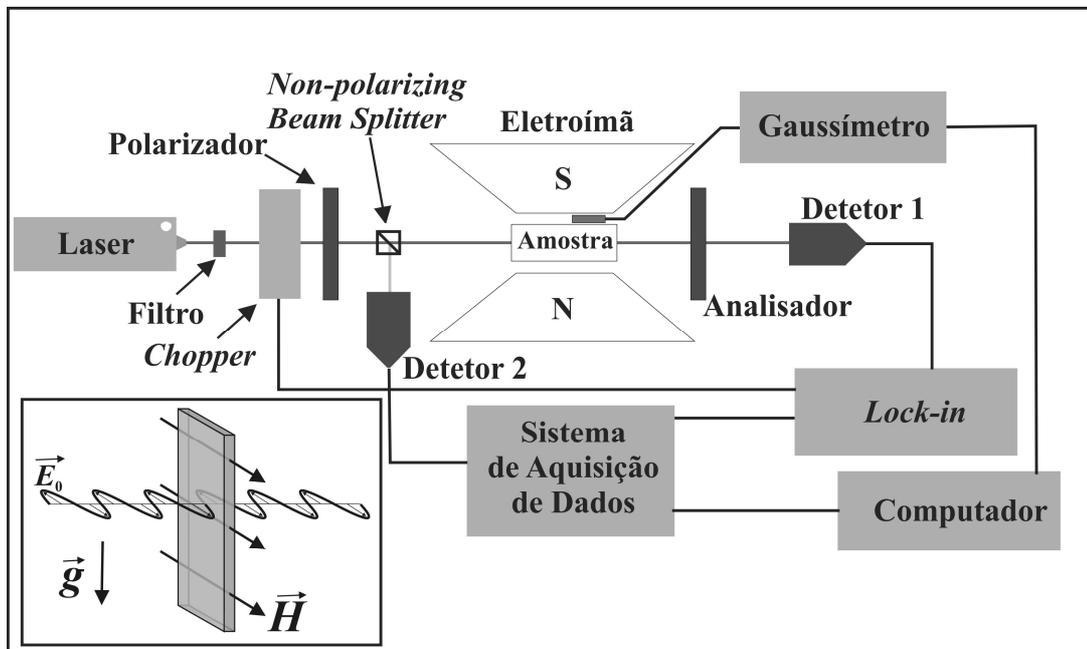


Figura 3.5 – Diagrama em blocos do equipamento utilizado para a obtenção das medidas de magnetotransmissividade. No detalhe, uma representação em 3D do porta-amostra, do campo elétrico da luz polarizada incidente (\vec{E}_0), o campo magnético externo (\vec{H}) e o campo gravitacional (\vec{g}) (Eloi *et al.*, 2010).

A montagem experimental consiste de um laser de He-Ne ($\lambda = 632 \text{ nm}$) de 10 mW modulado por um *chopper* ótico que atravessa perpendicularmente o porta-amostras para, então, incidir sobre o detector 1, que mede a intensidade I da luz e manda um sinal para o amplificador *lock-in*. A frequência do *chopper* também é repassada ao amplificador *lock-in*,

para servir como referência. O polarizador e o analisador ficam dentro de um goniômetro, que é uma base giratória que, além de medir o ângulo de ambos, permite que girem 360°, independentemente. A amostra fica em um porta-amostras de quartzo transparente, entre o polarizador e o analisador. O porta-amostras, de formato retangular, é bem estreito e possui uma espessura interna (l) de 1 mm. A célula que contém a amostra está posicionada entre os pólos do eletromagneto, de modo que o feixe de luz incidente e o campo externo são perpendiculares. Polarizador e analisador estão alinhados paralelamente ao campo magnético, possibilitando a obtenção dos dados de transmissividade paralela ($t_{//}$). Uma vez que pode haver aumento de temperatura na amostra por conta da incidência do laser, um filtro foi colocado antes do polarizador, a fim de evitar a termodifusão, também conhecida como efeito Soret (Benicio *et al.*, 2007).

Entre o polarizador e a amostra, há ainda um divisor de feixe não-polarizador (*non-polarizing beam splitter*), com o propósito de direcionar um feixe de referência do laser para um segundo detector (Detetor 2), para retificar possíveis oscilações da rede elétrica e do laser. O campo magnético é medido por um gaussímetro, cuja ponta de prova é colocada bem próxima ao porta-amostra. Neste experimento, a aresta de maior dimensão do porta-amostras é paralela à gravidade (célula em pé). A configuração utilizada no presente estudo é especialmente interessante para a observação de estruturas colunares, uma vez que o tamanho delas não está limitado pelas dimensões da espessura do porta-amostras, tratando-se efetivamente de um sistema tridimensional (ver Figura 3.5). Vale ressaltar que a maioria dos experimentos reportados na literatura traz o porta-amostras com a gravidade perpendicular ao plano do filme da amostra (célula deitada) (Mehta *et al.*, 2006a; Ivey *et al.*, 2000).



Figura 3.6 – O autor da presente tese, Marcos Elói, e a montagem experimental utilizada para a obtenção dos dados de magnetotransmissividade.

4 TRANSMISSIVIDADE MAGNÉTICA

4.1 TRANSMISSIVIDADE MAGNÉTICA

Fluidos magnéticos possuem uma característica interessante do ponto de vista tecnológico: são capazes de alterar suas propriedades ópticas se submetidos a um campo magnético externo. Fluidos magnéticos que permitem a transmissão de luz e se tornam opticamente anisotrópicos sob a ação de campo podem ser investigados por meio de sua magnetotransmissividade.

Efeitos magneto-óticos em fluidos magnéticos começaram a ser notados no início da década de 40 (Heaps, 1940; Elmore, 1941). Desde então, a maior parte dos estudos tem sido feita por meio de birrefringência magnética – diferença entre os índices de refração do fluido na direção paralela e perpendicular ao campo externo (Hayes, 1975; Skibin *et al.*, 1977; Scholten, 1980; Taketomi *et al.*, 1987, 1990a, 1990b; Bacri e Persynski, 1996; Yusuf *et al.* 1994; Xu e Ridler, 1997; Bakuzis *et al.*, 2001; Skeff Neto *et al.*, 2001; Elói, 2004). Medidas de transmissividade, no entanto, são mais raras, mas vêm sendo utilizadas também para o estudo de coloides magnéticos (Mehta *et al.*, 1980; Taketomi *et al.*, 1987; Socoliuc *et al.*, 1999; Jennings *et al.*, 2000; Gravina *et al.*, 2005; Cintra *et al.*, 2008; Laskar *et al.*, 2008).

4.2 MODELO TEÓRICO DA TRANSMISSIVIDADE MAGNÉTICA

Considerando que o porta-amostras foi preenchido apenas com o líquido carreador do fluido magnético, sem as nanopartículas, quando a luz atravessá-los, terá intensidade I_i ao incidir no fotodetector. Mas se o porta-amostras contiver um fluido magnético, com partículas magnéticas, o detector deverá medir uma intensidade luminosa $I < I_i$. A diminuição da intensidade luminosa, denominada extinção, se dá por conta da absorção e espalhamento da luz nas nanopartículas componentes do coloide magnético. Vale lembrar que ar, célula de quartzo e líquido carreador foram considerados não absorventes.

Um raio luminoso incidente de intensidade I_i , ao atravessar uma fatia infinitesimal de área A e espessura dx de um fluido magnético, diminui sua intensidade de uma fração dI . Cada partícula contida na fatia deverá produzir uma “sombra” proporcional a sua seção de choque C , seja por absorção ou por espalhamento. Se n é a concentração volumétrica de partículas no fluido, haverá $n A dx$ partículas na diminuta fatia. Assim, pode-se obter a diminuição da intensidade do raio de luz incidente para uma dada área A como sendo proporcional à quantidade de partículas e à “sombra” produzida por cada uma, o que resulta em: $dI = -I_i n A dx C / A$. Para a amostra como um todo, tem-se:

$$I = I_i \exp(-nCl), \quad (4.1)$$

onde l é a espessura do porta-amostra. A transmissividade, t , é definida como sendo a razão entre a intensidade da luz que incide em determinada amostra (I_i) e a que emerge da amostra (I):

$$t = I / I_i. \quad (4.2)$$

Para um feixe de luz de baixa intensidade, efeitos termodifusivos como o efeito Soret podem ser desconsiderados (Benicio *et al.*, 2007) e, para um campo externo uniforme e

constante, n será constante na região de incidência do laser. Deste modo, como a espessura da amostra é constante, se a transmissão ótica depende do campo magnético, então a seção de choque de cada partícula ou aglomerado também depende. Define-se a seção de choque de extinção C_{ext} como sendo $C_{ext} \equiv C_{sca} + C_{abs}$, onde C_{sca} é a seção de choque de espalhamento e C_{abs} a de absorção.

4.2.1 Seção de choque

O laser produz uma luz monocromática que é linearmente polarizada pelo polarizador P. O campo elétrico \vec{E}_i que constitui a onda plana x -polarizada, que se propaga na direção z , é dado por:

$$\vec{E}_i = E_0 \exp(ikz - i\omega t) \hat{e}_x, \quad (4.3)$$

onde k é o vetor de onda da luz no fluido carreador, ω é a frequência angular, $i \equiv \sqrt{-1}$, t indica o tempo e \hat{e}_x é o versor unitário na direção x no sistema de coordenadas do laboratório.

Pelas relações de Maxwell, o campo magnético \vec{H}_i da luz incidente é dado por

$$\vec{H}_i = \frac{1}{\omega\mu} \vec{k} \times \vec{E}_i = \frac{k}{\omega\mu} E_0 \exp(ikz - i\omega t) \hat{e}_y, \quad (4.4)$$

onde μ é a permeabilidade magnética do meio no comprimento de onda da luz.

O campo elétrico da luz incidente, \vec{E}_i , induz a formação de um momento de dipolo elétrico \vec{p} na partícula, proporcional à sua polarizabilidade elétrica $\vec{\alpha}$, dada por:

$$\vec{p} = \epsilon_m \vec{\alpha} \vec{E}_i = \epsilon_m \nu \chi \vec{E}_i, \quad (4.5)$$

onde ϵ_m é a permeabilidade elétrica do líquido carreador e χ é a polarizabilidade elétrica da partícula por unidade de volume.

A intensidade do feixe de luz incidente I_i é proporcional ao seu vetor de Poynting (Bohren e Huffman, 1983). A média temporal do vetor de Poynting para campos com oscilação harmônica resulta em:

$$I_i = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \vec{E}_i \times \overline{H_i^*} \right\} \quad (4.6)$$

onde o asterisco $*$ denota o complexo conjugado e $\text{Re}\{ \}$ denota a parte real do argumento.

Uma vez que o fotodetector medirá uma intensidade $I < I_i$, pode-se dizer que as partículas extinguiram uma intensidade $I_{ext} = I_i - I$ da luz incidente. Essa extinção se dá pela interferência entre a luz incidente e a radiação eletromagnética produzida pelo momento de dipolo induzido na partícula \vec{p} , conforme ilustrado na Figura 4.1. Note que a radiação produzida pela partícula é na verdade a luz espalhada, cuja intensidade I_s é escrita como:

$$I_s = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \vec{E}_s \times \overline{H_s^*} \right\}, \quad (4.7)$$

onde \vec{E}_s é o campo elétrico produzido pelo dipolo induzido \vec{p} da partícula. Como \vec{E}_i varia no tempo, \vec{p} também irá variar, o que vai gerar um campo magnético de espalhamento $\overline{H_s^*}$. A intensidade de luz extinta I_{ext} , dada pela interferência entre a luz incidente e a luz espalhada, é:

$$I_{ext} = \frac{1}{2} \left\{ \vec{E}_i \times \overline{H_s^*} + \vec{E}_s \times \overline{H_i^*} \right\}. \quad (4.8)$$

Como o processo de extinção da luz se dá pela soma do espalhamento com a absorção, pode-se dizer que a intensidade de luz absorvida é $I_{abs} = I_{ext} - I_{sca}$.

Considerando que a partícula está localizada em $z = 0$, uma esfera imaginária centrada na partícula (ver Figura 4.1) pode ser construída para auxiliar no cálculo da energia por unidade de tempo que a atravessa em virtude da extinção (U_{ext}), do espalhamento (U_{sca}) e da absorção (U_{abs}).

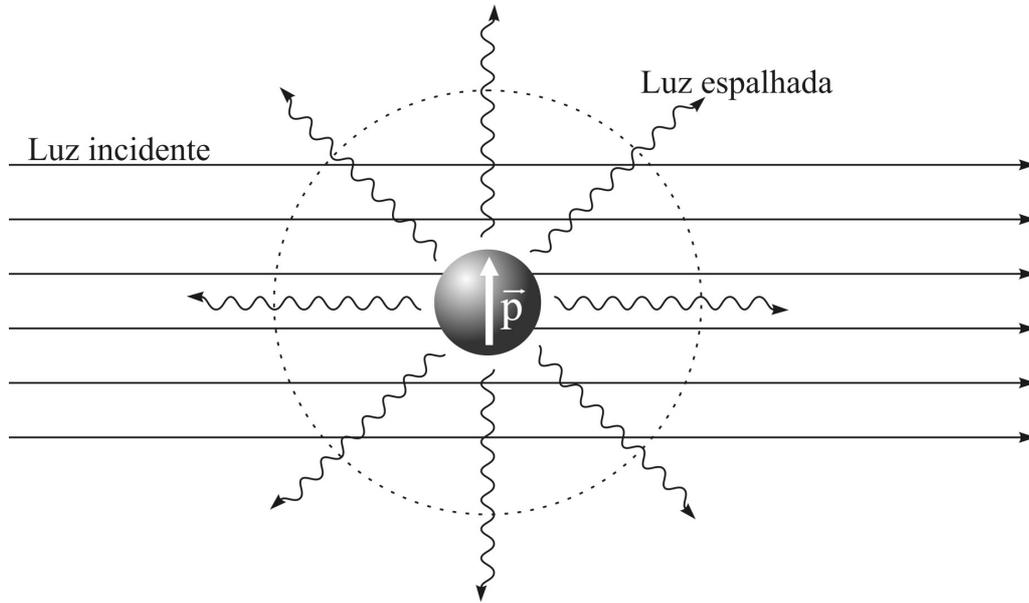


Figura 4.1 – Luz incidente na partícula induz um momento de dipolo \vec{p} na mesma, de modo que esta passará a emitir radiação, originando a luz espalhada.

Um dipolo elétrico \vec{p} na origem do sistema de coordenadas ($z = 0$) irradia um campo elétrico na região afastada da origem

$$\vec{E}_s = -i \frac{e^{ikr}}{r} \frac{k^2}{4\pi\epsilon_m} \hat{e}_r \times (\hat{e}_r \times \vec{p}_{z=0}) \quad (4.9)$$

e um campo magnético

$$\vec{H}_s = \frac{k}{\omega\mu} \hat{e}_r \times \vec{E}_s. \quad (4.10)$$

Substituindo $\vec{p}_{z=0}$ na expressão de \vec{E}_s , temos

$$\vec{E}_s = -i \frac{e^{ikr}}{r} \frac{k^2}{4\pi} v\chi E_0 e^{-i\omega t} [\hat{e}_r \times (\hat{e}_r \times \hat{e}_x)]. \quad (4.11)$$

O vetor \vec{s} , definido como $\vec{s} \equiv [\hat{e}_r \times (\hat{e}_r \times \hat{e}_x)]$, indica a direção de \vec{E}_s .

A seção de choque de extinção C_{ext} pode ser calculada pela razão entre a energia extinta U_{ext} e a intensidade de luz incidente I_i . Facilmente encontra-se $I_i = k/(2\mu\omega) E_0^2$. Para encontrar U_{ext} , temos que integrar I_{ext} em todas as direções, representadas pela esfera imaginária em torno da partícula, mostrada na Figura 4.1. Como U_{ext} mede a diferença entre a

energia que entra na esfera imaginária menos a energia que deixa a esfera, iremos considerar o negativo desta integração para calcular U_{ext} . Assim,

$$U_{ext} = -\frac{1}{2} \int \text{Re} \left\{ \vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^* \right\} \cdot \hat{e}_r r^2 d\Omega. \quad (4.12)$$

Combinando as Eqs. (4.3), (4.10) e (4.11), sabendo-se da identidade vetorial $\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$, e como o campo elétrico irradiado por um dipolo ideal não possui componente radial ($\vec{s} \cdot \hat{e}_r = 0$), o primeiro termo do integrando da Eq. (4.12) fica:

$$-\frac{1}{2} \vec{E}_i \times \vec{H}_s^* \cdot \hat{e}_r = I_0 \frac{k^2}{4\pi} v \chi^* \frac{e^{-ikr}}{r} e^{ikz} (\hat{e}_x \cdot \vec{s}). \quad (4.13)$$

Seguindo os mesmos passos para o segundo termo do integrando da Eq. (4.12), a energia extinta é dada por:

$$U_{ext} = I_0 \frac{k^2}{4\pi} v \text{Re} \left\{ \int \left[-\chi \frac{e^{-ikr}}{r} e^{ikz} (\sin^2 \theta \cos^2 \varphi - 1) + \chi \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ikz} \cos \theta (\sin^2 \theta \cos^2 \varphi - 1) - \chi^* \frac{e^{-ikr}}{r} e^{ikz} \sin^2 \theta \cos \theta \cos^2 \varphi \right] r^2 d(\cos \theta) d\varphi \right\}. \quad (4.14)$$

As integrais acima possuem a forma

$$\int_{-1}^1 e^{ikr \cos \theta} f(\cos \theta) d(\cos \theta), \quad (4.15)$$

lembrando que $z = r \cos \theta$. A integração em $d(\cos \theta)$ pode ser feita por partes:

$$\int_{-1}^1 e^{ikr \cos \theta} f(\cos \theta) d(\cos \theta) = \frac{e^{ikr} f(1) - e^{-ikr} f(-1)}{ikr} - \int_{-1}^1 \frac{e^{ikr \cos \theta}}{ikr} \frac{df(\cos \theta)}{d(\cos \theta)} d(\cos \theta). \quad (4.16)$$

Para $kr \gg 1$ e $df/d(\cos \theta)$ finito, o segundo tende a zero. Integrais em $\sin \theta$ vão igualmente resultar em valores desprezíveis, e a energia de extinção se torna:

$$U_{ext} = I_i \frac{k^2}{4\pi} v \text{Re} \left\{ i \frac{4\pi}{k} \chi \right\} \quad (4.17)$$

Desta forma, a seção de choque de extinção C_{ext} é dada por:

$$C_{ext} = \frac{U_{ext}}{I_i} = kv \operatorname{Im}\{\chi\}, \quad (4.18)$$

onde $\operatorname{Im}\{\}$ denota a parte imaginária do argumento.

Da mesma forma, a energia espalhada é dada por:

$$U_{sca} = \frac{1}{2} \int \operatorname{Re}\left\{\vec{E}_s \times \vec{H}_s^*\right\} \cdot \hat{e}_r r^2 d\Omega = \frac{E_0^2}{2\mu\omega} \left(\frac{k^2}{4\pi}\right)^2 v^2 |\chi|^2 \int (\vec{s} \cdot \vec{s}) d\Omega. \quad (4.19)$$

Observe que \vec{s} não é um vetor unitário. Pela definição de \vec{s} , encontra-se:

$$\int (\vec{s} \cdot \vec{s}) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\cos^2 \theta \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) d(\cos \theta) d\varphi. \quad (4.20)$$

E a seção de choque de espalhamento é dada por

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} v^2 |\chi|^2 \quad (4.21)$$

A seção de choque de absorção é calculada como sendo a diferença entre a seção de choque de extinção e de espalhamento.

Pode-se ainda definir as eficiências relacionadas à extinção (Q_{ext}), à absorção (Q_{abs}) e ao espalhamento (Q_{sca}), que são a razão entre as respectivas seções de choque e a área da projeção ortogonal do objeto iluminado. A eficiência mede a quantidade de luz que foi extinta, absorvida ou espalhada em razão da que incidiu no objeto. No entanto, nada impede que a eficiência de extinção seja maior que 1. No caso da esfera, cuja área projetada é πa^2 , onde a é o raio, após substituição nas Eqs. (4.18) e (4.21), obtêm-se as eficiências:

$$Q_{ext} \equiv \frac{C_{ext}}{\pi a^2} = \frac{4}{3} ka \operatorname{Im}\{\chi\}, \quad (4.22)$$

$$Q_{sca} \equiv \frac{C_{sca}}{\pi a^2} = \frac{8}{9} (ka)^4 |\chi|^2. \quad (4.23)$$

4.2.2 Modelo de Mie

As expressões para as seções de choque obtidas em 4.2.1 são na verdade similares à da aproximação eletrostática, em que as dimensões da partícula são bem menores que as do comprimento de onda da luz ($ka \ll 1$), e o campo elétrico é “uniforme” no interior da partícula. No entanto, em 1908, Gustav Mie resolveu o problema do espalhamento da luz motivado por uma esfera isotrópica iluminada por uma onda plana monocromática (Mie, 1908; Bohren e Huffman, 1983). Sua resolução envolve bastante matemática, pois a onda plana possui simetria retangular e a onda espalhada, esférica. A solução é detalhada no Apêndice 1, e apresenta como solução as seguintes eficiências de extinção e espalhamento para o caso da esfera de raio a :

$$Q_{ext} = \frac{2\pi}{(ka)^2} \sum_n (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\}, \quad (4.24)$$

$$Q_{sca} = \frac{2\pi}{(ka)^2} \sum_n (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2),$$

onde a_n e b_n são os coeficientes de extinção, dados em termos das funções de Riccati-Bessel $\psi_n(\rho)$ e $\xi_n(\rho)$:

$$a_n = \frac{m \psi_n(mx) \psi'_n(x) - \psi_n(x) \psi'_n(mx)}{m \psi_n(mx) \xi'_n(x) - \xi_n(x) \psi'_n(mx)}, \quad (4.25)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx) \psi'_n(x) - m \psi_n(x) \psi'_n(mx)}{\psi_n(mx) \xi'_n(x) - m \xi_n(x) \psi'_n(mx)},$$

onde a linha ' é a derivada com relação ao argumento e $x = ka$. Além disso, $m = \sqrt{\epsilon}$, onde ϵ é a permeabilidade elétrica da partícula em relação ao meio, ou seja, $\epsilon = \epsilon_{part} / \epsilon_{fluido}$.

As funções de Riccati-Bessel são obtidas a partir das funções esféricas de Bessel e Hankel, $\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho)$ e $\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$, respectivamente. Suas expressões são obtidas a partir da relação de recorrência

$$j_{n-1}(\rho) - j_{n+1}(\rho) = \frac{2n+1}{\rho} j_n(\rho) \quad (4.26)$$

aplicada às funções de ordem $n = 0$ e 1 :

$$\begin{aligned} j_0(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho}, & j_1(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}, \\ y_0(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho}, & y_1(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\sin \rho}{\rho}, \end{aligned} \quad (4.27)$$

de modo que a função esférica de Hankel é dada por $h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + i y_n(\rho)$.

A Figura 4.2 mostra as eficiências de espalhamento e extinção para uma partícula esférica de água dispersa no ar ($m = 1.33 + 10^{-8} i$) e para uma esfera de magnetita imersa em água, utilizando-se os primeiros 30 termos dos somatórios mostrados na Eq. (4.24). Os demais parâmetros utilizados são apresentados na seção seguinte (**4.2.3 - Permeabilidade elétrica de cadeias**).

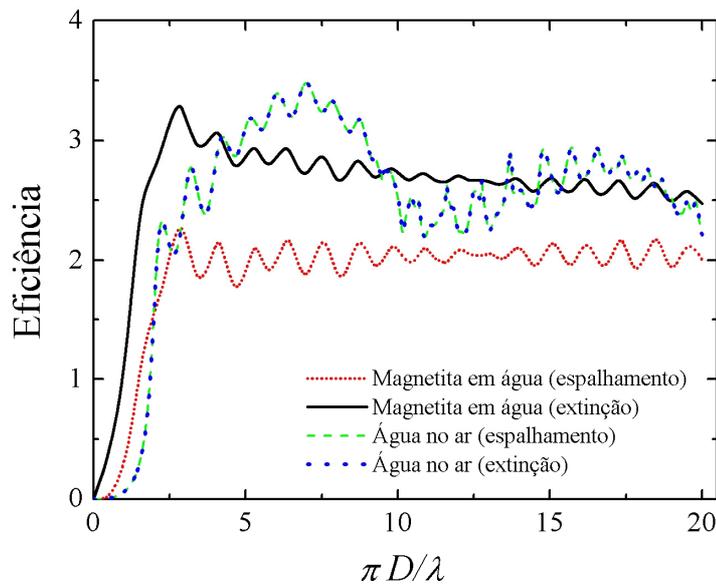


Figura 4.2 – Eficiência de extinção e espalhamento para uma partícula de magnetita dispersa em água, e água dispersa no ar. Note que, como a água absorve pouco, espalhamento e extinção se equivalem.

4.2.3 Permeabilidade elétrica de cadeias

Sabe-se que nanopartículas magnéticas tendem a formar aglomerados, como dímeros, trímeros ou estruturas maiores (DeGennes e Pincus, 1970; Tsebers, 1974; Jordan, 1979; Scholten, 1980; Xu e Ridler, 1997; Zubarev e Iskakova, 2000, 2002; Butter *et al.*, 2003; Mendeleev e Ivanov, 2004; Benicio *et al.*, 2007; Castro *et al.*, 2005, 2008). Um agregado pode ser modelado como sendo uma cadeia linear de esferas e, de acordo com o modelo do dipolo oscilante de Xu e Ridler (1997), pode-se estimar sua polarizabilidade elétrica.

De acordo com a relação de Clausius-Mossotti, a polarizabilidade elétrica de uma esfera de volume v é dada por

$$\alpha_s = v\chi_s = 3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + \epsilon_m} v, \quad (4.28)$$

onde χ_s é a polarizabilidade elétrica da esfera por unidade de volume, ϵ_1 e ϵ_m representam a permeabilidade elétrica das partículas suspensas e do líquido carreador, respectivamente. Levando-se em conta a permeabilidade elétrica da camada surfactante (ϵ_2) e sua espessura (δ), a polarizabilidade elétrica de uma esfera coberta com a molécula surfactante (α_{cs}) é dada por (Bohren e Huffman, 1983):

$$\alpha_{cs} = \chi_{cs} v = 3v \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_m)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) + f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 + \epsilon_m)}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) + f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 - 2\epsilon_m)}, \quad (4.29)$$

onde $f = (1 + 2\delta/D)^{-3}$ é a razão entre o tamanho do núcleo magnético e o de toda a esfera surfactada, de modo que, na expressão acima, v indica o volume da esfera coberta. Para o comprimento de onda utilizado no experimento ($\lambda = 632$ nm), a permeabilidade elétrica da magnetita é $\epsilon_1 = 5,2 + 3,0i$ (Fontijn *et al.*, 1997), enquanto a permeabilidade da água é $\epsilon_m = 1,78$ (Bohren e Huffman, 1983). O valor de ϵ_2 para o tartarato e poliaspartato é 2,25 e 2,76, respectivamente (Lide, 2006-2007).

Para um sistema de coordenadas em que a linha que liga o centro das Q partículas que formam a cadeia é paralelo ao eixo z' , a polarizabilidade elétrica por unidade de volume da cadeia com Q partículas é um tensor diagonal dado por:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\chi}_Q &= \begin{pmatrix} \chi_Q^{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_Q^{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_Q^{zz} \end{pmatrix}, \\ \chi_Q^{xx} &= \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Q \frac{\chi_{cs}}{1 + \kappa_i \chi_{cs}}, \\ \chi_Q^{zz} &= \frac{1}{Q} \sum_{j=1}^Q \frac{\chi_s}{1 - 2\kappa_j \chi_{cs}}, \end{aligned} \quad (4.30)$$

onde

$$\kappa_i = \frac{1}{24} \left(1 + \frac{s}{D}\right)^{-3} \sum_{j \neq i} |j - i|^{-3}.$$

Na expressão acima, s é a distância entre as superfícies de partículas vizinhas e D é o diâmetro das partículas. No caso em que as partículas se tocam, $s=0$ e $\kappa_i = \frac{1}{24} \sum_{j \neq i} |j - i|^{-3}$.

4.2.4 Efeito do campo magnético aplicado

Lembrando que a seção de choque, na Eq. (4.18), depende da polarizabilidade elétrica das partículas isoladas e aglomerados, devemos então encontrar a polarizabilidade elétrica média $\langle \overrightarrow{\chi}_Q \rangle$ de cada cadeia no sistema de coordenadas do laboratório (xyz). Sabe-se que nanopartículas magnéticas dispersas em um fluido carreador tendem a formar dímeros, trímeros ou aglomerados maiores. Desta forma, para uma cadeia linear de partículas esféricas em um sistema de coordenadas cujo eixo z' conecta o centro das partículas, $\overrightarrow{\chi}_Q$ é dada por um tensor diagonal. No sistema de coordenadas do laboratório, mostrado na Figura 4.3, a

polarizabilidade elétrica por unidade de volume $\overleftrightarrow{\chi}_Q$ da cadeia com Q partículas pode ser encontrada mediante uma transformação de tensor de segunda ordem

$$\overleftrightarrow{\chi}_Q = R \overleftrightarrow{\chi}_Q' R^{-1}, \quad (4.31)$$

onde R é a matriz rotação

$$R = \begin{bmatrix} \sin \varphi & \cos \theta \cos \varphi & \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \varphi & \cos \theta \sin \varphi & \sin \theta \sin \varphi \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}. \quad (4.32)$$

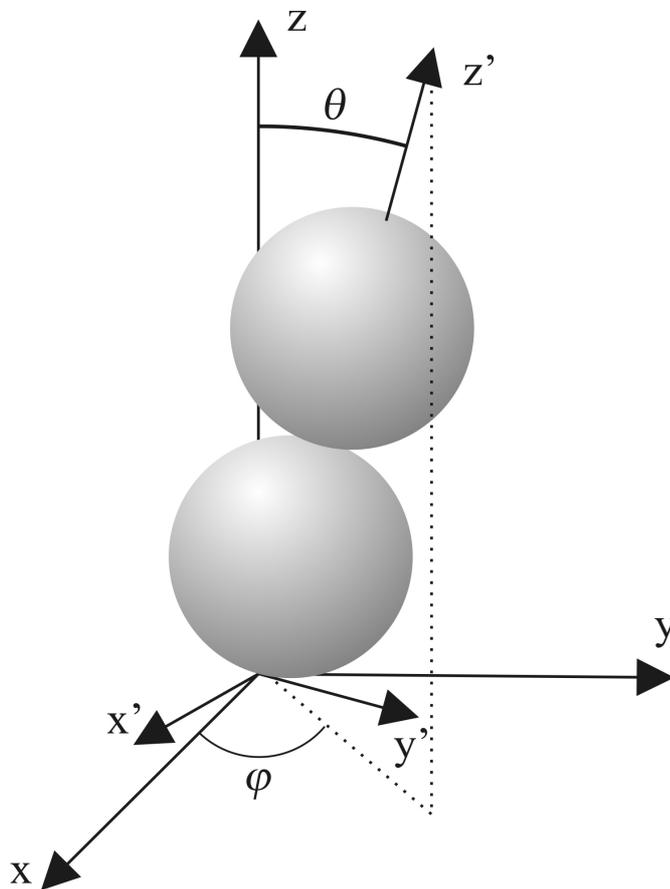


Figura 4.3 – Sistema de coordenadas de uma cadeia de partículas ($x'y'z'$) e do laboratório (xyz). O eixo x' é normal ao plano $z - z'$, que, por sua vez, contém o eixo y' .

Quando um campo magnético externo \vec{H} é aplicado, as partículas tendem a se alinhar paralelamente ao campo aplicado. Pode-se calcular a polarizabilidade média em três casos especiais:

- Transmissividade longitudinal t_L , onde o campo externo é paralelo à luz incidente ($\vec{H} // \vec{k}$);
- Transmissividade paralela $t_{//}$, onde o campo aplicado e o campo elétrico da luz incidente são paralelos ($\vec{H} // \vec{E}_0$). São os chamados **raios extraordinários**;
- Transmissividade perpendicular t_{\perp} , onde o campo magnético externo é simultaneamente perpendicular à luz incidente e seu campo elétrico ($\vec{H} \perp \vec{E}_0$ e $\vec{H} \perp \vec{k}$). São os chamados **raios ordinários**.

Assumindo que a orientação das partículas segue a distribuição de Boltzmann, para a transmissividade longitudinal, \vec{H} é paralelo ao eixo z , e o fator de Boltzmann é $\mu_0 QmH \cos\theta/(k_B T)$, onde μ_0 , m , k_B e T são a permeabilidade magnética do vácuo, o momento de dipolo magnético do aglomerado, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, respectivamente. Para cada tipo de agregado, a média da função genérica $f(\theta, \varphi)$ que depende de θ e φ tem a forma

$$\langle f(\theta, \varphi) \rangle_L = \frac{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(\theta, \varphi) \exp(\mu_0 QmH \cos\theta / k_B T) d(\cos\theta) d\varphi}{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \exp(\mu_0 QmH \cos\theta / k_B T) d(\cos\theta) d\varphi}. \quad (4.33)$$

E deste modo, para a transmissividade longitudinal t_L , a polarizabilidade média

$\langle \vec{\alpha} \rangle_L$ é

$$\langle \vec{\chi}_0 \rangle_L = \begin{bmatrix} \langle (\sin^2 \varphi + \cos^2 \theta \cos^2 \varphi) \chi_0^{zz} + \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \chi_0^{xx} \rangle_L & \langle \sin \varphi \cos \varphi \sin^2 \theta (\chi_0^{xz} - \chi_0^{zx}) \rangle_L & \langle \sin \theta \cos \theta \cos \varphi (\chi_0^{zx} - \chi_0^{zz}) \rangle_L \\ \langle \sin \varphi \cos \varphi \sin^2 \theta (\chi_0^{xz} - \chi_0^{zx}) \rangle_L & \langle (\cos^2 \varphi + \cos^2 \theta \sin^2 \varphi) \chi_0^{zz} + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \chi_0^{xx} \rangle_L & \langle \sin \theta \cos \theta \sin \varphi (\chi_0^{zx} - \chi_0^{zz}) \rangle_L \\ \langle \sin \theta \cos \theta \cos \varphi (\chi_0^{zx} - \chi_0^{zz}) \rangle_L & \langle \sin \theta \cos \theta \sin \varphi (\chi_0^{zx} - \chi_0^{zz}) \rangle_L & \langle \sin^2 \theta \chi_0^{zz} + \cos^2 \theta \chi_0^{xx} \rangle_L \end{bmatrix}. \quad (4.34)$$

Após a integração em todas as direções, temos:

$$\langle \overleftarrow{\chi}_Q \rangle_L = \begin{bmatrix} \left(1 - \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q}\right) \chi_Q^{zz} + \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q} \chi_Q^{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \left(1 - \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q}\right) \chi_Q^{zz} + \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q} \chi_Q^{xx} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q} \chi_Q^{zz} + \left(1 - 2 \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q}\right) \chi_Q^{xx} \end{bmatrix}, \quad (4.35)$$

onde a função de Langevin de primeira ordem é $L(\xi_Q) = 1/\tanh(\xi_Q) - 1/\xi_Q$, e o fator de Langevin do Q -mero é dado por $\xi_Q = \mu_0 QmH/(k_B T)$.

Para os raios extraordinários, \vec{H} é paralelo à direção x . Então, o fator de Boltzmann se torna $\mu_0 m H \sin\theta \cos\varphi/(k_B T)$, e a média da função genérica $f(\theta, \varphi)$ se apresenta como

$$\langle f(\theta, \varphi) \rangle_{||} = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\theta, \varphi) \exp(\mu_0 QmH \sin\theta \cos\varphi / k_B T) d(\cos\theta) d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp(\mu_0 QmH \sin\theta \cos\varphi / k_B T) d(\cos\theta) d\varphi}. \quad (4.36)$$

Para resolver as integrais em $d\varphi$, devemos fazer uma permutação cíclica de xyz em zxy , e calcular $\langle \overleftarrow{\chi}_Q \rangle_{||}$ de forma similar à média mostrada na Eq. (4.34) no caso longitudinal, resultando em:

$$\langle \overleftarrow{\chi}_Q \rangle_{||} = \begin{bmatrix} 2 \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q} \chi_Q^{zz} + \left(1 - 2 \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q}\right) \chi_Q^{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \left(1 - \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q}\right) \chi_Q^{zz} + \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q} \chi_Q^{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \left(1 - \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q}\right) \chi_Q^{zz} + \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q} \chi_Q^{xx} \end{bmatrix}. \quad (4.37)$$

Seguindo os mesmos passos para os raios ordinários, encontra-se a polarizabilidade elétrica média $\langle \overleftarrow{\chi}_Q \rangle_\perp$ na configuração perpendicular como sendo:

$$\langle \overleftarrow{\chi}_Q \rangle_\perp = \begin{bmatrix} \left(1 - \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q}\right) \chi_Q^{zz} + \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q} \chi_Q^{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 2 \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q} \chi_Q^{zz} + \left(1 - 2 \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q}\right) \chi_Q^{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \left(1 - \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q}\right) \chi_Q^{zz} + \frac{L(\xi_Q)}{\xi_Q} \chi_Q^{xx} \end{bmatrix}. \quad (4.38)$$

Como um coloide magnético é formado por uma mistura de cadeias de diferentes tamanhos, pode-se definir a fração volumétrica ϕ_Q para a cadeia com Q partículas. Assim, a fração volumétrica total do fluido será $\phi = \sum_Q \phi_Q$, e a seção de choque total será a somatória da seção de choque média de cada cadeia, tendo as frações volumétricas parciais como peso na soma. Deste modo, para uma luz incidente x -polarizada, combinando-se as Eqs. (4.1), (4.2), (4.18), (4.35), (4.37) e (4.38) a transmissividade $t=I/I_i$, para as diferentes configurações, é dada por:

$$\begin{aligned} \ln(t_L) = \ln(t_\perp) &= -\frac{2\pi l}{\lambda} \sum_Q \phi_Q \operatorname{Im} \left\{ \frac{2\chi_Q^{xx} + \chi_Q^{zz}}{3} - \frac{1}{3}(\chi_Q^{zz} - \chi_Q^{xx})L_2(\xi_Q) \right\}, \\ \ln(t_{//}) &= -\frac{2\pi l}{\lambda} \sum_Q \phi_Q \operatorname{Im} \left\{ \frac{2\chi_Q^{xx} + \chi_Q^{zz}}{3} + \frac{2}{3}(\chi_Q^{zz} - \chi_Q^{xx})L_2(\xi_Q) \right\}, \end{aligned} \quad (4.39)$$

onde $L_2(\xi_Q) = 1 - 3L(\xi_Q)/\xi_Q$ é a função de Langevin de segunda ordem. Nota-se que, sem campo externo aplicado, $L_2(0) = 0$, as expressões de $t_{//}$ e t_\perp se igualam. Definindo-se $t_{H=0}$ como sendo a transmissividade da partícula a campo nulo, observa-se a seguinte relação:

$$[\ln(t_{//}) - \ln(t_{H=0})] = -2[\ln(t_\perp) - \ln(t_{H=0})], \quad (4.40)$$

ou seja, a transmissividade paralela varia o dobro da perpendicular, e, enquanto uma aumenta, a outra diminui, conforme mostram alguns experimentos (Jennings *et al.*, 2000; Socoliuc *et al.*, 1999).

Observa-se ainda que, para $Q > 2$, $\chi_Q^{zz} > \chi_Q^{xx}$, e, à medida que o campo aplicado aumenta, espera-se que $t_{//}$ diminua segundo uma função de Langevin de segunda ordem.

Cabe ressaltar que o modelo de magnetotransmissividade proposto na Eq. (4.39), é aqui apresentado pela primeira vez, e teve como base o trabalho do dipolo oscilante de Xu e Ridler (1997) para descrever a birrefringência.

5 DADOS E ANÁLISE

5.1 DADOS DE MAGNETOTRANSMISSIVIDADE PARALELA

Os símbolos nas Figuras 5.1 a 5.4 representam a dependência da transmissividade paralela normalizada ($t_{//}$) com o campo magnético aplicado para as amostras de TT com 1, 30, 120 e 240 dias. A normalização foi tomada pela razão entre o sinal medido e seu valor tomado sem campo aplicado.

Nas amostras de TT com 1 dia (Figura 5.1), observa-se que a transmissão diminui monotonicamente à medida que o campo magnético aumenta. Nota-se ainda que, quanto maior é a concentração da amostra, mais expressiva é a diminuição da transmissividade. Nas amostras com 30, 120 e 240 dias (Figuras 5.2 a 5.4), percebe-se um comportamento similar, a não ser pelo aparecimento de um mínimo na transmissividade para um determinado valor de campo – denominado campo crítico (H_c). Além disso, nota-se um deslocamento dos campos críticos para a esquerda à medida que a concentração aumenta.

