

$$\frac{(C_i - C_e)}{(C_b - C_i)} = \frac{d}{kr} \left(1 + \frac{r}{\delta}\right) \quad (2.3)$$

a) Crescimento via difusão controlada

Se $d \leq kr$ então $C_i \simeq C_e$, e neste caso a partícula cresce via difusão de monômeros. Substituindo C_i por C_e na equação 2.1, nós obtemos

$$J = \frac{4\pi r d}{\delta} (C_b - C_e) \quad (2.4)$$

mas J está relacionado com a taxa de crescimento do raio, da seguinte forma:

$$J = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{dr}{dt} \quad (2.5)$$

onde V_m é o volume molar do sólido.

Igualando 2.4 e 2.5 obtemos:

$$\frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{dr}{dt} = 4\pi r d (C_b - C_e) \left(\frac{r + \delta}{\delta}\right)$$

$$\frac{dr}{dt} = V_m \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\delta}\right) (C_b - C_e) d \quad (2.6)$$

Essa expressão mostra que se $(C_b - C_e)$ for constante $\frac{dr}{dt}$ irá diminuir com o aumento do raio. Ou seja, a distribuição dos tamanhos torna-se limitada com o crescimento das partículas.

b) Crescimento via reação controlada

Se $d \gg kr$, então na equação 2.3 $C_b \simeq C_e$ e a razão de crescimento é limitada pela reação com a superfície. Obtemos então das equações 2.2 e 2.5 que:

$$\frac{dr}{dt} = kV_m(C_b - C_e) \quad (2.7)$$

Esta expressão mostra que a reação controlada é independente do tamanho da partícula e que Δr permanece constante através do crescimento. Isso significa que o soluto dos monômeros se deposita na superfície da partícula, sem uma difusão bidimensional, formando um sólido amorfo. Num monocristal esse crescimento é razoavelmente limitado pela rápida nucleação da superfície,

que é o chamado crescimento de camada polinuclear. Portanto, se o crescimento bidimensional de núcleos, na superfície de uma partícula é extremamente rápido, quando comparado à reação de nucleação bidimensional, a superfície toda será coberta com uma nova camada sólida, iniciada por um simples núcleo, que é o chamado crescimento de camada mononuclear (SUGIMOTO, 1987).

Efeito Gibbs-Thomson Estritamente falando, os termos $C_b - C_e$ nas equações 2.6 e 2.7 não são independentes do tamanho da partícula. Se considerarmos C_e como função do raio da partícula, seu valor será dado pela equação de Gibbs - Thomson:

$$C_e = C_\infty \exp \left[\frac{2\sigma V_m}{rRT} \right] \quad (2.8)$$

onde C_∞ é a solubilidade do sólido com dimensões infinitas, σ é a energia superficial, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Se $2\sigma V_m \ll rRT$, a exponencial pode ser expandida como:

$$C_e \simeq C_\infty \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{rRT} \right) \quad (2.9)$$

2.2.2 Sistemas monodispersos típicos

Sistemas monodispersos são classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos de acordo com o número de fases do sistema. Essencialmente os sistemas homogêneos são constituídos de uma fase e os heterogêneos com mais de uma fase. Nos sistemas homogêneos a precipitação do produto final tem lugar diretamente na solução homogênea.

Os sistemas heterogêneos são compostos de mais de uma fase, que antecede a precipitação do produto final e acontece numa dessas fases. Vários sistemas característicos estão incluídos nessa categoria, tais como: transformação de fase através de meio aquoso, recristalização através de meio aquoso, polimerização por emulsão, reação de microemulsão, etc. Vamos nos concentrar na transformação de fase através do meio aquoso.

Sugimoto e Matijevic (SUGIMOTO; MATIJEVIC, 1980) precipitaram magnetita (Fe_3O_4) de acordo com a seguinte rota: oxidaram parcialmente gel de hidróxido ferroso com nitrato. A

magnetita uniforme foi obtida com um pequeno excesso de Fe(II), enquanto o tamanho principal dependia criticamente da concentração de Fe(II) em excesso, ou do pH. Eles obtiveram partículas finas ($\ll 0.1\mu\text{m}$) que começaram a se formar no gel pela introdução de nitrato de potássio, como agente oxidante dos íons de ferro.

No estágio inicial, elas aumentam em número, considerando que nenhum crescimento acontece sem a coagulação, devido à rede gel. Durante a dissolução da rede gel acontece um acúmulo de partículas primárias e, repentinamente, elas começam a coagular (colapsar), formando "clusters", ou sementes, como núcleos de partículas secundárias, constituídos de um limitado número de partículas primárias (ver figura 2.5).