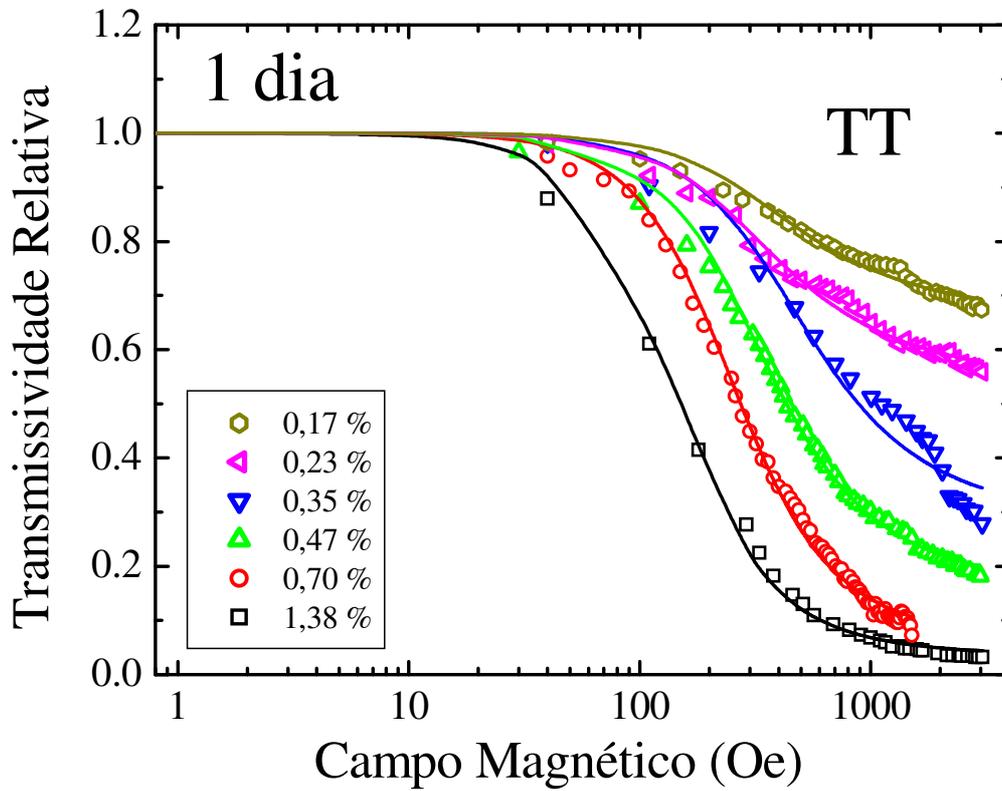


Figura 5.1 – Símbolos mostram a magnetotransmissividade paralela normalizada $t_{||}$ em função do campo magnético aplicado para a amostra TT com 1 dia de idade em diversos valores de fração volumétrica. As linhas denotam o melhor ajuste obtido pelo modelo proposto – Eq. (4.39) – para medidas até o campo crítico.

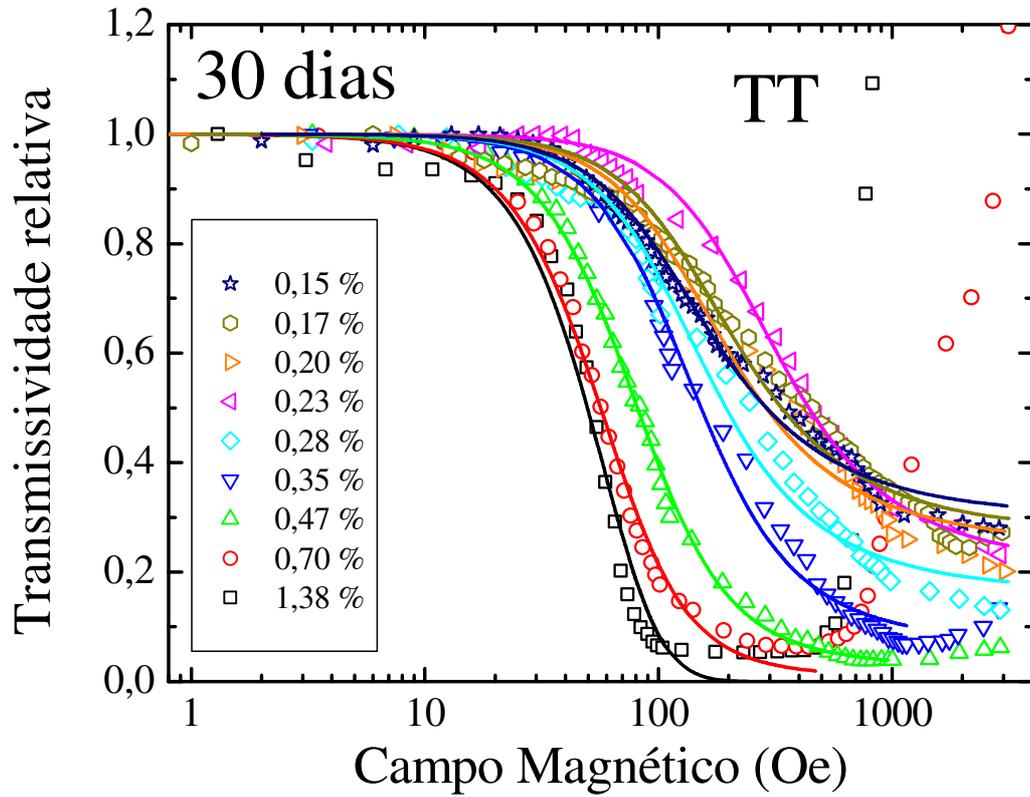


Figura 5.2 – Símbolos mostram a magnetotransmissividade paralela normalizada t_{\parallel} em função do campo magnético aplicado para a amostra TT com 30 dias de idade em diversos valores de fração volumétrica. As linhas denotam o melhor ajuste obtido pelo modelo proposto – Eq. (4.39) – para medidas até o campo crítico.

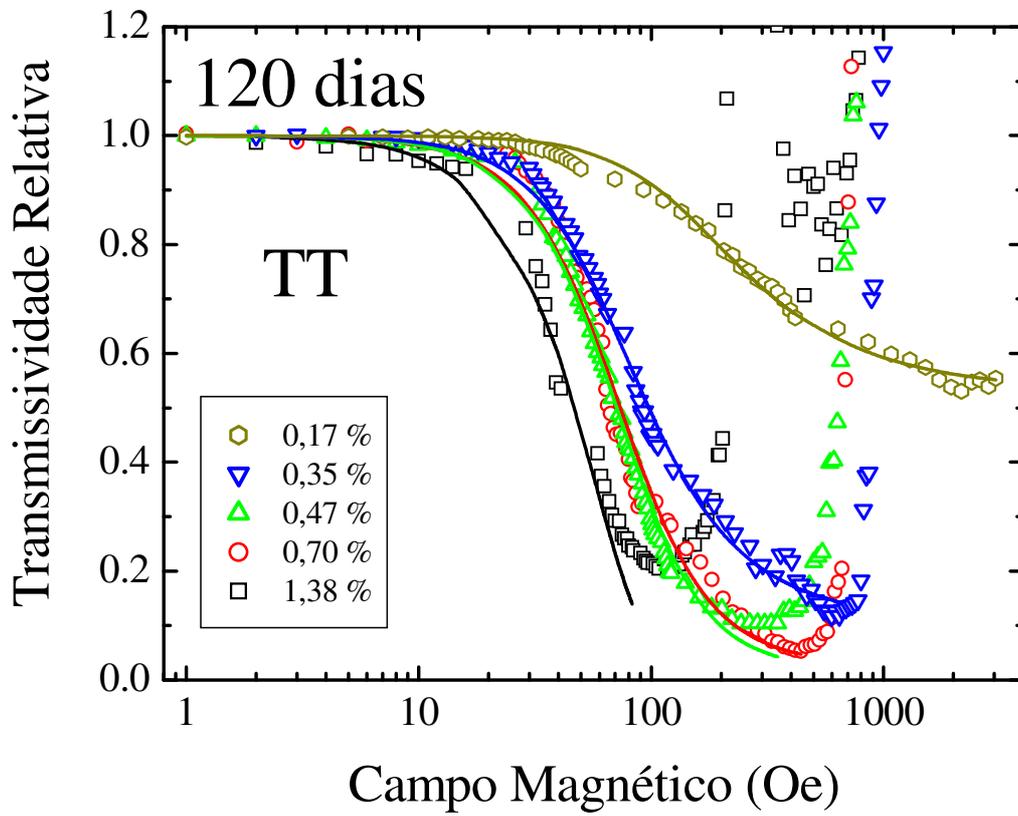


Figura 5.3 – Símbolos mostram a magnetotransmissividade paralela normalizada $t_{||}$ em função do campo magnético aplicado para a amostra TT com 120 dias de idade em diversos valores de fração volumétrica. As linhas denotam o melhor ajuste obtido pelo modelo proposto – Eq. (4.39) – para medidas até o campo crítico.

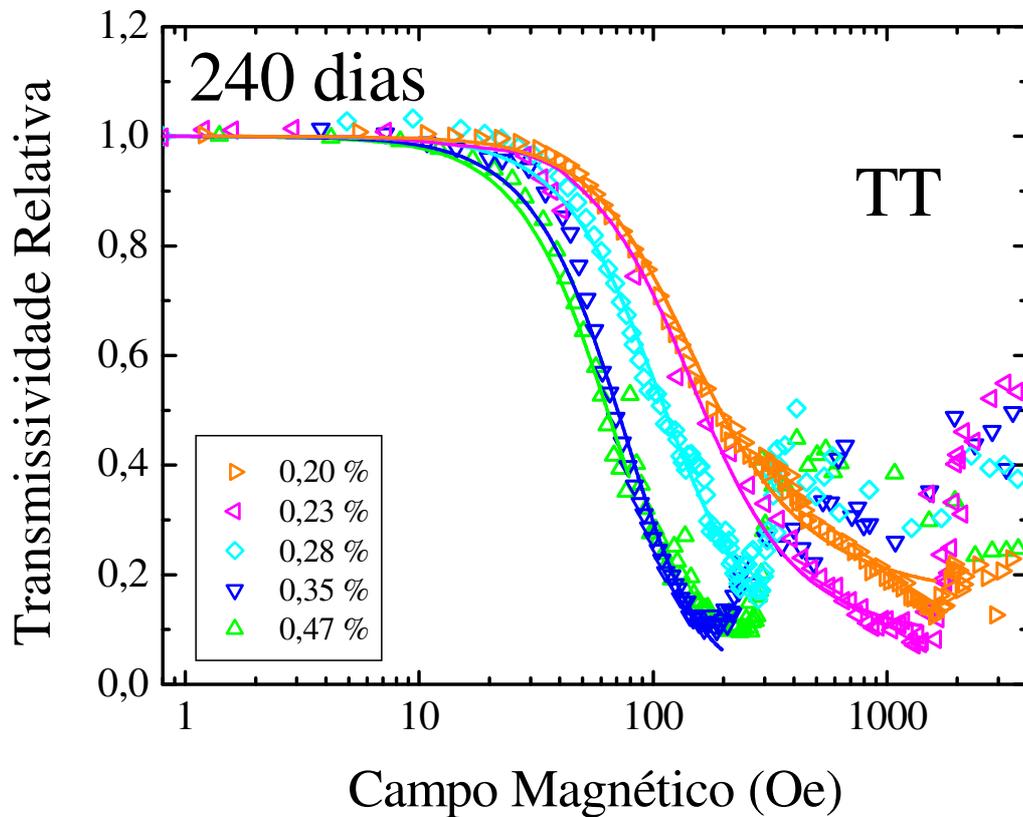


Figura 5.4 – Símbolos mostram a magnetotransmissividade paralela normalizada $t_{//}$ em função do campo magnético aplicado para a amostra TT com 240 dias de idade em diversos valores de fração volumétrica. As linhas denotam o melhor ajuste obtido pelo modelo proposto – Eq. (4.39) – para medidas até o campo crítico.

A Figura 5.5, que contém $t_{//}$ para uma mesma fração volumétrica com idades diferentes, revela o efeito do envelhecimento das amostras de TT na magnetotransmissividade relativa. As amostras mais velhas apresentam um decaimento mais rápido da transmissão e valores de campos críticos menores. Tais dados sugerem que a magnetotransmissividade depende fortemente do tempo de envelhecimento das amostras. Vale ressaltar que não foram obtidos dados das amostras mais concentradas com 240 dias, pois as mesmas se mostraram demasiadamente opacas, impossibilitando a coleta do sinal de luz.

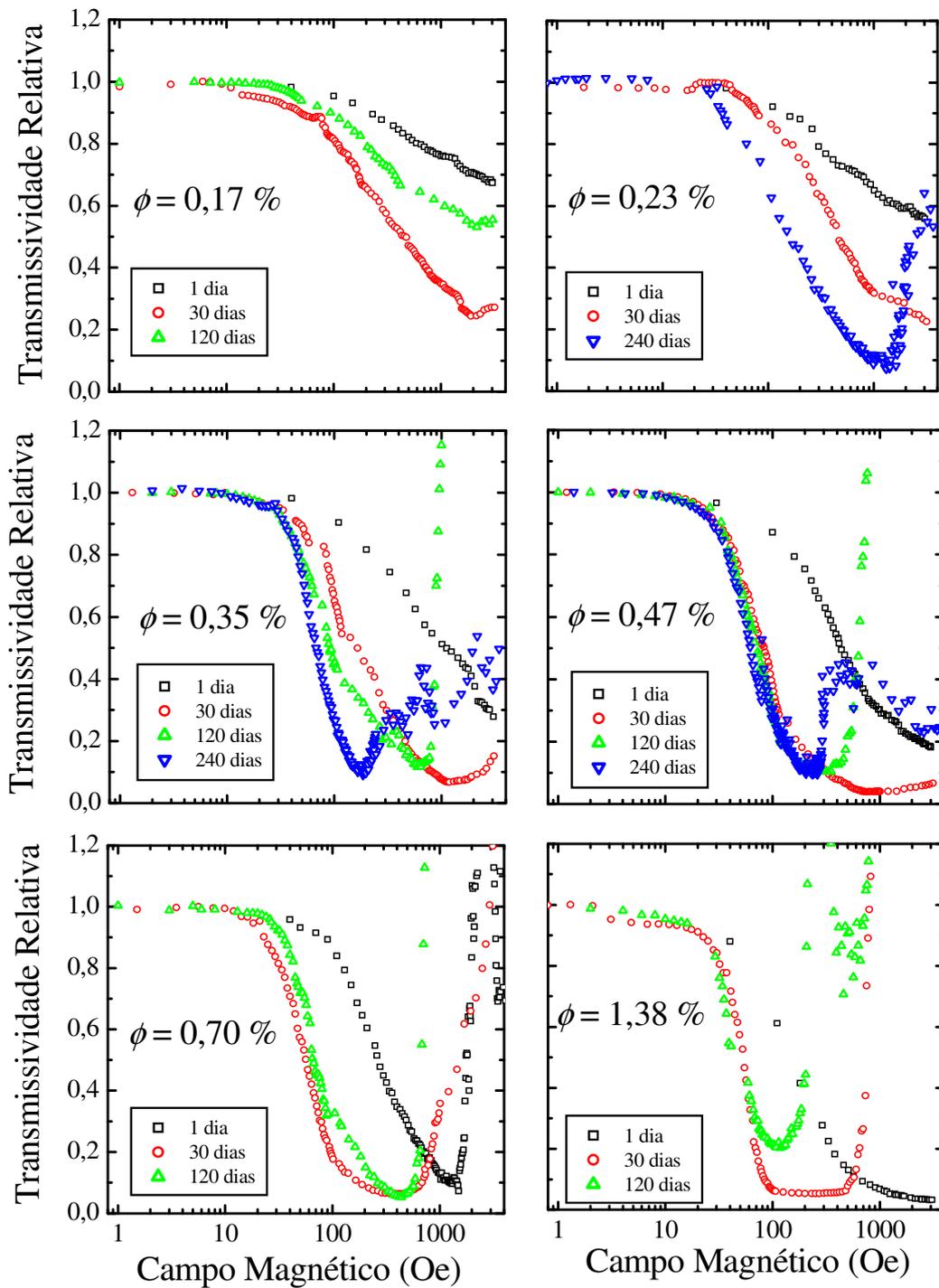


Figura 5.5 – Efeito do envelhecimento: dados de magnetotransmissividade de amostra TT com determinada fração volumétrica (variando de 0,17 a 1,38 %) e idades diferentes.

A Figura 5.6 mostra os dados obtidos com a amostra de PA com 240 dias após ter sido preparada. Assim como nas amostras de TT, nota-se um decréscimo da transmissão relativa até um valor crítico de campo, que, por sua vez, diminui com o aumento da fração volumétrica. De fato, tanto as amostras cobertas com tartarato quanto as surfactadas com poliaspartato se comportam de maneira semelhante com relação ao tempo de envelhecimento e à fração volumétrica.

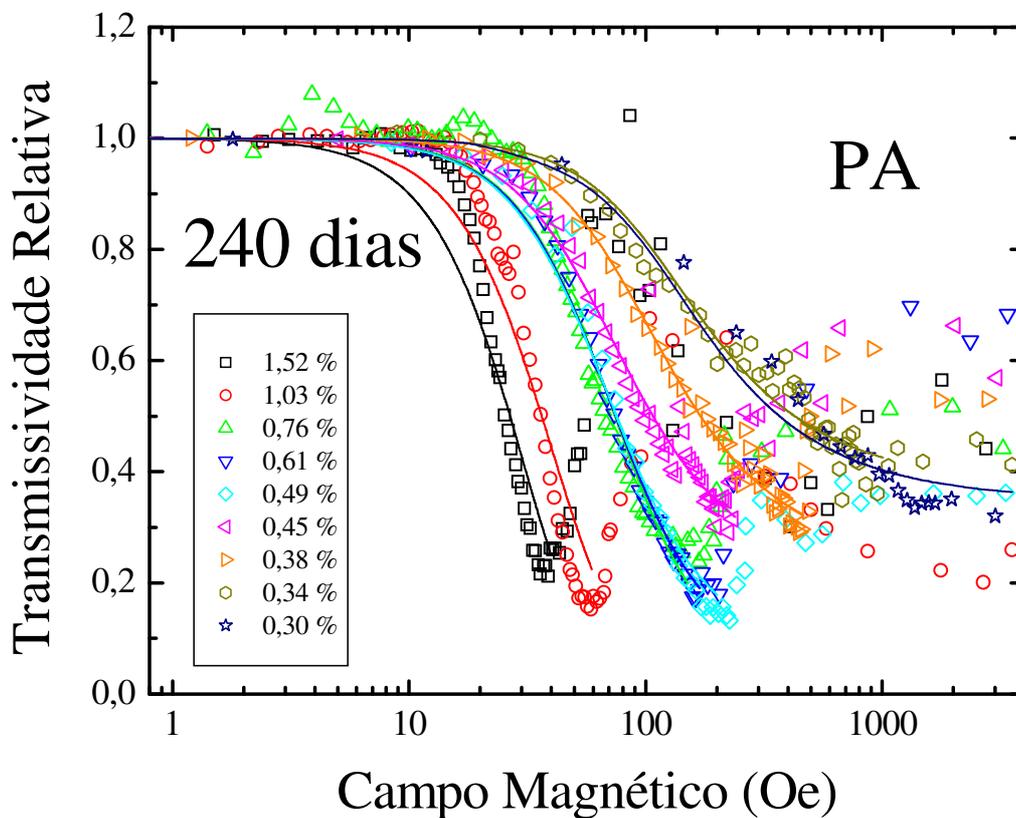


Figura 5.6 – Símbolos mostram a magnetotransmissividade paralela normalizada $t_{||}$ em função do campo magnético aplicado para a amostra PA com 240 dias de idade em diversos valores de fração volumétrica. As linhas denotam o melhor ajuste obtido pelo modelo proposto – Eq. (4.39) – para medidas até o campo crítico.

5.2 ANÁLISE DE DADOS

5.2.1 Magnetotransmissividade para campos abaixo do valor crítico

Para analisar os dados experimentais, considerar-se-á, inicialmente, o comportamento da transmissão para campos magnéticos menores do que H_c . A origem do campo crítico será discutida logo a seguir. As linhas apresentadas nas Figuras 5.1 a 5.4 e 5.6 mostram o melhor ajuste dos dados experimentais abaixo do valor crítico utilizando-se a Eq. (4.39). O ajuste dos dados foi feito com o programa *Micromath Scientist* versão 2.0 para *Windows*. No ajuste, a distância entre as superfícies das camadas de cobertura de partículas vizinhas foi definida como sendo nula ($s=0$), pois é plausível imaginar que as moléculas surfactantes de partículas que estejam lado a lado se toquem. Baseado em um simples método geométrico que considera a conformação dos orbitais moleculares, estimou-se a espessura da camada de cobertura do tartarato em torno de 0,55 nm e do poliaspartato – um polímero – 3,0 nm. Como o processo de extinção da luz depende da fração volumétrica (ver Eq. (4.1)), o diâmetro médio das partículas da amostra TT foi considerado como $\bar{D} = \sqrt[3]{\int D^3 P(D) dD} = 8,28$ nm. Para a amostra PA, encontrou-se $\bar{D} = 10,7$ nm. Buscando minimizar a quantidade de parâmetros de ajuste, considerou-se apenas a presença de partículas esféricas isoladas – incapazes de contribuir para a magnetotransmissividade – e cadeias lineares com Q_a partículas, sendo $Q_a > 1$. Destarte, o modelo lida apenas com dois parâmetros: Q_a e P_1 , sendo que este representa a fração da população de partículas isoladas frente ao total de nanopartículas no fluido ($P_1 = \phi_i / \phi$). Vale lembrar que a fração

volumétrica de partículas surfactadas supera a das partículas magnéticas, sem cobertura, por um fator de $f^{-1} = \left(1 + 2\delta / \bar{D}\right)^3$.

A partir dos ajustes – linhas mostradas nas Figuras 5.1 a 5.4 e 5.6 –, observa-se que o modelo teórico proposto é capaz de descrever bem a diminuição da transmissividade em função do campo magnético até um determinado valor (H_c). Tal fato mostra que o alinhamento de cadeias lineares preexistentes pelo campo externo é capaz de causar o aumento da extinção da luz observado. O presente modelo apresenta maior acurácia para menores valores de fração volumétrica, exibindo um pequeno desvio para amostras mais concentradas. Isso é um forte indicativo de que o campo aplicado está induzindo a formação de cadeias nas amostras mais concentradas. Um comportamento semelhante é observado nas amostras mais velhas. Sabendo disso, utilizaram-se, também, ajustes que levassem em conta um aumento do tamanho médio dos aglomerados em função de H , conforme descrito na literatura (Zubarev e Iskakova, 2000; Mendeleev e Ivanov, 2004). Entretanto, na faixa de concentração investigada, uma diferença bem sutil é verificada quando se compara o tamanho médio da cadeia na ausência de campo e em seu valor crítico H_c . Além disso, comparando-se o ajuste das amostras de TT – surfactadas com molécula não polimérica – com as de PA – cobertas com um polímero, nota-se que este modela os dados de maneira menos acurada que aquele. É provável que isso se deva ao fato de que a camada de cobertura polimérica ocasione a presença de aglomerados mais complexos, como anéis ou agregados com ramificações, não considerados no modelo, de modo que a interação entre as superfícies das nanopartículas pode ser um pouco mais complicada que no caso do tartarato.

Além disso, a partir dos parâmetros Q_a e P_1 obtidos pelo ajuste dos dados de magnetotransmissividade, percebe-se que o modelo proposto é capaz de fornecer uma estimativa do tamanho médio das cadeias presentes no fluido magnético analisado. Os símbolos da Figura 5.7 mostram o tamanho médio dos aglomerados, definido como

$\langle Q \rangle = P_l + (1 - P_l) Q_a$, em função da fração volumétrica de partículas para os diversos ajustes realizados. É possível detectar-se uma tendência de aumento dos aglomerados à medida que se aumenta a concentração de partículas e as amostras ficam mais velhas, no caso das amostras de TT. O aumento de $\langle Q \rangle$ em função de ϕ já era esperado, conforme mostram alguns experimentos e cálculos existentes na literatura (DeGennes e Pincus, 1970; Tsebers, 1974; Jordan, 1979; Scholten, 1980; Xu e Ridler, 1997; Zubarev e Iskakova, 2002; Mendeleev e Ivanov, 2004; Elói, 2004; Benicio *et al.*, 2007; Castro *et al.*, 2008). Porém, o fato de que amostras com mais tempo de existência apresentam cadeias mais longas revela que os coloides magnéticos não possuem um equilíbrio estático e tendem a sofrer transformações ao longo do tempo.

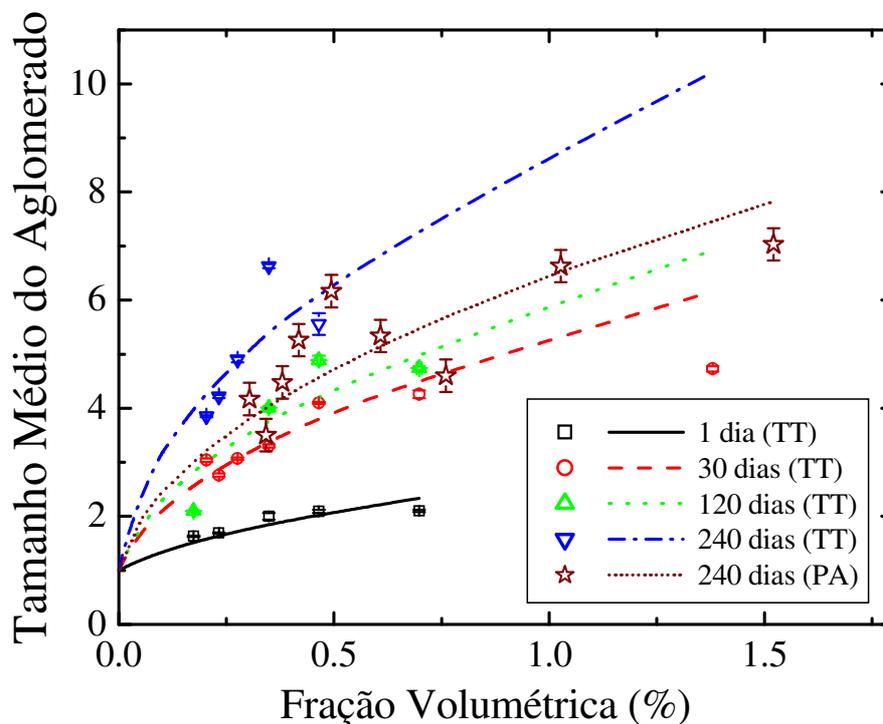


Figura 5.7 – Pontos indicam o tamanho médio das cadeias estimado como parâmetro de ajuste dos dados de magnetotransmissividade, plotados em função da fração volumétrica de partículas. As linhas representam o melhor ajuste do comprimento médio dos aglomerados de acordo com o cálculo teórico mostrado na Eq. (5.1).

O Apêndice C – Modelos de formação de cadeias apresenta modelos teóricos que estimam o tamanho médio das cadeias presentes em um fluido magnético em função da fração volumétrica. De Gennes e Pincus (1970), utilizando o método de correlação de pares, obtiveram pela primeira vez uma estimativa do tamanho médio das cadeias em função do diâmetro das partículas, de sua magnetização e de sua concentração. Logo a seguir, Jordan (1973) e Tsebers (1974), utilizando conceitos de equilíbrio químico aplicado às nanopartículas, também obtiveram uma média estatística do tamanho das cadeias, de modo que o resultado encontrado por Tsebers (1974) foi:

$$\langle Q \rangle = \frac{2\phi e^E}{\sqrt{1 + 4\phi e^E} - 1} . \quad (5.1)$$

Considerando o coloide magnético como uma mistura de cadeias que se comportam como um gás ideal, Zubarev e Iskakova (2000) minimizaram sua energia livre, obtendo a mesma expressão, onde E é um parâmetro de energia livre adimensional entre partículas vizinhas de um aglomerado, normatizados pela energia térmica ($k_B T$). As linhas na Figura 5.7 representam o melhor ajuste de $\langle Q \rangle$ utilizando a Eq. (5.1). O parâmetro energético E varia de acordo com o caso considerado: sem campo aplicado, $E_{H=0} = 2\lambda_{mag} - \ln(3\lambda_{mag}^3)$, enquanto que $E_{H \rightarrow \infty} = 2\lambda_{mag} - \ln(3\lambda_{mag}^2)$ descreve o parâmetro de energia no caso de campo externo bastante intenso (De Gennes e Pincus, 1970; Jordan, 1973; Jordan, 1979; Mendeleev e Ivanov, 2004). O parâmetro de interação $\lambda_{mag} = m^2 / (D^3 k_B T)$ representa a constante de acoplamento dipolar magnético. Se a entropia da cadeia não for levada em consideração, E será dado pela maior atração dipolar magnética entre duas partículas que se toquem (configuração *head-to-tail*): $E_{max} = 2\lambda_{mag}$ (Zubarev e Iskakova, 2000). A Figura 5.8 apresenta o parâmetro λ_{mag} em função da idade das amostras de TT para os três casos listados acima: $E = E_{H=0}$, $E = E_{H \rightarrow \infty}$ e $E = E_{max}$. Apesar do excelente ajuste dos dados pelo modelo de Zubarev e Iskakova, os

valores de constante de acoplamento λ_{mag} correspondem a diâmetros de partículas que variam entre 12,8 e 17,7 nm. É possível que os valores de constante de acoplamento dipolar magnético estejam superestimados, uma vez que outros termos de interação, como a atração de van der Waals e a repulsão estérica, não foram considerados no modelo do $\langle Q \rangle$ e os referidos termos exercem grande influência sobre o tamanho das cadeias (Castro *et al.*, 2008). Considerou-se, ainda, a possibilidade de que as partículas tenham crescido com o passar do tempo, mas medidas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão realizadas durante a janela de tempo do experimento (240 dias) mostram que o diâmetro das partículas magnéticas se manteve inalterado.

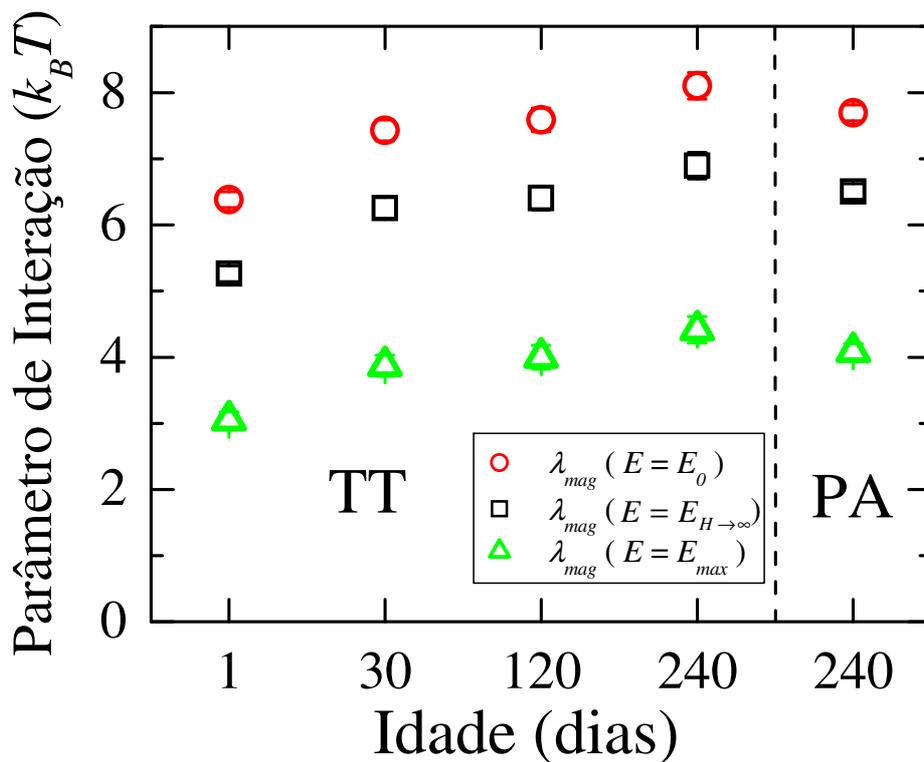


Figura 5.8 – Símbolos mostram a constante de acoplamento dipolar magnético λ_{mag} obtida sem campo aplicado ($E = E_{H=0}$), sob campo magnético infinito ($E = E_{H \rightarrow \infty}$) e na energia máxima (configuração *head-to-tail*).

O aumento do parâmetro adimensional E ao longo do tempo indica que a interação entre vizinhos em uma cadeia fica cada vez mais forte com o passar dos dias. Para se analisar este fato, deve-se voltar a atenção para a interação estérica, produzida pelas moléculas surfactantes. Conforme apresentado na **Seção 2.5.3 - Interação de van der Waals** e na Eq. (2.4), reescrita a seguir por conveniência, a interação estérica entre duas partículas cobertas é dada por (Rosensweig, 1997):

$$\frac{E_s}{k_B T} = \begin{cases} 2\pi D^2 \zeta \left[2 - \frac{y+D}{\delta} \ln \left(\frac{2\delta+D}{y+D} \right) - \frac{y}{\delta} \right], & y \leq 2\delta, \\ 0, & y > 2\delta, \end{cases} \quad (5.2)$$

onde ζ é o chamado *grafting*, que denota a densidade superficial de espécies moleculares, e y é a distância superfície a superfície entre os centros magnéticos. A análise da Eq. (5.2) e da Figura 5.8 mostra que à medida que os centros magnéticos se aproximam, menor é a distância y e mais forte é a repulsão estérica (E_s). A partir da Eq. (2.2), nota-se que, na configuração *head-to-tail*, a interação dipolar magnética é proporcional a $(1 + y/D)^{-3}$. Considerando a constante de acoplamento dipolar magnético λ_{mag} obtida a partir de $E_{H \rightarrow \infty}$ (caso de campo magnético intenso), como uma energia dipolar magnética efetiva, é possível se estimar a evolução temporal da distância superfície a superfície entre os centros magnéticos. O caso de campo infinito foi escolhido por ser compatível com o alinhamento *head-to-tail*, além de que tal configuração resulta em valores intermediários de λ_{mag} , ou seja, entre os casos limite (E_{max} e $E_{H=0}$). A Tabela 5.1 apresenta as estimativas dos valores da distância superfície a superfície entre núcleos magnéticos vizinhos, considerando que $y = 2\delta$ para as amostras de TT de 1 dia. Os dados mostrados na tabela sugerem que as partículas em uma cadeia se aproximam à medida que o fluido magnético envelhece. Tal fato é uma indicação de que a camada surfactante está sofrendo processo de desorção da partícula magnética à medida que o tempo passa.

Tabela 5.1 – Constante de acoplamento dipolar magnético (λ_{mag}), obtida para o caso de campo intenso ($E = E_{H \rightarrow \infty}$), e estimativa da distância superfície a superfície entre os núcleos magnéticos de partículas vizinhas (y), considerando-se que $y = 2\delta$ para amostras TT com 1 dia e amostras PA com 240 dias.

Espécie surfactante	Idade (dias)	λ_{mag}	y (nm)
Tartarato	1	5,3	1,1
	30	6,3	0,57
	120	6,4	0,50
	240	6,9	0,29
Poliaspartato	240	6,5	6,0

A Figura 5.8, bem como a Tabela 5.1, mostram as estimativas de λ_{mag} e y obtidas para as amostras de PA. Apesar do diâmetro cúbico médio da partícula coberta com poliaspartato ser maior, foi encontrado um parâmetro de interação dipolar magnético similar ao da amostra de TT com 240 dias. Como as amostras de PA são surfactadas com uma espécie polimérica, mais longa, isso distancia os centros magnéticos de partículas vizinhas, diminuindo a interação dipolar magnética efetiva. Tal fato é um forte indicativo de que há interações partícula-partícula além da dipolar magnética que não foram levados em consideração no modelo utilizado e que são bastante relevantes para coloides magnéticos com partículas de diâmetros na faixa estudada, abaixo de 15 nm.

5.2.2 Análise do campo crítico

Uma vez tendo analisado a magnetotransmissividade até um determinado valor de campo H_c , estamos agora em condições de investigar o campo crítico e sua relação com as cadeias. A Figura 5.9a mostra a dependência do campo crítico com a fração volumétrica de partículas para as amostras de TT com diferentes tempos de envelhecimento, enquanto que a Figura 5.9b correlaciona os dados de H_c versus ϕ para as amostras de TT e PA com 240 dias. Um comportamento semelhante já foi observado na literatura (Philip *et al.*, 2008; Cintra *et al.*,

2008). A partir dos dados apresentados, duas tendências são observadas: quanto mais velhas e mais concentradas são as amostras de fluido magnético, menor é o campo crítico observado.

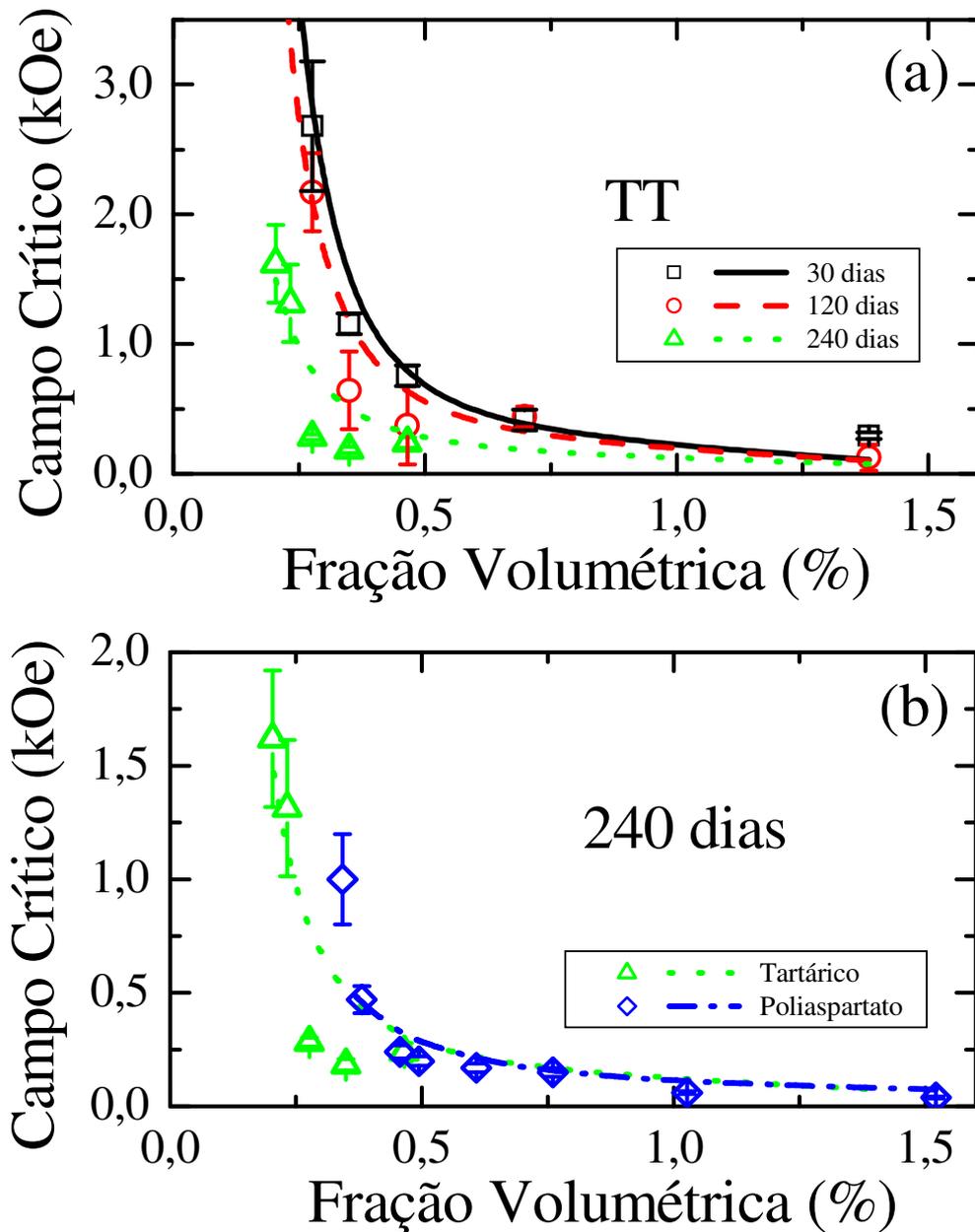


Figura 5.9 – (a) Símbolos mostram H_c em função da fração volumétrica de partículas para amostras TT com diferentes idades, e (b) para amostras TT e PA com 240 dias. As linhas são o ajuste dos dados experimentais de acordo com o modelo de transição estrutural (ver Eq. (5.12)).

5.2.2.1 Lei de escala

Ivey *et al.* (2000) realizaram experimentos de magnetotransmissividade com emulsão de fluido magnético, onde puderam ser identificados três tipos de campos críticos. À medida que o campo externo era aplicado, as gotas, inicialmente dispersas, comportando-se como um gás, passariam a formar cadeias, de modo que os aglomerados já existentes alongariam-se. Em campos maiores, uma segunda transição ocorreria: as cadeias atingiriam um comprimento limite e passariam a absorver gotas isoladas e cadeias menores, formando colunas, conferindo à emulsão uma estrutura semelhante à de um cristal líquido em fase nemática. Por fim, em campos ainda maiores, o sistema passaria a ser do tipo sólido, com colunas rígidas, compactas e igualmente espaçadas. Os autores do artigo sugerem que, para as duas primeiras transições, quando se dão a formação de cadeias e o início do processo de formação de colunas, o campo crítico deveria decair segundo uma lei de potência com relação à fração volumétrica:

$$H_c \propto \phi^{-\beta}. \quad (5.3)$$

De acordo com Ivey *et al.* (2000), a porção terminal das colunas cria uma carga magnética efetiva q_{mag} , de modo que a energia repulsiva U_q entre colunas vizinhas cria um ordenamento local, que poderá ser desorganizado pela energia térmica. A competição entre tais interações estabeleceria o ponto de transição. Considerando-se que a interação repulsiva de Coulomb, originada pela carga magnética efetiva de colunas vizinhas, seja $U_q \approx q_{mag}^2 / \rho$, onde ρ é a distância entre colunas vizinhas e a carga magnética é proporcional ao campo externo ($q_{mag} \propto H$), o campo crítico se origina quando $U_q \approx k_B T$. Assumindo que, no ponto crítico, as colunas ainda sejam bem finas e se estendam por todo o porta-amostra, a fração volumétrica do fluido como um todo é proporcional à razão $\phi \propto (D/\rho)^2$. Deste modo, para esta transição, espera-se que o expoente da lei de potência na Eq. (5.3) seja $\beta = 1/4$. Ivey *et al.*

(2000) alertam que, para porta-amostras estreitos, com espessura da ordem de $10 \mu\text{m}$, termos de ordem superior além dos primeiros vizinhos devem ser levados em conta, modificando a expressão da interação repulsiva de Coulomb, de modo que o expoente deve estar contido na faixa $0,25 < \beta < 0,75$.

Philip *et al.* (2008) e Laskar *et al.* (2008) usam este raciocínio para descrever dados de transmissividade magnética em amostras de fluido magnético à base de magnetita, encontrando dois campos críticos, de modo que o ajuste destes pontos de transição resultou nos seguintes coeficientes: 0,423 e 0,283, ambos dentro da faixa esperada, indicando que a transição de fase estrutural observada poderia ter sido desencadeada pela formação de cadeias, que posteriormente se organizariam em colunas.

A Figura 5.10 mostra o ajuste dos dados de campo crítico por uma lei de escala. Embora os resultados da presente tese mostrem que o campo crítico tende a diminuir com o aumento da concentração, concordando com a Eq. (5.3), nota-se que a linha não ajusta tão bem os dados experimentais, mesmo levando-se em conta o erro experimental. Além disso, foram obtidos expoentes críticos entre 2,6 e 4,1 para as amostras de TT e 4,5 para as amostras de PA, valores bem maiores que o β esperado, entre 0,25 e 0,75.

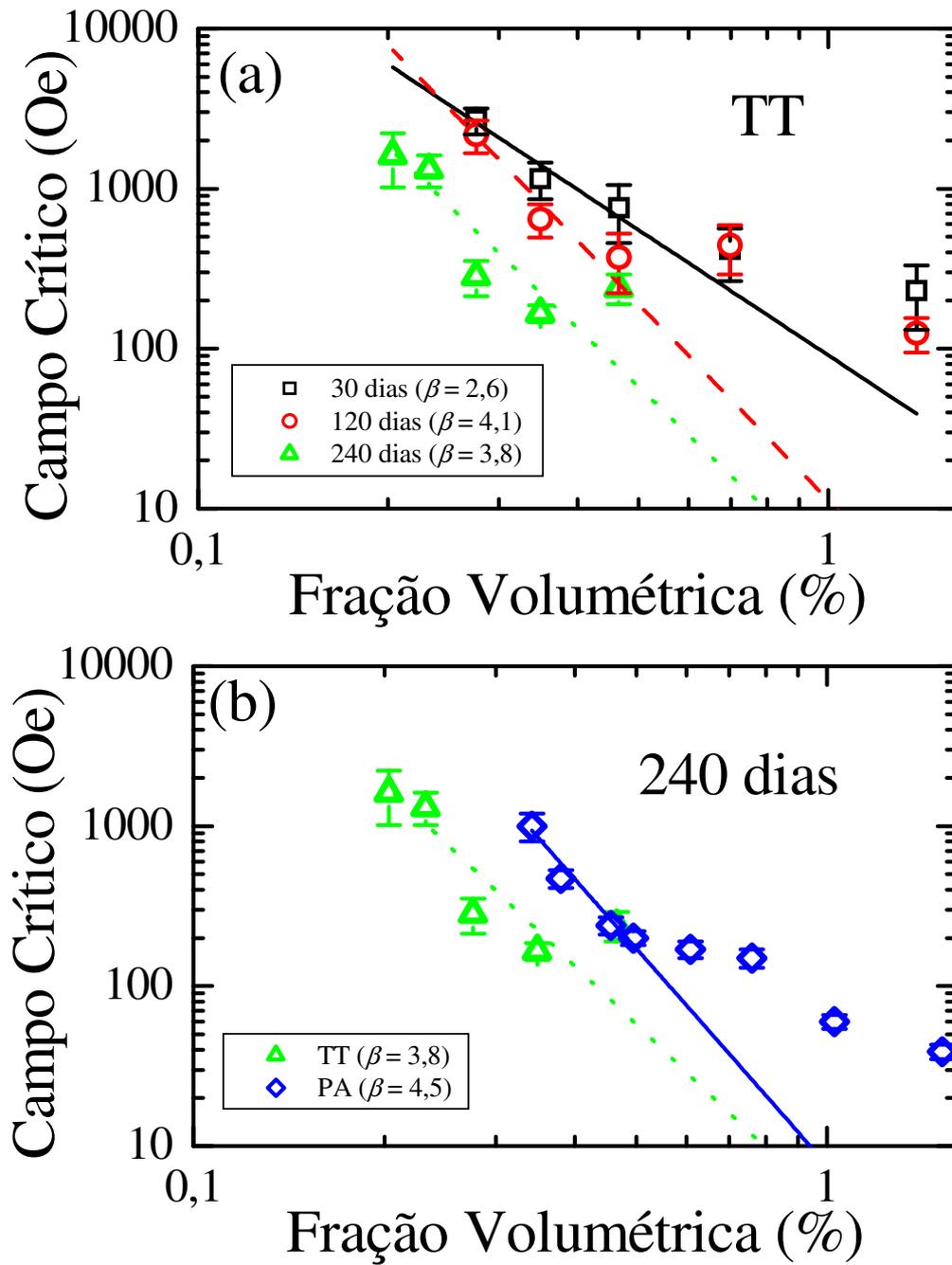


Figura 5.10 – (a) Dados de $H_c \times \phi$ das amostras TT e (b) das amostras com 240 dias, ajustados com uma lei de potência do tipo $H_c \propto \phi^{-\beta}$ (linhas).

Vale ressaltar que a identificação do segundo ponto crítico nos experimentos citados anteriormente (Ivey *et al.*, 2000; Philip *et al.*, 2008; Laskar *et al.*, 2008) se deu da mesma forma que realizamos neste estudo: o mínimo da transmissão. Entretanto, na presente tese, o campo magnético é aplicado paralelamente ao plano de filme do porta-amostras (vide Figura 3.5), sendo que nos experimentos reportados na literatura, é perpendicular. Ou seja, no arranjo experimental de Ivey *et al.* (2000), as colunas tinham seu comprimento máximo determinado pela espessura do porta-amostras – 0,1 mm –, enquanto que na presente tese, a largura do porta-amostra é da ordem de 10 mm, cem vezes maior.

Com isso, conclui-se que, para o nosso arranjo experimental, não é válido o modelo de formação de colunas que define como campo crítico aquele em que se dá o equilíbrio da interação repulsiva de Coulomb entre primeiros vizinhos e a energia térmica. A seção **5.2.2.4 - Transição de fase colunar** traz um modelo de colunas rígidas, visando a um melhor ajuste dos dados e descrição mais adequada do fenômeno.

5.2.2.2 Modelo de Mie para cadeias

Para se investigar o papel das cadeias isoladas no aparecimento do mínimo da transmissividade, calculemos a eficiência da extinção Q_{ext} , definida como sendo a razão entre a seção de choque de extinção C_{ext} da esfera e a projeção ortogonal de sua área, $\pi D^2/4$. Conforme apresentado na seção A.5, o coeficiente de extinção de Mie para uma esfera é:

$$Q_{ext} = (2/x^2) \sum (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\}, \quad (5.4)$$

onde $\operatorname{Re}\{ \}$ denota a parte real do argumento entre chaves. Os coeficientes de

extinção, a_n e b_n , são dados em termos das funções de Riccati-Bessel, $\psi_n(\rho)$ e $\xi_n(\rho)$ (Bohren e Huffman, 1983):

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{M\psi_n(Mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(Mx)}{M\psi_n(Mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(Mx)}, \\ b_n &= \frac{\psi_n(Mx)\psi'_n(x) - M\psi_n(x)\psi'_n(Mx)}{\psi_n(Mx)\xi'_n(x) - M\xi_n(x)\psi'_n(Mx)}, \end{aligned} \quad (5.5)$$

onde o apóstrofo (') se refere à diferenciação em relação ao argumento (ρ), $x = \pi D / \lambda$, e $M^2 = \varepsilon$. As funções de Riccati-Bessel são obtidas a partir de $\psi_n = \rho j_n(\rho)$ e $\xi_n = \rho h_n^{(1)}(\rho)$, onde j_n são as funções esféricas de Bessel do 1º tipo e $h_n^{(1)}$ são as funções esféricas de Hankel (ver seção A.1).

Para modelar o efeito da formação de cadeias fazendo uso do modelo de Mie, define-se um índice de refração efetivo $M(Q)$. Assim, na relação de Clausius-Mossotti na Eq. (4.28), fazendo $M^2(Q) = \varepsilon_1 / \varepsilon_m$ e substituindo χ_s pela componente zz da permeabilidade elétrica de uma cadeia de Q partículas (χ_Q^{zz}), tem-se

$$M(Q) = \sqrt{\frac{2\chi_Q^{zz} + 3}{3 - \chi_Q^{zz}}}. \quad (5.6)$$

A componente zz foi escolhida pelo fato de as cadeias tenderem a se alinhar paralelamente ao campo aplicado quando o mesmo atinge altos valores.

Esta modelagem é capaz de simular o efeito da existência das cadeias na ressonância de Mie. A Figura 5.11 mostra o comportamento da eficiência de extinção calculada para diferentes tamanhos de cadeia ($Q = 1, 2, 5$ e 100 nanopartículas em um aglomerado linear). Para o comprimento de onda da luz utilizada ($\lambda = 632$ nm) e utilizando-se os parâmetros da magnetita ($\varepsilon_1 = 5,2 + 3,0i$), o primeiro máximo de Q_{ext} – aqui considerado como a primeira ressonância de Mie – ocorre, no caso de partículas isoladas ($Q = 1$), para $x = 1,708$, ou seja,

partículas com diâmetros de 344 nm. Para cadeias com apenas duas partículas ($Q = 2$), o menor diâmetro que apresenta a ressonância é 323 nm, enquanto que para pentâmeros ($Q = 5$), $D = 313$ nm. Até para uma centena de partículas enfileiradas em um agregado ($Q = 100$), o pico de ressonância não se desloca significativamente. Desta forma, embora o aumento da quantidade de esferas magnéticas na cadeia altere a posição das ressonâncias de Mie, tal efeito não é suficiente para se explicar os valores de campos críticos medidos, uma vez que o diâmetro modal das partículas de todas as amostras é cerca de duas ordens de grandeza menor que os calculados para os máximos da eficiência de extinção.

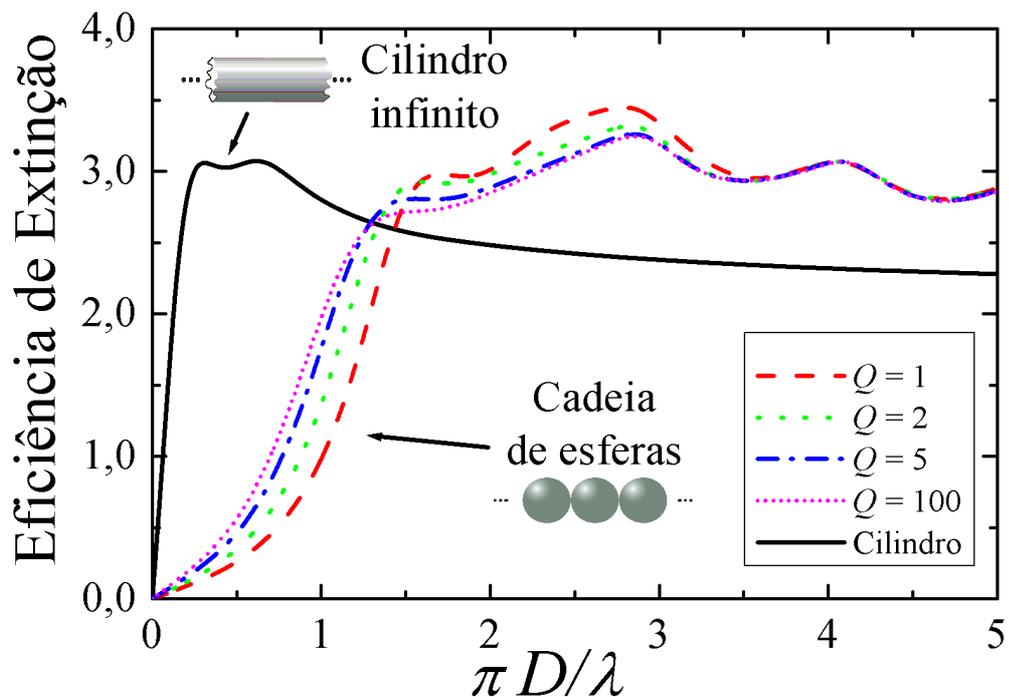


Figura 5.11 – Eficiência de extinção para cadeias lineares formadas por Q esferas cobertas e para um cilindro infinito cujo eixo longitudinal é perpendicular ao feixe de luz incidente e paralelo ao campo elétrico que constitui o referido feixe.²

Há autores que sugerem que a ressonância de Mie ocorre porque as nanopartículas se comportam como espalhadores magnéticos, sendo esta a razão para o mínimo na

² Linha referente ao cilindro infinito na Figura 5.11 retifica o gráfico mostrado na Figura 6 do artigo publicado em virtude da presente tese (vide Anexo A). Foram utilizados os 30 primeiros termos do somatório da Eq. (5.4).

transmissividade (Laskar *et al.*, 2008; Philip *et al.*, 2008). Espalhadores magnéticos são objetos que apresentam permeabilidade magnética μ_1 consideravelmente maior que um (Pinheiro *et al.*, 2000). Deste modo, o índice de refração deve ser encontrado por $M_1 = \sqrt{\mu_1 \epsilon_1}$ e os coeficientes de extinção deverão levar em conta tal permeabilidade, conforme mostrado na Eq. (A.70). Neste caso, o espalhamento e a extinção da luz serão determinados pela variação da permeabilidade magnética à medida que o campo externo é aplicado – efeito dos espalhadores magnéticos.

Utilizando o modelo proposto por Rosensweig (2002), que é análogo ao modelo de Debye para dielétricos (Debye, 1929), tem-se que a equação de relaxação de Shliomis (1974) para um fluido estático sob a ação de um campo magnético oscilante de frequência ω , $H(t) = H_0 \cos \omega t = \text{Re}[H_0 e^{i\omega t}]$, é

$$\frac{\partial M(t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} [M(t) - M_0(t)], \quad (5.7)$$

onde τ é o tempo de relaxação, $M_0 = \chi_{mag0} H_0 \cos \omega t = \text{Re}[\chi_{mag0} H_0 e^{i\omega t}]$ é a magnetização de equilíbrio e χ_{mag0} é a susceptibilidade magnética de equilíbrio. De modo geral, $M(t) = \text{Re}[\chi_{mag} H_0 e^{i\omega t}]$. Substituindo-se as representações complexas de M_0 e $M(t)$ na Eq. (5.9), tem-se a susceptibilidade magnética

$$\chi_{mag} = \frac{\chi_{mag0}}{1 + i\omega\tau} = \chi_{mag0} \left[\frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} i \right]. \quad (5.8)$$

Uma vez que, na faixa da luz visível, $\omega \sim 10^{15}$ Hz e o tempo de relaxação típico de partículas magnéticas é da ordem de $\tau \sim 10^{-9}$ s (Shliomis, 1974), $\chi_{mag} / \chi_{mag0} \approx 10^{-12} + 10^{-6} i$, de modo que a susceptibilidade dos grãos magnéticos praticamente se anula nesta faixa de frequência. Assim, embora os espalhadores ferromagnéticos sejam uma excelente ideia, não desempenham função relevante no contexto do experimento.

5.2.2.3 Transição de fase do tipo gás-líquido

Uma origem plausível para o aparecimento dos campos críticos seria uma transição do tipo gás-líquido. No estado inicial, os grãos magnéticos, sejam eles isolados ou formando pequenas cadeias, praticamente não interagem entre si, como ocorre com as moléculas de um gás. À medida que o campo externo é aplicado, as cadeias, e também os monômeros, passariam a interagir mais fortemente, atraindo-se, iniciando a formação de regiões mais densas no fluido, com frações volumétricas da ordem de 15 %. O comportamento das nanopartículas nestas regiões seria semelhante a um estado líquido, pois as partículas não apresentariam posições bem definidas ou uma estrutura de rede como em um sólido.

Ivanov (1996) usou um modelo termodinâmico para estudar a referida transição em coloides magnéticos. A energia livre de um sistema de partículas magnéticas polidispersas suspensas em um líquido carreador foi modelada como sendo (Ivanov, 1996):

$$F = N_0 \mu_0^o + \sum_i N_i \left(\mu_i^o + k_B T \ln \phi_i - k_B T \ln \frac{\sinh \xi_i}{\xi_i} \right) - k_B T F_{CS} - k_B T \sum_{i,j} N_i \phi_j G_{ij}, \quad (5.9)$$

onde o índice i se refere às propriedades das N_i nanopartículas com diâmetro D_i e fração volumétrica ϕ_i . Além disso, μ_i^o é o potencial químico de uma partícula magnética isolada e μ_0^o , do líquido carreador puro, que consiste em N_0 moléculas. Por fim, $\xi_i = \mu_0 m_i H / (k_B T)$ é o fator de Langevin de cada partícula com momento magnético $m_i = (\pi/6) D_i^3 M_s$. A interação dipolar magnética entre pares de partículas é $G_{ij} = 4\lambda_{ij} L(\xi_i) L(\xi_j) + (4/3)\lambda_{ij}^2$, com $\lambda_{ij} = 8m_i m_j / [k_B T (D_i + D_j + y)^3]$. O termo extra y , ausente no modelo inicial, foi adicionado, pois a distância superfície a superfície entre os centros magnéticos não foi considerada como sendo nula, em razão da camada de cobertura das partículas de magnetita. A distribuição de tamanho das partículas foi considerada como sendo bidispersa. O diâmetro das partículas

menores (D_1) seria dado pela média da distribuição de diâmetros da amostra, $P(D)$, cujo perfil é ajustado por uma lognormal (ver seção 3.2.2). O diâmetro das partículas maiores (D_2) e sua relativa população são calculados de modo a manter as médias $\langle D^3 \rangle$ e $\langle D^6 \rangle$ inalteradas (Ivanov, 1996). De acordo com a abordagem descrita, para as amostras de TT estudadas, encontra-se $D_1 = 7,8$ nm, com uma população relativa de 96,4%, e $D_2 = 14,4$ nm. Da mesma forma, para o PA, $D_1 = 9,7$ nm e $D_2 = 19,8$ nm, sendo que a população relativa das menores partículas é de 95,5%.

Conforme descrito por Mansoori *et al.* (1971), F_{CS} é a energia livre de um gás de esferas rígidas polidispersas, baseada na equação de estado de Carnahan-Starling, dado por (Mansoori *et al.*, 1971; Zubarev e Iskakova, 2005):

$$\begin{aligned}
 F_{CS} &= k_B T \left\{ \sum_i N_i \ln \frac{\phi_i}{e} + N \left[-\frac{3}{2} (1 - y_1 + y_2 + y_3) + \frac{3y_2 + 2y_3}{1 - \phi} + \frac{3}{2} \frac{1 - y_1 - y_2 - y_3/3}{(1 - \phi)^2} \right] + (y_3 - 1) \ln(1 - \phi) \right\}, \\
 y_1 &= \sum_{j>i} \frac{D_i + D_j}{\sqrt{D_i D_j}} \Delta_{ij}, \\
 y_2 &= \sum_{j>i} \Delta_{ij} \sum_k \frac{\sqrt{D_i D_j}}{D_k} \left(\frac{\phi_k}{\phi} \right), \\
 y_3 &= \left[\sum_i \left(\frac{\phi_i}{\phi} \right)^{2/3} \left(\frac{N_i}{N} \right)^{1/3} \right]^3, \\
 \Delta_{ij} &= \frac{\sqrt{\phi_i \phi_j}}{\phi} \frac{(D_i - D_j)^2}{D_i D_j} \frac{\sqrt{N_i N_j}}{N}, \\
 N &= \sum_i N_i.
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

A partir da Eq. (5.9), encontra-se o potencial químico μ_i associado a cada tipo de grânulo de cristal ferrimagnético:

$$\mu_i = \frac{\partial(\phi F_{CS})}{\partial \phi_i}. \tag{5.11}$$

Quando se traça o potencial químico em função da fração volumétrica total das partículas (ϕ), nota-se que, para determinadas temperaturas e intensidade de campo, surgem pontos críticos cuja derivada é nula, analogamente aos laços ou *loops* do gás de van der

Waals. Destarte, correlacionando os valores de ϕ e H , pode-se construir um diagrama de fase do fluido magnético. Além disso, de posse dos valores de distância superfície a superfície y encontrados no estudo da transmissividade, listados na Tabela 5.1, é possível simular a evolução temporal do diagrama de fase $H \times \phi$ de acordo com o modelo proposto por Ivanov, conforme apresentado na Figura 5.12.

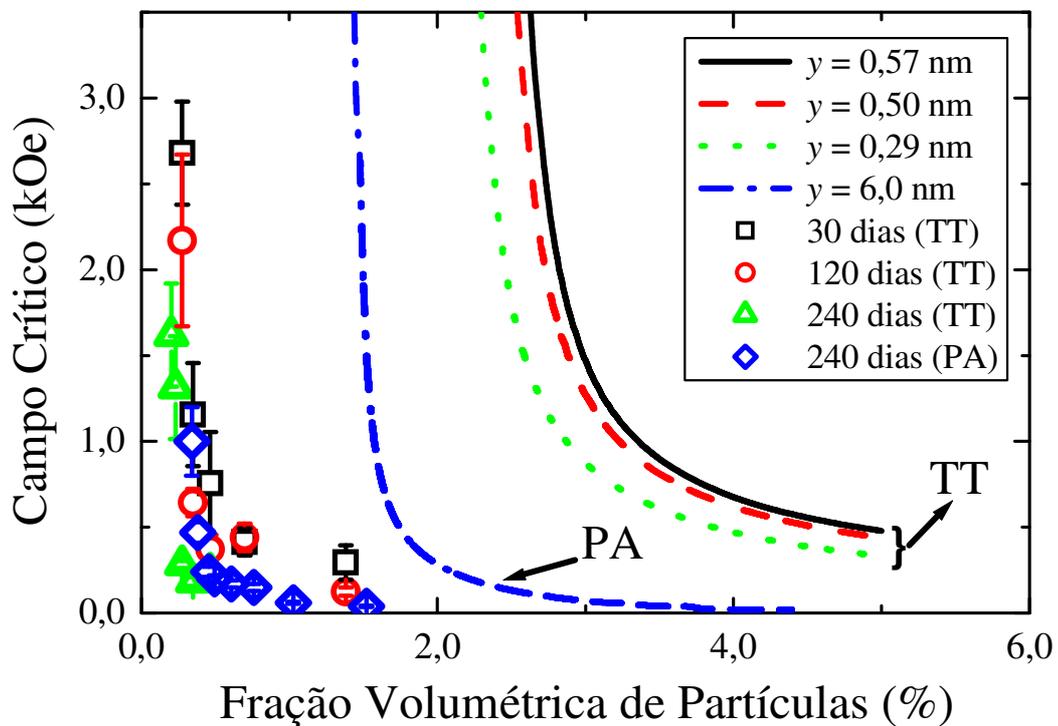


Figura 5.12 – Pontos experimentais do campo crítico em função da fração volumétrica para todas as amostras. Os diagramas de fase, representados pelas linhas, estimam H_c versus ϕ de acordo com o modelo de Ivanov (1996) para amostras bidispersas de fluido magnético que simulam as amostras estudadas na presente tese.

Nosso cálculo mostra que uma redução de y induz um decréscimo de H_c , em concordância com nossos dados experimentais. Uma comparação qualitativa entre os diagramas de fase (linhas) e os campos críticos medidos (símbolos), ambos apresentados na Figura 5.12, mostra uma grande semelhança na relação dos campos críticos com a fração

volumétrica. Entretanto, o modelo prevê que a transição de fase deveria ocorrer em fluidos magnéticos com frações volumétricas maiores do que as das amostras utilizadas no presente experimento. Essa diferença deve ser ocasionada pelo fato de a teoria não ter levado em consideração a existência das cadeias e, conseqüentemente, negligenciado a interação entre elas. Como partículas maiores produzem uma transição de fase em campos mais fracos, é bastante factível que a presença das cadeias nas amostras possa deslocar o diagrama para menores valores de campo. Não obstante, a presente teoria desconsidera a existência e interação entre os aglomerados de partículas. Vale ressaltar que em trabalho recente, Isakova *et al.* (2009) modelaram um coloide magnético em que as interações entre as cadeias são levadas em consideração, mas a análise do diagrama de fases do fluido com e sem agregados só é feita para sistemas monodispersos.

5.2.2.4 Transição de fase colunar

Mesmo em um fluido magnético estabilizado, à medida que o campo magnético externo aplicado se torna mais intenso, ele pode atingir um valor tal que as cadeias de partículas passam a se reunir, formando estruturas cilíndricas – um fenômeno conhecido como transição de fase colunar. Tal fenômeno já havia sido observado em fluidos magnéticos bidimensionais empregando-se microscopia eletrônica de transmissão (Goldberg *et al.*, 1971; Klokkenburg *et al.*, 2006, 2007); em emulsões de magnetocoloides, por meio de microscopia ótica (Ivey *et al.*, 2000); ou até a olho nu, conforme recentemente relatado por nosso grupo de pesquisa do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, em medidas realizadas nas amostras de PA (Cintra *et al.*, 2008).

O campo magnético H_c , acima do qual ocorre a transição de fase colunar, pode ser estimado considerando-se a interação de curto alcance entre as cadeias como uma energia de ligação capaz de conferir rigidez à coluna, e igualando-a à energia de flutuação de uma única cadeia em uma coluna em razão da instabilidade Peierls-Landau (Ivey *et al.*, 2000):

$$H_c \approx A \left(\frac{\phi^\gamma}{G^2} \right) \exp \left(\frac{\pi G}{\phi^{\gamma/2}} \right), \quad (5.12)$$

onde A é uma constante que depende da polidispersão dos diâmetros e da permeabilidade magnética de campo estático (*d.c.*) das partículas ferrimagnéticas e do fluido carreador. O parâmetro γ nos dá informação sobre a distância média entre as cadeias de uma mesma coluna e G é um termo geométrico ligado ao fator de empacotamento do arranjo dos agregados lineares em uma estrutura colunar.

A instabilidade de Peierls-Landau é motivada pela flutuação das posições de cada partícula ao longo da coluna. Seja $\vec{u}(\vec{r})$ o vetor deslocamento dos componentes da rede cristalina – átomos, moléculas ou partículas – em torno do ponto de equilíbrio. Em amostras tridimensionais, seu valor quadrático médio $\langle u^2(\vec{r}) \rangle$ é finito. Porém, em amostras unidimensionais, tal valor aumenta linearmente com o comprimento da amostra, induzindo uma instabilidade à medida que o sistema 1D cresce (Blinov, 2010).

As linhas plotadas na Figura 5.9a representam o ajuste dos dados experimentais de acordo com a Eq. (5.12), obtidos da seguinte forma: primeiramente os dados da amostra com 30 dias foram ajustados, obtendo-se $A = 1,9 \pm 0,2$, $G = 0,29 \pm 0,03$ e $\gamma = 0,79 \pm 0,02$. É interessante notar que o valor obtido para a variável G é semelhante ao encontrado para emulsões de fluidos magnéticos (Ivey *et al.*, 2000). A seguir, para a análise das amostras com 120 e 240 dias (TT e PA), os parâmetros A e G foram fixados nos valores obtidos para a amostra TT mais jovem, encontrando-se o termo γ . Optou-se por este procedimento na

modelagem dos dados visando a um melhor entendimento do processo físico que origina o fenômeno, uma vez que havia uma grande dependência entre os parâmetros de ajuste, sendo possível obter curvas de ajuste semelhantes com valores díspares de A , G e γ . A Figura 5.13 mostra o parâmetro γ para amostras de TT com diferentes idades, evidenciando sua diminuição à medida que a amostra envelhece. Estes resultados indicam que, à medida que o tempo passa, as cadeias que compõem uma coluna ficam mais unidas, menos distantes, provavelmente em razão da desorção da camada de cobertura (Elói *et al.*, 2005; Castro *et al.*, 2008), em concordância com a análise da distância superfície a superfície dos centros magnéticos (ver Tabela 5.1). E, de posse da variação do tamanho médio das cadeias com a idade e fração volumétrica das amostras, conclui-se ainda que cadeias maiores contribuem para a aceleração do processo de nucleação das cadeias em colunas.

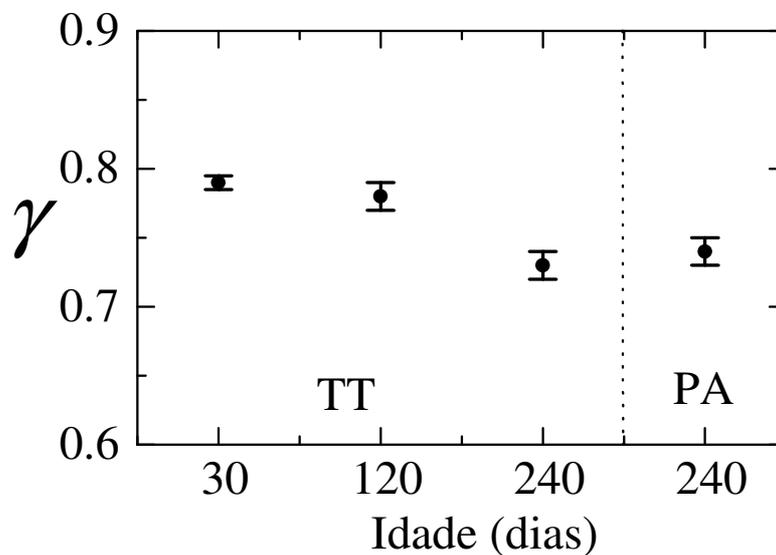


Figura 5.13 – Parâmetro γ obtido a partir de cada ajuste do campo crítico (ver Figura 5.9) pela Eq. (5.12).

Modelando-se as colunas como cilindros infinitos, pode-se estimar um diâmetro crítico no qual a ressonância de Mie venha a ocorrer. Neste caso, a eficiência de extinção de

um cilindro, Q_{cyl} , é a razão entre a seção de choque de extinção do cilindro e a projeção ortogonal de sua área, $L \times D_{cyl}$, onde L e D_{cyl} são o comprimento e diâmetro do cilindro, respectivamente. De acordo com o modelo de Mie para cilindros (ver seção B.3),

$$Q_{ext,I} = \frac{2}{x} \operatorname{Re} \left\{ b_{0I} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} b_{nI} \right\}, \quad (5.13)$$

onde os coeficientes b_{nI} são dados por (Bohren e Huffman, 1983):

$$\begin{aligned} b_{nI} &= \frac{W_n B_n + i D_n C_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \\ B_n &= \xi \left[M^2 \zeta J_n'(\eta) J_n(\zeta) - \eta J_n(\eta) J_n'(\zeta) \right], \\ C_n &= n \cos \vartheta \eta J_n(\eta) J_n(\zeta) (\zeta^2 / \eta^2 - 1), \\ D_n &= n \cos \vartheta \eta J_n(\eta) H_n^{(1)}(\zeta) (\zeta^2 / \eta^2 - 1), \\ V_n &= \xi \left[M^2 \zeta J_n'(\eta) H_n^{(1)}(\zeta) - \eta J_n(\eta) H_n^{(1)'}(\zeta) \right], \\ W_n &= i \zeta \left[\eta J_n(\eta) H_n^{(1)'}(\zeta) - \zeta J_n'(\eta) H_n^{(1)}(\zeta) \right], \end{aligned} \quad (5.14)$$

com $\zeta = x \sin \vartheta$, $\eta = x \sqrt{M^2 - \cos^2 \vartheta}$ e $x = \pi D_{cyl} / \lambda$. J_n são as funções de Bessel do 1º tipo, $H_n^{(1)}$ as funções de Hankel, e ϑ indica o ângulo entre o eixo do cilindro e o feixe de luz incidente. Para o caso da transmissividade paralela, tem-se que o eixo longitudinal do cilindro é perpendicular ao feixe de luz incidente e paralelo ao campo elétrico que constitui o referido feixe. Trata-se, então, do Caso I, com $\vartheta = 90^\circ$. A partir das Eqs. (5.13) e (5.14), pode-se encontrar a eficiência de extinção para o cilindro infinito, conforme mostrado na Figura 5.11. O gráfico mostra que a ressonância de Mie – primeiro ponto de máximo da eficiência de extinção – acontece em torno do diâmetro crítico de 62 nm. Para as amostras estudadas, este valor é compatível com a justaposição de aproximadamente 8 cadeias lado a lado, ao longo do diâmetro da coluna. Ou seja, em uma transição de fase colunar, a ressonância de Mie seria plenamente factível, acarretando bruscas oscilações na transmissividade.

A Figura 5.14 reproduz as configurações esperadas para as nanopartículas magnéticas durante uma transição de fase. Para campos aquém do valor crítico, $H < H_c$, as

cadeias começam a se alinhar paralelamente ao campo, ocasionando uma diminuição da transmissividade paralela relativa (Figura 5.14a). As Figuras 5.14b e 5.14c mostram fotografias das amostras TT e PA submetidas a baixo campo, sustentando o esquema apresentado na Figura 5.14a. Para campos maiores que o valor crítico, $H > H_c$, longas cadeias iniciam a formação de estruturas cilíndricas, incorporando aglomerados menores e partículas isoladas. Trata-se da transição colunar. Tais colunas eventualmente atingem o diâmetro capaz de produzir a ressonância de Mie, sendo responsáveis pelo mínimo na transmissividade. Para campos aplicados ainda mais intensos ($H \gg H_c$), as estruturas colunares se tornam maiores e mais pesadas, conforme representado na Figura 5.14d. Como consequência, os objetos cilíndricos iniciam uma floculação, precipitando sob a ação da gravidade. As Figuras 5.14e e 5.14f correspondem a fotografias das amostras TT e PA, respectivamente, sob a ação de campos bem mais intensos que o valor crítico, onde a presença de estruturas colunares horizontais pode ser observada a olho nu, especialmente na amostra PA (Cintra *et al.*, 2008).

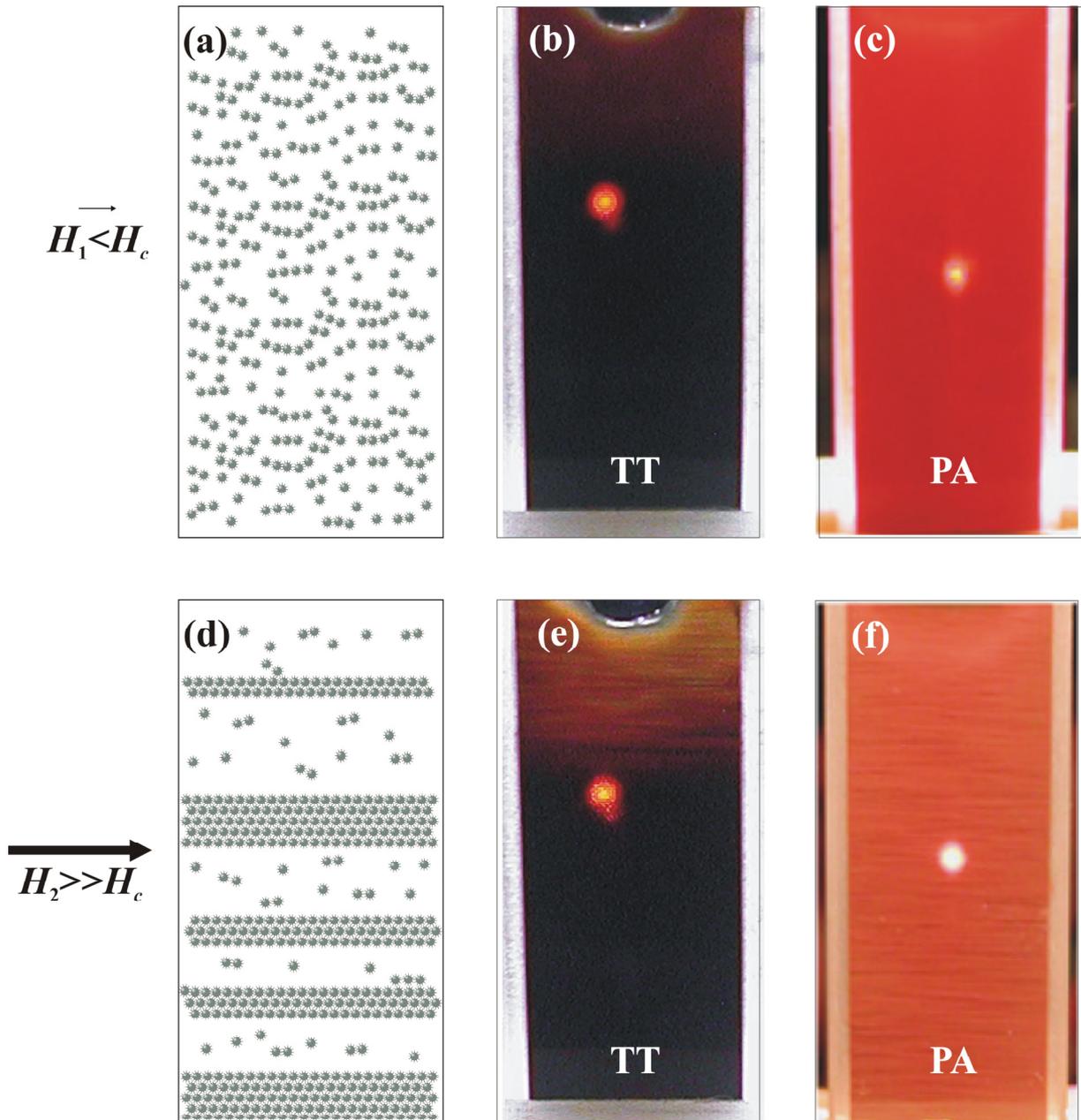


Figura 5.14 – (a) Esquema da configuração das nanopartículas no líquido carreador e fotografias das amostras (b) TT e (c) PA para campos de intensidade menor que o valor crítico ($H_1 < H_c$). (d) Representação da conformação dos nanoímãs e imagens das amostras (e) TT e (f) PA para campos bastante intensos, bem acima do valor crítico ($H_2 \gg H_c$). No regime de baixo campo, as cadeias se orientam paralelamente a H e as amostras são homogêneas (a–c). Para altos campos, bem maiores que H_c , listras suaves podem ser observadas: são as estruturas colunares se formando e precipitando (d–f).

5.2.2.5 Taxa de variação do campo

Também se analisou a dependência da magnetotransmissividade paralela e, conseqüentemente, do campo crítico, em função da taxa temporal de aumento do campo. Amostras de PA com 1460 dias e com diferentes frações volumétricas foram submetidas ao experimento a diferentes taxas de variação de campo aplicado (dH/dt). A Figura 5.15a mostra dados de transmissividade relativa para a amostra PA de maior concentração de partículas ($\phi = 1,52\%$). Nota-se que, quanto mais rápida é a variação do campo externo, maior é o valor crítico de campo observado. Cabe ressaltar que, para a maior taxa de variação de campo (2,64 Oe/s), não se observou transição de fase colunar (ver Figura 5.15a). O mesmo ocorreu para amostras com outras concentrações. Os pontos experimentais da Figura 5.15b mostram os campos críticos em função da fração volumétrica de partículas para as diferentes taxas de variação de campo, enquanto as linhas da referida figura denotam o melhor ajuste dos dados experimentais de acordo com a Eq. (5.12). O fator geométrico que descreve o arranjo das cadeias em uma estrutura colunar foi fixado em $G = 0,29$. Na sequência, ajustaram-se os dados correspondentes à menor taxa de variação de campo utilizada (0,21 Oe/s), semelhante à taxa usada nas medidas experimentais das amostras mais novas (1, 30, 120 e 240 dias), resultando em $A = 13,3 \pm 0,8$ e $\gamma = 0,51 \pm 0,01$. Para privilegiar o entendimento do processo físico envolvido no fenômeno, no intuito de se encontrarem os outros dois parâmetros de ajuste para as taxas de 0,51 e 0,91 Oe/s, fixou-se o parâmetro A obtido para a variação de campo mais lenta. Os valores de γ obtidos para as quatro velocidades de aumento do campo são apresentadas na Figura 5.15c, evidenciando que, quanto maior é a taxa de variação do campo externo, maior o valor do parâmetro γ .