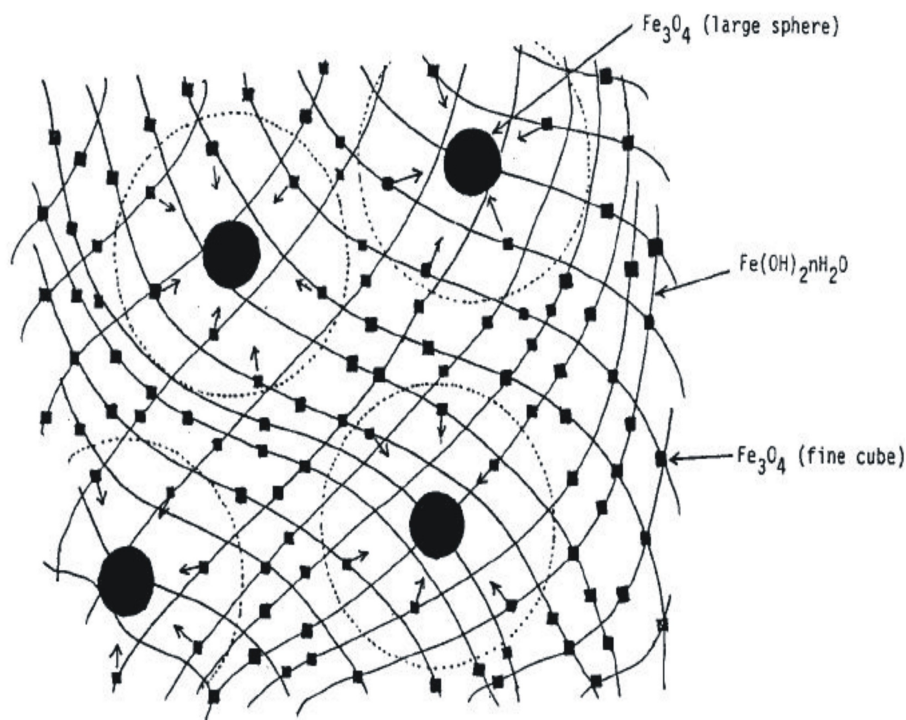


Figura 2.5: Representação esquemática do modelo de formação de partícula esféricas de Fe_3O_4 (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988).

Os núcleos secundários começam a agrupar partículas primárias vizinhas, dentro de um campo de atração, possivelmente atração magnética, em adição às forças de Van de Waals, num pH próximo ao ponto isoelétrico.

O tamanho das partículas é fortemente influenciado pelo excesso de íons ferrosos ou pelo

pH. Isso é devido à drástica mudança na força repulsiva da dupla camada elétrica, próxima ao ponto isoelétrico. Esse método é aplicado a outros óxidos metálicos.

2.3 A dupla camada elétrica

2.3.1 colóides

Antes de falarmos sobre a dupla camada elétrica, vamos definir o que é um colóide.

Colóides são sistemas nos quais um ou mais dos componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões no intervalo de 1 nm a 1 μm (10^{-9}m a 10^{-6}m), ou seja, se refere, essencialmente a sistemas contendo tanto moléculas grandes como partículas pequenas. Não existe, contudo, uma descrição apropriada para a maioria dos sistemas coloidais, especialmente no que se refere aos limites dos tamanhos (SHAW, 1975).

Os sistemas coloidais podem ser agrupados em três classificações gerais: dispersões coloidais, soluções macromoleculares e colóides de associação. Das três a que nos interessa é a dispersão coloidal e sobre a qual iremos discorrer brevemente.

As partículas presentes numa dispersão coloidal são suficientemente grandes para permitirem a existência de uma superfície de separação, definida entre as partículas e o meio no qual estão dispersas. O sistema mais simples é a do sistema com duas fases: fase dispersa (ou fase constituída pela partícula) e o meio de dispersão (o meio no qual se distribuem as partículas). É importante destacar que a natureza física de uma dispersão depende, evidentemente, dos papéis exercidos pelas duas fases constituintes do sistema.

Uma característica essencial, comum a todas dispersões, é a grande relação área/volume entre as partículas envolvidas. Nas superfícies de separação (interface) entre a fase dispersa e o meio de dispersão, manifestam-se fenômenos característicos, tais como, efeito de adsorção e dupla camada elétrica. Tais fenômenos são de grande importância na determinação das propriedades físicas do sistema como um todo.

2.3.2 A formação da dupla camada elétrica

A maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica quando posta em contato com um meio polar (SHAW, 1975) e os possíveis mecanismos de criação dessas cargas poderiam ser:

ionização, adsorção de íons e dissolução de íons. Essa carga superficial, influencia a distribuição, no meio polar, dos íons próximo a eles. Íons de cargas opostas (contra-íons), são atraídos pela superfície e os íons de carga de mesmo sinal (co-íons) são repelidos para mais longe da superfície. Este fato, mais a agitação térmica devido à temperatura, leva à formação da dupla camada elétrica. Essa camada é constituída de uma superfície carregada e de um meio polar em que se distribuem, de maneira difusa, contra-íons (em excesso para manter a neutralidade elétrica) e co-íons. A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons e, portanto, da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada.

A dupla camada difusa A dupla camada elétrica é considerada como tendo duas regiões (figura 2.6), uma interna, que pode incluir íons adsorvidos, e uma região difusa, onde os íons encontram-se distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico. O modelo para a camada difusa foi proposto por Gouy e Chapman (GOUY, 1910; CHAPMAN, 1913), baseia-se no seguinte:

1. Uma superfície plana, de extensão infinita, com cargas distribuídas de maneira uniforme.
2. Os íons da parte difusa da dupla camada são vistos como cargas puntiformes distribuídas segundo Boltzmann:

$$n_+ = n_0 \exp \left[\frac{-ze\psi}{kT} \right] \quad (2.10)$$

$$n_- = n_0 \exp \left[\frac{ze\psi}{kY} \right] \quad (2.11)$$

3. O solvente influencia a dupla camada somente através da constante dielétrica, que tem valor constante.
4. O eletrólito é considerado um eletrólito isolado de carga z , onde ψ é o potencial a uma distância X da superfície plana.