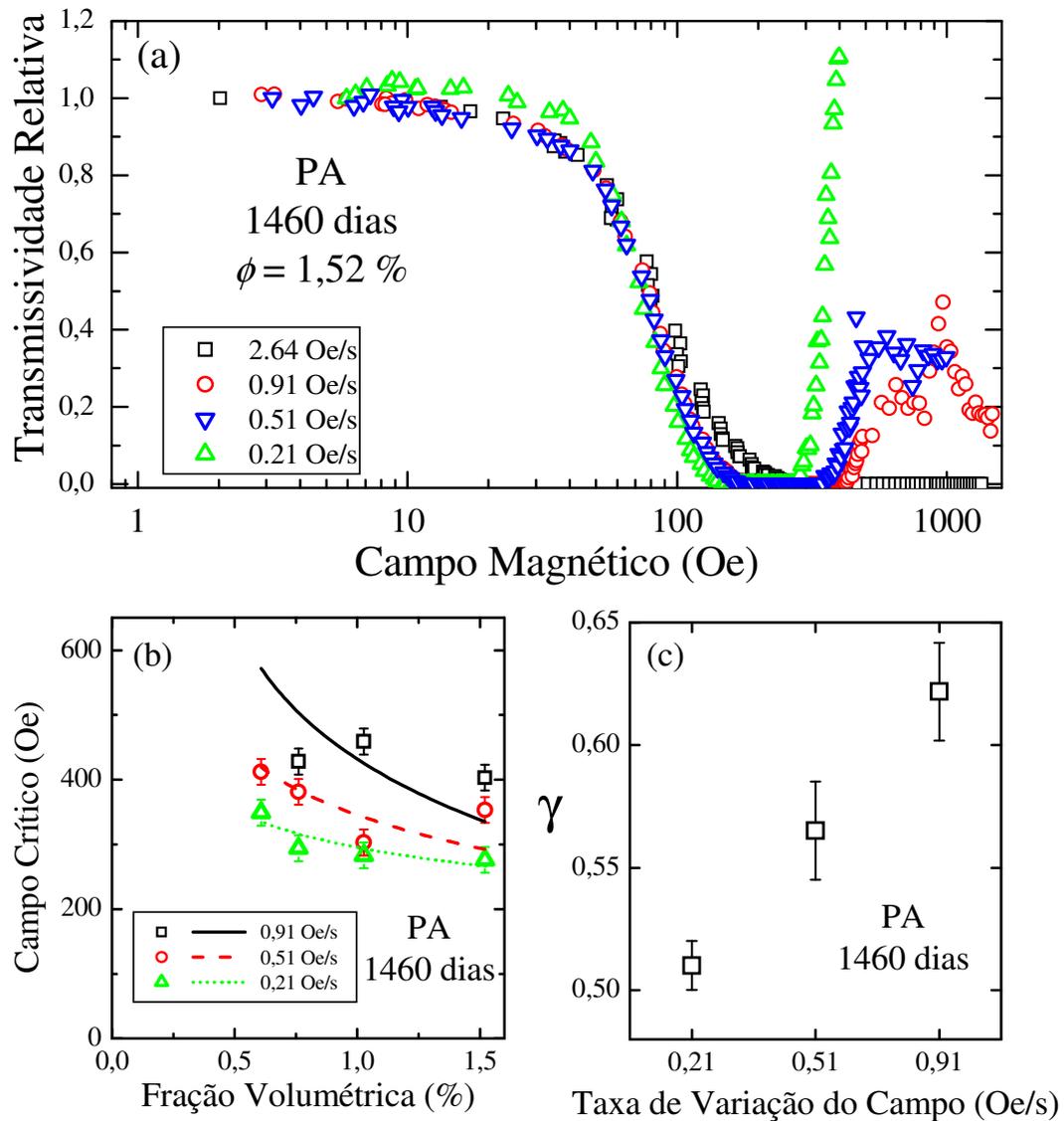


Figura 5.15 – (a) Símbolos mostram a transmissividade paralela relativa t_{\parallel} para as amostras PA com 1460 dias e $\phi = 1,52\%$ em função do campo aplicado para diferentes taxas de variação de campo. (b) Pontos representam H_c em função da fração volumétrica de partículas para amostras PA com 1460 dias em diferentes velocidades de aumento do campo aplicado, enquanto as linhas denotam o melhor ajuste dos dados experimentais de acordo com o modelo de transição estrutural – ver Eq. (5.12). (c) Parâmetro γ obtido a partir de cada ajuste.

Estes dados de magnetotransmissividade indicam que a taxa com que o campo é aplicado influencia no aparecimento e orientação de cadeias e estruturas colunares nos magnetocoloides. Em termos de aplicação, tal constatação é importante, pois não apenas a magnitude do campo deve ser controlada, mas a velocidade com que se aumenta o campo. Para aplicações biomédicas, o controle sobre (dH/dt) pode adrede induzir ou evitar o aparecimento de colunas que caracterizem uma transição de fase, provocando a embolia de um vaso ou permitindo o fluxo contínuo do fluido pelo mesmo. Por meio de microfotografias, Hong *et al.* (1998, 1999) mostraram que a distância entre colunas e o raio de cada uma delas depende de (dH/dt) , corroborando nossa interpretação a respeito dos dados mostrados na Figura 5.15a.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A presente tese investigou a magnetotransmissividade paralela de amostras de coloides magnéticos à base de magnetita cobertos com poliaspartato e tartarato. O modelo teórico desenvolvido para modelar os dados obtidos evidencia que a rotação de cadeias, preexistentes ou induzidas pelo campo, são responsáveis pela diminuição de intensidade da luz polarizada transmitida à medida que o campo aplicado se intensifica. A partir da referida análise, nota-se que, à medida que a amostra de fluido magnético envelhece, o tamanho médio dos aglomerados na amostra aumenta, sugerindo que o fluido não apresenta um equilíbrio estático, e moléculas do surfactante sofrem um processo de desorção da superfície das partículas magnéticas. Ademais, foi observado um mínimo na transmissividade em determinado campo crítico, motivado por uma transição de fase colunar no coloide magnético, na qual cadeias isoladas se unem para formar estruturas semelhantes a colunas. Embora a formação das cadeias translade a posição do pico de ressonância de Mie, a transição de fase observada é mais verossimilmente explicada pelo aparecimento das estruturas colunares formadas por cadeias. Além disso, mais do que detectar uma transição de fase em um fluido magnético contendo agregados, foi possível estabelecer uma correlação entre o campo crítico onde ocorre a condensação e o tamanho dos aglomerados preexistentes nas amostras, indicando que um mesmo fator influencia ambos os aspectos: a camada de cobertura. A partir da dependência da transição de fase com a taxa de variação do campo, suspeita-se que tal taxa influencia no aparecimento e estruturação de cadeias, induzidas pelo campo externo, e das estruturas colunares nos magnetocoloides. Isto é importante para aplicações biomédicas em que a condensação pode ser desejada ou evitada.

Conforme mostrado no presente estudo, a camada de cobertura possui papel determinante nas propriedades do fluido magnético. Como não foram encontrados na

literatura modelos que contemplem interações de van der Waals e estérica na estimativa de tamanho médio de cadeias, continuaremos trabalhando na elaboração do referido modelo. Além disso, a utilização da relação de Clausius-Mossotti para se verificar o efeito da formação de cadeias no modelo de Mie (ver Eq. (5.6)) vale como primeira aproximação, mas a solução exata do problema do espalhamento e extinção da luz por cadeias ainda está por ser resolvido. A investigação da transmissividade dos fluidos magnéticos em outros comprimentos de onda também seria importante para se ter uma ideia de como se processa a formação das estruturas colunares. É interessante que se verifique tal comportamento inclusive na faixa de micro-ondas, onde os espalhadores ferromagnéticos passam a desempenhar papel relevante. Pode-se ainda comparar os resultados de magnetotransmissividade paralela com a perpendicular e a longitudinal, sendo que esta necessita de montagem experimental um pouco distinta.

BIBLIOGRAFIA

- ANTOSIEWICZ, H. A. **Bessel functions of fractional order**. In: ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. **Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables**. New York: Dover Publ., 1965, p. 435-478.
- ARFKEN, G. **Mathematical Methods for Physicists**, 3rd ed. Academic Press Inc. 1985. 985 p.
- AURICH, K.; SCHWALBE, M.; CLEMENT, J. H.; WEITSCHIES, W.; BUSKE, N. **Polyaspartate coated magnetite nanoparticles for biomedical applications**. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 311, n. 1, p. 1-5, abr. 2007.
- BACRI, J. -C.; PERZYNSKI, R. **Optical properties of Magnetic Fluids**. In: BERKOVSKI, B. M. **Magnetic Fluids and Applications Handbook**. New York: Begell House, 1996, p. 79-129.
- BACRI, J. -C.; PERZYNSKI, R.; SALIN, D.; CABUIL, V.; MASSART, R. **Phase-diagram of an ionic magnetic colloid – experimental study of the effect of ionic-strength**. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 132, n. 1, p. 43-53, out. 1989.
- BAKUZIS, A. F.; DA SILVA, A. F.; MORAIS, P. C.; OLAVO, L. S. F.; SKEFF NETO, K. **Zero-field birefringence in magnetic fluids: Temperature, particle size, and concentration dependence**. *J. Appl. Phys.*, v. 87, n. 5, p. 2497-2502, mar. 2000.
- BAKUZIS, A. F.; SKEFF NETO, K.; GRAVINA, P. P.; FIGUEIREDO, L. C.; MORAIS, P. C.; SILVA, L. P.; AZEVEDO, R. B.; SILVA, O. **Magneto-optical properties of a highly transparent cadmium ferrite-based magnetic fluid**. *Appl. Phys. Lett.*, v. 84, n. 13, p. 2355-2357, mar. 2004.
- BAKUZIS, A. F.; SKEFF NETO, K.; SILVA, L. P.; AZEVEDO, R. B.; MORAIS, P. C. **Experimental evidence of monomer contribution to the static magnetic birefringence in magnetic fluids**. *J. Appl. Phys.*, v. 90, n. 2, p. 891-895, jul. 2001.
- BEAN, C. P. **Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders**. *J. Appl. Phys.*, v. 26, n. 11, p. 1381-1383, nov. 1955.

- BEGAULT, D. R.; BRUSTAD, B. M.; STANLEY, A. M. **Tape analysis and authentication using multi-track recorders.** In: AES 26th International Conference, Denver, Colorado, USA, 2005.
- BELL, G. M.; LEVINE, S.; McCARTNEY, L. N. **Approximate Methods of Determining the Double-Layer Free Energy of Interaction between Two Charged Colloidal Spheres.** *J. Colloid Interface Sci.*, v. 33, n. 3, p. 335-359, jul. 1970.
- BENICIO, G. D.; PELEGRINI, F.; BAKUZIS, A. F.; MIRANDA, K. L. C.; SARTORATTO, P. P. C. **Magneto-optical properties of ionic magnetic fluids.** *J. Appl. Phys.*, v. 101, n. 9, p. 09J106, mai. 2007.
- BITTER, F. **Experiments of the nature of ferromagnetism.** *Phys. Rev.*, v. 41, p. 507-511, mar. 1932.
- BLINOV, L. M. **Structure and Properties of Liquid Crystals.** 1^a ed., Publ. Springe, 2010, 439 p.
- BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption Scattering of Light by Small Particles.** John Wiley & Sons, 1983. 544 p.
- BROWN Jr., W. F. **Thermal fluctuations of a single-domain particle.** *Phys. Rev.*, v. 130, n. 5, p. 1677-1686, jun. 1963.
- BRUSENTOV, N. A.; BRUSENTOVA, T. N.; FILINOVA, E. Yu.; KUZNETSOV, V. D.; SHUMAKOV, L. I.; JURCHENKO, N. Y. **Magnetic fluid thermochemotherapy of murine tumors.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 293, n. 1, p. 450-454, mai. 2005.
- BULTE, J. W. M.; DOUGLAS, T.; WITWER, B.; ZHANG, S. C.; STRABLE, E.; LEWIS, B. K.; ZYWICKE, H.; MILLER, B.; VAN GELDEREN, P.; MOSKOWITZ, B. M.; DUNCAN, I. D.; FRANK, J. A. **Magnetodendrimers allow endosomal magnetic labeling and in vivo tracking of stem cells.** *Nat. Biotechnol.*, v. 19, n. 12, p. 1141-1147, dez. 2001.
- BUTTER, K.; BOMANS, P. H. H.; FREDERIK, P. M.; VROEGE, G. J.; PHILIPSE, A. P. **Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy.** *Nature Mater.*, v. 2, n. 2, p. 88-91, fev. 2003.
- BUYEVICH, Y. A.; IVANOV, A. O. **Equilibrium properties of ferrocolloids.** *Physica A*, v. 190, n. 3-4, p. 276-294, dez. 1992.

- CAMP, P. J.; SHELLEY, J. C.; PATEY, G. N. **Isotropic fluid phases of dipolar hard spheres.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, n.1, p. 115-118, jan. 2000.
- CASIMIR, H. B. G.; POLDER, D. **The influence of retardation on the London-van der Waals forces.** *Phys. Rev.*, v. 73, n. 4, p. 360-372, fev. 1948.
- CASTRO, L. L.; DA SILVA, M. F.; BAKUZIS, A. F.; MIOTTO, R. **Aggregate formation on polydisperse ferrofluids: A Monte Carlo analysis.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 293, n. 1, p. 553-558, mai. 2005.
- CASTRO, L. L.; GONÇALVES, G. R. R.; SKEFF NETO, K.; MORAIS, P. C.; BAKUZIS, A. F.; MIOTTO, R. **Role of surfactant molecules in magnetic fluid: Comparison of Monte Carlo simulation and electron magnetic resonance.** *Phys. Rev. E*, v. 78, n. 6, p. 061507, dez. 2008.
- CASTRO, L. L. **Simulação Monte Carlo de fluidos magnéticos voltados a aplicações tecnológicas e biomédicas.** 164f. Tese de Doutorado. Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- CHANTRELL, R. W.; BRADBURY, A.; POPPLEWELL, J.; CHARLES, S. W. **Agglomerate formation in a magnetic fluid.** *J. Appl. Phys.*, v. 53, n. 3, p. 2742-2744, 1982.
- CHARLES, S. W.; POPPLEWELL, J. **Ferromagnetic Liquids.** In: WOHLFARTH, E. P. **Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically ordered Substances.**, Amsterdam: North-Holland Phys. Publ., 1980. v. 2, p. 509-559.
- CHARLES, S.; MASSART, R. **Particles suitable for Magnetic Colloids.** In: BERKOVSKI, B. M. **Magnetic Fluids and Applications Handbook.** New York : Begell House , 1996, p. 4-13.
- CHEN, H.; EBNER, A. D.; ROSENGART, A. J.; KAMINSKI, M. D.; RITTER, J. A. **Analysis of magnetic drug carrier particle capture by a magnetizable intravascular stent: 1. Parametric study with single wire correlation.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 284, p. 181-194, dez. 2004.
- CHIEH, J. J.; YANG, S. Y.; HORNG, H. E.; HONG, C.-Y.; YANG, H. C. **Magnetic-fluid optical-fiber modulators via magnetic modulation.** *Appl. Phys. Lett.*, v. 90, n. 13, p. 133505, mar. 2007.

- CINTRA, E. R.; FERREIRA, F. S.; SANTOS JR., J. L.; CAMPELLO, J. C.; SOCOLOVSKY, L. M.; LIMA, E. M.; BAKUZIS, A. F. **Nanoparticle agglomerates in magnetoliposomes.** *Nanotechnology*, v. 20, n. 4, p. 045103, jan. 2009.
- CINTRA, E. R.; SANTOS JR, J. L.; SOCOLOVSKY, L. M.; BUSKE, N.; BAKUZIS, A. F. **Field-induced flocculation on biocompatible magnetic colloids.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 320, n. 14, p. E351-E353, jul. 2008.
- COFFEY, W. T.; CROTHERS, D. S. F.; KALMYKOV, Yu. P.; WALDRON, J. T. **Exact analytic formulae for the correlation times for single-domain ferromagnetic particles.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v.127, n. 3, p.L254-L260, out. 1993.
- CUNHA, F. R.; SOBRAL, Y. D. **Characterization of the physical parameters in a process of magnetic separation and pressure-driven flow of a magnetic fluid.** *Physica A*, v. 343, p. 36-64, dez. 2004.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction.** Reading: Addison Wesley. 1956. 514 p.
- CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials.** Reading: Addison Wesley. 1972. 666 p.
- DAVIES, H. W.; LLEWELLYN, J. P. **Magneto-optic effects in ferrofluids.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 13, n. 12, p. 2327-2336, 1980.
- DEBYE, P. **Polar molecules.** In: **The chemical catalog Co.**, Reprinted by Dover Publications, New York, 1929.
- DEGENNES, P. G.; PINCUS, P. A. **Pair correlations in a ferromagnetic colloid.** *Phys. Kondens. Mater.*, v. 11, n. 3, p. 189, 1970.
- DENARDO, S. J.; DENARDO, G. L.; NATARAJAN, A.; MIERS, L. A.; FOREMAN, A. R.; GRUETTNER, C.; ADAMSON, G. N.; IVKOV, R. **Thermal dosimetry predictive of efficacy of In-111-ChL6 nanoparticle AMF-induced thermoablative therapy for human breast cancer in mice.** *J. Nucl. Med.*, v. 48, n. 3, p. 437-444, mar. 2007.
- DENNIS, C. L.; JACKSON, A. J.; BORCHERS, J. A.; HOOPEs, P. J.; STRAWBRIDGE, R.; FOREMAN, A. R.; VAN LIEROP, J.; GRUTTNER, C.; IVKOV, R. **Nearly complete regression of tumors via collective behavior of magnetic nanoparticles in hyperthermia.** *Nanotechnology*, v. 20, n. 39, p. 395103, set. 2009.

- DU, T.; YUAN, S.; LUO, W. **Thermal lens coupled magneto-optical effect in a ferrofluid.** *Appl. Phys. Lett.*, v. 65, n. 14, p. 1844-1846, out. 1994.
- ELMORE, W. C. **Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures.** *Phys. Rev.*, v. 54, p. 309-310, dez. 1938a.
- ELMORE, W. C. **The magnetization of ferromagnetic colloids.** *Phys. Rev.*, v. 54, p. 1092-1095, dez. 1938b.
- ELMORE, W. C. **Theory of the optical and magnetic properties of ferromagnetic suspensions.** *Phys. Rev.*, v.60, p. 593-596, out. 1941.
- ELÓI, M. T. A. **Caracterização magneto-óptica de fluidos magnéticos à base de maguemita.** 63 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- ELOI, M. T. A.; AZEVEDO, R. B.; LIMA, E. C. D.; PIMENTA, A. C. M.; MORAIS, P. C. **Zero-field birefringence of biocompatible magnetic fluids: A concentration dependence investigation.** *J. Magn. Magn. Mater.* v. 293, n. 1, p. 220-223, mai. 2005.
- ELOI, M. T. A.; SANTOS Jr., J. L.; MORAIS, P. C.; BAKUZIS, A. F. **Field-induced columnar transition of biocompatible magnetic colloids: An aging study by magnetotransmissivity** *Phys. Rev. E*, v. 82, p. 021407, 2010.
- FAN, C. Z.; WANG, G.; HUANG, J. P. **Magnetocontrollable photonic crystals based on colloidal ferrofluids.** *J. Appl. Phys.*, v. 103, n. 9, p. 094107. mai. 2008.
- FLORES G. A.; LIU, J. **Embolization of blood vessels as a cancer therapy using magnetorheological fluids.** *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, v. 13, n. 10, p. 641-646, out. 2002.
- FLORES, G. A.; SHENG, R.; LIU, J. **Medical applications of magnetorheological fluids - A possible new cancer therapy.** *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, v. 10, n. 9, p. 708-713, set. 1999.
- FONTIJN, W. F. J.; VAN DER ZAAG, P. J.; DEVILLERS, M. A. C.; BRABERS, V. A. M.; METSELAAR, R. **Optical and magneto-optical polar Kerr spectra of Fe₃O₄ and Mg²⁺- or Al³⁺- substituted Fe₃O₄.** *Phys. Rev. B*, v. 56, n. 9, p. 5432-5442, set. 1997.
- FRENKEL, I. I. **Kinetic Theory Of Liquids.** New York: Dover Publ., 1955, 488 p.

- FRENKEL, J.; DORFMAN, J. **Spontaneous and induced magnetization in ferromagnetic bodies.** *Nature*, v. 126, p. 274-275, 1930.
- GHAZALI, A.; LEVY, J.C. **Two-dimensional arrangements of magnetic nanoparticles.** *Phys. Rev. B*, v. 67, n. 6, p. 064409, fev. 2003.
- GOFF, J. D.; HUFFSTETLER, P. P.; MILES, W. C.; POTHAYEE, N.; REINHOLZ, C. M.; BALL, S.; DAVIS, R. M.; RIFFLE, J. S. **Novel Phosphonate-Functional Poly(ethylene oxide)-Magnetite Nanoparticles Form Stable Colloidal Dispersions in Phosphate-Buffered Saline.** *Chem. Mater.*, v. 21, n. 20, p. 4784-4795, out. 2009.
- GOLDBERG, P.; HANSFORD, J.; HEERDEN, P. J. **Polarization of light in suspensions of small ferrite particles in a magnetic field.** *J. Appl. Phys.*, v. 42, n. 10, p. 3874-3876, 1971.
- GRAVINA, P. P.; BAKUZIS, A. F.; NETO, K. S.; AZEVEDO, R. B.; MORAIS, P. C. **Investigation of the pH effect on the stability of biocompatible magnetic fluids using time-dependent birefringence measurements.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 289, p. 448-451, mar. 2005.
- GUNTER, D.; BUSKE, N. **DE Patent n° 4325386**, 1993.
- HAAS, W. E. L.; ADAMS, J. E. **Diffraction effects in ferrofluids.** *Appl. Phys. Lett.*, v. 27, n. 10, p. 571-572, nov. 1975.
- HAMAKER, H. C. **The London-Van der Waals attraction between spherical particles.** *Physica IV*, v. 10, p. 1058-1072, nov. 1937.
- HAYES, C. F. **Observation of association in a ferromagnetic colloid.** *J. Colloid Interface Sci.*, v. 52, n. 2, p. 239-243, ago. 1975.
- HEAPS, C. W. **Optical and magnetic properties of a magnetite suspension.** *Phys. Rev.*, v. 57, p. 528-531, mar. 1940.
- HONG, C. Y.; HORNG, H. E.; JANG, I. J.; WU, J. M.; LEE, S. L.; YEUNG, W. B.; YANG, H. C. **Magneto-chromatic effects of tunable magnetic fluid grating.** *J. Appl. Phys.*, v. 83, n. 11, p. 6771-6773, jun. 1998.
- HONG, C.-Y.; HORNG, H. E.; KUO, F. C.; YANG, S. Y.; YANG, H. C.; WU, J. M. **Evidence of multiple states of ordered structures and a phase transition in**

- magnetic fluid films under perpendicular magnetic fields.** *Appl. Phys. Lett.*, v. 75, n. 15, p. 2196-2198, out. 1999.
- HORNG, H. E.; CHEN, C. S.; FANG, K. L.; YANG, S. Y.; CHIEH, J. J.; HONG, C.-Y.; YANG, H. C. **Tunable optical switch using magnetic fluids.** *Appl. Phys. Lett.*, v. 85, n. 23, p. 5592-5594, dez. 2004.
- ISHIZAKI, H.; TSUDA, S. **US Patent 5876037**, fev. 1999.
- ISKAKOVA, L. Y.; SMELCHAKOVA, G. A.; ZUBAREV, A. Y. **Condensation phase transitions in ferrofluids.** *Phys. Rev. E*, v. 79, n. 1, p. 011401, jan. 2009.
- ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and surface forces.** 2nd ed. San Diego: Academic Press., 1992, 450 p.
- ITO, A.; TANAKA, K.; HONDA, H.; ABE, S.; YAMAGUCHI, H.; KOBAYASHI T. **Complete Regression of Mouse Mammary Carcinoma with a Size Greater than 15 mm by Frequent Repeated Hyperthermia Using Magnetite Nanoparticles.** *J. Biosci. Bioeng.*, v. 96, n. 4, p. 364-369, out. 2003.
- ITO, A.; HONDA, H; KOBAYASHI, T. **Cancer immunotherapy based on intracellular hyperthermia using magnetite nanoparticles: a novel concept of "heat-controlled necrosis" with heat shock protein expression.** *Cancer. Immunol. Immunother.*, v. 55, n. 3, p. 320-328, mar. 2006.
- IVANOV, A. O. **Phase separation in bidisperse ferrocolloids.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 154, n. 1, p. 66-70, mar. 1996.
- IVANOV, A. O.; WANG, Z.; HOLM, C. **Applying the chain formation model to magnetic properties of aggregated ferrofluids.** *Phys. Rev. E*, v. 69, n. 3, p. 031206, mar. 2004.
- IVEY, M.; LIU, J.; ZHU, Y.; CUTILLAS, S. **Magnetic-field-induced structural transitions in a ferrofluid emulsion.** *Phys. Rev. E*, v. 63, n. 1, p. 011403, dez. 2000.
- JACKSON, J. B.; HALAS, N. J. **Silver nanoshells: Variations in morphologies and optical properties.** *J. Phys. Chem. B*, v. 105, n. 14, p. 2743-2746, abr. 2001.
- JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics.** 2. ed., New York : J. Wiley , 1975, 848 p.
- JACOBS, I. S.; BEAN, C. P. **An approach to elongated fine-particle magnets.** *Phys. Rev.*, v. 100, n. 4, p. 1060-1067, nov. 1955.

- JAIN, P. K.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. **Au nanoparticles target cancer.** *Nano Today*, v. 2, n. 1, p. 18-29, fev. 2007.
- JENNINGS, B. R.; XU, M.; RIDLER, P. J. **Ferrofluid structures: a magnetic dichroism study.** *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 456, n. 1996, p. 891-907, abr. 2000.
- JORDAN, P. C., **Association phenomena in a ferromagnetic colloid.** *Mol. Phys.*, v. 25, n. 4, p. 961-973, 1973.
- JORDAN, P. C. **Field dependent chain formation by ferromagnetic colloids.** *Mol. Phys.*, v. 38, n. 3, p. 769-780, 1979.
- JORDANOVIC, J.; KLAPP, S. H. L. **Structure of ferrofluid nanofilms in homogeneous magnetic fields.** *Phys. Rev. E*, v. 79, n. 2, p. 021405, fev. 2009.
- KHALAFALLA, S. E.; REIMERS, G. W. **US Patent 3 764 540**, 1973.
- KITTEL, C. **Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles.** *Phys. Rev.*, v. 70, n. 11/12, p. 965-971, dez. 1946.
- KLOKKENBURG, M.; ERNE, B. H.; MEELDIJK, J. D.; WIEDENMANN, A.; PETUKHOV, A. V.; DULLENS, R. P. A.; PHILIPSE, A. P. **In situ imaging of field-induced hexagonal columns in magnetite ferrofluids.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 97, n. 18, p. 185702, nov. 2006.
- KLOKKENBURG, M.; ERNE, B. H.; WIEDENMANN, A.; PETUKHOV, A. V.; PHILIPSE, A. P. **Dipolar structures in magnetite ferrofluids studied with small-angle neutron scattering with and without applied magnetic field.** *Phys. Rev. E*, v. 75, n. 5, p. 051408, mai. 2007.
- KRISTÓF, T.; SZALAI, I. **Magnetic properties and structure of polydisperse ferrofluid models.** *Phys. Rev. E*, v. 68, n. 4, p. 041109, out. 2003.
- KRUSE, T.; KRAUTHÄUSER, H. -G.; SPANOUDAKI, A.; PELSTER, R. **Agglomeration and chain formation in ferrofluids: Two-dimensional x-ray scattering.** *Phys. Rev. B*, v. 67, n. 9, p. 094206, mar. 2003.
- LACAVALA, Z. G. M.; AZEVEDO, R. B.; MARTINS, E. V.; LACAVALA, L. M.; FREITAS, M. L. L.; GARCIA, V. A. P.; REBULA, C. A.; LEMOS, A. P. C.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; DA SILVA, M. F.; MORAIS, P. C. **Biological effects of magnetic fluids: toxicity studies.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 201, p. 431-434, 1999.

- LACOSTE D.; LUBENSKY, T. C. **Phase transitions in a ferrofluid at magnetic-field-induced microphase separation.** *Phys. Rev. E*, v. 64, n. 4, p. 041506, out. 2001.
- LASKAR, J. M.; PHILIP, J.; RAJ, B. **Light scattering in a magnetically polarizable nanoparticle suspension.** *Phys. Rev. E*, v. 78, n. 3, p. 031404, set. 2008.
- LEARY, S. P.; LIU, C. Y.; APUZZO, M. L. J. **Toward the emergence of nanoneurosurgery: Part III - Nanomedicine: Targeted nanotherapy, nanosurgery, and progress toward the realization of nanoneurosurgery.** *Neurosurgery*, v. 58, n. 6, p. 1009-1025, jun. 2006.
- LEE, J. H.; WU, Q.; PARK, W. **Metal nanocluster metamaterial fabricated by the colloidal self-assembly.** *Opt. Lett.*, v. 34, n. 4, p. 443-445, fev. 2009.
- LEE, H. M.; HORNG, L.; WU, J. C. **Magnetic-field tunable transmittance in a ferrofluid-filled silicon nitride photonic crystal slab.** *J. Phys. D- Appl Phys.*, v. 44, n. 6, p. 064016, fev. 2011.
- LIAO, W.; CHEN, X.; CHEN, Y.; PU, S.; XIA, Y.; LI, Q. **Tunable optical fiber filters with magnetic fluids.** *Appl. Phys. Lett.*, v. 87, p. 151122, out. 2005.
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 87th ed., CRC Press. Boca Raton, 2006-2007. 2608 p.
- LIMA, E. C. O.; ALMEIDA, G. C. O. F.; SARTORATTO, P. P. C.; SILVA NETO, A. V.; RABELO, D.; MORAIS, P. C.; VILELA, E. B.; NOVAK, M. A.; SINNECKER, J. P. **Processo de obtenção de vermiculita expandida magnética com aplicações em remoção de agentes poluentes.** Número do protocolo INPI: 001639, 31 de agosto de 2005.
- LIU, J.; FLORES, G. A.; SHENG, R. **In-vitro investigation of blood embolization in cancer treatment using magnetorheological fluids.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 225, n. 1-2, p. 209-217, abr. 2001.
- LIU, J.; LAWRENCE, E. M.; WU, A.; IVEY, M. L.; FLORES, G. A.; JAVIER, K.; BIBETTE, J.; RICHARD, J. **Field-induced structures in ferrofluid emulsions.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 74, n. 14, p. 2828-2831, abr. 1995.
- LIU, Q.; CUI, Y.; GARDNER, D.; LI, X.; HE, S.; SMALYUKH, I. I. **Self-Alignment of Plasmonic Gold Nanorods in Reconfigurable Anisotropic Fluids for Tunable Bulk Metamaterial Applications.** *Nano Lett.*, v. 10, n. 4, p. 1347-1353, mar. 2010.

- LU, C. W.; HUNG, Y.; HSIAO, J. K.; YAO, M.; CHUNG, T. H.; LIN, Y. S.; WU, S. H.; HSU, S. C.; LIU, H. M.; MOU, C. Y.; YANG, C. S.; HUANG, D. M.; CHEN, Y. C. **Bifunctional magnetic silica nanoparticles for highly efficient human stem cell labeling.** *Nano Lett.*, v. 7, n. 1, p. 149-154, jan. 2007.
- LUKE, Y. L. **Integrals of Bessel Functions.** In: ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. **Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables.** New York: Dover Publ., 1965, p. 479-494.
- LUO, W.; DU, T.; HUANG, J. **Novel convective instabilities in a magnetic fluid.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, n. 20, p. 4134-4137, mai. 1999.
- MANSOORI, G. A.; CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E.; LELAND Jr, T. W. **Equilibrium thermodynamic properties of misture of hard spheres.** *J. Chem. Phys.*, v. 54, n. 4, p. 1523-1525, fev. 1971.
- MARUNO, S.; YUBAKAMI, K.; SOGA, M. **Plain paper recording process using magnetic fluids.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 39, n. 1-2, p. 187-189, nov. 1983.
- MASSART, R. **French Patent 79 18842**, 1979.
- MASSART, R. **Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media.** *IEEE Trans. Magn.*, v. 17, n. 2, p. 1247-1248, mar. 1981.
- MASSART, R. **US Patent 4 329 241**, 1982.
- MASSART, R.; DUBOIS, E.; CABUIL, V.; HASMONAY, E. **Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 149, n. 1-2, p. 1-5, ago. 1995.
- MEHTA, R. V.; PATEL, R.; DESAI, R.; UPADHYAY, R. V.; PAREKH, K. **Experimental evidence of zero forward scattering by magnetic spheres.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 96, n. 12, p. 127402, mar. 2006a.
- MEHTA, R. V.; PATEL, R.; UPADHYAY, R. V. **Direct observation of magnetically induced attenuation and enhancement of coherent backscattering of light.** *Phys. Rev. B*, v. 74, n. 19, p. 195127, nov. 2006b.
- MEHTA, R. V.; SHAH, H. S.; BHAGAT, J. B.; BHAGAT, D. M. **Magnetically induced extinction in a particulate system.** *IEEE Trans. Magn.*, v. 16, n. 5, p. 1324-1331, set. 1980.

- MÉNAGER, C.; BELLONI, L.; CABUIL, V.; DUBOIS, M.; GULIK-KRZYWICKI, T.; ZEMB, Th. **Osmotic equilibrium between an ionic fluid and an electrostatic lamellar phase.** *Langmuir*, v.12, n. 14, p. 3516-3522, jul.1996.
- MENDELEV, V. S.; IVANOV, A. O. **Ferrofluid aggregation in chains under the influence of a magnetic field.** *Phys. Rev. E*, v. 70, n. 5, p. 051502, nov. 2004.
- MIE, G. **Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen.** *Ann. Phys. -Berlin*, v. 25, p. 377-445, 1908.
- NÉEL, L. **Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fins.** *C. R. Hebd. Acad. Sci.*, v. 228, n. 8, p. 664-666, 1949.
- NÉEL, L. **Thermoremanent magnetization of fine powders.** *Rev. Mod. Phys.*, v. 25, n. 1, p. 293-296, jan. 1953.
- NEVES, A. A. R.; PADILHA, L. A.; FONTES, A., RODRIGUEZ, E.; CRUZ, C. H. B.; BARBOSA, L. C.; CESAR, C. L. **Analytical results for a Bessel function times Legendre polynomials class integrals,** *J. Phys. A. Math. Gen.*, v. 39, n. 18, p. L293-L296, mai. 2006.
- PAPELL, S. S. **US Patent 3 215 572**, 1965.
- PETERSON, E. A.; KRUEGER, D. A. **Reversible, field-induced agglomeration in magnetic colloids.** *J. Colloid Interface Sci.*, v. 62, n. 1, p. 24-34, out. 1977.
- PHILIP, J.; LASKAR, J. M.; RAJ, B. **Magnetic field induced extinction of light in a suspension of Fe₃O₄ nanoparticles.** *Appl. Phys. Lett.*, v. 92, n. 22, p. 221911, jun. 2008.
- PINHEIRO, F. A.; MARTINEZ, A. S.; SAMPAIO, L. C. **New effects in light scattering in disordered media and coherent backscattering cone: Systems of magnetic particles.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, n. 7, p. 1435-1438, fev. 2000; **Vanishing of energy transport velocity and diffusion constant of electromagnetic waves in disordered magnetic media.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, n. 26, p. 5563-5566, dez. 2000.
- PINNA, N.; GRANCHAROV, S.; BEATO, P.; BONVILLE, P.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER M. **Magnetite nanocrystals: Nonaqueous synthesis, characterization, and solubility.** *Chem. Mater.*, v. 17, n. 11, p. 3044-3049, mai. 2005.

- PRIMO, F. L.; MACAROFF, P. P.; LACAVALA, Z. G. M.; AZEVEDO, R. B.; MORAIS, P. C.; TEDESCO, A. C. **Binding and photophysical studies of biocompatible magnetic fluid in biological medium and development of magnetic nanoemulsion: A new candidate for cancer treatment.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 310, p. 2838-2840, mar. 2007.
- PORRHUN, St.; TEN BERGE, P.; LODDER, J. C. **Bitter colloid observations of magnetic structures in perpendicular magnetic recording media.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 123, p. 199-208, mai. 1993.
- PU, S.; CHEN, X.; CHEN, L.; LIAO, W.; CHEN, Y.; XIA, Y. **Tunable magnetic fluid grating by applying a magnetic field.** *Appl. Phys. Lett.*, v. 87, p. 021901, jul. 2005.
- PU, S.; CHEN, X.; DI, Z.; XIA, Y. **Relaxation property of the magnetic-fluid-based fiber-optic evanescent field modulator.** *J. Appl. Phys.*, v. 101, n. 5, p. 053532, mar. 2007.
- PU, S.; GENG, T.; CHEN, X.; ZENG, X.; LIU, M.; DI, Z. **Tuning the band gap of self-assembled superparamagnetic photonic crystals in colloidal magnetic fluids using external magnetic fields.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 320, n. 19, p. 2345-2349, out. 2008.
- PU, S.; LIU, M. **Tunable Photonic crystals based on $MnFe_2O_4$ magnetic fluids by magnetic fields.** *J. Alloys Comp.*, v. 481, n. 1-2, p. 851-854, jul. 2009.
- RAJ, K. **Magnetic Fluids and Devices: a Commercial Survey.** In: BERKOVSKI, B. M. **Magnetic Fluids and Applications Handbook.** New York: Begell House, 1996, p. 657-751.
- REED, W.; FENDLER, J. H. **Anisotropic aggregates as the origin of magnetically induced dichroism in ferrofluids.** *J. Appl. Phys.*, v. 59, n. 8, p. 2914-2924, abr. 1986.
- REIF, F., **Fundamentals of Statistical Physics**, Int. ed. Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1985, 651p.
- RICHARDI, J.; INGERT, D.; PILENI, M. P. **Theoretical study of the field-induced pattern formation in magnetic liquids.** *Phys. Rev. E*, v. 66, n. 4, p. 046306, out. 2002.
- RICHARDI, J.; PILENI, M. P.; WEIS, J. -J. **Self-organization of magnetic nanoparticles: A Monte Carlo study.** *Phys. Rev. E*, v. 77, n. 6, p. 061510, jun. 2008.

- ROSENGART, A. J.; KAMINSKI, M. D.; CHEN, H.; CAVINESS, P. L.; EBNER, A. D.; RITTER, J. A. **Magnetizable implants and functionalized magnetic carriers: A novel approach for noninvasive yet targeted drug delivery.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 293, n. 1, p. 633-638, mai. 2005.
- ROSENSWEIG, R. E., **Ferrohydrodynamics**, 2. ed., Mineola: Dover Publ., 1997, 344p.
- ROSENSWEIG, R. E. **Heating magnetic fluid with alternating magnetic field.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 252, n. 1-3, p. 370-374, nov. 2002.
- ROSENSWEIG, R. E.; HIROTA, Y.; TSUDA S.; RAJ, K. **Study of audio speakers containing ferrofluid.** *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 20, n. 20, p. 204147, mai. 2008.
- ROWELL, R. L.; LEVIT, A. B.; **Distribution functions of colloidal particles.** *J. Colloid Interface Sci.*, v. 34, n. 4, p. 585-596, dez. 1970.
- SADEGHIANI, N. **Avaliação *in vivo* da biocompatibilidade/ toxicidade e biodistribuição de fluido magnético à base de nanopartículas de magnetita recobertas com ácido poliaspártico.** Brasília, 2004. 90f. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Patologia Molecular – Faculdade de Medicina, Universidade de Brasília.
- SADEGHIANI, N. **Avaliação dos efeitos de nanopartículas magnéticas recobertas com ácido poliaspártico no tumor sólido de Ehrlich na presença de campo magnético.** Brasília, 2008. 150f. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Patologia Molecular – Faculdade de Medicina, Universidade de Brasília.
- SANO K.; DOI, M. **Theory of agglomeration of ferromagnetic particles in magnetic fluids.** *J. Phys. Soc. Jpn.* v. 52, n. 8, p. 2810-2815, 1983.
- SCHOLTEN, P. C. **The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids.** *IEEE Trans. Magn.*, v. 16, n. 2, p. 221-225, mar. 1980.
- SHLIOMIS, M. I. **Magnetic fluids.** *Sov. Phys.-Usp.*, v. 17, n. 2, p. 153-169, set./out. 1974.
- SKEFF NETO, K.; BAKUZIS, A. F.; GONÇALVES, G. R. R.; PELEGRINI, F.; MORAIS, P. C. **Evidence of phase separation in magnetic colloids using magnetic resonance.** *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 289, p. 129-132, mar. 2005.
- SANTOS JUNIOR, J. L.; SARTORATTO, P. P. C.; LIMA, E. M.; LAURINDO, F. R. M.; KRIEGER, J. E.; LEMOS NETO, P. A.; LEITE, N. F.; MORATO, S. P.; BORGES,

- T.; CURADO, L.; BAKUZIS, A. F. **Stents coronários recobertos com nanocarreadores magnéticos**. In: XXXI ENFMC, 2008, Águas de Lindoia, Brasil. Resumos do XXXI ENFMC, 2008.
- SKEFF NETO, K.; BAKUZIS, A. F.; PEREIRA, A. R.; MORAIS, P. C. **Magnetic aging in magnetic fluids: a static magnetic birefringence investigation**. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 226, p. 1893-1895, mai. 2001.
- SKIBIN, Yu. N.; CHEKANOV, V. V.; RAĪZER, Yu. L. **Birefringence in a ferromagnetic liquid**. *Sov. Phys. JEPT.*, v. 45, n. 3, p. 496-499, mar. 1977.
- SLATER, L. J. **Confluent Hypergeometric Functions**. In: ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. **Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables**. New York: Dover Publ , 1965. p. 503-535.
- SOCOLIUC, V.; RAȘA, M.; SOFONEA, V.; BICA, D.; OSVATH, L.; LUCA, D. **Agglomerate formation in moderately concentrated ferrofluids from static magneto-optical measurements**. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 191. n. 1-2, p. 241-248. jan. 1999.
- SOLER, M. A. G.; LIMA, E. C. D.; DA SILVA, S. W.; MELO, T. F. O.; PIMENTA, A. C. M.; SINNECKER, J. P.; AZEVEDO, R. B.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; NOVAK, M. A.; MORAIS, P. C. **Aging investigation of cobalt ferrite nanoparticles in low pH magnetic fluid**. *Langmuir*, v. 23, n. 19, p. 9611-9617, set. 2007.
- STRÖMBERG, M.; GUNNARSSON, K.; VAQLIZADEH, S.; SVEDLINDH, P.; STRØMME, M. **Aging phenomena in ferrofluids suitable for magnetic biosensor applications**. *J. Appl. Phys.*, v. 101, n. 2, p. 023911, jan. 2007.
- TAKETOMI, S.; UKITA, M.; MIZUKAMI, M.; MIYAJIMA, H.; CHIKAZUMI, S. **Magneto-optical effects of magnetic fluid**. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 56, n. 9, p. 3362-3374, set. 1987.
- TAKETOMI, S.; TAKAHASHI, H.; INABA, N.; MIYAJIMA, H.; CHIKAZUMI, S. **Temperature and concentration dependence of magnetic birefringence of magnetic fluids**. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v.59, n. 7, p. 2500-2507, jul. 1990a.

- TAKETOMI, S.; INABA, N.; TAKAHASHI, H.; MIYAJIMA, H. **Field dependence of magnetic birefringence of magnetic fluid in low-magnetic-field region.** *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 59, n. 9, p. 3077-3080, set. 1990b.
- TECHNORAMA SWISS SCIENCE CENTER. **Ferrofluid Hedgehog.** Disponível em <<http://www.technorama.ch/Magnetism-Electricity.115.0.html?&L=1>>. Acessado em 18 de outubro de 2010.
- THOMAS, J. R. **Preparation and magnetic properties of colloidal cobalt particles.** *J. Appl. Phys.*, v. 37, n. 7, pp. 2914-2915, 1966.
- TSEBERS, A. O. **Association of ferrosols with magnetodipole forces.** *Magnetohydrodynamics*, v.10, p.135-139, 1974.
- TSEBERS, A. O. **Thermodynamic stability of magnetofluids.** *Magnetohydrodynamics*, v. 18, p. 137-142, 1982.
- TSEBERS, A. O. **Physical properties and models of magnetic fluids.** *Magnetohydrodynamics*, v. 28, p. 24-33, 1992.
- WANG, H.; SHU, Y.; BOYD, C.; LUO, W.; TSEBERS, A. O.; ROSENSWEIG, R. E. **Periodic branched structures in a phase-separated magnetic colloid.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 72, n. 12, p. 1929-1932, mar. 1994.
- WEIS, J. J. **Low density quasi-two-dimensional dipolar hard spheres in an external field.** *Mol. Phys.*, v. 103, n. 1, p. 7-10, jan. 2005.
- XU, M.; RIDLER, P. J. **Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluids.** *J. Appl. Phys.*, v. 82, n. 1, p. 326-332, jul. 1997.
- YANG, S. Y.; CHIU, Y. P.; JEANG, B. Y.; HORNG, H. E.; HONG, C.Y.; YANG, H. C. **Origin of field-dependent optical transmission of magnetic fluid films.** *Appl. Phys. Lett.*, v. 79, n. 15, p. 2372-2374, out. 2001.
- YANG, S. Y.; CHIEH, J. J.; HORNG, H. E.; HONG, C. Y.; YANG, H. C. **Origin and applications of magnetically tunable refractive index of magnetic fluid films.** *Appl. Phys. Lett.*, v. 84, n. 25, p. 5204-5206, jun. 2004.
- YAVUZ, C. T.; MAYO, J. T.; YU, W. W.; PRAKASH, A.; FALKNER, J. C.; YEAN, S.; CONG, L. L.; SHIPLEY, H. J.; KAN, A.; TOMSON, M.; NATELSON, D.; COLVIN,

- V. L. **Low-field magnetic separation of monodisperse Fe_3O_4 nanocrystals.** *Science*, v. 314, n. 5801, p. 964-967, nov. 2006.
- YUSUF, N. A.; MANASRAH, D. A.; ABDALLAH, M. A.; ABU-SAFIA, H.; ABU-ALJARAYESH, I. **The temperature dependence of the optical anisotropy in magnetic fluids: birefringence and dichroism.** *J. Magn Magn. Mater.*, v. 138, p. 173-188, nov. 1994.
- ZHANG, L. F.; GRANICK, S. **How to stabilize phospholipid liposomes (using nanoparticles).** *Nano Lett.*, v. 6, n. 4, p. 694-698, abr. 2006.
- ZUBAREV A. Y.; IVANOV, A. O. **Kinetics of a magnetic fluid phase separation induced by an external magnetic field.** *Phys. Rev. E*, v. 55, n. 6, p. 7192-7202, jun. 1997.
- ZUBAREV A. Y.; IVANOV, A. O. **Nucleation stage of ferrocolloid phase separation induced by an external magnetic field.** *Physica A*, v. 251, n. 3-4, p. 332-347, mar. 1998.
- ZUBAREV, A. Y.; ISKAKOVA, L. Y. **Effect of chainlike aggregates on dynamical properties of magnetic liquids.** *Phys. Rev. E*, v. 61, n. 5, p. 5415-5421, mai. 2000.
- ZUBAREV, A. Y.; ISKAKOVA, L. Y. **Theory of structural transformations in ferrofluids: Chains and "gas-liquid" phase transitions.** *Phys. Rev. E*, v. 65, n. 6, p. 061406, jun. 2002.
- ZUBAREV, A. Y.; ISKAKOVA, L. Y. **Structural transformations in ferrofluids.** *Phys. Rev. E*, v. 68, n. 6, p. 061203, dez. 2003.
- ZUBAREV, A. Y.; ISKAKOVA, L. Y. **Condensation phase transitions in bidisperse colloids.** *Physica A*, v. 349, n. 1-2, p. 1-10, abr. 2005.
- ZUBAREV, A. Y.; ISKAKOVA, L. Y. **Internal structures in two-dimensional ferrofluids.** *Phys. Rev. E*, v. 76, n. 6, p. 061405, dez. 2007.

APÊNDICES

APÊNDICE A – MODELO DE MIE

A solução exata do espalhamento e absorção causada por uma esfera de tamanho e índice de refração arbitrários é atribuída a Gustav Mie, que em 1908 desenvolveu a teoria buscando entender o espalhamento de luz causado por uma suspensão coloidal de partículas de ouro em água (Mie, 1908). Inicialmente deve-se reescrever o campo incidente, conhecido, em coordenadas esféricas. Seria algo como tentar acomodar um cubo dentro de uma bola. A seguir, de acordo com as condições de contorno produzidas pela presença da esfera, encontra-se o campo espalhado. De posse da radiação incidente e espalhada, somos capazes de encontrar as seções de choque de extinção e espalhamento (Bohren e Huffman, 1983).

1908.

№ 3.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 25.

1. *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen; von Gustav Mie.*

1. Die mannigfachen Färbungen der Metalle im kolloidalen Zustand haben im Laufe der Zeiten recht verschiedenartige Deutungen erfahren. Früher neigte man sehr zu der Meinung, daß die betreffenden Metalle (besonders das Silber) in mehreren verschieden gefärbten Modifikationen auftraten. Später ist die Meinung aufgekommen, daß die Farben auf optischer Resonanz beruhten. Diese Meinung ist besonders eingehend von F. Ehrenhaft¹⁾ begründet worden. Endlich hat neuerdings J. C. Maxwell-Garnett²⁾ nachgewiesen, daß sich die Farben von kolloidalen Metallen, wenn die suspendierten Partikelchen des Metalles sehr klein sind, aus der Theorie, die L. Lorenz³⁾ für optisch inhomogene Medien entwickelt hat, einwandfrei erklären lassen. Die Theorie ergibt für eine feine Metallsuspension, in denen die Dimensionen der Teilchen im Vergleich zur Wellenlänge und außerdem zu ihren gegenseitigen Entfernungen sehr klein sind, eine ganz bestimmte Absorptionskurve, die sich aus den optischen Konstanten des Metalles vorher berechnen läßt und demnach, obwohl sie durchaus verschieden von der Absorptionskurve des soliden Metalles verläuft, doch gar nichts mit Resonanz in dem Sinne, in dem dieses Wort von Ehrenhaft, Wood u. a. gebraucht wird, zu tun hat. So konnte Maxwell-Garnett unter anderem die rote Farbe vieler Goldlösungen, die Ehrenhaft als Resonanz-

1) F. Ehrenhaft, Wiener Sitzungsber. IIa. 112. p. 181. 1903; 114. p. 1115. 1905.

2) J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. 203. p. 385. 1904; 205. p. 237. 1906. Für den Brechungsexponenten von Gelatine-Silberemulsionen wies auch F. Kirchner in seiner Leipziger Dissertation die Gültigkeit der Lorenzschen Formel nach (Ann. d. Phys. 13. p. 239. 1904).

3) L. Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 70. 1880.

Figura A.1 – Primeira página do artigo de Gustav Mie (1908).

A.1 SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE HELMHOLTZ

Na ausência de fontes, as equações de Maxwell podem ser escritas como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot \vec{E} = 0 \\ \nabla \cdot \vec{H} = 0 \\ \nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \nabla \times \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \sigma \vec{E}, \end{array} \right. \quad (\text{A.1})$$

onde \vec{E} e \vec{H} são os campos elétrico e magnético, respectivamente, e μ , ε e σ são a permeabilidade magnética, permissividade elétrica e condutividade do meio, respectivamente.

Para campos que apresentam uma dependência temporal do tipo $e^{-i\omega t}$, reescrevem-se as equações de Maxwell como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot \vec{E} = 0 \\ \nabla \cdot \vec{H} = 0 \\ \nabla \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H} \\ \nabla \times \vec{H} = -i\omega\varepsilon\vec{E}, \end{array} \right. \quad (\text{A.2})$$

onde ω é a frequência angular da onda, t denota o tempo, $i = \sqrt{-1}$ e a permissividade elétrica do meio, agora uma grandeza complexa, é reescrita como $\varepsilon = (1 + K)\varepsilon_0 + i\sigma/\omega$, onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e K a constante dielétrica do meio.

Em um meio linear, homogêneo e isotrópico, \vec{E} e \vec{H} devem satisfazer à equação de Helmholtz dada por:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0, \quad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0, \quad k^2 = \mu\varepsilon\omega^2. \quad (\text{A.3})$$

Como os campos elétrico e magnético possuem divergente nulo e são dependentes entre si, vamos buscar encontrar uma função escalar ψ capaz de reconstruir os vetores \vec{E} e \vec{H} .

Pode-se construir o vetor \vec{M} da seguinte forma: $\vec{M} \equiv \nabla \times (\vec{r} \psi)$. Como um rotacional possui divergente nulo, $\nabla \cdot \vec{M} = 0$. Como $\nabla \times \vec{r} = 0 \Rightarrow \vec{M} = -\vec{r} \times \nabla \psi$. Fazendo uso da identidade $\nabla \times (\vec{F} \times \vec{G}) = (\nabla \cdot \vec{G})\vec{F} - (\nabla \cdot \vec{F})\vec{G} + (\vec{G} \cdot \nabla)\vec{F} - (\vec{F} \cdot \nabla)\vec{G}$, toma-se o rotacional de \vec{M} como:

$$\nabla \times \vec{M} = \nabla \times (\vec{r} \times \nabla \psi) = (\nabla^2 \psi)\vec{r} - 3\nabla \psi + \nabla \psi - (\vec{r} \cdot \nabla)\nabla \psi. \quad (\text{A.4})$$

Aplicando a identidade $\nabla(\vec{F} \cdot \vec{G}) = (\vec{F} \cdot \nabla)\vec{G} + \vec{F} \times (\nabla \times \vec{G}) + (\vec{G} \cdot \nabla)\vec{F} + \vec{G} \times (\nabla \times \vec{F})$ no quarto termo, obtém-se:

$$\nabla \times \vec{M} = (\nabla^2 \psi)\vec{r} - 2\nabla \psi + \nabla \psi - \nabla(\vec{r} \cdot \nabla \psi). \quad (\text{A.5})$$

O rotacional da expressão acima fica:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{M} = \nabla(\nabla \cdot \vec{M}) - \nabla^2 \vec{M} = \nabla \times (\nabla^2 \psi)\vec{r}, \quad (\text{A.6})$$

uma vez que o rotacional de um gradiente é nulo. Como $\nabla \cdot \vec{M} = 0$, obtém-se $\nabla^2 \vec{M} = \nabla \times (\vec{r} \nabla^2 \psi)$. Somando-se $k^2 \vec{M} = \nabla \times (k^2 \vec{r} \psi)$, chega-se a:

$$\nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = \nabla \times [\vec{r} (\nabla^2 \psi + k^2 \psi)]. \quad (\text{A.7})$$

Assim, se ψ é solução da equação de Helmholtz, \vec{M} satisfaz a equação de onda vetorial.

Pode-se ainda definir o vetor $\vec{N} \equiv \frac{\nabla \times \vec{M}}{k}$, de modo que

$$\nabla^2 \vec{N} + k^2 \vec{N} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{N} = 0, \quad \nabla \times \vec{N} = k \vec{M}. \quad (\text{A.8})$$

Desta forma, \vec{M} e \vec{N} obedecem às propriedades necessárias aos campos eletromagnéticos, e a equação vetorial de Helmholtz se reduz a uma equação de onda escalar do tipo

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0. \quad (\text{A.9})$$

Em coordenadas esféricas, Eq. (A.9) é reescrita como sendo:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = 0. \quad (\text{A.10})$$

Pelo método de separação de variáveis, $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$, e a Eq. (A.10) se transforma em três equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0, \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0, \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0. \quad (\text{A.13})$$

Não é necessário se considerar valores negativos de m , pois soluções em $+m$ e $-m$ seriam iguais. Assim, as funções

$$\Phi_e(\phi) = \cos(m\phi), \quad \Phi_o(\phi) = \sin(m\phi) \quad (\text{A.14})$$

formam um conjunto completo de soluções da Eq. (A.11). Os índices fazem referência à paridade de Φ : par (*even*) ou ímpar (*odd*).

São soluções da Eq. (A.13) os polinômios associados de Legendre de grau n e ordem m , dados pelas relações

$$(2n+1)\cos\theta P_n^0(\cos\theta) = (n+1)\cos\theta P_{n+1}^0(\cos\theta) + n\cos\theta P_{n-1}^0(\cos\theta), \quad (\text{A.15})$$

$$P_n^m(\cos\theta) = (-1)^m (1-\cos^2\theta)^{m/2} \frac{d^m}{d(\cos\theta)^m} P_n^0(\cos\theta), \quad (\text{A.16})$$

aplicadas em $P_0^0 = 1$ e $P_1^0 = \cos\theta$. Para facilitar a notação, faz-se $P_n^0 = P_n$, onde P_n denota os polinômios de Legendre.

Para encontrarmos a solução da Eq. (A.13), introduzimos a variável adimensional $\rho \equiv kr$ e definimos a função $Z(\rho) = R(\rho) \cdot \sqrt{\rho}$. Após o rearranjo dos termos, a substituição de ρ e Z resulta em:

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ}{d\rho} \right) = \left[\rho^2 - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0, \quad (\text{A.17})$$

cujas soluções são as funções de Bessel do 1º tipo J_ν e do 2º tipo Y_ν de ordem semi-inteira $\nu = n + 1/2$. Mas como $R = Z/\sqrt{\rho}$, são soluções da Eq. (A.13) as funções esféricas de Bessel:

$$\begin{cases} j_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+1/2}(\rho), \\ y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+1/2}(\rho), \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

obtidas a partir da relação de recorrência

$$z_{n-1}(\rho) - z_{n+1}(\rho) = \frac{2n+1}{\rho} z_n(\rho), \quad (\text{A.19})$$

onde z_n indica tanto j_n quanto y_n , aplicada às funções de ordem $n = 0$ e 1 :

$$\begin{aligned} j_0(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho}, & j_1(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}, \\ y_0(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho}, & y_1(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\sin \rho}{\rho}. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

As funções esféricas de Bessel do 1º e 2º tipo para ordens iniciais são mostradas nas Figuras A.1 e A.2. Observa-se que em $\rho = 0$, y_n diverge.

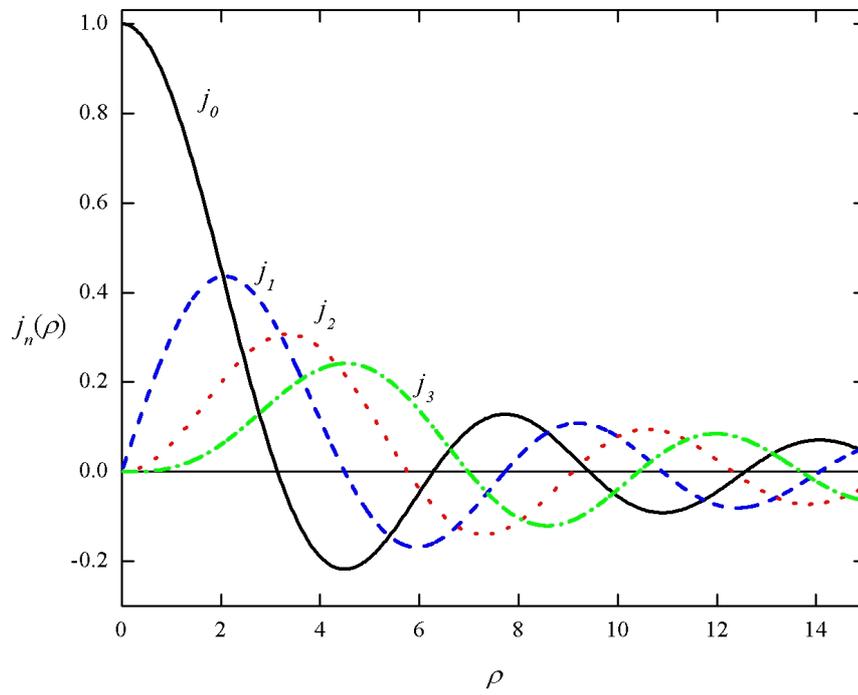


Figura A.2 – Função esférica de Bessel do 1º tipo, $j_n(\rho)$, para ordens de 0 a 3.

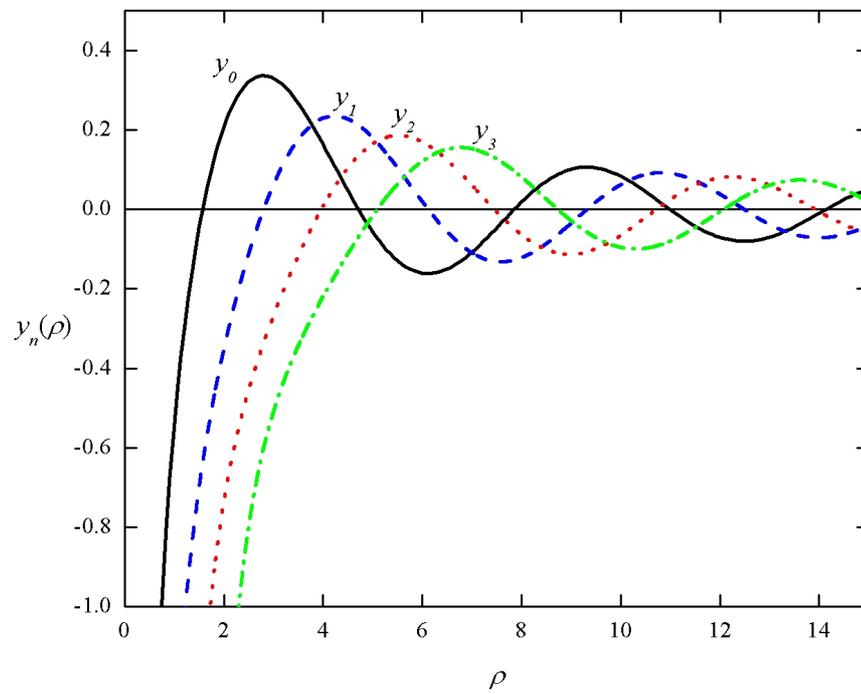


Figura A.3 – Função esférica de Bessel do 2º tipo, $y_n(\rho)$, para ordens de 0 a 3.

Uma combinação linear entre j_n e y_n também é solução, de modo que se definem as funções esféricas de Bessel do 3º tipo, igualmente chamadas de funções esféricas de Hankel:

$$\begin{cases} h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + iy_n(\rho), \\ h_n^{(2)}(\rho) = j_n(\rho) - iy_n(\rho). \end{cases} \quad (\text{A.21})$$

O uso das funções esféricas de Bessel de um ou outro tipo será definido pela conveniência do problema, de acordo com as condições de contorno.

Então, a função ψ solução da equação de onda escalar será uma combinação das funções seno, cosseno, polinômios associados de Legendre e funções esféricas de Bessel:

$$\begin{cases} \psi_{emn}(r, \theta, \phi) = \cos(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr), \\ \psi_{omn}(r, \theta, \phi) = \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr). \end{cases} \quad (\text{A.22})$$

E os vetores harmônicos esféricos, solução da equação vetorial de Helmholtz, gerados a partir de ψ_{emn} e ψ_{omn} , são:

$$\begin{aligned} \vec{M}_{emn} &= \nabla \times (\vec{r} \psi_{emn}), & \vec{M}_{omn} &= \nabla \times (\vec{r} \psi_{omn}), \\ \vec{N}_{emn} &= \frac{\nabla \times (\vec{M}_{emn})}{k}, & \vec{N}_{omn} &= \frac{\nabla \times (\vec{M}_{omn})}{k}. \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Aplicando-se na Eq. (A.23) o rotacional em coordenadas esféricas

$$\nabla \times F = \frac{1}{r \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} (F_\phi \sin \theta) - \frac{\partial F_\theta}{\partial \phi} \right] \hat{r} + \frac{1}{r} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial F_r}{\partial \phi} - \frac{\partial (r F_\phi)}{\partial r} \right] \hat{\theta} + \frac{1}{r} \left[\frac{\partial (r F_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial F_r}{\partial \theta} \right] \hat{\phi}, \quad (\text{A.24})$$

encontram-se os vetores harmônicos esféricos:

$$\begin{aligned}\vec{M}_{emn} = & -m \sin m\phi \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\sin\theta} z_n(\rho) \hat{\theta} \\ & - \cos m\phi \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{\phi},\end{aligned}\quad (\text{A.25})$$

$$\begin{aligned}\vec{M}_{omn} = & m \cos m\phi \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\sin\theta} z_n(\rho) \hat{\theta} \\ & - \sin m\phi \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{\phi},\end{aligned}\quad (\text{A.26})$$

$$\begin{aligned}\vec{N}_{emn} = & n(n+1)\cos m\phi \frac{P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho)}{\rho} \hat{r} \\ & + \cos m\phi \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\theta} \\ & - m \sin m\phi \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\phi},\end{aligned}\quad (\text{A.27})$$

$$\begin{aligned}\vec{N}_{omn} = & n(n+1)\sin m\phi \frac{P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho)}{\rho} \hat{r} \\ & + \sin m\phi \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\theta} \\ & + m \cos m\phi \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\phi},\end{aligned}\quad (\text{A.28})$$

onde se utilizou o fato de P_n^m satisfazer a Eq. (A.12) na componente \hat{r} dos vetores $\vec{N}'s$.

Agora, de posse dos vetores harmônicos esféricos, podemos expandir qualquer solução em séries infinitas das funções (A.25) – (A.28).

A.2 EXPANSÃO DA ONDA PLANA EM VETORES HARMÔNICOS ESFÉRICOS

O problema de Mie consiste em espalhar uma onda plana incidente por uma esfera de raio e índice de refração qualquer. Como a radiação espalhada possui simetria esférica, e a onda plana possui simetria retangular, seria interessante que ambas pudessem ser expandidas num mesmo sistema de coordenadas. Como a onda incidente é conhecida, opta-se por

reescrevê-la em termos dos vetores harmônicos esféricos. É um processo trabalhoso, que envolve bastante álgebra, como será apresentado a seguir.

O campo elétrico \vec{E}_i da onda plana incidente é escrito como

$$\vec{E}_i = E_0 e^{ikz} \hat{e}_x, \quad (\text{A.29})$$

onde o fator $e^{-i\omega t}$ foi omitido. Como $z = r \cos\theta$ e $\hat{e}_x = \sin\theta \cos\phi \hat{r} + \cos\theta \cos\phi \hat{\theta} - \sin\phi \hat{\phi}$,

obtem-se

$$\vec{E}_i = E_0 e^{ikr \cos\theta} (\sin\theta \cos\phi \hat{r} + \cos\theta \cos\phi \hat{\theta} - \sin\phi \hat{\phi}). \quad (\text{A.30})$$

Expandindo-se \vec{E}_i em harmônicos esféricos, obtém-se

$$\vec{E}_i = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} (B_{emn} \vec{M}_{emn} + B_{omn} \vec{M}_{omn} + A_{emn} \vec{N}_{emn} + A_{omn} \vec{N}_{omn}). \quad (\text{A.31})$$

Primeiramente devemos verificar se os vetores harmônicos formam uma base ortogonal. Como existem quatro tipos de vetores harmônicos, teremos de verificar a ortogonalidade para dez pares de vetores. Como $\sin(m\phi)$ é ortogonal a $\cos(m'\phi)$ para todo e qualquer m e m' , a partir das expressões (A.25) – (A.28), nota-se que $(\vec{M}_{emn}, \vec{M}_{omn})$, $(\vec{M}_{emn}, \vec{N}_{emn})$, $(\vec{N}_{emn}, \vec{N}_{omn})$ e $(\vec{M}_{omn}, \vec{N}_{omn})$ são pares de funções ortogonais. Além disso, vale ressaltar que pelas propriedades do seno e cosseno, vetores com diferentes ordens m são igualmente ortogonais entre si.

Para verificar a ortogonalidade entre $(\vec{M}_{emn}, \vec{N}_{omn})$ e $(\vec{M}_{omn}, \vec{N}_{emn})$, devemos calcular a integral

$$\begin{aligned} & m \int_0^\pi \left(\frac{P_n^m}{\sin\theta} \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} + \frac{P_{n'}^m}{\sin\theta} \frac{dP_n^m}{d\theta} \right) \sin\theta d\theta \\ & = m \int_0^\pi \frac{d}{d\theta} (P_n^m P_{n'}^m) d\theta = m P_n^m P_{n'}^m \Big|_0^\pi. \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Em (A.16), nota-se que o termo $(1 - \cos^2 \theta)^{m/2}$ anula P_n^m em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$ para m não nulo. Como m também multiplica a integral em (A.32), mostra-se que os pares $(\vec{M}_{emn}, \vec{N}_{omn})$ e $(\vec{M}_{omn}, \vec{N}_{emn})$ são ortogonais.

Para se comprovar a ortogonalidade dos pares restantes, a saber: $(\vec{M}_{emn}, \vec{M}_{emn'})$, $(\vec{M}_{omn}, \vec{M}_{omn'})$, $(\vec{N}_{emn}, \vec{N}_{emn'})$ e $(\vec{N}_{omn}, \vec{N}_{omn'})$, devemos mostrar que a integral:

$$\int_0^\pi \left(\frac{m^2}{\sin^2 \theta} P_n^m P_{n'}^m + \frac{dP_n^m}{d\theta} \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} \right) \sin \theta d\theta = 0. \quad (\text{A.33})$$

Como tanto P_n^m quanto $P_{n'}^m$ satisfazem à Eq. (A.12), substitui-se P_n^m na referida equação, multiplicando em seguida ambos os lados por $P_{n'}^m$. Fazendo-se a operação análoga com $P_{n'}^m$, e somando-se ambas, tem-se

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP_n^m}{d\theta} \right) P_{n'}^m + \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} \right) P_n^m + [n(n+1) + n'(n'+1)] \sin \theta P_n^m P_{n'}^m - 2 \frac{m^2}{\sin \theta} P_n^m P_{n'}^m = 0 \\ & 2 \frac{m^2}{\sin \theta} P_n^m P_{n'}^m = \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP_n^m}{d\theta} P_{n'}^m + \sin \theta \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} P_n^m \right) - 2 \sin \theta \frac{dP_n^m}{d\theta} \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} + [n(n+1) + n'(n'+1)] \sin \theta P_n^m P_{n'}^m \\ & 2 \sin \theta \left(\frac{m^2}{\sin^2 \theta} P_n^m P_{n'}^m + \frac{dP_n^m}{d\theta} \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} \right) = [n(n+1) + n'(n'+1)] \sin \theta P_n^m P_{n'}^m + \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP_n^m}{d\theta} P_{n'}^m + \sin \theta \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} P_n^m \right). \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Deste modo, a integral em (A.33) se anula, pois os polinômios associados de Legendre são ortogonais para graus diferentes ($n \neq n'$) e $\sin \theta$ se anula nos limites da integral.

Uma vez estabelecida a ortogonalidade de todos os vetores harmônicos esféricos, podemos agora escrever os coeficientes da expansão (A.31) na forma

$$B_{emn} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{E}_i \cdot \vec{M}_{emn} \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\vec{M}_{emn}|^2 \sin \theta d\theta d\phi}, \quad (\text{A.35})$$

com expressões similares para B_{omn} , A_{emn} , e A_{omn} . De início, comparando-se as expressões (A.25) – (A.28) com (A.30), pelas relações de ortogonalidade entre seno e cosseno, conclui-se que $A_{omn} = B_{emn} = 0$ para todo e qualquer m , e $B_{omn} = A_{emn} = 0$ para $m \neq 1$, restando apenas os

coeficientes B_{o1n} e A_{e1n} . Como o campo incidente é definido em todo o espaço, sendo finito na origem, devemos optar por utilizar as funções esféricas de Bessel do 1º tipo, $j_n(\rho)$, uma vez que $y_n(\rho)$ diverge na origem, conforme apresentado na Figura A.3. Deste modo, faremos uso do sobrescrito (1) em $z_n(\rho)$ para denotar $j_n(\rho)$, ou seja, $z_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho)$. Desta forma, a expansão do campo incidente em (A.31) se reduz a

$$\vec{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} \left(B_{o1n} \vec{M}_{o1n} + A_{e1n} \vec{N}_{e1n} \right). \quad (\text{A.36})$$

No cálculo de B_{o1n} , a integral no numerador é dada por:

$$\begin{aligned} E_0 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left[\cos^2 \phi \frac{P_n^1(\cos \theta)}{\sin \theta} \cos \theta + \sin^2 \phi \frac{dP_n^1(\cos \theta)}{d\theta} \right] z_n^{(1)}(\rho) e^{i\rho \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi = \\ \pi z_n^{(1)}(\rho) E_0 \int_0^{\pi} \left[P_n^1(\cos \theta) \cos \theta + \frac{dP_n^1(\cos \theta)}{d\theta} \sin \theta \right] e^{i\rho \cos \theta} d\theta = \\ \pi j_n(\rho) E_0 \int_0^{\pi} \frac{d}{d\theta} \left[P_n^1(\cos \theta) \sin \theta \right] e^{i\rho \cos \theta} d\theta. \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

De (A.16), $P_n^1 = -\frac{dP_n}{d\theta}$. Como P_n é solução de (A.12), tem-se:

$$\frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP_n}{d\theta} \right) = -n(n+1)P_n \sin \theta, \quad (\text{A.38})$$

de modo que a integral em (A.37) resulta em

$$n(n+1) \int_0^{\pi} e^{i\rho \cos \theta} P_n(\cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (\text{A.39})$$

A partir da generalização de Gegenbauer para a integral de Poisson (Neves *et al.*, 2006),

$$\int_0^{\pi} e^{\pm i\rho \cos \theta} P_n^{(|m|)}(\cos \theta) \sin^{|m|+1} \theta d\theta = 2(\pm i)^{n+|m|} \frac{(n+|m|)!}{(n-|m|)!} \frac{j_n(\rho)}{\rho^{|m|}}, \quad (\text{A.40})$$

chega-se ao valor do numerador da expressão de B_{o1n} :

$$2n(n+1)\pi E_0 j_n^2(\rho) i^n. \quad (\text{A.41})$$

Para se encontrar B_{o1n} , resta encontrar a integral presente no denominador:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[\cos^2 \phi \left(\frac{P_n^1}{\sin \theta} \right)^2 + \sin^2 \phi \left(\frac{dP_n^1}{d\theta} \right)^2 \right] j_n^2(\rho) \sin \theta d\theta d\phi. \quad (\text{A.42})$$

Usando-se o resultado encontrado em (A.34), a integral acima se reduz a:

$$\pi j_n^2(\rho) n(n+1) \int_0^\pi (P_n^1)^2 \sin \theta d\theta = \pi j_n^2(\rho) [n(n+1)]^2 \frac{2}{2n+1}, \quad (\text{A.43})$$

onde foram utilizadas as relações de ortogonalidade dos polinômios associados de Legendre (Arfken, 1985):

$$\int_0^\pi P_n^m P_n^m \sin \theta d\theta = \frac{2}{2n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \delta_{nn}. \quad (\text{A.44})$$

E o coeficiente, encontrado a partir da razão entre (A.41) e (A.43), fica:

$$B_{o1n} = E_0 i^n \frac{2n+1}{n(n+1)}. \quad (\text{A.45})$$

O cálculo de A_{e1n} é um trabalho bastante árduo. A integral do produto escalar das componentes radiais de $\vec{E}_i \cdot \vec{A}_{e1n}$, que é similar ao cálculo de (A.37), resulta em:

$$\pi E_0 \frac{j_n(\rho)}{\rho} n(n+1) \int_0^\pi P_n^1(\cos \theta) \sin^2 \theta e^{i\rho \cos \theta} d\theta = -2i [n(n+1)]^2 \pi E_0 \left(\frac{j_n(\rho)}{\rho} \right)^2 i^n, \quad (\text{A.46})$$

onde se fez o uso de (A.16), (A.38) e (A.40).

Na integral do produto escalar das componentes em $\hat{\theta}$ e $\hat{\phi}$, encontra-se a mais difícil e indigesta integral de todo o modelo de Mie:

$$\pi E_0 \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} (\rho j_n) n(n+1) \int_0^\pi \left(\cos \theta \frac{dP_n^1}{d\theta} + \frac{P_n^1}{\sin \theta} \right) \sin \theta e^{i\rho \cos \theta} d\theta. \quad (\text{A.47})$$

Resta-nos encará-la:

$$\begin{aligned}
& \int_0^\pi \frac{dP_n^1}{d\theta} \sin \theta \cos \theta e^{i\rho \cos \theta} d\theta + \int_0^\pi P_n^1 \sin \theta e^{i\rho \cos \theta} \\
&= -i \frac{d}{d\rho} \left[\int_0^\pi \frac{dP_n^1}{d\theta} \sin \theta e^{i\rho \cos \theta} d\theta \right] + \int_0^\pi P_n^1 \sin \theta e^{i\rho \cos \theta} \\
&= i \frac{d}{d\rho} \left[\int_0^\pi P_n^1 \frac{d}{d\theta} (\sin \theta e^{i\rho \cos \theta}) d\theta \right] + \int_0^\pi P_n^1 \sin \theta e^{i\rho \cos \theta} \\
&= i \int_0^\pi (-i \sin^2 \theta + \rho \sin^2 \theta \cos \theta + i \cos^2 \theta) P_n^1 e^{i\rho \cos \theta} d\theta + \int_0^\pi P_n^1 \sin \theta e^{i\rho \cos \theta} \\
&= \int_0^\pi (2 \sin^2 \theta + i\rho \sin^2 \theta \cos \theta) P_n^1 e^{i\rho \cos \theta} d\theta \\
&= 2 \int_0^\pi \sin^2 \theta P_n^1 e^{i\rho \cos \theta} d\theta + \rho \frac{d}{d\rho} \int_0^\pi \sin^2 \theta P_n^1 e^{i\rho \cos \theta} d\theta,
\end{aligned} \tag{A.48}$$

onde se fez o uso da identidade trigonométrica $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$. Com a generalização de Gegenbauer para a integral de Poisson na Eq. (A.40) (Neves *et al.*, 2006), encontra-se o numerador de A_{e1n} :

$$-2in(n+1)\pi E_0 i^n \left[n(n+1) \left(\frac{j_n}{\rho} \right)^2 + \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} (\rho j_n) \right)^2 \right]. \tag{A.49}$$

O denominador de A_{e1n} é:

$$\pi \left(\frac{j_n}{\rho} \right)^2 [n(n+1)]^2 \int_0^\pi (P_n^1)^2 \sin \theta d\theta + \pi \left[\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} (\rho j_n) \right]^2 \int_0^\pi \left(\frac{dP_n^1}{d\theta} \right)^2 + \left(\frac{P_n^1}{\sin \theta} \right)^2 \sin \theta d\theta, \tag{A.50}$$

cuja resolução é similar à do denominador de B_{o1n} , onde se faz o uso de (A.34) e (A.44). Por fim, encontra-se o coeficiente

$$A_{e1n} = -iE_0 i^n \frac{2n+1}{n(n+1)}. \tag{A.51}$$

Deste modo, encontra-se o campo elétrico incidente em função dos harmônicos esféricos:

$$\vec{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[\vec{M}_{o1n}^{(1)} - i \vec{N}_{e1n}^{(1)} \right], \quad (\text{A.52})$$

onde

$$E_n = \frac{2n+1}{n(n+1)} i^n E_0. \quad (\text{A.53})$$

E, de acordo com (A.2) e (A.8), encontra-se o campo magnético incidente:

$$\vec{H}_i = -\frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[\vec{M}_{e1n}^{(1)} + i \vec{N}_{o1n}^{(1)} \right], \quad (\text{A.54})$$

lembrando que o sobrescrito (1) se refere às funções esféricas de Bessel do 1º tipo, $j_n(\rho)$.

Reescrevendo as equações (A.25) – (A.28), mantendo apenas os termos usados nos campos incidentes, encontra-se:

$$\vec{M}_{e1n} = -\sin\phi \frac{P_n^1}{\sin\theta} z_n \hat{\theta} - \cos\phi \frac{dP_n^1}{d\theta} z_n \hat{\phi}, \quad (\text{A.55})$$

$$\vec{M}_{o1n} = \cos\phi \frac{P_n^1}{\sin\theta} z_n \hat{\theta} - \sin\phi \frac{dP_n^1}{d\theta} z_n \hat{\phi}, \quad (\text{A.56})$$

$$\vec{N}_{e1n} = n(n+1)\cos\phi \frac{P_n^1}{\rho} z_n \hat{r} + \cos\phi \frac{dP_n^1}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n] \hat{\theta} - \sin\phi \frac{P_n^1}{\sin\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n] \hat{\phi}, \quad (\text{A.57})$$

$$\vec{N}_{o1n} = n(n+1)\sin\phi \frac{P_n^1}{\rho} z_n \hat{r} + \sin\phi \frac{dP_n^1}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n] \hat{\theta} + \cos\phi \frac{P_n^1}{\sin\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n] \hat{\phi}. \quad (\text{A.58})$$

A.3 CAMPOS INTERNOS E ESPALHADOS

Agora vamos buscar definir as condições de contorno com a presença de uma esfera de raio e índice de refração arbitrários, centrada na origem. Se identificarmos a região interna

à esfera pelo subscrito (1) e a região externa por (2), os campos elétrico e magnético atenderão às seguintes condições:

$$\begin{cases} (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) \times \hat{r} = 0 \\ (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) \times \hat{r} = 0. \end{cases} \quad (\text{A.59})$$

Definindo-se a superfície (1) como a maior casca esférica no interior da esfera espalhadora e (2) a menor casca esférica externa, como mostrado na Figura A.4, a energia que flui pela superfície (1) é dada por

$$\int_{(1)} \vec{S}_1 \cdot \hat{r} dA = \int_{(1)} (\vec{E}_1 \times \vec{H}_1) \cdot \hat{r} dA, \quad (\text{A.60})$$

e a energia que flui para a superfície (2):

$$\int_{(2)} \vec{S}_2 \cdot \hat{r} dA = \int_{(2)} (\vec{E}_2 \times \vec{H}_2) \cdot \hat{r} dA. \quad (\text{A.61})$$

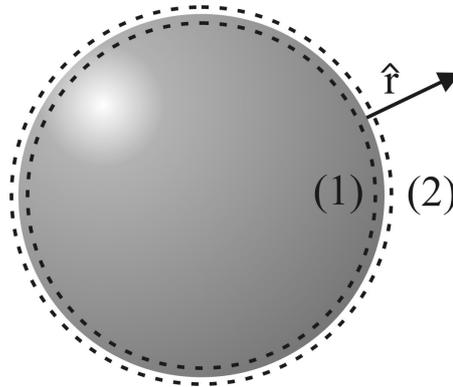


Figura A.4 – Superfícies imaginárias (1) e (2) em relação à esfera.