Ou seja, para potenciais não muito elevados, uma dupla camada difusa apresenta características de um capacitor de placas paralelas:

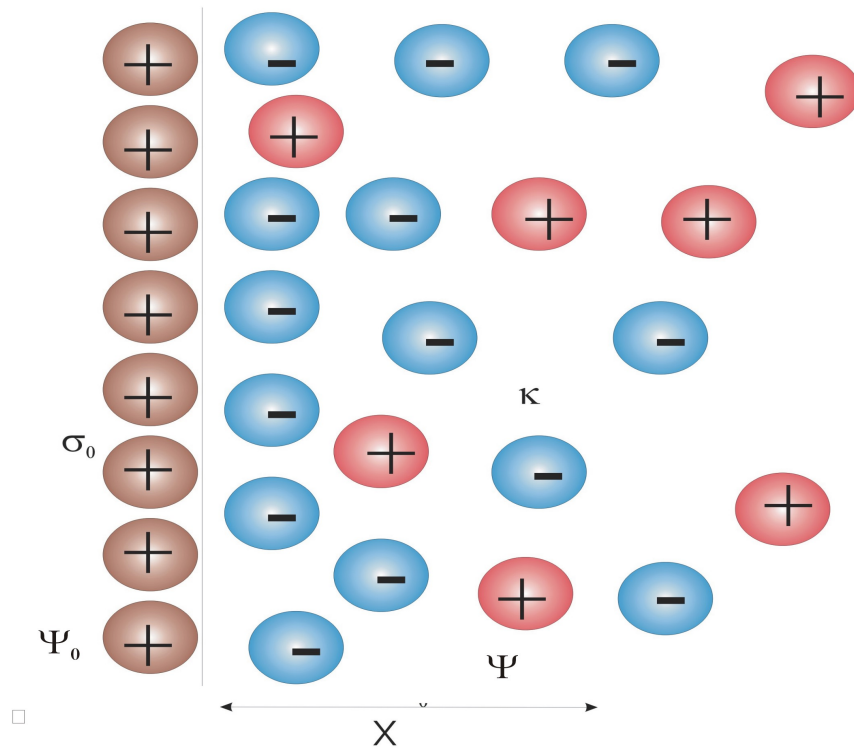


Figura 2.6: Modelo da dupla camada elétrica. σ_0 é a densidade de carga na superfície. Ψ é o potencial a uma distância X , Ψ_0 é o potencial da superfície do metal e κ é a constante dielétrica do meio.

$$\sigma_0 = \epsilon \kappa \psi_0 \quad (2.12)$$

onde σ_0 é a densidade superficial de cargas, ϵ é a permissividade do meio e ψ_0 é o potencial superficial.

O estudo da parte interna da dupla camada elétrica é feito a partir do modelo de Stern, no qual a dupla camada se divide em duas partes, separadas por um plano (plano de Stern), localizado a uma distância da superfície, idêntica ao raio do íon hidratado. Este modelo considera a possibilidade de adsorção iônica específica. Os íons adsorvidos especificamente são aqueles ligados a uma superfície (mesmo temporariamente) por forças eletrostáticas e/ou de Van der Waals suficientemente fortes para sobrepujar a agitação térmica. Os centros desses íons se

encontram na camada de Stern, entre a superfície e o plano de Stern (figura 2.7). Os íons cujos centros se encontram além do plano de Stern constituem a parte difusa da dupla camada. Para esses casos o potencial ψ_0 é substituído por ψ_δ , que é o potencial na camada de Stern.

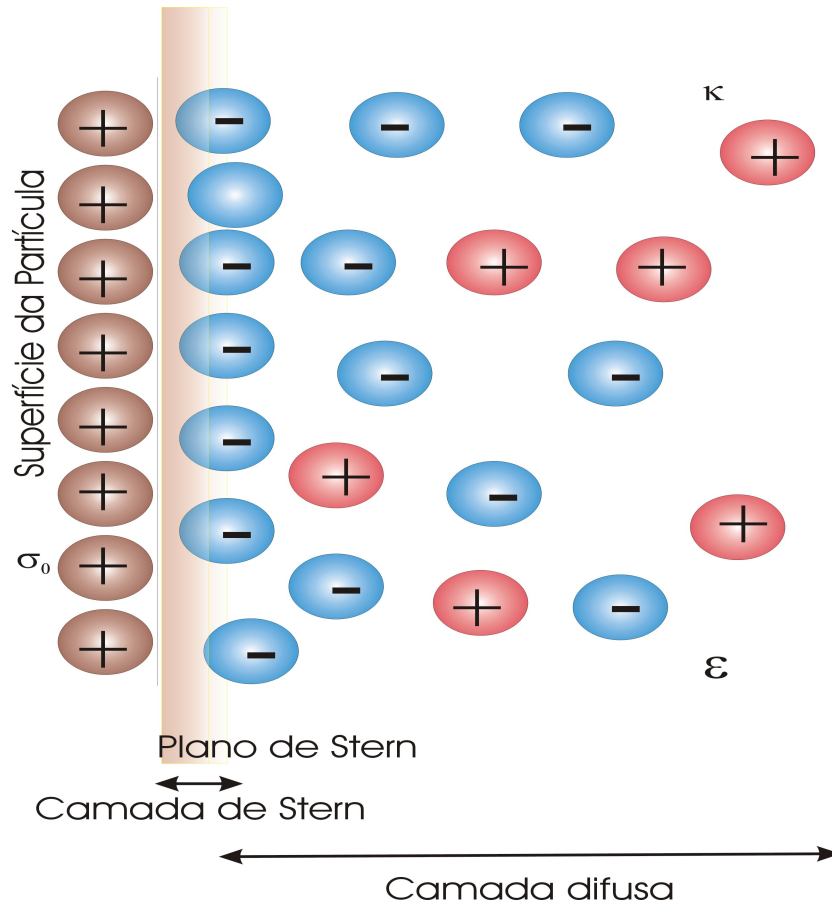


Figura 2.7: Representação esquemática da estrutura de dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern. ϵ é a permissividade do meio.

Se C_1 é a capacitância na camada de Stern e C_2 é a da camada difusa, então:

$$C_1 = \frac{\sigma_0}{\psi_0 - \psi_\delta} \quad (2.13)$$

$$C_2 = \frac{\sigma_0}{\psi_\delta} \quad (2.14)$$

$$\therefore \psi_\delta = \frac{C_1 \psi_0}{C_1 + C_2} \quad (2.15)$$

2.3.3 Problemas do modelo de Gouy-Chapman de dupla camada

A teoria de Gouy e Chapman explica a capacitância interfacial em baixas concentrações de eletrólitos ($\ll 10^{-3}M$). Esse relativo sucesso levou os pesquisadores a focar seu interesse na solução e na interface, enquanto o metal continuava a ser tratado como um condutor perfeito, com suas propriedades eletrônicas desprezadas. A década de 80 foi marcada pelo desenvolvimento de modelos detalhados para a distribuição de íons e solventes moleculares, mas a concordância do modelo com os dados experimentais só era possível com a utilização de um grande número de parâmetros na simulação. O forte efeito do metal nas propriedades da interface, que era evidente devido às características carga-capacitância, não podia ser explicado por esse modelo.

No período de desenvolvimento do modelo de Gouy e Chapman, um dos únicos trabalhos a focalizar a distribuição espacial de cargas eletrônicas na superfície do metal foi o de Rice (RICE, 1928). Ele usou o modelo de Tomas-Fermi para calcular a penetração do campo elétrico na superfície do metal que mostrava que o metal deveria ter uma contribuição para a capacitância interfacial. Mas a teoria de Thomas-Fermi não era a mais apropriada para descrever as propriedades da superfície do metal, pois ela previa que a capacitância interfacial era tão pequena que seria praticamente independente do metal.

São três os efeitos que não são considerados por Gouy-Chapman:

1. Próxima á superfície a solução possui uma estrutura definida, que se manifesta com oscilações da densidade de partículas e provoca, portanto, oscilações no potencial.
2. Para altas concentrações ($\gg 10^{-3}M$), o comprimento de Debye, e portanto a extensão espacial da dupla camada, é pequena. Isso faz com que os campos elétricos alcancem valores extremamente elevados ($10^9 Vm^{-1}$). Isso leva a saturação dielétrica nas camadas das moléculas do solvente na interface.
3. Os altos valores de campo elétrico deformam a densidade eletrônica na superfície, alterando os valores do potencial da superfície do metal.

2.3.4 Outros modelos de dupla camada

Modelo Jellium Para resolver o problema com o modelo de Gouy-Chapman foram propostas outras maneiras de se encarar a parte metálica da dupla camada, levando-se em consideração que o metal é constituído de elétrons e de uma rede de íons carregados positivamente.

Um dos modelos propostos é o chamado modelo “Jellium”, proposto por Schmickler (SCHMICKLER, 1996), que leva em consideração que o metal é constituído de íons carregados positivamente e de uma carga de fundo positiva e constante, que cai abruptamente a zero na superfície. Os limites para as posições das cargas são chamados de limites do Jellium. Os elétrons são modelados como um gás de elétrons inhomogêneo, que interage com a carga de fundo. Numa primeira aproximação, assume-se que no gás inhomogêneo as trocas e as correlações de energia em cada ponto têm o mesmo valor que elas teriam num gás inhomogêneo de mesma densidade.

No modelo Jellium, as propriedades de uma superfície metálica são completamente determinadas pela densidade eletrônica do “bulk” η_b , ou equivalentemente, pelo raio de Wigner-Seitz r_s , que é o raio de uma esfera que contém um elétron, isto é, $\eta_b = \frac{3}{4}\pi r_s^3$. A principal característica é o pequeno decaimento da densidade eletrônica na superfície, o qual ocorre em distâncias próximas de 1 - 2 Å e é causado pela pequena massa eletrônica. Do lado do metal a densidade superficial exhibe pequenas oscilações, as quais são mais pronunciadas para pequenas densidades do “bulk”.

O pequeno decaimento do perfil da densidade eletrônica vincula uma pequena, mas apreciável, densidade de carga negativa no outro lado da superfície. Isso provoca o aparecimento de um excesso de carga positiva do outro lado; e essa distribuição dá origem a momentos de dipolos e a um potencial de dipolo superficial da ordem de alguns volts (esse potencial aqui é chamado de potencial \varkappa_M).

Se a direção do momento de dipolo é considerada como positiva e na direção do “bulk”, um elétron deixando o metal deve fazer um trabalho contra o potencial de dipolo, o qual faz uma importante contribuição para a função trabalho. A função trabalho total é dada por $\Phi = -\mu_b + e_0\chi$, onde μ_b é o potencial químico do elétron bulk, que no modelo Jellium é causado pela mudança das interações de correlação e de troca dos elétrons.

O modelo “Jellium” é conceitualmente simples mas de cálculos bastante complicados. Esse

modelo não funciona para estruturas de rede e não pode descrever as bandas d. Suas aplicações são limitadas aos metais policristalinos sp.

Modelo Quantum Dots Neste modelo a nanopartícula é tratada como um “Quantum Dot” (QD) semi-condutor imerso num meio eletrolítico (QU; MORAIS, 1999a, 1999b, 2000; MORAIS; QU, 2002)

As cargas negativas existentes na superfície da nanopartícula de um óxido metálico (M_xO_y) em um meio aquoso, são devidas às ligações parciais dos átomos de oxigênio ($M - O^-$). O grupo hidroxila (neutro) ligado à superfície da nanopartícula ($M - OH$) também tem um papel importante no equilíbrio químico, envolvendo as nanopartículas carregadas positivamente e negativamente. Assume-se, também, que a carga negativa na nanopartícula, dispersa em meio aquoso, é devido à transferência de prótons (H^+) da superfície para o solvente.