Como as superfícies (1) e (2) coincidem com a superfície da esfera espalhadora (\odot), (A.60) e (A.61) podem ser reescritas como:

$$\begin{aligned} \int_{(\odot)} \vec{S}_1 \cdot \hat{r} dA &= \int_{(\odot)} \vec{H}_1 \cdot (\vec{E}_1 \times \hat{r}) dA = \int_{(\odot)} \vec{H}_1 \cdot (\hat{r} \times \vec{E}_2) dA, \\ \int_{(\odot)} \vec{S}_2 \cdot \hat{r} dA &= \int_{(\odot)} \vec{E}_2 \cdot (\vec{H}_2 \times \hat{r}) dA = \int_{(\odot)} \vec{E}_2 \cdot (\hat{r} \times \vec{H}_1) dA = \int_{(\odot)} \vec{H}_1 \cdot (\hat{r} \times \vec{E}_2) dA. \end{aligned} \quad (\text{A.62})$$

Deste modo, a condição (A.59) é suficiente para que a energia se conserve na superfície da esfera.

Assim, tomando-se o subscrito (s) para denotar os campos espalhados, tem-se:

$$(\vec{E}_i + \vec{E}_s - \vec{E}_1) \times \hat{r} = (\vec{H}_i + \vec{H}_s - \vec{H}_1) \times \hat{r} = 0. \quad (\text{A.63})$$

Munido da expressão acima, e sabendo das relações de ortogonalidade dos vetores harmônicos esféricos, escreve-se \vec{E}_s e \vec{E}_1 tendo como base os mesmos vetores harmônicos usados em \vec{E}_i e \vec{H}_i . Lembrando que $y_n(\rho)$ diverge na origem, apenas as funções de Bessel do 1º tipo serão utilizadas para escrever os campos internos:

$$\begin{aligned} \vec{E}_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[c_n \vec{M}_{o1n}^{(1)} - id_n \vec{N}_{e1n}^{(1)} \right], \\ \vec{H}_1 &= -\frac{k_1}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[d_n \vec{M}_{e1n}^{(1)} + ic_n \vec{N}_{o1n}^{(1)} \right], \end{aligned} \quad (\text{A.64})$$

onde k_1 e μ_1 são o vetor de onda e a permeabilidade magnética no interior da esfera.

Fora da esfera, tanto $y_n(\rho)$ quanto $j_n(\rho)$ são bem comportadas. As funções esféricas de Hankel (ou funções esféricas de Bessel do 3º tipo), definidas em (A.21), para $kr \gg n^2$, possuem um comportamento assintótico do tipo:

$$\begin{cases} z_n^{(3)}(kr) = h_n^{(1)}(kr) \sim \frac{(-i)^n e^{ikr}}{ikr}, \\ z_n^{(4)}(kr) = h_n^{(2)}(kr) \sim -\frac{(-i)^n e^{-ikr}}{ikr}. \end{cases} \quad (\text{A.65})$$

Nota-se que $h_n^{(1)}(kr)$ assintoticamente se assemelha a uma onda irradiada a partir da origem por um dipolo pontual (Jackson, 1975), enquanto que $h_n^{(2)}(kr)$ é similar uma onda que vai em direção à esfera. Desta forma, por conveniência da interpretação física, opta-se por $h_n^{(1)}(kr)$ para descrever os campos espalhados, fato denotado pelo sobrescrito (3) nos vetores harmônicos. Assim, os campos espalhados são dados por:

$$\begin{aligned} \vec{E}_s &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[ia_n \vec{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \vec{M}_{o1n}^{(3)} \right], \\ \vec{H}_s &= \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[ib_n \vec{N}_{o1n}^{(3)} + a_n \vec{M}_{e1n}^{(3)} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.66})$$

A.4 COEFICIENTES DE ESPALHAMENTO

Para a definição dos campos internos e espalhados, deve-se determinar os coeficientes a_n , b_n , c_n e d_n . A partir das condições de contorno mostradas em (A.63), para $r = a$, tem-se:

$$\begin{aligned} E_{i\theta} + E_{s\theta} &= E_{1\theta}, & E_{i\phi} + E_{s\phi} &= E_{1\phi}, \\ H_{i\theta} + H_{s\theta} &= H_{1\theta}, & H_{i\phi} + H_{s\phi} &= H_{1\phi}. \end{aligned} \quad (\text{A.67})$$

Para que as condições acima sejam válidas para todo e qualquer n e θ , a aplicação de (A.67) em (A.52), (A.54), (A.64) e (A.66) resulta em quatro equações para cada n . Se definirmos o índice de refração da esfera $m = k_1/k$ e a variável adimensional $x = ka$, o sistema linear obtido a partir das condições de conservação de energia na fronteira da esfera é:

$$\begin{cases} j_n(x) - h_n^{(1)}(x)b_n = j_n(mx)c_n, \\ m[xj_n(x)]' - m[xh_n^{(1)}(x)]'a_n = [mxj_n(mx)]'d_n, \\ \mu_1 j_n(x) - \mu_1 h_n^{(1)}(x)a_n = \mu m j_n(mx)d_n, \\ \mu_1 [xj_n(x)]' - \mu_1 [xh_n^{(1)}(x)]'b_n = \mu [mxj_n(mx)]'c_n, \end{cases} \quad (\text{A.68})$$

onde o apóstrofo (') indica a derivada com relação ao argumento nos parênteses. Basta agora solucionar um sistema de 4 equações lineares, que resulta nos coeficientes dos campos internos:

$$\begin{aligned} c_n &= \frac{\mu_1 j_n(x)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x)[xj_n(x)]'}{\mu_1 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'}, \\ d_n &= \frac{\mu m^2 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 m h_n^{(1)}(x)[xj_n(x)]'}{\mu m^2 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'}, \end{aligned} \quad (\text{A.69})$$

e nos coeficientes de espalhamento:

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{\mu m^2 j_n(mx) [xj_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [mxj_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mxj_n(mx)]'}, \\ b_n &= \frac{\mu_1 j_n(mx) [xj_n(x)]' - \mu j_n(x) [mxj_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [xh_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mxj_n(mx)]'}. \end{aligned} \quad (\text{A.70})$$

Neste momento vale uma análise da expressão dos coeficientes: nota-se que os denominadores de a_n e d_n são iguais, assim como os de c_n e b_n . Isso mostra que, quando tais denominadores apresentam valores pequenos, haverá uma predominância deste ou daquele coeficiente no espalhamento.

Assumindo que a permeabilidade magnética do meio e da partícula esférica são o mesmo, e introduzindo-se as funções de Riccati-Bessel:

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho), \quad \xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho), \quad (\text{A.71})$$

os coeficientes de espalhamento podem ser reescritos como:

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{m \psi_n(mx) \psi_n'(x) - \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{m \psi_n(mx) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(mx)}, \\ b_n &= \frac{\psi_n(mx) \psi_n'(x) - m \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{\psi_n(mx) \xi_n'(x) - m \xi_n(x) \psi_n'(mx)}. \end{aligned} \quad (\text{A.72})$$

É interessante observar que, se o índice de refração m tende à unidade, os coeficientes de espalhamento tendem a se anular; de modo que, à medida que a partícula “some”, a luz espalhada desaparece.

A.5 SEÇÃO DE CHOQUE DE ESPALHAMENTO E EXTINÇÃO

Destarte, de posse dos coeficientes de espalhamento a_n e b_n , pode-se encontrar a energia extinta e espalhada, bem como suas seções de choque e eficiências.

Conforme apresentado em **4.2.1 - Seção de choque**, a energia espalhada é dada pela integral de superfície do vetor de Poynting obtido a partir dos campos espalhados:

$$U_s = -\oint \vec{S}_s \cdot \hat{r} dA = -\oint \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \vec{E}_s \times \vec{H}_s^* \right\} \cdot \hat{r} dA, \quad (\text{A.73})$$

e a energia extinta calculada pela interferência dos campos espalhados com os incidentes:

$$U_{ext} = -\oint \vec{S}_{ext} \cdot \hat{r} dA = -\oint \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^* \right\} \cdot \hat{r} dA. \quad (\text{A.74})$$

Considerando que o meio no qual a esfera está imersa não absorva luz, as integrais de superfícies independerão do raio da esfera imaginária sobre a qual serão tomadas, de modo que a superfície de integração poderá ser suficientemente grande para garantir que a aproximação de *far-field* possa ser válida sem perda de generalidade.

Reescrevendo-se as expressões de U_s e U_{ext} em termos das componentes vetoriais θ e ϕ dos campos, obtém-se:

$$\begin{aligned} U_s &= \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_{s\theta} H_{s\phi}^* - E_{s\phi} H_{s\theta}^*) r^2 \sin \theta d\theta d\phi \right\}, \\ U_{ext} &= \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_{i\phi} H_{s\theta}^* - E_{i\theta} H_{s\phi}^* - E_{s\theta} H_{i\phi}^* + E_{s\phi} H_{i\theta}^*) r^2 \sin \theta d\theta d\phi \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.75})$$

onde o raio da esfera $r \geq a$ é arbitrário. Em se tratando de uma esfera homogênea como objeto espalhador, as energias absorvida e espalhada independem da polarização da luz incidente. De qualquer forma, tomar-se-á uma luz incidente x -polarizada, onde:

$$\begin{aligned} E_{i\theta} &= \frac{\cos \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(\psi_n \frac{P_n^1}{\sin \theta} - i \psi'_n \frac{dP_n^1}{d\theta} \right), \\ E_{i\phi} &= \frac{\sin \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i \psi'_n \frac{P_n^1}{\sin \theta} - \psi_n \frac{dP_n^1}{d\theta} \right), \\ H_{i\theta} &= \frac{k}{\mu\omega} \cdot \frac{\sin \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(\psi_n \frac{P_n^1}{\sin \theta} - i \psi'_n \frac{dP_n^1}{d\theta} \right), \\ H_{i\phi} &= -\frac{k}{\mu\omega} \cdot \frac{\cos \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i \psi'_n \frac{P_n^1}{\sin \theta} - \psi_n \frac{dP_n^1}{d\theta} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.76})$$

Deste modo, os campos espalhados serão dados por:

$$\begin{aligned}
E_{s\theta} &= \frac{\cos\phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(ia_n \xi'_n \frac{dP_n^1}{d\theta} - b_n \xi_n \frac{P_n^1}{\sin\theta} \right), \\
E_{s\phi} &= \frac{\sin\phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(-ia_n \xi'_n \frac{P_n^1}{\sin\theta} + b_n \xi_n \frac{dP_n^1}{d\theta} \right), \\
H_{s\theta} &= \frac{k}{\mu\omega} \frac{\sin\phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(-a_n \xi_n \frac{P_n^1}{\sin\theta} + ib_n \xi'_n \frac{dP_n^1}{d\theta} \right), \\
H_{s\phi} &= -\frac{k}{\mu\omega} \frac{\cos\phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(-a_n \xi_n \frac{dP_n^1}{d\theta} + ib_n \xi'_n \frac{P_n^1}{\sin\theta} \right).
\end{aligned} \tag{A.77}$$

De posse da relação de ortogonalidade entre $\frac{P_n^1}{\sin\theta}$ e $\frac{dP_n^m}{d\theta}$, mostrada na Eq. (A.32),

após a integração dos fatores $\sin^2\phi$ e $\cos^2\phi$ em $d\phi$, o integrando de U_s fica:

$$E_{s\theta} H_{s\phi}^* - E_{s\phi} H_{s\theta}^* = \frac{\pi}{k\omega\mu^*} \sum_{m,n} E_m E_n^* \left(ia_m^* a_n \xi'_n \xi_m^* + ib_m^* b_n \xi_n (\xi'_m)^* \right) \int_0^\pi \left(\frac{P_m^1}{\sin\theta} \frac{P_n^1}{\sin\theta} - \frac{dP_m^1}{d\theta} \frac{dP_n^1}{d\theta} \right) \sin\theta d\theta. \tag{A.78}$$

Utilizando o resultado obtido na Eq. (A.34) para polinômios associados de Legendre de ordem 1 e calculando o produto escalar de tais polinômios (ver Eq. (A.44)), obtém-se:

$$U_s = \frac{\pi}{2k\omega\mu^*} \sum_n |E_n|^2 \left(|a_n|^2 \operatorname{Re}\{i\xi'_n \xi_n^*\} + |b_n|^2 \operatorname{Re}\{-i\xi_n (\xi'_n)^*\} \right) \frac{2}{2n+1} [n(n+1)]^2. \tag{A.79}$$

Como $E_n = \frac{2n+1}{n(n+1)} i^n E_0$, então $|E_n|^2 \frac{2}{2n+1} [n(n+1)]^2 = 2(2n+1) |E_0|^2$. Como $\{i\xi'_n \xi_n^*\}$ e

$\{-i\xi_n (\xi'_n)^*\}$ são conjugados de partes reais iguais:

$$U_s = \frac{\pi}{k\omega\mu^*} |E_0|^2 \sum_n (2n+1) \operatorname{Re}\{i\xi'_n \xi_n^*\} \left(|a_n|^2 + |b_n|^2 \right). \tag{A.80}$$

Combinando-se (A.21) com (A.71), obtém-se $\xi_n(\rho) = \rho j_n(\rho) + i\rho y_n(\rho)$. Como as funções $j_n(\rho)$ e $y_n(\rho)$ retornam valores reais para argumentos reais,

$$\operatorname{Re}\{i\xi'_n \xi_n^*\} = \rho y_n(\rho) j_n(\rho)' - \rho j_n(\rho) y_n(\rho)', \tag{A.81}$$

que, na verdade, é o wroskiano entre as funções de Riccati-Bessel, dado por (Antosiewicz, 1965)

$$W\{\rho y_n, \rho j_n\} = \rho y_n (\rho j_n)' - \rho j_n (\rho y_n)' = 1. \quad (\text{A.82})$$

Assim, a energia espalhada fica:

$$U_s = \frac{\pi}{k\omega\mu^*} |E_0|^2 \sum_n (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (\text{A.83})$$

Caso a permeabilidade magnética do meio seja uma grandeza real ($\mu = \mu^*$), a seção de choque de espalhamento C_s , razão entre a energia espalhada e a intensidade da luz incidente (ver Eq. (4.6)), é

$$C_s = \frac{U_s}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_n (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (\text{A.84})$$

Normalizando a seção de choque pela área projetada da esfera espalhadora πa^2 , obtém-se a eficiência de espalhamento

$$Q_s = \frac{C_s}{\pi a^2} = \frac{2}{x^2} \sum_n (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (\text{A.85})$$

onde $x = ka$. A eficiência nos dá a ideia do quanto da luz que incide diretamente na esfera é espalhada.

Para o cálculo da energia extinta U_{ext} (soma da absorvida com a espalhada), deve-se calcular a integral de superfície em (A.75). Identificando-se os termos ortogonais – ver Eq. (A.32) – e após a integração dos fatores $\sin^2 \phi$ e $\cos^2 \phi$ em $d\phi$, a integral fica

$$\begin{aligned} & \frac{\pi}{k\omega\mu^*} \sum_{m,n} \left[E_n E_m^* (ib_m^* (\xi'_m)^* \psi_n - ia_m^* \xi_m^* \psi'_n - ia_n \xi'_n \psi_m^* + ib_n \xi_n (\psi'_m)^*) \right. \\ & \left. \times \int_0^\pi \left(\frac{P_m^1}{\sin \theta} \frac{P_n^1}{\sin \theta} + \frac{dP_m^1}{d\theta} \frac{dP_n^1}{d\theta} \right) \sin \theta d\theta \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.86})$$

De posse dos resultados obtidos em (A.34) e (A.44), da expressão de E_n , e sabendo que as funções $\psi_n(\rho)$ são reais para argumentos reais,

$$U_{ext} = \frac{\pi}{2k\omega\mu^*} |E_0|^2 \sum_n (2n+1) \text{Re} \left\{ ib_n^* (\xi'_n)^* \psi_n - ia_n^* \xi_n^* \psi'_n - ia_n \xi'_n \psi_n + ib_n \xi_n \psi'_n \right\}. \quad (\text{A.87})$$

Como $\text{Re}\{z\} = (z + z^*)/2$, rearranjando-se os termos acima e usando o wroskiano mostrado na Eq. (A.82), encontra-se a energia extinta pela esfera,

$$U_{ext} = \frac{\pi}{2k\omega\mu^*} |E_0|^2 \sum_n (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}, \quad (\text{A.88})$$

de modo que, para $\mu = \mu^*$, a seção de choque de extinção C_{ext} será dada por:

$$C_{ext} = \frac{U_{ext}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_n (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}, \quad (\text{A.89})$$

e a eficiência de extinção:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{I_i} = \frac{2}{x^2} \sum_n (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}. \quad (\text{A.90})$$

APÊNDICE B – MODELO DE MIE PARA O CILINDRO INFINITO

As estruturas colunares que se formam nos fluidos magnéticos, mostradas na Figura 5.14, são objetos em forma de cilindro cujo comprimento é bem maior que seu raio. Para modelar tais colunas, pode-se buscar a solução para o problema da extinção de luz ocasionada por um cilindro infinito, conforme será apresentado nesta seção.

B.1 SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE HELMHOLTZ EM COORDENADAS CILÍNDRICAS

Partindo da solução da equação de onda $\nabla^2\psi + k^2\psi = 0$ em coordenadas cilíndricas, obtém-se:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 \psi = 0. \quad (\text{B.1})$$

Pelo método de separação de variáveis, $\psi(r, \theta, \phi) = Z(\rho) \Phi(\phi) f(z)$, onde $\rho = \rho(r)$.

Assim, a Eq. (B.1) se torna três equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + n^2 \Phi = 0, \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{d^2 f}{dz^2} + h^2 f = 0, \quad (\text{B.3})$$

$$r \frac{d}{dr} \left(r \frac{dZ}{dr} \right) - (n^2 + h^2 r^2 - r^2 k^2) Z = 0. \quad (\text{B.4})$$

Fazendo $\rho = r\sqrt{k^2 - h^2}$ em (B.4), obtém-se $Z = Z_n(\rho)$ é solução da equação de

Bessel, $\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ_n}{d\rho} \right) + (\rho^2 - n^2) Z_n = 0$, e a solução da equação de onda tem a forma

$\psi = Z_n(\rho) e^{in\phi} e^{ihz}$, onde $Z_n(\rho)$ denotam as funções de Bessel do 1º e do 2º tipo, $J_n(\rho)$ e $Y_n(\rho)$, com n inteiro. Em princípio, não há restrições para h , que será definido de acordo com a forma do campo incidente e das condições de contorno.

De forma semelhante à Eq. (A.23), os vetores harmônicos cilíndricos podem ser encontrados por

$$\vec{M}_n = \nabla \times (\hat{z} \psi_n), \quad \vec{N}_n = \frac{\nabla \times \vec{M}_n}{k}. \quad (\text{B.5})$$

Aplicando-se o rotacional em coordenadas cilíndricas,

$$\nabla \times F = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial F_z}{\partial \phi} - \frac{\partial F_\phi}{\partial z} \right) \hat{r} + \left(\frac{\partial F_r}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial r} \right) \hat{\phi} + \left(\frac{\partial(rF_\phi)}{\partial r} - \frac{\partial F_r}{\partial \phi} \right) \hat{z}, \quad (\text{B.6})$$

e a equação de Bessel, obtém-se:

$$\begin{aligned} \vec{M}_n &= \sqrt{k^2 - h^2} \left(in \frac{Z_n(\rho)}{\rho} \hat{r} - Z_n'(\rho) \hat{\phi} \right) e^{i(n\phi + hz)}, \\ \vec{N}_n &= \frac{\sqrt{k^2 - h^2}}{k} \left(ihZ_n'(\rho) \hat{r} - hn \frac{Z_n(\rho)}{\rho} \hat{\phi} + \sqrt{k^2 - h^2} Z_n(\rho) \hat{z} \right) e^{i(n\phi + hz)}. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Dada a dependência dos vetores harmônicos em ϕ , observa-se que eles são ortogonais, pois $\int_0^{2\pi} \vec{M}_n \cdot \vec{M}_m^* d\phi = \int_0^{2\pi} \vec{N}_n \cdot \vec{N}_m^* d\phi = \int_0^{2\pi} \vec{M}_n \cdot \vec{N}_m^* d\phi = 0$, ($n \neq m$).

B.2 EXPANSÃO DA ONDA PLANA EM VETORES HARMÔNICOS CILÍNDRICOS

Suponha que um cilindro infinito de raio a seja iluminado por uma onda plana homogênea que se propaga na direção $\hat{e}_i = -\sin \vartheta \hat{e}_x - \cos \vartheta \hat{e}_z$, onde ϑ é o ângulo entre a direção de propagação da onda incidente e o eixo do cilindro, conforme apresentado na Figura B.1. Uma vez que a direção de propagação da onda e o eixo do cilindro definem um plano, no

caso o plano xz , a polarização do campo elétrico incidente pode ser paralela a este plano (Caso I), ou perpendicular (Caso II).

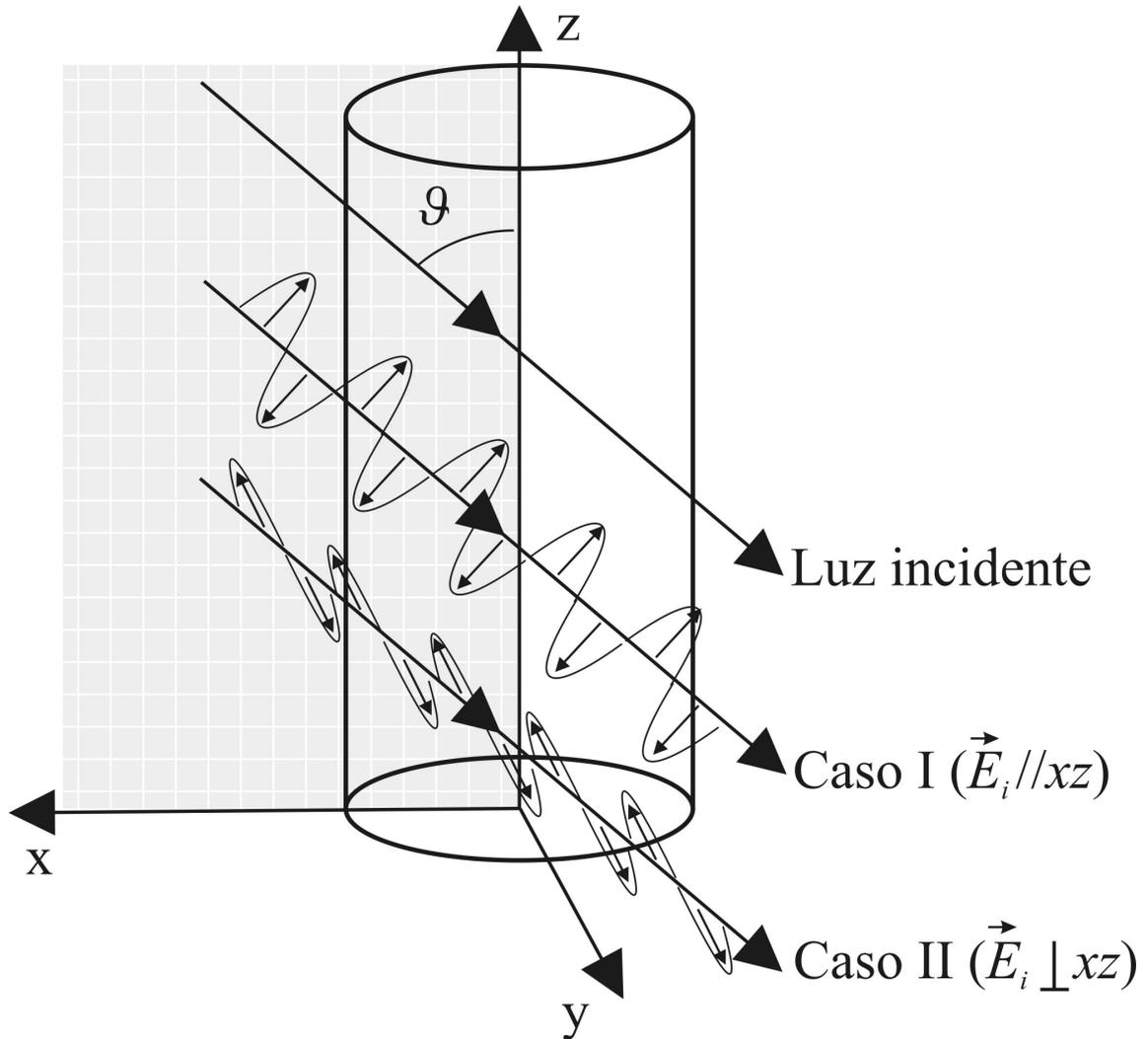


Figura B.1 – Cilindro infinito iluminado obliquamente por uma onda plana.

B.2.1 Caso I – Campo elétrico incidente paralelo ao plano xz

De acordo com a Figura B.1, o campo elétrico incidente $\vec{E}_i = \vec{E}_0 e^{ik\hat{k}_i \cdot \vec{R}}$ em dado ponto \vec{R} é

$$\vec{E}_i = E_0 (-\cos \vartheta \hat{e}_x + \sin \vartheta \hat{e}_z) e^{-ik(r \sin \vartheta \cos \phi + z \cos \vartheta)}. \quad (\text{B.8})$$

A expansão do campo incidente nos vetores harmônicos cilíndricos deve ser válida no eixo do cilindro (em $r = 0$), de modo que as funções de Bessel do 2º tipo Y_n não devem ser

utilizadas na decomposição. Comparando-se as Eqs. (B.7) e (B.8), deduz-se que h deve ser dado por $h = -k \cos \vartheta$. Assim, a expansão de \vec{E}_i será

$$\vec{E}_i = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[A_n \vec{M}_n^{(1)} + B_n \vec{N}_n^{(1)} \right], \quad (\text{B.9})$$

cujos vetores harmônicos serão gerados a partir de $\psi_n = J_n(kr \sin \vartheta) e^{in\phi} e^{-ikz \cos \vartheta}$.

$$\text{Para se obter os coeficientes, faz-se } A_n = \frac{\int_0^{2\pi} \vec{E}_i \cdot \vec{M}_n^{(1)*} d\phi}{\int_0^{2\pi} |\vec{M}_n^{(1)}|^2 d\phi} \text{ e } B_n = \frac{\int_0^{2\pi} \vec{E}_i \cdot \vec{N}_n^{(1)*} d\phi}{\int_0^{2\pi} |\vec{N}_n^{(1)}|^2 d\phi}.$$

Do numerador de A_n , encontra-se

$$\int_0^{2\pi} \vec{E}_i \cdot \vec{M}_n^{(1)*} d\phi = E_0 k \sin \vartheta \cos \vartheta \left[in \frac{J_n(\rho)}{\rho} \int_0^{2\pi} e^{-i(n\phi + \rho \cos \phi)} \cos \phi d\phi + J_n'(\rho) \int_0^{2\pi} e^{-i(n\phi + \rho \cos \phi)} \sin \phi d\phi \right]. \quad (\text{B.10})$$

A partir da representação integral da função de Bessel $2\pi(-i)^n J_n(\rho) = \int_0^{2\pi} e^{-i(n\phi + \rho \cos \phi)} d\phi$

(Arfken, 1985) e da identidade $2nZ_n = \rho(Z_{n-1} + Z_{n+1})$:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} e^{-i(n\phi + \rho \cos \phi)} \cos \phi d\phi &= 2i\pi(-i)^n J_n'(\rho), \\ \int_0^{2\pi} e^{-i(n\phi + \rho \cos \phi)} \sin \phi d\phi &= 2\pi(-i)^n \frac{n J_n'(\rho)}{\rho}, \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

e, conseqüentemente, $A_n=0$. Para o cálculo dos coeficientes B_n , utilizando-se as formas integrais da função de Bessel, tem-se

$$\int_0^{2\pi} \vec{E}_i \cdot \vec{N}_n^{(1)*} d\phi = 2\pi(-i)^n E_0 k \sin \vartheta \left[\cos^2 \vartheta (J_n')^2 + \cos^2 \vartheta \left(\frac{n J_n(\rho)}{\rho} \right)^2 + \sin^2 \vartheta (J_n)^2 \frac{J_n(\rho)}{\rho} \right]. \quad (\text{B.12})$$

Dividindo-se o produto escalar acima por $\int_0^{2\pi} |\vec{N}_n^{(1)}|^2 d\phi$, encontra-se $B_n = \frac{E_0(-i)^n}{k \sin \vartheta}$.

Assim, o campo eletromagnético incidente é escrito em função dos vetores harmônicos cilíndricos:

$$\begin{aligned}\vec{E}_i &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \vec{N}_n^{(1)}, \\ \vec{H}_i &= \frac{-ik}{\omega\mu} \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \vec{M}_n^{(1)},\end{aligned}\tag{B.13}$$

onde $E_n = E_0 (-i)^n / k \sin \vartheta$.

B.2.2 Caso I – Campos internos e espalhados

Os campos incidentes, internos e espalhados devem satisfazer às condições de contorno (A.63) na superfície do cilindro, para todo e qualquer z . Isso implica que $h = -k \cos \vartheta$. Nos campos internos, devem-se usar as funções de Bessel do 1º tipo, bem comportadas na origem, de modo que as funções geradoras dos campos internos \vec{E}_1 e \vec{H}_1 serão $J_n \left(kr \sqrt{m^2 - \cos^2 \vartheta} \right) e^{in\phi} e^{-ikz \cos \vartheta}$, onde m é o índice de refração do cilindro em relação ao meio no qual está imerso. Assim,

$$\begin{aligned}\vec{E}_1 &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \left[g_n \vec{M}_n^{(1)} + f_n \vec{N}_n^{(1)} \right], \\ \vec{H}_1 &= \frac{-ik_1}{\omega\mu_1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \left[g_n \vec{N}_n^{(1)} + f_n \vec{M}_n^{(1)} \right].\end{aligned}\tag{B.14}$$

Fora da esfera, tanto $Y_n(\rho)$ quanto $J_n(\rho)$ são bem comportadas. As funções de Hankel $H_n^{(1)} = J_n + iY_n$ e $H_n^{(2)} = J_n - iY_n$ também são soluções linearmente independentes de (B.4), sendo que, para $\rho \gg n^2$, possuem o seguinte comportamento assintótico:

$$\begin{aligned}
H_n^{(1)}(\rho) &\sim \sqrt{\frac{2}{\pi\rho}} (-i)^n e^{i\rho} e^{-i\pi/4}, \\
H_n^{(2)}(\rho) &\sim \sqrt{\frac{2}{\pi\rho}} i^n e^{-i\rho} e^{i\pi/4}.
\end{aligned}
\tag{B.15}$$

Nas expressões acima, observa-se que $H_n^{(1)}(\rho)$ se assemelha a uma onda irradiada a partir da origem (Jackson, 1975), sendo que, por conveniência da interpretação física, os campos espalhados são dados por:

$$\begin{aligned}
\vec{E}_s &= - \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \left[b_{nl} \vec{N}_n^{(3)} + ia_{nl} \vec{M}_n^{(3)} \right], \\
\vec{H}_s &= \frac{ik}{\omega\mu} \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \left[b_{nl} \vec{M}_n^{(3)} + ia_{nl} \vec{N}_n^{(3)} \right]
\end{aligned}
\tag{B.16}$$

gerados a partir das funções $H_n^{(1)}(kr \sin \vartheta) e^{in\phi} e^{-ikz \cos \vartheta}$.

Para se encontrar os coeficientes f_n , g_n , a_{nl} e b_{nl} , aplicam-se as condições de contorno em $r=a$, de modo que teremos um sistema de quatro equações:

$$\left\{ \begin{array}{l}
-g_n J_n'(\eta) + n f_n \cos \vartheta \frac{J_n(\eta)}{\eta} = n \cos \vartheta \frac{J_n(\xi)}{\xi} - n b_{nl} \cos \vartheta \frac{H_n^{(1)}(\xi)}{x} + ia_{nl} H_n^{(1)'}(\xi), \\
f_n J_n(\eta) = J_n(\xi) - b_{nl} H_n^{(1)}(\xi), \\
m \left[n g_n \cos \vartheta \frac{J_n(\eta)}{\eta} - f_n J_n'(\eta) \right] = -J_n'(\xi) + b_{nl} H_n^{(1)'}(\xi) - i a_{nl} \cos \vartheta \frac{H_n^{(1)}(\xi)}{\xi}, \\
m g_n J_n(\eta) = -i a_{nl} H_n^{(1)}(\xi),
\end{array} \right.
\tag{B.17}$$

onde $\xi = ka \sin \vartheta$ e $\eta = ka \sqrt{m^2 - \cos^2 \vartheta}$. Para $\mu = \mu^* = \mu_1$, a solução do sistema acima resulta

nos seguintes coeficientes de espalhamento

$$\begin{aligned}
a_{nl} &= \frac{C_n V_n - B_n D_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \quad b_{nl} = \frac{W_n B_n + i D_n C_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \\
B_n &= \xi \left[M^2 \xi J_n'(\eta) J_n(\xi) - \eta J_n(\eta) J_n'(\xi) \right], \\
C_n &= n \cos \vartheta \eta J_n(\eta) J_n(\xi) (\xi^2 / \eta^2 - 1), \\
D_n &= n \cos \vartheta \eta J_n(\eta) H_n^{(1)}(\xi) (\xi^2 / \eta^2 - 1), \\
V_n &= \xi \left[M^2 \xi J_n'(\eta) H_n^{(1)}(\xi) - \eta J_n(\eta) H_n^{(1)'}(\xi) \right], \\
W_n &= i \xi \left[\eta J_n(\eta) H_n^{(1)'}(\xi) - \xi J_n'(\eta) H_n^{(1)}(\xi) \right].
\end{aligned}
\tag{B.18}$$

B.2.3 Caso II – Campo elétrico incidente perpendicular ao plano xz

No caso II, de acordo com a Figura B.1, o campo elétrico incidente

$$\vec{E}_i = E_0 \hat{y} e^{-ik(r \sin \vartheta \cos \phi + z \cos \vartheta)} \quad (\text{B.19})$$

decomposto nos vetores harmônicos esféricos resulta em

$$\begin{aligned} \vec{E}_i &= -i \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \overrightarrow{M}_n^{(1)}, \\ \vec{H}_i &= \frac{k}{\omega \mu} \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \overrightarrow{N}_n^{(1)}. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

No caso II, os coeficientes a_{nII} e b_{nII} do campo elétrico espalhado

$\vec{E}_s = \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n [i a_{nII} \overrightarrow{M}_n^{(3)} + b_{nII} \overrightarrow{N}_n^{(3)}]$ são dados por

$$\begin{aligned} a_{nII} &= \frac{A_n V_n - i C_n D_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \quad b_{nII} = -i \frac{C_n W_n + A_n D_n}{W_n V_n + i D_n^2}, \\ A_n &= i \zeta [\zeta J_n'(\eta) J_n(\xi) - \eta J_n(\eta) J_n'(\xi)]. \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

B.3 SEÇÃO DE CHOQUE DE ESPALHAMENTO E EXTINÇÃO

O cilindro infinito é, de fato, uma idealização de um objeto cilíndrico cujo comprimento excede em várias vezes seu raio. A seção de choque de um cilindro infinito é também infinita, mas a energia espalhada ou absorvida por unidade de comprimento L de um cilindro infinito é limitada. Integrando-se os vetores de Poynting de extinção e espalhamento sobre uma superfície cilíndrica de raio R e comprimento L , conforme mostrado na Figura B.2, tem-se

$$\begin{aligned}
 U_s &= RL \int_0^{2\pi} \vec{S}_s \cdot \hat{r} d\phi = \frac{RL}{2} \int_0^{2\pi} \operatorname{Re} \left\{ \vec{E}_s \times \vec{H}_s^* \right\} \cdot \hat{r} d\phi, \\
 U_{ext} &= RL \int_0^{2\pi} \vec{S}_{ext} \cdot \hat{r} d\phi = \frac{RL}{2} \int_0^{2\pi} \operatorname{Re} \left\{ \vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^* \right\} \cdot \hat{r} d\phi.
 \end{aligned}
 \tag{B.22}$$

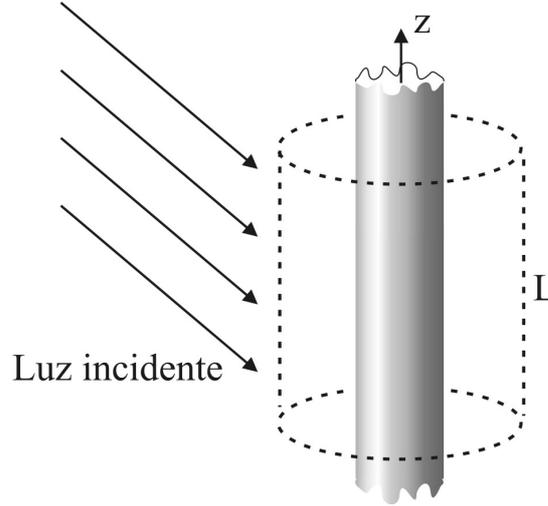


Figura B.2 – Superfície cilíndrica imaginária de raio R e comprimento L .

Substituindo-se os campos incidentes e espalhados nas expressões das energias (Eq. (B.22)), podem-se obter as seções de choque por unidade de comprimento que, normalizadas pela área projetada do cilindro espalhador ($2La$), resultam nas seguintes eficiências:

$$\begin{aligned}
 Q_{s,I} &= \frac{C_s}{2La} = \frac{U_s/I_i}{2La} = \frac{2}{x} \left[|b_{0I}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (|a_{nI}|^2 + |b_{nI}|^2) \right], \\
 Q_{ext,I} &= \frac{2}{x} \operatorname{Re} \left\{ b_{0I} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} b_{nI} \right\},
 \end{aligned}
 \tag{B.23}$$

para o Caso I e

$$\begin{aligned}
 Q_{s,II} &= \frac{2}{x} \left[|a_{0II}|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (|a_{nII}|^2 + |b_{nII}|^2) \right], \\
 Q_{ext,II} &= \frac{2}{x} \operatorname{Re} \left\{ a_{0II} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} b_{nII} \right\},
 \end{aligned}
 \tag{B.24}$$

para o Caso II.

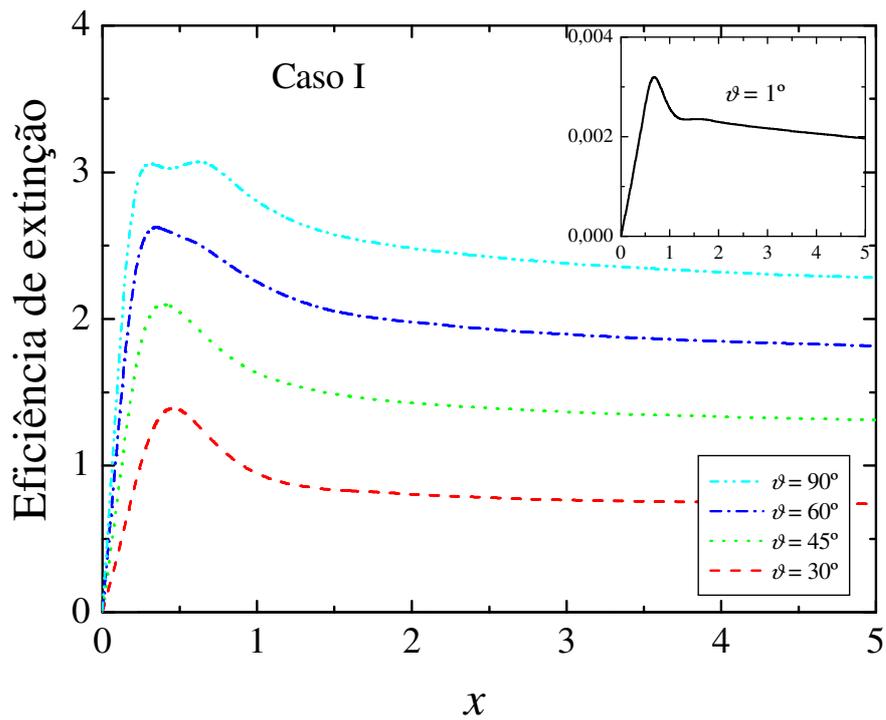


Figura B.3 – Eficiência de extinção (Caso I) de um cilindro de magnetita ($\varepsilon_1 = 5,2 + 3,0i$) imerso em água ($\varepsilon_m = 1,78$) para vários ângulos. No detalhe, $\vartheta = 1^\circ$ em escala mais apropriada.