Começando no ponto de carga zero, e incrementando o valor do pH, no meio aquoso, o próton (H^+) move-se para fora da superfície da nanopartícula ($M - OH$), deixando para trás elétrons ligados ao oxigênio ($M - O^-$). O elétron deixado para trás será acomodado na banda de condução, enquanto o átomo de oxigênio da superfície é estabilizado pela camada de água (WL) que envolve a nanopartícula. Essa transferência de prótons estabelece uma carga negativa, localizada na superfície da nanopartícula. Mas, se começarmos no ponto de carga zero e, agora, abaixamos o pH, os prótons (H^+) disponíveis no meio aquoso transferem-se do solvente ácido para a superfície da nanopartícula, estabelecendo uma carga positiva ($M - OH_2^+$). Portanto, o processo de carga e descarga de um M_xO_y -QD semicondutor, em solução aquosa envolve a transferência de prótons (H^+) através da interface M_xO_y / H_2O . A figura 2.8 mostra um diagrama esquemático da banda de condução, proposta para semicondutores esféricos, isolados, imersos em uma solução aquosa alcalina (negativamente carregado).

O diâmetro da nanopartícula QD é dado por $2L_W$, a largura da camada espessadora (SL) é dada por $(L_S - L_W)$, a largura da camada de depleção doadora é $(L_D - L_S)$ e a largura da camada doadora (DL) é $(L_E - L_S)$. E_D é a energia de ionização do doador e V_0 é o “band offset”. Em colóides alcalinos, em meio aquoso, a DDL envolvendo a nanopartícula corresponde à região onde os contra-íons positivamente carregados, estão distribuídos. O “band offset” (V_0) representa a diferença entre o potencial químico na superfície da nanopartícula (M_xO_y) e o

potencial químico no solvente puro (H_2O).

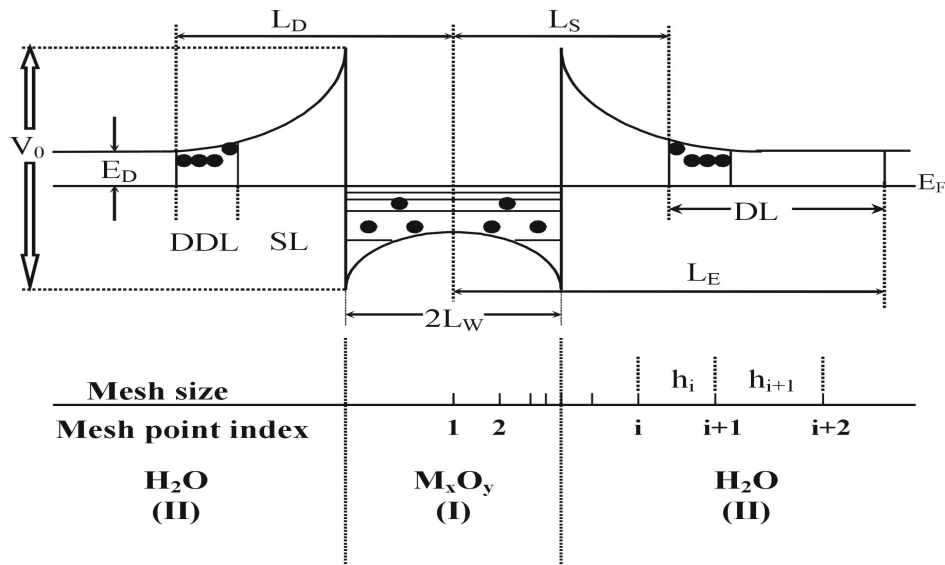


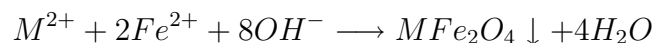
Figura 2.8: Representação esquemática das bandas de energia (MORAIS; QU, 2002).

2.4 Síntese de fluidos magnéticos de ferritas cúbicas

O método de síntese de fluidos magnéticos de nanopartículas de ferritas foi proposto por Massart (MASSART, 1979) e segue o seguinte protocolo, para meio ácido:

2.4.1 Coprecipitação

Nesta fase são preparadas as ferritas na forma de nanopartículas magnéticas. O método é o da coprecipitação e a equação que descreve a reação pode ser generalizada por:



onde M é um metal de transição da série: Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Ou seja, sais de Fe(III) e de M^{2+} são dissolvidos em água e as soluções são adicionadas uma à outra. Após isto, são colocadas para aquecer até a ebulição ($\pm 100^\circ C$). A essa solução aquecida é adicionada uma base ($NaOH$), sob forte agitação. O precipitado é colocado para repousar

por 24 horas. O resultado é um precipitado magnético escuro. Esse precipitado é lavado com água destilada, para a retirada do excesso de sódio.

2.4.2 Lavagem com ácido nítrico

As nanopartículas obtidas por síntese química estão em um pH fortemente básico. Isso aumenta a força iônica do meio e comprime a dupla camada, diminuindo a distância mínima necessária para impedir seu rompimento. Para se evitar isso, as nanopartículas são tratadas com ácido nítrico 2 mol/l, até que o pH fique em torno de 2 ou 3.

2.4.3 Passagem pelo ponto de carga nula

As nanopartículas são lavadas três vezes com acetona e em seguida é adicionada uma solução de TMAOH (tetrametilamônia), a 0,5 mol/l, até que o pH fique em torno de 7 (sete), ou seja, ponto de carga nula (PCN).

2.4.4 Tratamento com nitrato férrico

As nanopartículas poderiam ser peptizadas após o PCN, com a ajuda de uma solução de $HClO_4$ (0,5 mol/l), mas não seriam estáveis e se degradariam em poucas horas. Para aumentar a estabilidade é adicionada uma solução oxidante de $Fe(NO_3)_3$ (nitrato férrico), a $100^{\circ}C$. Essa oxidação garante a estabilidade em meios ácidos e básicos. Durante essa oxidação ocorre a hidrólise de Fe(II), que resulta na formação de espécies insolúveis do tipo amorfo que são adsorvidas graças às interações com os sítios metálicos superficiais da partícula. Esses hidróxidos são extremamente insolúveis, o que os tornam bastante estáveis, dando uma grande estabilidade às nanopartículas assim tratadas.

2.4.5 Passagem pelo ponto de carga nula

As nanopartículas são agora lavadas com acetona (três vezes) e recebem uma solução de tetrametilamônia (TMAOH) 0,5 mol/l, até que o pH da solução fique em torno de 7 (PCN).

2.4.6 Peptização

As nanopartículas são passivadas com uma solução de $HClO_4$ (em concentrações que podem variar de 0,25 a 0,75 mol/l), seguida de agitação até a completa peptização das nanopartículas. Em seguida, o fluido obtido é centrifugado para eliminação de aglomerados.

2.5 Síntese de fluidos magnéticos de ferrita de cádmio

As primeiras tentativas de síntese das ferritas de cádmio foram feitas seguindo o protocolo anterior, usando-se as seguintes concentrações:

Precursores	
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,01 M
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0,01 M
$NaOH$	1,0 M

A solução com os precursores foi aquecida até a ebulição e sob forte agitação, foi adicionada a base (NaOH), também em ebulição. A mistura foi mantida em ebulição por trinta minutos, e após isto, deixada em repouso por 24 horas. Como resultado, foi obtido um precipitado marrom escuro, não magnético. Ou seja, o protocolo estabelecido por Massart (MASSART, 1981) não permitiu produzir partículas ferrimagnéticas de ferrita de cádmio.

Para se conseguir ferrita de cádmio magnética, um novo protocolo foi estabelecido:

2.5.1 Coprecipitação

Precursores	
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,2 M
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0,1 M
$NaOH$	3,0 M

As soluções com os precursores são misturadas a frio e em seguida é adicionada a base, sob forte agitação. Após a adição da base a agitação é interrompida e a solução é colocada para aquecer, até a ebulição, e assim permanece por trinta minutos. Em seguida é colocada em repouso por 24 horas. Após o repouso, a solução é lavada seis vezes com água destilada, para se retirar o excesso de sódio. O resultado é um precipitado de cor marrom escuro, magnético.

Para a verificação da estequiometria, é separada uma pequena quantidade do precipitado, que é dissolvido em ácido nítrico. Essa nova solução é dissolvida em água destilada e levada para análise química, num espectrômetro de absorção atômica. O resultado encontrado foi:

$$Fe = 11,1mg/l$$

$$Cd = 10,4mg/l$$

$$Na < 0,22mg/l$$

Pelos resultados da análise química concluímos que o precipitado é estequiométrico.

2.5.2 Tratamento com nitrato férrico

Para o tratamento com nitrato férrico, é utilizada a seguinte razão molar:

$$\frac{[Cd^{2+}]}{[Cd^{2+}] + [Fe^{3+}] + x(Fe(NO_3)_2)} = 0,28 \quad (2.16)$$

que é diferente daquela usada no método desenvolvido por Massart,

$$\frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}] + x(Fe(NO_3)_2)} = 0,33 \quad (2.17)$$

A razão da mudança é modificar um pouco a estequiometria (YOKOYAMA et al., 1996), para se obter uma ferrita magnética. Os valores para o Cd^{2+} e para o Fe^{3+} são os calculados a partir dos valores encontrados na análise química. Calculada a quantidade de $Fe(NO_3)_2$, ela é adicionada ao precipitado, aquecido a seguir até a ebulição por 30 minutos.

2.5.3 Passagem pelo ponto de carga nula

O resultado deste procedimento é um precipitado marrom, mais escuro que o anterior. Para o ajuste do pH ele é dissolvido em água destilada e levado até seis (6) com a adição de HNO_3 . Em seguida, o precipitado obtido é lavado com acetona por três vezes.

2.5.4 Peptização

A borra resultante dos processos descritos acima é agora peptizada com $HClO_4$, na concentração 1,0M, formando uma solução coloidal estável.

2.5.5 Análise Química

Para a análise química é separada uma pequena parte de fluido, dissolvido com ácido nítrico e solubilizado em água. O resultado encontrado foi o seguinte:

$$Fe^{3+} = 12,4mg/l \quad Cd^{2+} = 13,7mg/l$$

ou seja, o fluido magnético é estequiométrico.

2.6 Caracterização básica de fluidos magnéticos de cádmio

2.6.1 Microscopia eletrônica de transmissão

A morfologia e o tamanho das partículas pode ser determinado por microscopia de alta resolução, tais como microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica.

Através dessas técnicas determinamos, pela observação direta das imagens, o diâmetro físico das partículas e a lei de distribuição dos diâmetros. A observação direta, dos fluidos magnéticos indicam que as partículas de ferrita são aproximadamente esféricas e apresentam polidispersão no tamanho. As micrografias foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão modelo Jeol JEM 1010. Para se obter a micrografia uma gota de fluido magnético é depositada num porta amostra coberto por uma tela de cobre de 300 mesh e seca à temperatura ambiente. As figuras 2.9 e 2.10 são dois exemplos de micrografias obtidas para a ferrita de cobre e para a ferrita de níquel (PEREIRA, 2000), respectivamente.