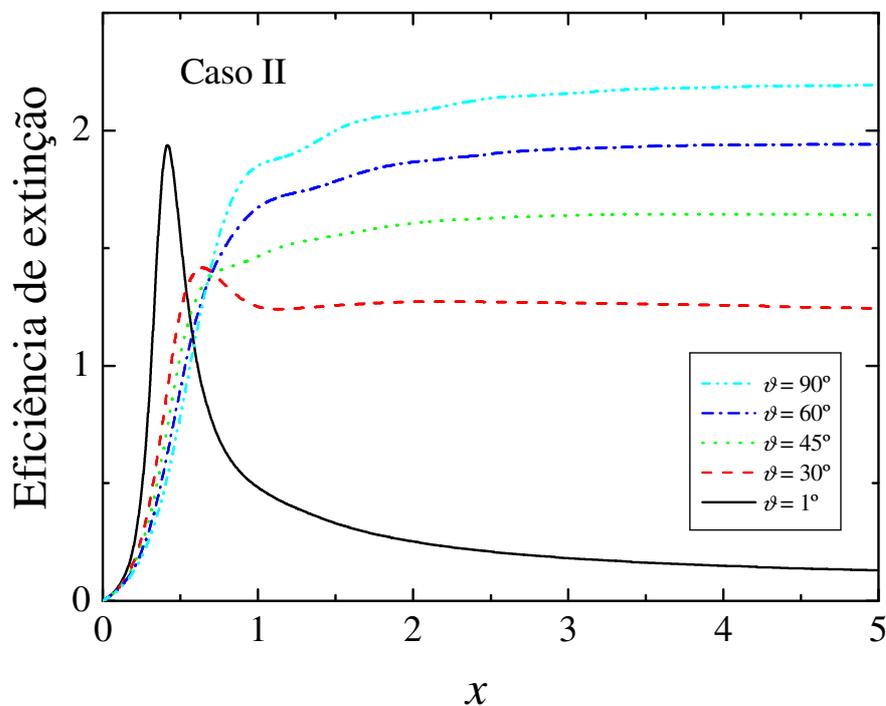


Figura B.4 – Eficiência de extinção (Caso II) de um cilindro de magnetita imerso em água.

APÊNDICE C – MODELOS DE FORMAÇÃO DE CADEIAS

Jacobs e Bean (1955) foram os primeiros a propor um modelo em que nanopartículas magnéticas dispersas em um líquido poderiam formar cadeias, fato verificado na década seguinte, quando Thomas (1966) fotografou longas cadeias em fluido magnético à base de cobalto. Já no início da década de 70, de Gennes e Pincus (1970), utilizando o método de correlação de pares, verificaram que coloides magnéticos apresentam uma tendência a formar cadeias lineares, em detrimento de anéis e agregados esféricos. Mesmo na ausência de campo externo, tais cadeias ocorreriam, orientando-se aleatoriamente pelo líquido carreador. Considerando os casos limites de campo externo nulo ou bastante intenso, tal método permitiu que se obtivesse, pela primeira vez, uma estimativa do tamanho médio das cadeias em função do seu diâmetro, magnetização e concentração. Logo a seguir, Jordan (1973) e Tsebers (1974) descreveram a formação de um aglomerado linear sugerindo uma analogia química: um dímero seria uma “molécula diatômica”, cuja energia de ligação seria a interação dipolar magnética entre as partículas. Expandindo este raciocínio para cadeias maiores, ao se estabelecer o equilíbrio químico entre os diversos tipos de cadeias, foi possível então obter uma média estatística do tamanho das cadeias nos casos $H = 0$ e $H \rightarrow \infty$. Jordan (1973, 1979) estimou ainda o comportamento das cadeias para campos magnéticos de intensidade intermediária, cujas expressões assintóticas retomavam os resultados obtidos anteriormente.

Recentemente tais modelos foram revisitados por pesquisadores russos (Zubarev e Iskakova, 2000, 2002, 2004; Mendeleev e Ivanov, 2004; Iskakova *et al.*, 2009), utilizando minimização da energia livre do sistema. A rigor, o equilíbrio químico de uma mistura é atingido quando a energia livre de Helmholtz é mínima (ver seção seguinte). Assim, todos os modelos encontrados na literatura que estimam o tamanho médio das cadeias de partículas

magnéticas são semelhantes, apresentando como cálculo mais árduo o segundo coeficiente do virial.

C.1 UM POUCO DE TERMODINÂMICA

A energia livre de Helmholtz F é proporcional ao logaritmo da função de partição Z (Reif, 1985):

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (\text{C.1})$$

sendo T a temperatura e k_B a constante de Boltzmann. Se considerarmos um gás composto por N tipos de moléculas diferentes, sendo cada tipo de molécula n com população G_n , a função de partição da mistura será

$$Z = \frac{z_1^{G_1}}{G_1!} \frac{z_2^{G_2}}{G_2!} \dots \frac{z_N^{G_N}}{G_N!}, \quad (\text{C.2})$$

sendo que os fatoriais dos denominadores advêm da necessidade de se corrigir o paradoxo de Gibbs. Assim, utilizando-se a aproximação de Stirling ($\ln N! \approx N \ln N - N$), a energia livre de Helmholtz da mistura será

$$F = k_B T \sum_{n=1}^N G_n (\ln G_n / e - \ln z_n). \quad (\text{C.3})$$

Considerando que as moléculas de determinado tipo podem se transformar em moléculas de tipos diferentes, entende-se que a quantidade de cada molécula n pode variar.

Como o potencial químico é definido por $\mu_n \equiv \frac{\partial F}{\partial G_n}$, durante a reação química entre as

moléculas, a variação da energia livre é

$$\Delta F = \sum_n \frac{\partial F}{\partial G_n} b_n = \sum_n \mu_n b_n, \quad (\text{C.4})$$

sendo b_n o coeficiente estequiométrico de cada componente. Destarte, a mistura estará em equilíbrio químico se $\sum_n \mu_n b_n = 0$. Em outras palavras, no equilíbrio químico, a energia livre é mínima (Reif, 1985).

C.2 ENERGIA LIVRE DE UM FLUIDO MAGNÉTICO

Uma vez que todos os modelos baseados em mecânica estatística da literatura possuem base semelhante, divergindo apenas nas aproximações consideradas e na modelagem de cada cadeia (interação entre vizinhos, entre cadeias, flexibilidade da cadeia, ...), tomaremos como base o trabalho de Mendeleev e Ivanov (2004), que utiliza a minimização da energia livre de Helmholtz para se obter uma estimativa do número médio de partículas em cada cadeia.

Considere um fluido magnético monodisperso, composto por nanopartículas magnéticas esféricas de diâmetro D , volume $v = \pi D^3/6$, fração volumétrica ϕ e momento magnético μ . Uma vez que as partículas tendem a formar cadeias lineares, seja g_n a concentração volumétrica de cadeias compostas por n partículas.³ Apenas cadeias lineares são consideradas, posto que sua ocorrência é bem maior do que a de anéis, aglomerados esféricos e ramificações (de Gennes e Pincus, 1970). O fluido magnético é tratado como sendo um gás ideal de cadeias – interações entre cadeias não são consideradas – e cada cadeia é considerada

³ Neste capítulo, utiliza-se a variável n para fazer referência ao número de partículas que constituem uma cadeia, em concordância com os vários artigos citados. Vale lembrar que ao longo da tese, utilizou-se a variável Q .

como uma estrutura única, com graus de liberdade de translação e rotação próprios. Para o cálculo da interação entre as partículas de uma cadeia com n componentes, apenas os primeiros vizinhos são levados em consideração. O fator de demagnetização do recipiente foi desprezado (o campo aplicado é idêntico ao campo interno do porta-amostra).

Sob tais condições, a energia livre de Helmholtz por unidade de volume f é (Mendelev e Ivanov, 2004)

$$f = f_0 - k_B T \sum_{n=1} g_n \ln Z_n - g_n \ln(v g_n) + g_n, \quad (\text{C.5})$$

onde f_0 é a energia livre por unidade de volume de um gás paramagnético de partículas não-interagentes e Z_n é a função de partição de uma cadeia constituída por n partículas. Como o número total de partículas no fluido é fixo, tem-se o vínculo:

$$\sum_{n=1} n g_n = \frac{\phi}{v}. \quad (\text{C.6})$$

Se diferenciarmos a energia livre f com relação a g_n e inserirmos o vínculo pelo método dos multiplicadores de Lagrange, podemos minimizar a energia livre:

$$f = \left[f_0 - k_B T \sum_{n=1} g_n \ln Z_n - g_n \ln(v g_n) + g_n \right] - k_B T \ln p \left(\sum_{n=1} n g_n - \frac{\phi}{v} \right) \quad (\text{C.7})$$

$$\frac{\delta f}{\delta g_n} = -k_B T \sum_{n=1} \ln Z_n - \ln(v g_n) + n \ln p = 0,$$

e a solução pode ser escrita como

$$v g_n = p^n Z_n, \quad (\text{C.8})$$

onde o multiplicador de Lagrange p poderá ser determinado substituindo Eq. (C.8) em (C.6):

$$\sum_{n=1} n p^n Z_n = \phi. \quad (\text{C.9})$$

Uma vez que se saiba Z_n , pode-se estimar o número médio de partículas por cadeia

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n g_n}{\sum_{n=1}^{\infty} g_n}. \quad (\text{C.10})$$

A função de partição Z_n de uma cadeia com n partículas, por sua vez, é dada por

$$Z_n = \int \prod_{j=1}^n d\vec{\tau}_j \exp\left(-\frac{\sum_{i<j} V_{ij}}{k_B T}\right), \quad (\text{C.11})$$

sendo que o elemento diferencial $d\vec{\tau}_j$ refere-se às coordenadas espaciais e à orientação da partícula j da cadeia e V_{ij} ao potencial associado à interação existente entre as partículas i e j .

De modo geral, V_{ij} engloba as interações: de esfera rígida, dipolar magnética, de Van der Waals, estérica, eletrostática e Zeeman, apresentadas na seção **2.5 - Estabilidade**.

Considerando-se apenas os primeiros vizinhos em uma cadeia, o somatório da expressão

(C.11) se torna $\sum_{i<j} V_{ij} \rightarrow \sum_{j=1}^{n-1} V_{j,j+1}$. Como aglomerados diferentes de cadeias lineares são

negligenciados, um sistema de coordenadas conveniente seria aquele em que a posição e

orientação da j -ésima partícula da cadeia seja definida relativamente ao monômero

imediatamente anterior. Assim, a energia dipolar entre duas partículas vizinhas seria (ver Eq.

(2.2))

$$-\frac{V_{12}}{k_B T} = \lambda_{Mag} \left(\frac{D}{r}\right)^3 [\cos \omega (3 \cos^2 \theta - 1) + 3 \sin \omega \sin \theta \cos \theta \cos(\varphi - \zeta)], \quad (\text{C.12})$$

onde os ângulos são definidos de acordo com a Figura C.1, sendo r a distância centro a centro

entre as partículas. A constante de acoplamento dipolar magnético $\lambda_{Mag} = \frac{\mu^2}{k_B T D^3}$ depende do

momento de dipolo magnético μ das partículas.

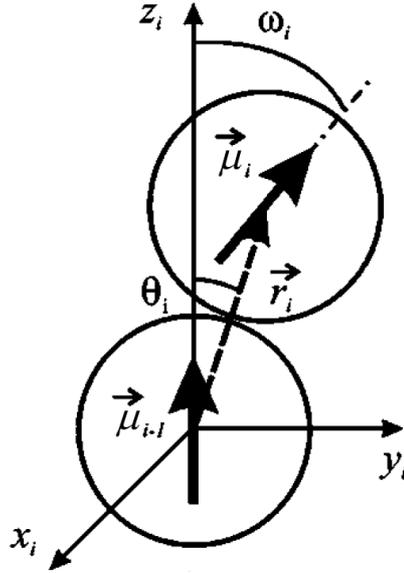


Figura C.1 – Posição e orientação do dipolo da partícula i tendo como referência um sistema de coordenadas cuja origem coincide com o centro da partícula $(i-1)$, e eixo \overline{Oz}_i é paralelo ao seu momento magnético $\vec{\mu}_{i-1}$ (Mendelev e Ivanov, 2004).

Deste modo, nos dois casos limites (campos nulo e saturado), a função de partição se torna:

$$\begin{aligned}
 Z_n(H=0) &= z_0^{n-1}, & z_0 &= \int \frac{d\vec{r}}{v} \int d\Omega \exp\left(-\frac{V_{12}}{k_B T}\right) \\
 Z_n(H \rightarrow \infty) &= z_\infty^{n-1}, & z_\infty &= \int \frac{d\vec{r}}{v} \exp\left(-\frac{V_{12}}{k_B T}\right), \quad \vec{\mu}_1 \parallel \vec{\mu}_2, \\
 d\vec{r} &= r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi, & d\Omega &= (4\pi)^{-1} \sin\omega d\omega d\zeta,
 \end{aligned} \tag{C.13}$$

onde as integrações em $d\vec{r}$ e $d\Omega$ correspondem à média sobre todas as posições e orientações da partícula na cadeia com relação à normalização dos graus de liberdade da partícula no espaço.

Sabendo da transformação $\int_0^{2\pi} f(A\cos\varphi + B\sin\varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} f(\sqrt{A^2 + B^2} \cos\varphi) d\varphi$, o termo $\cos(\varphi - \zeta)$ na Eq. (C.12) pode ser substituído por $\cos(\varphi)$. Como o integrando da função de partição (C.13) apresenta máximo estreito de altura $e^{2\lambda_{Mag}} \gg 1$ no ponto $r = D$, $\theta = \omega = 0$, pela técnica do *saddle-point*, a integral $I = \int \exp[Mf(x)] dx$, com $M \gg 1$ e $f(x)$ com máximo

global em x_0 , possui valor aproximado de

$$I \approx \exp[Mf(x_0)] \int \exp\left[-M|f''(x_0)|\frac{(x-x_0)^2}{2}\right] dx = \exp[Mf(x_0)] \sqrt{\frac{2\pi}{M|f''(x_0)|}}. \quad \text{Aplicando este}$$

raciocínio, nota-se uma contribuição significante do ponto de máximo. Expandindo-se o potencial de interação dipolar entre duas partículas vizinhas em séries de Taylor até termos de segunda ordem, com $r^3 = D^3(1+x)$, $x \ll 1$, $\omega \ll 1$, $\theta \ll 1$:

$$\begin{aligned} -\frac{V_{12}}{k_B T} &= \lambda_{Mag} \left(\frac{D}{r}\right)^3 \left[\cos \omega (3 \cos^2 \theta - 1) + 3 \sin \omega \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \right] \\ &\approx \lambda_{Mag} (1+x)^{-1} \left[\left(1 - \frac{\omega^2}{2}\right) \left(3 \left(1 - \frac{\theta^2}{2}\right)^2 - 1\right) + 3\omega\theta \left(1 - \frac{\theta^2}{2}\right) \cos \varphi \right] \\ &\approx \lambda_{Mag} (2 - 2x - 3\theta^2 - \omega^2 + 3\omega\theta \cos \varphi). \end{aligned} \quad (C.14)$$

Usando a expansão do potencial dipolar, a integral em $d\vec{r}$ fica

$$\begin{aligned} &\frac{1}{v} \int \sin \theta d\theta \int d\varphi \int r^2 dr e^{-V_{12}/k_B T} \\ &\approx \frac{6}{\pi D^3} \int_0^\infty \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \frac{D^3}{3} dx \exp[\lambda_{Mag} (2 - 2x - 3\theta^2 - \omega^2 + 3\omega\theta \cos \varphi)] \\ &= \frac{2}{\pi} \exp(2\lambda_{Mag}) \exp(-\lambda_{Mag} \omega^2) \int_0^\infty \exp(-3\lambda_{Mag} \theta^2) \theta d\theta \int_0^{2\pi} \exp(3\lambda_{Mag} \omega\theta \cos \varphi) d\varphi \int_0^\infty \exp(2\lambda_{Mag} x) dx \\ &= \frac{\exp(2\lambda_{Mag}) \exp(-\lambda_{Mag} \omega^2)}{\pi \lambda_{Mag}} \int_0^\infty \exp(-3\lambda_{Mag} \theta^2) \theta d\theta 2\pi J_0(3\lambda_{Mag} \omega\theta), \end{aligned} \quad (C.15)$$

onde se fez uso da identidade $\int_0^{2\pi} \exp(A \cos \varphi) d\varphi = 2\pi J_0(A)$. Para se solucionar a última

integral, faz-se o uso de $\int_0^\infty \exp(-B\theta^2) J_0(C\theta) \theta d\theta = \exp(C^2/4B)/(2B)$ (Luke, 1965), que

resulta em

$$\frac{1}{v} \int \sin \theta d\theta \int d\varphi \int r^2 dr e^{-V_{12}/k_B T} \approx \frac{e^{2\lambda_{Mag}}}{3\lambda_{Mag}^2} \exp(-\lambda_{Mag} \omega^2/4) \approx \frac{e^{2\lambda_{Mag}}}{3\lambda_{Mag}^2} \exp\left(-\frac{\lambda_{Mag}}{2} (\cos \omega - 1)\right). \quad (C.16)$$

Sob a ação de campo bastante intenso, os momentos magnéticos das partículas são paralelos ao campo ($\omega = 0$), e a expressão acima retorna a função de partição para um dímero de dipolos paralelos (de Gennes e Pincus, 1970; Jordan, 1973):

$$z_\infty = \frac{e^{2\lambda_{Mag}}}{3\lambda_{Mag}^2}. \quad (C.17)$$

Na ausência de campo, a média da orientação das partículas ainda deve ser calculada (de Gennes e Pincus, 1970; Jordan, 1973; Mendeleev e Ivanov, 2004):

$$z_0 = z_\infty (4\pi)^{-1} \int_0^\pi \exp\left(-\frac{\lambda_{Mag}}{2}(\cos\omega - 1)\right) d(-\cos\omega) \int_0^{2\pi} d\zeta = \frac{e^{2\lambda_{Mag}}}{3\lambda_{Mag}^3} (1 - e^{-\lambda_{Mag}}) \quad (C.18)$$

$$z_0 \approx \frac{e^{2\lambda_{Mag}}}{3\lambda_{Mag}^3}.$$

Substituindo Z_n em (C.9), encontra-se o valor do multiplicador de Lagrange na ausência de campo p_0 :

$$\sum_{n=1} np_0^n z_0^{n-1} = \phi, \quad (C.19)$$

$$p_0 = \frac{1 + 2z_0\phi - \sqrt{1 + 4z_0\phi}}{2z_0\phi} < 1.$$

Com isto, pela substituição de p_0 nas Eqs. (C.8) e (C.10), estima-se o tamanho médio das cadeias em um fluido magnético sem ação de campo (Tsebers, 1974)

$$\langle n \rangle_0 = \frac{2\phi z_0}{\sqrt{1 + 4\phi z_0} - 1}. \quad (C.20)$$

Similarmente, encontra-se p_∞ e $\langle n \rangle_\infty$.

Conforme sugerido por Zubarev e Iskakova (2000), pode-se ainda considerar a energia livre de um dímero como o valor energético para sua configuração mais estável (*head-to-tail*), de modo que $e^{2\lambda_{Mag}}$ entraria no lugar de z_0 em (C.20).

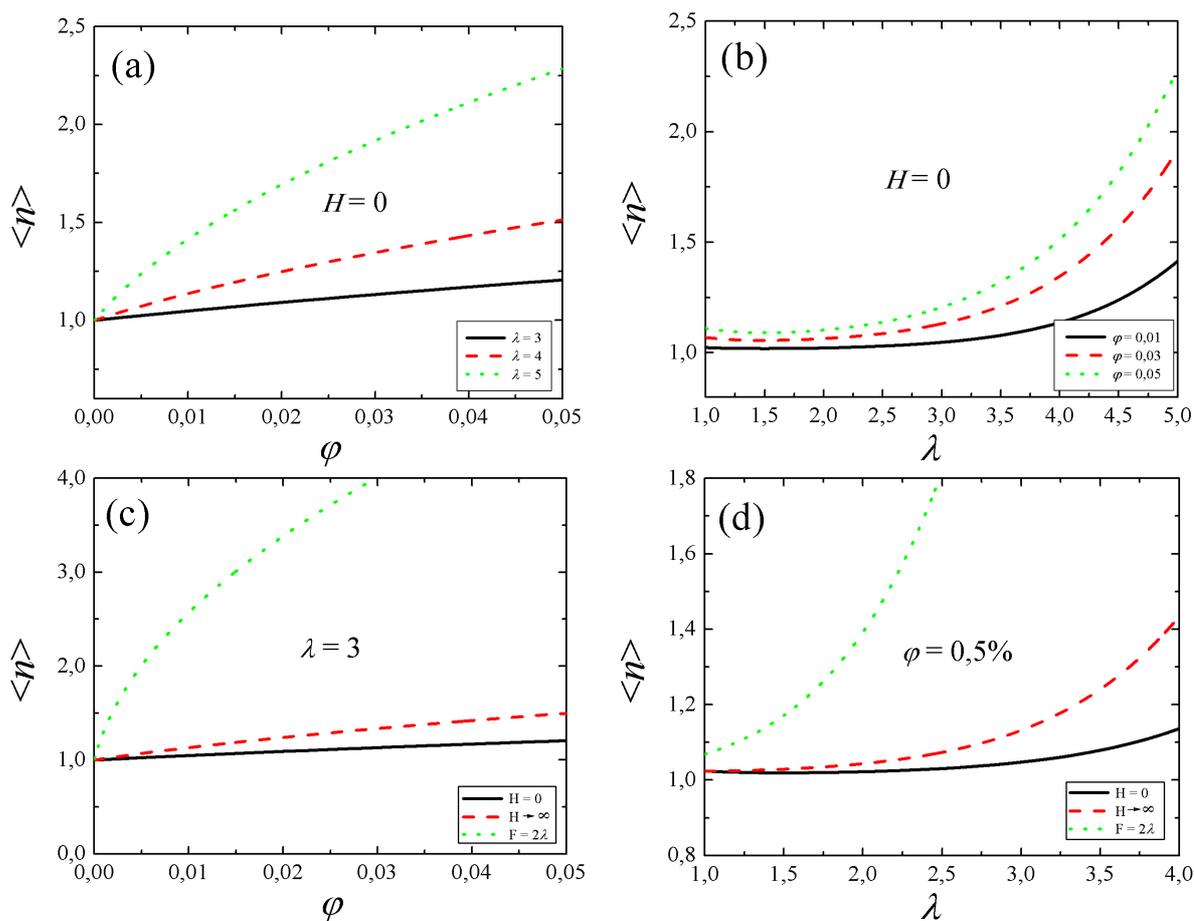


Figura C.2 –Estimativa do tamanho médio dos aglomerados (a) em função da fração volumétrica e (b) em função da constante de acoplamento dipolar magnético, ambos na ausência de campo. Estimativa do tamanho médio dos aglomerados (c) em função da fração volumétrica e (d) em função da constante de acoplamento dipolar magnético, na ausência de campo ($H=0$), sob campo intenso ($H \rightarrow \infty$) e quando a energia livre F entre duas partículas se iguala à sua energia dipolar magnética na configuração *head-to-tail*, conforme proposto por Zubarev e Iskakova (2000).

**ANEXO A – Artigo publicado no periódico *Physical Review E* como requisito para a
defesa da presente tese de doutorado**

Field-induced columnar transition of biocompatible magnetic colloids: An aging study by magnetotransmissivity

M. T. A. Eloi,¹ J. L. Santos, Jr.,² P. C. Morais,¹ and A. F. Bakuzis^{2,*}

¹*Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil*

²*Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO 74001-970, Brazil*

(Received 29 July 2009; revised manuscript received 5 January 2010; published 24 August 2010)

The field dependence of the optical transmission of tartrate-coated and polyaspartate-coated magnetite-based aqueous colloids was studied. The colloidal stock samples were diluted to prepare a series of samples containing different particle volume fractions ranging from 0.17% up to 1.52% and measured at distinct times after preparation (1, 30, 120, 240, and 1460 days). We show that the magneto-transmissivity behavior is mainly described by the rotation of linear chains, at the low-field range, whereas the analysis of the data provided the measurement of the average chain length. Results also reveal that the optical transmissivity has a minimum at a particular critical field, whose origin is related to the onset of columns of chains built from isolated particle chains, i.e., due to a columnar phase transition. We found the critical field reducing as the particle volume fraction increases and as the sample's aging time increases. To investigate the origin of this phenomenon we used phase condensation models and Mie's theory applied to a chain of spheres and to an infinite cylinder. Possible implications for magnetophotonic colloidal-based devices and biomedical applications were discussed.

DOI: 10.1103/PhysRevE.82.021407

PACS number(s): 83.80.Hj, 75.50.Mm, 42.25.Bs, 78.20.Ls

I. INTRODUCTION

Magnetic colloids (also termed magnetic fluids or ferrofluids), consisting of nanosized magnetic particles stably dispersed in a polar or nonpolar liquid carrier, provide the material platform for a broad range of applications, ranging from magneto-optical devices up to cancer diagnosis and treatment [1–8]. Magneto-optical devices include optical switches, isolators, fiber sensors, and modulators [3–6]. In fact, several studies, as for instance light scattering in magnetic colloids (MCs), date from more than 10 years ago [9–11]. Nowadays, there is a great deal of interest in using such material system for building magnetophotonic devices since photonic properties, such as backward and forward scattering, might be magnetically controlled [12–19]. Interesting results have been recently reported by Mehta *et al.* [13] regarding the zero forward scattering in magnetorheological fluids and by Philip *et al.* [15] and Cintra *et al.* [19] on field-induced extinction of light in magnetic fluids (MFs). Indeed, Laskar *et al.* [16] suggested the onset of Mie's resonances to explain the appearance of a minimum in the field dependence of the light transmissivity in MCs. Understanding the origin of such phenomena might lead to new opportunities for magnetophotonic applications.

On the other hand, investigation of magneto-optical properties of MCs is extremely interesting from the fundamental point of view, as for instance in the investigation of phase transition phenomena, which are related to the onset of bulk droplike and/or columnar structures [20–41]. In fact, it is well known that when MCs are subjected for instance to magnetic fields, reducing temperature or increasing ionic strength, the fluid can undergo a phase transition [20–24], which has been theoretically treated as a “gas-liquid” transi-

tion by several authors [27–33]. Basically, what is obtained from the models employed is the occurrence of a critical parameter value (field, ionic strength, particle volume fraction, temperature) above (or below), which phase separation takes place. However, depending on the theoretical approach used, as for example the use of the lattice gas model or a Carnahan-Starling model [27,33] while describing the fluid entropy, the critical concentration above which the phenomenon occurs can be quite different. Also, the investigated MCs may present nanoparticles which are polydisperse in size. As a consequence, in some cases, a better representation of the experiments can only be achieved assuming that polydisperse systems can be represented, essentially, as a bidisperse system, containing a large fraction of small particles mixed with a small fraction of large particles [42]. The presence of large particles within MCs plays a key role on the phase condensation phenomena. Finally, it is interesting to notice that the models used to describe the “gas-liquid” transition usually predict that the presence of linear chains within the MC system prevents the occurrence of the phase transition [35]. Further, since MC can change into solidlike state under magnetic field, biocompatible samples could be used to block the blood flow to a localized tumor, starving the cancer cells of their blood supply, causing their death. Such idea has been suggested before by Liu *et al.* using magnetorheological fluids, which unfortunately have larger particle sizes [43–45]. Therefore, the comprehension of the phase transition process should be also very useful in the biomedical field.

Indeed, small aggregates, usually linear chains, are known to spontaneously form within MCs. Probably, the first discussion about small agglomerates in MCs was related to studies investigating the origin of magnetic birefringence [46]. More recently, however, there are several theoretical and experimental works confirming the existence of agglomerates and evaluating the effect of linear chains and/or other

*Corresponding author; bakuzis@if.ufg.br

structures on the rheological, magnetic, magneto-optical, among others properties [2,35–39,47–62]. As for instance, 2D cryogenic transmission electron microscopy study performed on MFs have evidenced the appearance of a columnar phase transition, which includes a “solidlike phase” in the sense that several chains of nanoparticles bind together to form thick cylinderlike objects [20,37,38]. While trying to answer the question of how the presence of these structures, field-induced or pre-existing agglomerates, changes the properties of MCs, in particular the phase condensation process, we found the understanding of this subject still at its infancy. In fact, differently from the classical condensation phase transition [35], only recently Iskakova *et al.* [36] had theoretically concluded that the appearance of linear chains within MCs can precede the particle bulk condensation. The theoretical conclusion agrees not only with the experiments of Goldberg *et al.* [20] and Klokkenburg *et al.* [37,38], performed on two-dimensional (2D) MF films, but also with a MF resonance study reported by Skeff Neto *et al.* [63].

Since it is well known that magneto-optical effects are extremely sensitive to pre-existing and/or field-induced particle chain [2,46,57,64–66] one easily get into the conclusion that magneto-optical effects might be useful to study several phenomena in MCs, as for instance phase transitions. In this study we used a magneto-transmissivity technique to investigate the aging of biocompatible MCs, which have important biomedical applications in regard to the diagnosis and treatment of diseases [1,67,68]. The experimental setup, although simple, has been seldom used in the investigation of MCs [15,16,19,26,65]. The data provided by the measurements together with our theoretical analysis allowed us to study field-induced extinction of light in MCs [15,19] while connecting the phenomenon to a field-induced three-dimensional columnar transition [10,37,69–71]. Further, previous studies have suggested that the occurrence of a minimum on the field dependence of the magneto-transmissivity is correlated with Mie’s resonances due to field induced particle chain formation [15,16]. In addition, it was argued that the mechanism behind the Mie’s resonances was due to ferromagnetic scatterers. The idea of ferromagnetic scatterers [12] is very interesting indeed and certainly important at specific wavelengths. However, at optical wavelengths, the magnetic permeability contribution to the extinction cross section is negligible. Therefore, in order to improve our understanding of the phenomenon and check whether noninteracting nanoparticle chains could be responsible or not for the existence of the minimum in the optical transmissivity, we applied the Mie’s theory [72–74] to a chain of spheres. As far as we know, this is the first time that such procedure appears in the literature. In our approach, ferromagnetic scatterers do not give any contribution.

Since the presence of structures, such as aggregates and cylinderlike objects, can shift the Mie resonance position, the comprehension of the phenomenon might be useful for several nanophotonic-based systems, where self-organization plays an important role. In fact the kind of investigation that will be reported here could be useful for other nanoparticle-based colloids, such as: (i) metal nanoparticles (usually gold and silver), which has potential biomedical application through the phenomenon of plasmonic hyperthermia [75,76],

as well as technological ones, since it might be possible to use them as optical metamaterials [77,78]; (ii) or core-shell nanoparticles, which consist of a magnetic core and a metallic shell nanoparticle [79–81]. Although in our present work, we had not analyzed metallic or core-shell nanoparticle colloids, it is noticeable that self-organized structures, such as chains and cylinderlike objects, can have important impact on biomedical—through a shift in the plasmonic resonance position—and magnetophotonic applications.

In this study, we will show that the phenomenon of the extinction of light in MCs is related to the rotation of pre-existing and/or field-induced agglomerates. However, the existence of a minimum in the magneto-transmissivity data is actually related to the columnar phase transition. Such conclusion has important implications for the biomedical field. As for instance, an important situation where this phenomenon should be considered is in the biomedical application associated to the use of magnetizable stents, which consists of metal structures used to treat coronary artery disease [82,83]. The idea is that magnetizable stents could work as platforms to target magnetic drug delivery nanocarriers. One important thing that should be controlled at this application is the formation of self-organized structures, chains and specially columnar structures, since those structures could promote arterial and capillary embolization. Those situations are not desirable in target drug delivery systems. On the other hand, there could be situations where magnetic stents together with magnetic nanocarriers might be used to block the blood flow to a localized tumor as discussed before [43–45].

Our study has investigated two types of surface coating layers for spherical nanosized magnetite particles; tartrate and polyaspartate molecular species, the latter one being a polymer. In addition, we followed the magneto-optical properties of the MCs as a function of time. Other aging studies involving MCs, although quite rare, can be found in the literature [84–86], but usually the period of investigation is not as long as the period spent in the present study (240 days). Such kind of investigation is very important while using MCs for any technological, biomedical, or other kinds of application.

This paper is organized in the following way. First, we discuss the synthesis of the MC samples, the nanoparticle characterization, and the optical experimental setup (Sec. II). In Sec. III, we introduce the magneto-transmissivity model. Section IV is devoted to the presentation of the experimental data, revealing that the extinction of light in MCs is related to the rotation of pre-existing and/or field-induced agglomerates. The chain size of the self-organized structures was modeled using theoretical approaches from the literature and we found them to be time dependent. The critical fields were analyzed within the framework of two existing models. The first model has been used on traditional phase condensation studies (Ivanov bidisperse model) [42] whereas the second one has been applied in the description of “solidlike” transitions [71]. Besides these approaches we also included a cross section theoretical analysis using the Mie’s theory [72,73]. The Mie’s theory approach allowed us to conclude that the minimum observed in the magneto-transmissivity data can actually be attributed to the columnar phase transition. Finally, Sec. V presents our conclusions.

II. SAMPLE PREPARATION AND EXPERIMENTAL SETUP

A. Sample preparation

Tartrate-coated magnetite-based magnetic fluid—referred as TMF sample in the text—was produced as described in the literature [87,88]. Nanosized magnetite was coprecipitated from a mixture of Fe^{+2} and Fe^{+3} using ammonia solution. The dispersion was stirred at 75°C for 30 min in order to achieve the magnetite crystal formation. Then, the particles were magnetically separated and washed with distilled water up to 8 times to remove ammonia excess. Hydrochloric acid was added to the dispersion in order to reduce the pH down to 2, thus forming a stable magnetite hydrosol. In the sequence, tartaric acid sodium salt water solution was added to the magnetite hydrosol with constant stirring. For the complexation of magnetite cores with tartrate groups, the dispersion was heated for 30 min at 50°C . At the end of this process a pH2 unstable dispersion was obtained. To remove tartrate excess from the reaction medium the particles were magnetically separated and washed with distilled water. In addition, the as-produced sample was maintained under sonication for a very short time (5 min). Slight sonication was employed in order to avoid complete disruption of small agglomerates within the sample, since our interest was the investigation of agglomerates through aging and the sonication procedure might interfere with aging effects. For neutralization and colloidal stabilization of the suspension, the pH value was gradually increased up to 7.5 by adding potassium hydroxide water solution. Finally, the dispersion was filtered through glass fibers twice, obtaining a stable MF sample (TMF) dispersed at pH7 and physiological condition (0.9% NaCl). A similar procedure was applied to obtain the polyaspartate-coated magnetite-based magnetic fluid sample (PMF sample), as described in the literature [88].

B. Nanoparticle characterization

The particle size polydispersity profile of the TMF sample (see Fig. 1) was obtained from transmission electron microscopy (TEM) micrographs using the Jeol JEM-3010 ARP microscope, operating at 300 kV (resolution 1.7 \AA), from which were found the modal magnetic core diameter ($D_M=7.17\text{ nm}$) and the size dispersity ($\sigma=0.24$), assuming the lognormal distribution function $P(D) = \exp^{-\sigma^2/2} / (\sqrt{2\pi}D_M\sigma) \exp[-\ln^2(D/D_M)/(2\sigma^2)]$. The particle volume fraction (ϕ) associated to the TMF sample was calculated using $\phi = n(\pi/6) \int D^3 P(D) dD$, where n is the number of particles per unit volume, obtained from atomic absorption analysis, and $P(D)$ the particle diameter distribution. The insets of Fig. 1 show a high-resolution TEM picture (left panel) and the powder x-ray diffraction (XRD) (right panel) of the nanosized magnetite recorded with the Shimadzu XRD 6000 spectrometer using the Cu- $K\alpha$ radiation. The particle volume fraction of the TMF stock sample, taking into account only the magnetic core, was found to be 1.9%. The TMF stock sample was diluted using physiological solution in order to produce samples with different particle volume

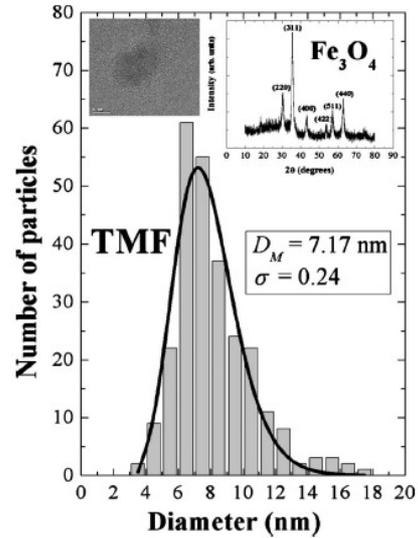


FIG. 1. Diameter distribution of the magnetic particles of TMF samples obtained from transmission electronic microscopy. The left panel shows a picture of a typical high-resolution TEM picture. At the right panel, the x-ray diffraction of nanoparticles indicates the spinel structure of magnetite.

fractions (0.17%, 0.35%, 0.70%, and 1.38%) for investigation 1, 30, 120, and 240 days after preparation.

In order to compare the influence of the surfactant layer in the experiment we also analyzed data obtained from the polyaspartate-coated magnetite-based magnetic fluid sample (PMF), whose characterization was already reported in Ref. [19]. The PMF stock sample (3.04% coated-particle volume fraction), containing particles with modal magnetic core diameter of 8.42 nm and size dispersity of 0.31 (lognormal distribution function), was diluted in order to produce a series of samples with different volume fractions (0.38%, 0.61%, 1.03%, and 1.52%) for investigation 240 days after preparation.

C. Optical experimental setup

The field dependence of the optical transmission of the MC samples presenting different particle volume fractions and aging times was investigated using the experimental setup shown schematically in Fig. 2. The sets of diluted TMF samples were evaluated 1, 30, 120, and 240 days after preparation. For comparison, the PMF samples were also evaluated 240 days after preparation. Room-temperature magneto-transmissivity data were obtained using the traditional lock-in detection technique. The experimental setup (see Fig. 2) consists of a 10 mW chopped laser beam ($\lambda=632\text{ nm}$) crossing perpendicularly the sample cell before illumination of the photo detector. The flat quartz sample cell has an internal sample thickness (l) of 1 mm. Both polarizer and analyzer are attached to a goniometer device that allows full angular rotation. The sample cell is mounted in the gap of an electromagnet so that the laser beam and the external magnetic field are mutually perpendicular. The axes of the polar-

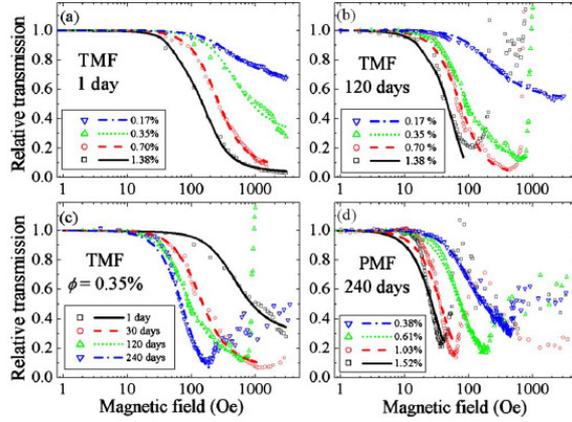


FIG. 3. (Color online) Symbols show normalized parallel transmissivity t_{\parallel} as function of magnetic field for: (a) One-day-old TMF samples, (b) 120-day-old TMF samples, (c) TMF samples possessing $\phi=0.35\%$ at different aging times, and (d) 240-day-old PMF samples, obtained from Ref. [19]. In the four panels, lines state the best fitting obtained from the model [see Eq. (5)] up to critical field.

tions and considering an x -polarized incident light only the xx component would remain and the average electric polarizability per unit volume of all particles in the laboratory coordinate system is found to be:

$$\langle \chi_Q^{\leftrightarrow} \rangle = \langle \chi_Q \rangle = \frac{\chi_Q^{zz} + 2\chi_Q^{xx}}{3} + \frac{2}{3}(\chi_Q^{zz} - \chi_Q^{xx})L_2(\xi_Q), \quad (4)$$

where $L_2(\xi_Q) = 1 - 3L(\xi_Q)/\xi_Q$ is the second-order Langevin function, with $L(\xi_Q) = 1/\tanh(\xi_Q) - 1/\xi_Q$ and the argument $\xi_Q = Q\mu_0 mH / (k_B T)$.

Moreover, considering the presence of chainlike structures of different sizes (Q) within the magnetic colloid sample and defining ϕ_Q as the volume fraction of the linear chain of Q surface-coated particles, the particle volume fraction is $\phi = \sum \phi_Q$. Thus, the parallel optical transmission $t_{\parallel} = I/I_0$ for a x -polarized light is given by:

$$\ln(t_{\parallel}) = -\frac{2\pi l}{\lambda} \sum_Q \phi_Q \text{Im}\{\langle \chi_Q \rangle\}. \quad (5)$$

Since $\text{Im}\{\chi_Q^{zz}\} > \text{Im}\{\chi_Q^{xx}\}$ for $Q > 2$, as the applied field increases t_{\parallel} is expected to decrease following a second-order Langevin function.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Symbols in all panels of Fig. 3 represent the magnetic field dependence of the normalized parallel transmission (t_{\parallel}). Normalization of t_{\parallel} was performed with respect to the transmission value at zero applied field. Figure 3(a) shows the relative transmission (normalized parallel transmission) of the one-day-old TMF samples, revealing that transmissivity decreases systematically as the applied magnetic field increases. In addition, Fig. 3(a) shows that the higher the particle volume fraction (ϕ) the more pronounced the transmis-

sivity decrease is. As shown in Fig. 3(b), the 120-day-old TMF samples reveal a similar behavior, except for the onset of a critical field (H_c), in which the relative transmission shows a minimum, also observed in the 30 and 240-day-old TMF samples (data not shown). Furthermore, note from Fig. 3(b) that the critical field value shifts downwards as the particle volume fraction increases. Figure 3(c) shows the relative transmission of the ϕ TMF sample at increasing aging times, revealing that older samples present an earlier decrease in relative transmission whereas shifting the critical field toward lower field values. These findings suggest that C_{ext} is strongly dependent upon the aging time while raises the question of which mechanisms should be responsible for the onset and shift of the critical field. For comparison, Fig. 3(d) shows the relative transmission of the 240-day-old PMF samples, already published in Ref. [19], but not analyzed within the approach presented here. Similarly, data on Fig. 3(d) also show a decrease in relative transmission down to a minimum at different critical field values which scales with the sample particle volume fraction. Indeed, samples TMF and PMF present the same relative transmission behavior as far as the aging time and particle volume fraction are concerned.