A partir das duas microfotografias foram feitos os histogramas, ajustados segundo uma lognormal (ver figuras 2.11 e 2.12) e os diâmetros encontrados foram:

$$\begin{aligned} D_{(cobre)} &= 6,9 \text{ nm} & \sigma_{(cobre)} &= 0,38 \\ D_{(níquel)} &= 10,3 \text{ nm} & \sigma_{(níquel)} &= 0,38 \end{aligned}$$

Para a amostra de ferrofluido de cádmio foi utilizada uma gota com aproximadamente $10^{12} \frac{part}{cm^3}$ e a micrografia obtidas é mostrada na figura 2.13.

O histograma obtido, a partir da micrografia, é mostrado na figura 2.14 . Este histograma mostra duas distribuições de diâmetros; uma em torno de 4,56 nm e outra em torno de 7,34 nm.

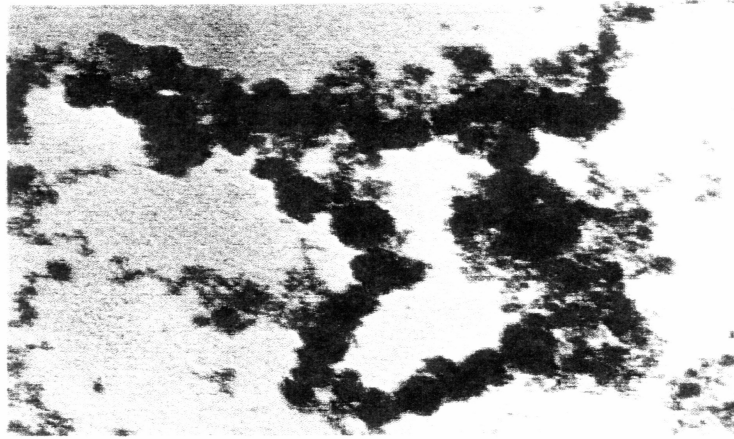


Figura 2.9: Micrografia do fluido magnético de ferrita de níquel, obtida por um microscópio eletrônico de transmissão, do tipo Jeol JEM 1010 (PEREIRA, 2000).

Figura 2.9: Micrografia do fluido magnético de ferrita de níquel, obtida por um microscópio eletrônico de transmissão, do tipo Jeol JEM 1010 (PEREIRA, 2000).



Figura 2.10: Micrografia do fluido magnético de ferrita de cobre, obtida por um microscópio eletrônico de transmissão, do tipo Jeol JEM 1010. A barra sólida representa um comprimento de 40 nm (PEREIRA, 2000).

As linhas sólidas são os melhores ajustes dos dados do histograma, usando-se uma distribuição log-normal:

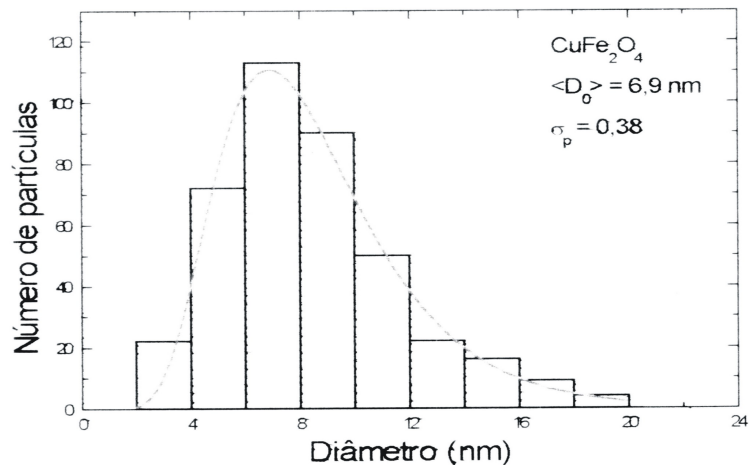


Figura 2.11: Histograma obtido a partir da micrografia de MET, para o fluido magnético de ferrita de cobre. A linha cheia representa o melhor ajuste para a polidispersão segundo uma lognormal (PEREIRA, 2000).

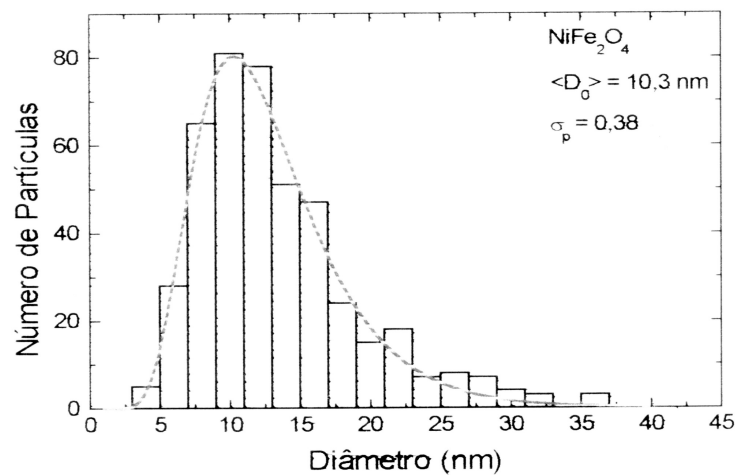


Figura 2.12: Histograma obtido a partir da micrografia de MET, para o fluido magnético de ferrita de níquel. A linha cheia representa o melhor ajuste para a polidispersão segundo uma lognormal (PEREIRA, 2000).

$$P(D) = A \exp \left[\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{D_m}\right)}{2\sigma^2} \right], \quad (2.18)$$

onde A é o fator de normalização;