In order to explain the experimental data, we first focused on the relative transmission behavior at fields lower than H_c (see Fig. 3). The origin of the critical field is discussed later on in the text. Solid lines in Figs. 3(a)–3(d) are the best fit of the data using Eq. (5). In our analysis the surface-to-surface distance (s) was set to zero, since it is reasonable to argue that neighboring particles in a chain are touching one another. From a simple geometrical method, based on molecular orbitals, we estimated the thickness of the tartrate layer on the particle's surface around 0.55 nm. Likewise, the polyaspartate layer on the particle's surface was estimated around 3.0 nm in thickness. As the extinction process depends on the particle volume fraction, we used for samples TMF the average particle diameter of $\bar{D} = \sqrt[3]{\int D^3 P(D) dD} = 8.28$ nm. For PMF samples, however, we found $\bar{D} = 10.7$ nm instead. In order to minimize the number of fitting parameters we considered the presence of monodisperse particles, spherically shaped (not able to contribute to the magneto-optical effect), plus linear chains of average size Q_a . Basically, the model has to deal with just 2 parameters, Q_a and P_1 , the latter representing the relative population of isolated particles ($P_1 = \phi_1 / \phi$). Note that the particle volume fraction of surface-coated particles is bigger than the particle volume fraction of surface-uncoated ones by a factor of $f^{-1} = (1 + 2\delta/\bar{D})^3$.

From the fitting procedure (see solid lines) shown in Figs. 3(a)–3(d), we concluded that the employed theoretical model was able to explain the decrease of the relative transmission as a function of the applied magnetic field for fields lower than H_c , indicating that field-induced alignment of pre-existing linear chains can cause the observed extinction of light intensity. The proposed approach showed better fitting results for samples presenting lower particle volume fractions whereas slight deviations between the data and the fittings was observed for the more concentrated samples. This finding could be an indication of field-induced chain forma-

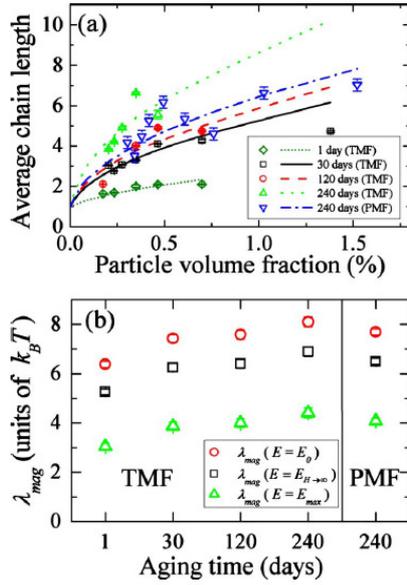


FIG. 4. (Color online) (a) Symbols denote average chain size $\langle Q \rangle$ acquired from fitting parameters as function of particle volume fraction. Lines state best adjustment of average chain length according to theoretical calculation [see Eq. (6)] for different days. (b) Symbols show dipolar magnetic coupling constant λ_{mag} obtained from fitting parameter E for no-applied field ($E=E_{H=0}$), infinity magnetic field ($E=E_{H \rightarrow \infty}$), and head-to-tail configuration ($E=E_{max}$).

tion for samples presenting higher ϕ values. Therefore, we also modeled the experimental data considering the increase of the average chain length as a function of the applied field using the theoretical models described in Refs. [47,49]. However, in the range of particle volume fractions investigated we found a very tiny difference between the calculated chain size with and without applied field. Furthermore, while analyzing the fittings achieved with the TMF (nonpolymer coated) samples we found that the fittings obtained with the PMF (polymer coated) samples were poorer. This might be related to the presence of complex structures (rings or branched clusters) not considered in the present approach, appearing on MCs based on polymer coated nanosized particles in which the interaction between the surface coating species in neighboring particles can be more complicated.

Moreover, the approach used to fit the relative transmission data was able to provide information regarding the average chain length within the MC samples investigated. The particle volume fraction dependence of the average chain length, the latter defined as $\langle Q \rangle = P_1 + (1 - P_1)Q_a$ and obtained from the fitting procedure, is represented by symbols in Fig. 4(a). Our findings regarding the TMF sample show that the average chain length has a tendency to increase with the increasing of both aging time and particle volume fraction. It is quite obvious the increasing of $\langle Q \rangle$ as the ϕ value increases, as already reported in the literature through experiments and calculations [47,49,52–56,92,93]. However, the finding that older samples present longer chains reveals that MC samples do not possess a static equilibrium as far as the

chain length is concerned. The particle volume fraction dependence of the average chain length obtained for the 240-day-old PMF sample (see symbols) is also presented in Fig. 4(a). Lines (dotted, dashed, dot-dashed, solid) in Fig. 4(a) represent the fittings of the experimental data (symbols) according to the model described in the next paragraph.

The dependence of the average chain length on the volume fraction is described by [35,36,54]:

$$\langle Q \rangle = \frac{2\phi e^E}{\sqrt{1 + 4\phi e^E - 1}}. \quad (6)$$

Equation (6) was first derived by Cebers, using the method of chemical equilibrium for the different types of aggregates [54]. By considering the MC as an ideal gas mixture of chains and minimizing its free energy, Zubarev and Iskakova obtained the same expression, where E is a dimensionless energy parameter of neighboring particles in a chain, normalized with respect to the thermal energy ($k_B T$) [35,36]. Lines in Fig. 4(a) represent the best fit of $\langle Q \rangle$ using Eq. (6). For zero applied field, one has $E_{H=0} = 2\lambda_{mag} - \ln(3\lambda_{mag}^3)$, whereas $E_{H \rightarrow \infty} = 2\lambda_{mag} - \ln(3\lambda_{mag}^2)$ represents the energy parameter at very strong fields [52,53]. Note that the interaction parameter $\lambda_{mag} = m^2 / (D^3 k_B T)$ represents the magnetic dipole-dipole coupling constant. Neglecting the chain entropy, we can also model E as the maximum dipolar attraction among two touching particles within the head-to-tail configuration as $E_{max} = 2\lambda_{mag}$ [47]. Figure 4(b) shows the λ_{mag} parameter (in units of $k_B T$) as a function of the samples' aging time obtained within the three particular cases discussed above, i.e., $E=E_{H=0}$, $E=E_{H \rightarrow \infty}$, and $E=E_{max}$. Despite the excellent qualitative agreement, the values we found for the coupling constant (λ_{mag}) correspond to particle diameters ranging from 12.8 to 17.7 nm. It is possible that the λ_{mag} values we found are overestimated because other interaction terms were not included in the calculation of the chain length, which are extremely important at this particle size range, as for instance the van der Waals and the steric interactions [56]. Another possible reason, however, could be related to the particle size growth during the experimental running time. Nevertheless, we should stress that during the time window of our experiments (up to 240 days) we found no evidences of particle size growth in the MC samples investigated.

Due to the presence of surfactant molecules, the steric interaction among two neighboring surface-coated spheres is described by [94]:

$$\frac{E_S}{k_B T} = \begin{cases} 2\pi D^2 \zeta \left[2 - \frac{y+D}{\delta} \ln \left(\frac{2\delta+D}{y+D} \right) - \frac{y}{\delta} \right], & y \leq 2\delta, \\ 0, & y > 2\delta, \end{cases} \quad (7)$$

where ζ is the grafting coefficient, representing the surface density of molecular species, and y is the surface-to-surface separation distance between magnetic cores. Analysis of Eq. (7) shows that the smaller the distance y the stronger the steric repulsion (E_S). Note that in the head-to-tail configuration the dipole-dipole magnetic interaction is proportional to $(1+y/D)^{-3}$. Considering the magnetic dipole coupling con-

TABLE I. Dipole coupling constant (λ_{mag}), obtained from $E=E_{H \rightarrow \infty}$ case, and the estimated surface-to-surface distance between magnetic core of neighboring particles (y), considering that $y=2\delta$ for 1-day-old TMF samples.

Surfactant species	Aging time (days)	λ_{mag}	y (nm)
Tartrate	1	5.3	1.1
	30	6.3	0.57
	120	6.4	0.50
	240	6.9	0.29
Polyaspartate	240	6.5	6.0

stant obtained from $E_{H \rightarrow \infty}$ [see Fig. 4(b)] as an effective dipolar magnetic energy it is possible to estimate the time evolution of the surface-to-surface distance between spherical cores. The fitting parameter for infinite applied field was chosen because it is compatible with the head-to-tail alignment and provides values of λ_{mag} between the two limiting cases (E_{max} and $E_{H=0}$). Table I presents the estimated values of the surface-to-surface separation between neighboring particles, considering $y=2\delta$ for one-day-old samples. Data presented in Table I suggest that particles in a chain get closer together as the MC samples age, a clear indication that desorption of surfactant layers takes place upon samples' aging. Though the polyaspartate species are longer than the tartrate ones we found similar interaction energy for the two 240-day-old MC samples. This finding strongly indicates the contribution of additional particle-particle interaction terms not included in our approach, since bigger particles increase magnetic dipolar interaction whereas longer surfactant molecules assure stability with smaller aggregates.

We are now in position to investigate the origin of the critical field and its connection with particle chains. Symbols in Fig. 5(a) represent the critical field versus the particle volume fraction of TMF samples, at different aging times. Symbols in Fig. 5(b) compare the $H_c \times \phi$ data of TMF and PMF 240-day-old samples. Similar behavior can be found in the literature [15,19]. From our data two tendencies are observed: the older and the more concentrated the MC samples are the lower the critical fields observed. Philip *et al.* [15] have suggested that the critical field should follow a power law decay with respect to the particle volume fraction ($H_c \propto \phi^{-\beta}$), indicating that the observed structural phase transition is triggered by chain formation [15,16,71]. Further, the authors suggested that magnetic scatterers [12] are responsible for Mie's resonance, the reason for the minimum in transmissivity. According to scaling analysis the power law exponent (β) is expected to lie in between 0.25 and 0.75 [71]. Although our results can be fitted with a power law, the fittings provided critical exponents varying from 2.6 to 4.1 for the TMF samples and 2.1 for the PMF samples. Nevertheless, the values we found for β are much larger than the expected theoretical value for chain formation.

In order to investigate the role of isolated nanoparticle chains on the minimum of the transmissivity, we calculated the extinction efficiency, defined as the ratio between C_{ext} and orthogonal projected area of the sphere. Mie's extinction

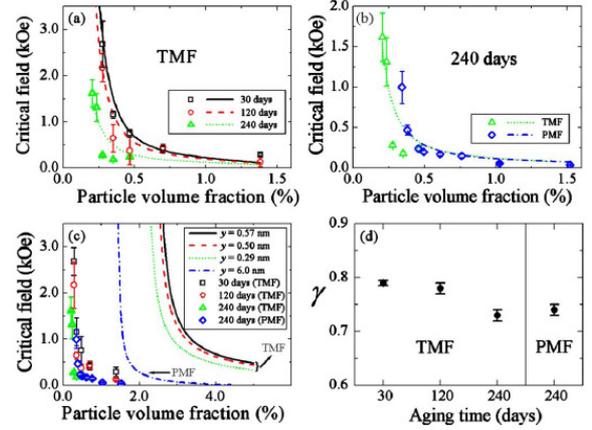


FIG. 5. (Color online) (a) Symbols show H_c as function of particle volume fraction for TMF samples at different aging times, and (b) for 240-day-old TMF and PMF samples. Lines are the fitting of experimental data according to the structural transition model [see Eq. (11)]. (c) Symbols reveal critical field as function of particle volume fraction for all samples. Phase diagrams (lines) estimate critical field as function of volume fraction according to Ivanov's model [42] for bidisperse magnetic fluids that simulate studied samples. (d) Parameter γ obtained from each adjustment.

efficiency is given by $Q_{ext}=(2/x^2)\Sigma(2n+1)\text{Re}\{a_n+b_n\}$, where $\text{Re}\{\}$ denotes the real part of the argument whereas a_n and b_n are extinction coefficients in the optical wavelengths, given in terms of Riccati-Bessel's functions $\psi_n(\rho)$ and $\xi_n(\rho)$ [73]:

$$a_n = \frac{M\psi_n(Mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(Mx)}{M\psi_n(Mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(Mx)},$$

$$b_n = \frac{\psi_n(Mx)\psi_n'(x) - M\psi_n(x)\psi_n'(Mx)}{\psi_n(Mx)\xi_n'(x) - M\xi_n(x)\psi_n'(Mx)}, \quad (8)$$

where prime (') indicates differentiation with respect to the argument (ρ), $x=\pi D/\lambda$, and the relative refractive index M is given in terms of particle and medium electric permittivity: $M^2=\epsilon_1/\epsilon_m$. The Riccati-Bessel's functions can be obtained from $\psi_n=\rho j_n(\rho)$ and $\xi_n=\rho h_n^{(1)}(\rho)$, where j_n are spherical Bessel's functions of first type and $h_n^{(1)}$ are spherical Hankel's functions.

In order to take into account chain formation, we define an effective refractive index $M(Q)$ replacing χ_Q^{zz} in Clausius-Mossotti's relation:

$$M(Q) = \sqrt{\frac{2\chi_Q^{zz} + 3}{3 - \chi_Q^{zz}}}. \quad (9)$$

The zz component was chosen because chains tend to align along the applied magnetic field, at high-field values. From this point of view we were able to simulate the effect of chain formation in the Mie's resonance. Figure 6 shows the behavior of the calculated extinction efficiency for different chain lengths ($Q=1, 2, 5$, and 100 nanoparticles in the linear chain). Considering $\lambda=632$ nm and the magnetite param-

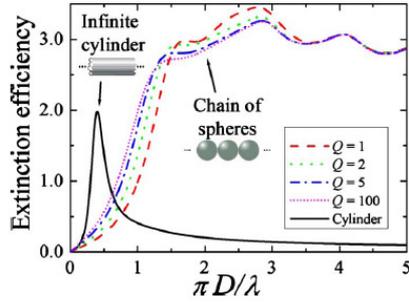


FIG. 6. (Color online) Extinction efficiency for Q chains formed by coated spheres and for an infinite cylinder which longitudinal axis makes 1° with incident electric field.

eters we found that the first Mie's resonance—the first maximum in extinction efficiency—occurs for monomers ($Q=1$) at a particle diameter of 344 nm whereas for pentamers ($Q=5$) we found the value of 312 nm in particle diameter. Even for a chain consisting of hundred of particles ($Q=100$), the Mie's resonance peaks do not shift significantly. Therefore, although the increase of the chain length leads to changes on the Mie's resonance positions, such phenomenon is not able to explain our data, since the modal size obtained for the MCs is two orders of magnitude smaller. Furthermore, using the Debye's theory [95] at optical wavelengths, one can show that the real and the imaginary parts of the magnetic susceptibility are both negligible. Therefore, although ferromagnetic scatterers represent an interesting idea, it seems that it plays no role in the present context. Since the fitting procedure using the power law does not provides exponents in the expected range, indicating that particles cannot work as magnetic scatterers in the studied wavelength, and also isolated chains are not able to produce Mie's resonance for particles smaller than 313 nm, a different physical phenomenon should be responsible for the minimum in the optical transmissivity.

A plausible origin for the critical field is a gas-liquid-like transition. Ivanov [42] used a thermodynamic model to investigate this phase transition in MF samples. The free energy for polydisperse magnetic particles suspended in a MF was modeled as [42]:

$$F = N_0 \mu_0^o + \sum_i N_i \left(\mu_i^o + k_B T \ln \phi_i - k_B T \ln \frac{\sinh \xi_i}{\xi_i} \right) - k_B T F_{CS} - k_B T \sum_{i,j} N_i \phi_j G_{ij}, \quad (10)$$

where the index i indicates properties of the N_i nanoparticles with diameter D_i and volume fraction ϕ_i . μ_i^o is the chemical potential of an isolated magnetic particle and μ_0^o is the chemical potential of the pure carrier liquid consisting on N_0 molecules. As described in Ref. [96], F_{CS} is the free energy for a polydispersed hard-sphere gas, whose description is based on the Carnahan-Starling's equation of state. $\xi_i = \mu_0 m_i H / (k_B T)$ is the Langevin factor of each particle with magnetic moment $m_i = (\pi/6) D_i^3 M_s$. Dipolar magnetic interaction among single particles' pairs is

described via $G_{ij} = 4\lambda_{ij} L(\xi_i) L(\xi_j) + (4/3)\lambda_{ij}^2$, with $\lambda_{ij} = 8m_i m_j / [k_B T (D_i + D_j + y)^3]$. The extra term y , not present in the original approach, was added because we considered a non-null distance between neighboring magnetic cores, due to the particle's surface coating layer. The particle size was modeled by a bidisperse system, presenting small and large particles. The diameter of small particles (D_1) was given by the average diameter of the distribution. The diameter of large particles (D_2) and their relative population were found in order to keep unchanged the averages $\langle D^3 \rangle$ and $\langle D^6 \rangle$ [42]. Using the Ivanov's model [42], we found for the TMF samples investigated $D_1 = 7.8$ nm (relative population of 96.4%) and $D_2 = 14.4$ nm. Likewise, for PMF samples we found $D_1 = 9.7$ nm (relative population of 95.5%) and $D_2 = 19.8$ nm. From Eq. (10) we obtained the chemical potential associated to both large and small particles. By detecting the presence of bends (analogous to the van der Waals loops) in the chemical potential as a function of particle volume fraction for given magnetic fields, we were able to build the phase diagram. Moreover, by using the surface-to-surface distance (y) between magnetic cores, as reported in Table I, we were able to simulate the evolution of the phase diagram induced by applied fields according to the Ivanov's model, as shown in Fig. 5(c). Our calculation shows that reduction of y leads to the decrease of H_c , in very good agreement with our experimental data. A qualitative comparison between phase diagram (lines) and experimental critical fields (symbols), both plotted in Fig. 5(c), shows that the dependence of H_c on ϕ is quite similar. However, phase transition is expected to occur in samples presenting particle volume fractions above the values actually used in our experiments. This difference may result from neglecting the existence of particle chains in the approach used and, consequently, the interaction between them. As long as bigger particles induce phase transition at lower ϕ values the presence of particle chains within TMF samples might be able to shift the phase diagram downwards. Nevertheless, the present theory does not take into account the existence and interaction of particle chains. Indeed, in a recent work Iskakova *et al.* [36] took into consideration the interaction among particle chains, though in their work comparison between MFs with and without particle chains was made only for monodisperse samples.

Regarding stable MC samples, as the applied magnetic field strength increases and becomes strong enough, particle chains might nucleate to form cylinderlike structures, a phenomenon known as columnar phase transition. The phenomenon has already been observed in two-dimensional MFs employing cryogenic transmission electron microscopy [20,37,38]; in ferrofluid emulsions [71], and in 2D systems possessing magnetic nanoparticles encapsulated in micron-sized polymer beads [97], both using optical microscopy; or even by naked eye as recently reported [19]. The critical magnetic field (H_c) above which this columnar phase transition occurs was estimated by equating the short-range direct interaction between particle chains and the fluctuation energy of a single particle chain within the column [71]:

$$H_c \approx A \left(\frac{\phi^\gamma}{G^2} \right) \exp \left(\frac{\pi G}{\phi^{\gamma/2}} \right), \quad (11)$$

where A is a constant that depends on both the dc magnetic permeability of the suspended particle and the liquid carrier

plus the particle diameter dispersity. The γ parameter reflects the sensitivity of the volume fraction dependence of the average distance between particle chains within the columns and G is a geometrical factor describing the particle chain arrangement within the column. Lines in Figs. 5(a) and 5(b) are the best fit of the experimental data (symbols) according to Eq. (11). We first fitted the 30-day-old sample data, from which we found $A=1.9\pm 0.2$, $G=0.29\pm 0.03$, and $\gamma=0.79\pm 0.02$. Interestingly, the G parameter value we found was quite similar to the one reported for MF emulsions [71]. Then, to analyze the older samples we fixed the obtained A and G values. This procedure was chosen to better understand the physical process behind the phenomenon, since strong dependence was found among the three parameters. Figure 5(d) shows the γ parameter at different aging times, revealing reduction of the γ parameter as the aging time increases. Our results indicate that isolated particle chains approach each other within the columns as the sample aging increases, probably due to surface coating layer desorption [56,66], which is in agreement with our chain length analysis (see Table I). From the dependence of the average chain size upon the aging time and particle volume fraction, we conclude that longer particle chains help the nucleation process toward columns formation.

By modeling columns as infinite cylinders, one can find the cylinder's critical diameter at which Mie's resonance takes place. In this case the extinction efficiency of the cylinder (Q_{cyl}) is given by the ratio between the cylinder's extinction cross section and its orthogonal projected area ($L \times D_{cyl}$), where L and D_{cyl} are the cylinder's length and diameter, respectively. According to the literature, $Q_{cyl}=(2/x)\text{Re}\{c_0+2\sum c_n\}$, where the coefficients c_n are given by [73]:

$$c_n = \frac{W_n B_n + i D_n C_n}{W_n V_n + i D_n^2},$$

$$B_n = \xi [M^2 \xi J_n'(\eta) J_n(\xi) - \eta J_n'(\eta) J_n'(\xi)],$$

$$C_n = n \cos \eta J_n(\eta) J_n(\xi) (\xi^2 / \eta^2 - 1),$$

$$D_n = n \cos \eta J_n(\eta) H_n^{(1)}(\xi) (\xi^2 / \eta^2 - 1),$$

$$V_n = \xi [M^2 \xi J_n'(\eta) H_n^{(1)}(\xi) - \eta J_n(\eta) H_n^{(1)'}(\xi)],$$

$$W_n = i \xi [\eta J_n(\eta) H_n^{(1)'}(\xi) - \xi J_n'(\eta) H_n^{(1)}(\xi)], \quad (12)$$

with $\xi = x \sin \vartheta$, $\eta = x \sqrt{M^2 - \cos^2 \vartheta}$, $x = \pi D_{cyl} / \lambda$, J_n is first kind Bessel's functions, $H_n^{(1)}$ is first type Hankel's functions and ϑ denotes the angle between the cylinder's axis and the incident electric field. The coefficients described in Eq. (12) were used to calculate the extinction efficiency of an infinite cylinder (see Fig. 6), where the direction of the electric field of the incident light and the cylinder's axis are 1° off. Mie's resonance was found to occur around a critical diameter of 80 nm, indicating that for the MC samples investigated here about 10 particle chains can be placed side-by-side across the columns' diameter. This phenomenon could easily happen at the columnar phase transition.

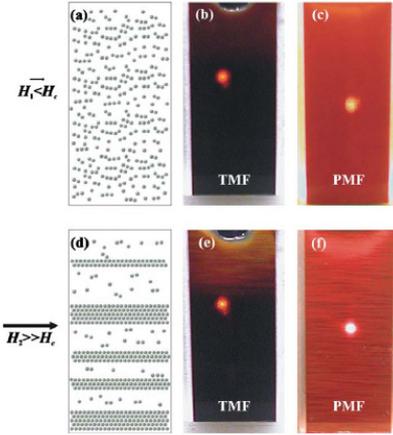


FIG. 7. (Color online) (a) Schematic of nanoparticle configuration in the carrier liquid and pictures of (b) TMF and (c) PMF samples for fields lower than the critical value ($H_1 < H_c$) (d) Representation of nanoparticles configuration and pictures of (e) TMF and (f) PMF samples for very strong magnetic field and the sample is homogeneous (a–c). At high fields, much stronger than H_c , smooth stripes could be seen in the samples, which are the columnar structures growing up and settling down (d–f).

Figure 7 reproduces the expected configurations of nanoparticles within a MC sample as the applied magnetic field (H) is compared to the critical field (H_c). For applied fields $H < H_c$ [see Fig. 7(a)], particle chains within the MC sample start to align along the applied field, leading to the decrease in relative transmission. Figures 7(b) and 7(c) shows pictures obtained from the TMF and PMF samples for low fields, supporting the scheme presented in Fig. 7(a). Then, for applied fields $H > H_c$, longer particle chains collapse into cylinderlike structures, incorporating smaller chains and monomers, forming long columns of particle chains and leading to a columnar phase transition. The columnar structures reach a critical diameter able to produce the Mie's resonances, being responsible for the minimum in the magneto-transmissivity experiment. Increasing even further the magnetic field ($H \gg H_c$) the columnar structures become thicker and heavier [see Fig. 7(d)]. As a consequence, the thick columnar structures start to flocculate, following precipitation under gravity. Figures 7(e) and 7(f) corresponds to the pictures of the TMF and PMF samples at magnetic fields much stronger than the critical value, where it can be observed, by naked eye, the presence of horizontal columnar structures, especially in the PMF sample [19].

We also studied the dependence of the relative transmission and, consequently, the critical field, as a function of the rate at which the applied magnetic field is increased. The 1460-day-old PMF samples, at different particle volume fractions, were investigated under four increasing magnetic field rate values (dH/dt). Figure 8(a) shows the relative transmission data for the most concentrated PMF sample ($\phi=1.52$). We found that the faster the magnetic field is increased from zero the higher the critical field observed. Interestingly, at the fastest field rate value employed

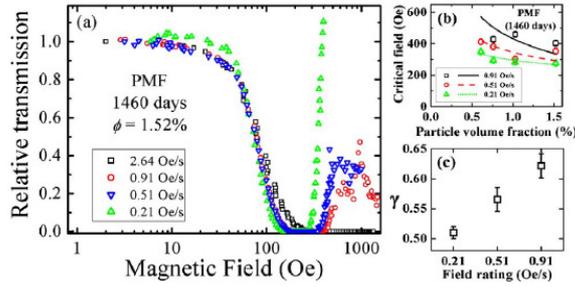


FIG. 8. (Color online) (a) Symbols show relative parallel transmissivity t_{\parallel} for 1460-day-old PMF samples possessing $\phi=1.52$ as function of magnetic field for different field ratings. (b) Symbols show H_c as function of particle volume fraction for 1460-day-old PMF samples at different field ratings. Lines are the fitting of experimental data according to the structural transition model (see Eq. (11)). (c) Parameter γ obtained from each adjustment.

(2.64 Oe/s) we observed no columnar phase transition [see Fig. 8(a)]. A similar behavior was found for other values of particle volume fractions investigated. Symbols in Fig. 8(b) show the particle volume fraction dependence of the critical field at different field rate values whereas the lines (solid, dashed, dotted) indicate the best fit of the experimental data according to Eq. (11). The geometrical factor describing the particle chain arrangement in a columnlike structure was fixed in $G=0.29$. Then, we fitted the data corresponding to the slowest field rate value employed (0.21 Oe/s), which is the one used on our previous measurements, resulting in $A=13.3 \pm 0.8$ and $\gamma=0.51 \pm 0.01$. In order to clarify the underlying physics and to fit the other two sets of data (0.51 and 0.91 Oe/s), we fixed the parameter A . The values of γ we found for different field rate values are shown in Fig. 8(c), revealing that the faster the increase of the applied field the higher the γ parameter. Our finding indicates that the rate at which the applied magnetic field increases influences the onset and the structure of field-induced particle chains and columns in MCs. This finding might be extremely important for biomedical applications of magnetic colloid-based mate-

rials, since preventing the onset of such structures might help avoid embolization in arteries and capillaries.

V. CONCLUSION

In conclusion, the magneto-transmissivity of aqueous colloid samples based on nanosized magnetite surface-coated with tartrate and polyaspartate were investigated. The theoretical model employed to analyze the data showed that rotation of pre-existing or field-induced chains of nanosized magnetite within the samples can be responsible for the observed decrease of transmitted light as the applied magnetic field increases. The analysis indicates that the average chain length increases as the sample's aging time increases, suggesting that magnetic colloids do not possess a static equilibrium configuration and surface-coating species have desorbed out from magnetite particles. At a critical field we found a minimum in the magneto-transmissivity, here identified as due to a columnar phase transition taking place within the magnetic colloid, in which isolated chains of particles bind together to form columnar-like structures. Although particle chain formation shifts the Mie's resonance peak position, the theory shows that the onset of columnar-like structures are more likely to explain the observed phase transition. Therefore, since such transition depends on the particle size and particle volume fraction concentration, the field-dependence of the magneto-transmissivity could be used to build magnetically tunable colloidal-based photonic devices. Moreover, we could establish the dependence of critical field on magnetic field rating, which has important implications on biomedical applications.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Brazilian agencies CNPq, FINEP, and FUNAPE for financial support, Dr. Norbert Buske for providing the MC samples, Dr. Leandro Martin Socolovsky for the TEM measurements, and the National Synchrotron Light Laboratory (LME-LNLS, Campinas, Brazil) for the use of the TEM facility.

- [1] A. Ito, H. Honda, and T. Kobayashi, *Cancer Immunol. Immunother* **55**, 320 (2006).
- [2] A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, P. P. Gravina, L. C. Figueiredo, P. C. Morais, L. P. Silva, R. B. Azevedo, and O. Silva, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2355 (2004).
- [3] H. E. Horng, C. S. Chen, K. L. Fang, S. Y. Yang, J. J. Chieh, C.-Y. Hong, and H. C. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5592 (2004).
- [4] S. Pu, X. Chen, Z. Di, and Y. Xia, *J. Appl. Phys.* **101**, 053532 (2007).
- [5] J. J. Chieh, S. Y. Yang, H. E. Horng, C.-Y. Hong, and H. C. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 133505 (2007).
- [6] W. Liao, X. Chen, Y. Chen, S. Pu, Y. Xia, and Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 151122 (2005).
- [7] S. J. DeNardo, G. L. DeNardo, A. Natarajan, L. A. Miers, A. R. Foreman, C. Gruettner, G. N. Adamson, and R. Ivkov, *J. Nucl. Med.* **48**, 437 (2007).
- [8] C. L. Dennis, A. J. Jackson, J. A. Borchers, P. J. Hoopes, R. Strawbridge, A. R. Foreman, J. van Lierop, C. Gruettner, and R. Ivkov, *Nanotechnology* **20**, 395103 (2009).
- [9] T. Du, S. Yuan, and W. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1844 (1994).
- [10] J. Liu, E. M. Lawrence, A. Wu, M. L. Ivey, G. A. Flores, K. Javier, J. Bibette, and J. Richard, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2828 (1995).
- [11] W. Luo, T. Du, and J. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4134 (1999).
- [12] F. A. Pinheiro, A. S. Martinez, and L. C. Sampaio, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1435 (2000); **85**, 5563 (2000).
- [13] R. V. Mehta, R. Patel, R. Desai, R. V. Upadhyay, and K.

- Parekh, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 127402 (2006).
- [14] R. V. Mehta, R. Patel, and R. V. Upadhyay, *Phys. Rev. B* **74**, 195127 (2006).
- [15] J. Philip, J. M. Laskar, and B. Raj, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 221911 (2008).
- [16] J. M. Laskar, J. Philip, and B. Raj, *Phys. Rev. E* **78**, 031404 (2008).
- [17] C. Z. Fan, G. Wang, and J. P. Huang, *J. Appl. Phys.* **103**, 094107 (2008).
- [18] S. Pu, T. Geng, X. Chen, X. Zeng, M. Liu, and Z. Di, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 2345 (2008).
- [19] E. R. Cintra, J. L. Santos, Jr., L. M. Socolovsky, N. Buske, and A. F. Bakuzis, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, e351 (2008).
- [20] P. Goldberg, J. Hansford, and P. J. Heerden, *J. Appl. Phys.* **42**, 3874 (1971).
- [21] C. F. Hayes, *J. Colloid Interface Sci.* **52**, 239 (1975).
- [22] E. A. Peterson and D. A. Krueger, *J. Colloid Interface Sci.* **62**, 24 (1977).
- [23] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart, *J. Colloid Interface Sci.* **132**, 43 (1989).
- [24] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, and E. Hasmonay, *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 1 (1995).
- [25] W. E. L. Haas and J. E. Adams, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 571 (1975).
- [26] W. Reed and J. H. Fendler, *J. Appl. Phys.* **59**, 2914 (1986).
- [27] A. O. Tsebers, *Magnetohydrodynamics* **18**, 137 (1982).
- [28] K. Sano and M. Doi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 2810 (1983).
- [29] Y. A. Buyevich and A. O. Ivanov, *Physica A* **190**, 276 (1992).
- [30] A. O. Tsebers, *Magnetohydrodynamics* **28**, 24 (1992).
- [31] A. Y. Zubarev and A. O. Ivanov, *Phys. Rev. E* **55**, 7192 (1997).
- [32] A. Y. Zubarev and A. O. Ivanov, *Physica A* **251**, 332 (1998).
- [33] D. Lacoste and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. E* **64**, 041506 (2001).
- [34] J. Richardi, D. Ingert, and M. P. Pileni, *Phys. Rev. E* **66**, 046306 (2002).
- [35] A. Y. Zubarev and L. Y. Iskakova, *Phys. Rev. E* **65**, 061406 (2002).
- [36] L. Y. Iskakova, G. A. Smelchakova, and A. Y. Zubarev, *Phys. Rev. E* **79**, 011401 (2009).
- [37] M. Klokkenburg, B. H. Erne, J. D. Meeldijk, A. Wiedenmann, A. V. Petukhov, R. P. A. Dullens, and A. P. Philipse, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 185702 (2006).
- [38] M. Klokkenburg, B. H. Erne, A. Wiedenmann, A. V. Petukhov, and A. P. Philipse, *Phys. Rev. E* **75**, 051408 (2007).
- [39] J. Richardi, M. P. Pileni, and J.-J. Weis, *Phys. Rev. E* **77**, 061510 (2008).
- [40] J. Jordanovic and S. H. L. Klapp, *Phys. Rev. E* **79**, 021405 (2009).
- [41] J. J. Weis, *Mol. Phys.* **103**, 7 (2005).
- [42] A. O. Ivanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **154**, 66 (1996).
- [43] J. Liu, G. A. Flores, and R. Sheng, *J. Magn. Magn. Mater.* **225**, 209 (2001).
- [44] G. A. Flores, R. Sheng, and J. Liu, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **10**, 708 (1999).
- [45] G. A. Flores and J. Liu, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **13**, 641 (2002).
- [46] P. C. Scholten, *IEEE Trans. Magn.* **16**, 221 (1980).
- [47] A. Y. Zubarev and L. Y. Iskakova, *Phys. Rev. E* **61**, 5415 (2000).
- [48] A. Y. Zubarev and L. Y. Iskakova, *Phys. Rev. E* **76**, 061405 (2007).
- [49] V. S. Mendelev and A. O. Ivanov, *Phys. Rev. E* **70**, 051502 (2004).
- [50] A. O. Ivanov, Z. Wang, and C. Holm, *Phys. Rev. E* **69**, 031206 (2004).
- [51] A. Y. Zubarev and L. Y. Iskakova, *Phys. Rev. E* **68**, 061203 (2003).
- [52] P. G. DeGennes and P. A. Pincus, *Phys. Kondens. Mater.* **11**, 189 (1970).
- [53] P. C. Jordan, *Mol. Phys.* **25**, 961 (1973).
- [54] A. O. Tsebers, *Magnetohydrodynamics* **10**, 135 (1974).
- [55] L. L. Castro, M. F. da Silva, A. F. Bakuzis, and R. Miotto, *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 553 (2005).
- [56] L. L. Castro, G. R. R. Gonçalves, K. S. Neto, P. C. Morais, A. F. Bakuzis, and R. Miotto, *Phys. Rev. E* **78**, 061507 (2008).
- [57] E. R. Cintra, F. S. Ferreira, J. L. Santos, Jr., J. C. Campello, L. M. Socolovsky, E. M. Lima, and A. F. Bakuzis, *Nanotechnology* **20**, 045103 (2009).
- [58] R. W. Chantrell, A. Bradbury, J. Popplewell, and S. W. Charles, *J. Appl. Phys.* **53**, 2742 (1982).
- [59] P. J. Camp, J. C. Shelley, and G. N. Patey, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 115 (2000).
- [60] A. Ghazali and J. C. Levy, *Phys. Rev. B* **67**, 064409 (2003).
- [61] T. Kruse, H.-G. Krauthäuser, A. Spanoudaki, and R. Pelster, *Phys. Rev. B* **67**, 094206 (2003).
- [62] T. Kristóf and I. Szalai, *Phys. Rev. E* **68**, 041109 (2003).
- [63] K. Skeff Neto, A. F. Bakuzis, G. R. R. Goncalves, F. Pelegrini, and P. C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 129 (2005).
- [64] A. F. Bakuzis, A. F. da Silva, P. C. Morais, L. S. F. Olavo, and K. Skeff Neto, *J. Appl. Phys.* **87**, 2497 (2000).
- [65] S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, and S. Chikazumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 3362 (1987).
- [66] M. T. A. Eloi, R. B. Azevedo, E. C. D. Lima, A. C. M. Pimenta, and P. C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 220 (2005).
- [67] S. P. Leary, C. Y. Liu, and M. L. J. Apuzzo, *Neurosurgery* **58**, 1009 (2006).
- [68] J. W. M. Bulte, T. Douglas, B. Witwer, S. C. Zhang, E. Strable, B. K. Lewis, H. Zywicke, B. Miller, P. van Gelderen, B. M. Moskowitz, I. D. Duncan, and J. A. Frank, *Nat. Biotechnol.* **19**, 1141 (2001).
- [69] H. Wang, Y. Zhu, C. Boyd, W. Luo, A. Cebers, and R. E. Rosenzweig, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1929 (1994).
- [70] C.-Y. Hong, H. E. Horng, F. C. Kuo, S. Y. Yang, H. C. Yang, and J. M. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2196 (1999).
- [71] M. Ivey, J. Liu, Y. Zhu, and S. Cutillas, *Phys. Rev. E* **63**, 011403 (2000).
- [72] G. Mie, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
- [73] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983).
- [74] J. B. Jackson and N. J. Halas, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2743 (2001).
- [75] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, *Nanotoday* **2**, 18 (2007).
- [76] A. O. Govorov and H. H. Richardson, *Nanotoday* **2**, 30 (2007).
- [77] C. Rockstuhl, F. Lederer, C. Etrich, T. Pertsch, and T. Scharf, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 017401 (2007).
- [78] J. H. Lee, Q. Wu, and W. Park, *Opt. Lett.* **34**, 443 (2009).

- [79] L. Wang, J. Luo, Q. Fan, M. Suzuki, I. S. Suzuki, M. H. Engelhard, Y. Lin, N. Kim, J. Q. Wang, and C.-J. Zhong, *J. Phys. Chem. B* **109**, 21593 (2005).
- [80] Z. Xu, Y. Hou, and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8698 (2007).
- [81] P. Gong, H. Li, X. He, K. Wang, J. Hu, W. Tan, S. Zhang, and X. Yang, *Nanotechnology* **18**, 285604 (2007).
- [82] H. Chen, A. D. Ebner, A. J. Rosengart, M. D. Kaminski, and J. A. Ritter, *J. Magn. Magn. Mater.* **284**, 181 (2004).
- [83] A. J. Rosengart, M. D. Kaminski, H. Chen, P. L. Caviness, A. D. Ebner, and J. A. Ritter, *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 633 (2005).
- [84] J. D. Goff, P. P. Huffstetler, W. C. Miles, N. Pothayee, C. M. Reinholz, S. Ball, R. M. Davis, and J. S. Riffle, *Chem. Mater.* **21**, 4784 (2009).
- [85] M. A. G. Soler, E. C. D. Lima, S. W. da Silva, T. F. O. Melo, A. C. M. Pimenta, J. P. Sinnecker, R. B. Azevedo, V. K. Garg, A. C. Oliveira, M. A. Novak, and P. C. Morais, *Langmuir* **23**, 9611 (2007).
- [86] M. Strömberg, K. Gunnarsson, S. Vaqlizadeh, P. Svedlindh, and M. Strømme, *J. Appl. Phys.* **101**, 023911 (2007).
- [87] D. Gunter and N. Buske, DE Patent No. 4325386 (16 August 1993).
- [88] K. Aurich, M. Schwalbe, J. H. Clement, W. Weitschies, and N. Buske, *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 1 (2007).
- [89] W. F. J. Fontijn, P. J. van der Zaag, M. A. C. Devillers, V. A. M. Brabers, and R. Metselaar, *Phys. Rev. B* **56**, 5432 (1997).
- [90] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed. (C.R.C. Press, Boca Raton, 2007).
- [91] K. Butter, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege, and A. P. Philipse, *Nature Mater.* **2**, 88 (2003).
- [92] M. Xu and P. J. Ridler, *J. Appl. Phys.* **82**, 326 (1997).
- [93] G. D. Benicio, F. Pelegrini, A. F. Bakuzis, K. L. C. Miranda, and P. P. C. Sartoratto, *J. Appl. Phys.* **101**, 09J106 (2007).
- [94] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Dover, New York, 1997).
- [95] R. E. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 370 (2002).
- [96] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, and T. W. Leland, Jr., *J. Chem. Phys.* **54**, 1523 (1971).
- [97] L. E. Helseth, *J. Phys. D* **42**, 105005 (2009).