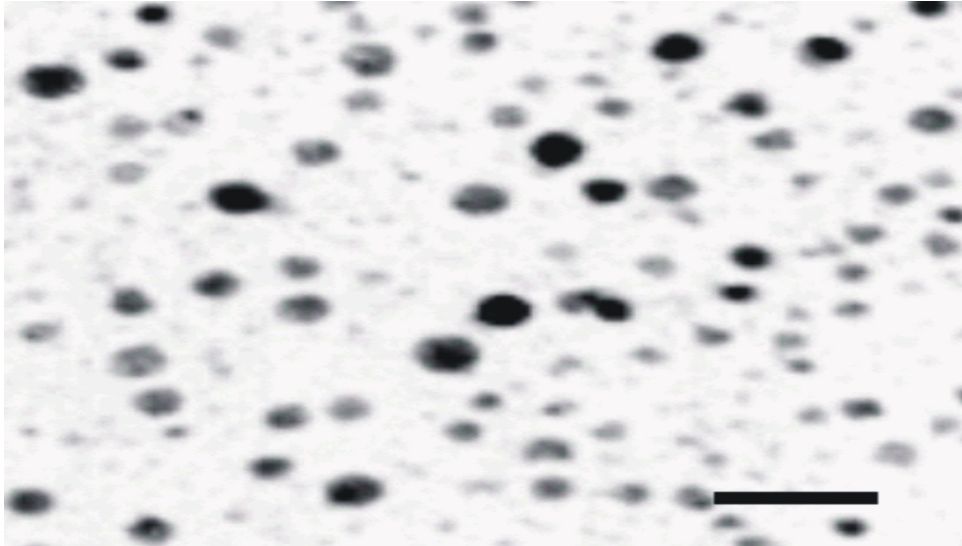


Figura 2.13: Micrografia do fluido magnético de ferrita de cádmio, obtida por um Microscópio eletrônico de transmissão, do tipo Jeol JEM 1010. A barra sólida representa um comprimento de 40 nm.

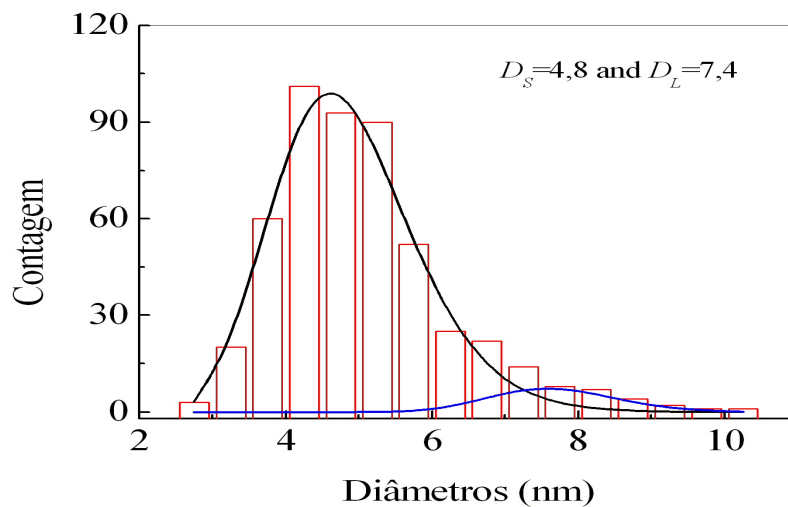


Figura 2.14: Histograma obtido a partir da micrografia de MET, para o fluido magnético de ferrita de cádmio. A linha cheia representa o melhor ajuste para a polidispersão segundo uma lognormal.

$$A = \frac{\exp(-2\sigma^2)}{D_m \sigma (\pi)^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.19)$$

com

$$D_1 = 4,56 \text{ nm} \quad \sigma_1 = 0,195$$

$$D_2 = 7,34 \text{ nm} \quad \sigma_2 = 0,110$$

2.6.2 Raios-X

Para conferir a estrutura cristalina e obter uma estimativa do tamanho médio das partículas foi utilizada a técnica de difração de raios-X. Usando-se a lei de Bragg pode-se calcular as distâncias interplanares d_{hkl} correspondentes a cada pico de difração (CULLITY, 1978), permitindo identificar a estrutura cristalina do material. Para o cálculo do diâmetro médio das nanopartículas é usada a lei de Scherrer (CULLITY, 1978). As figuras a seguir (ver figuras 2.15 e 2.16) mostram os difratogramas para as ferritas de cobre e de níquel característicos de ferritas do tipo *espinélio*, apresentando reflexões mais intensas para linhas (220), (311) e (220) ou (422).

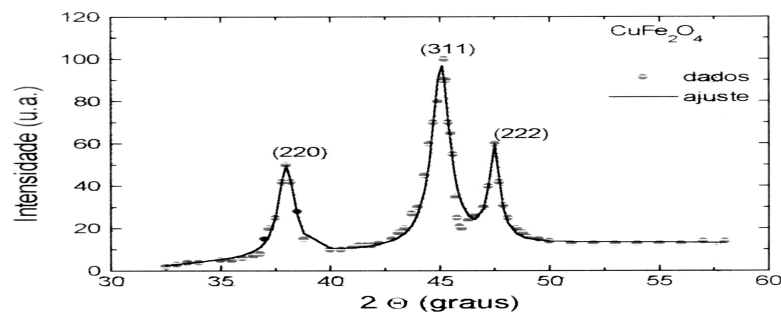


Figura 2.15: Difratograma de raios-X do pó da ferrita de cobre utilizada para preparar fluidos magnéticos iônicos (PEREIRA, 2000).

Quando comparadas a ficha padrão (ASTM) os resultados são os seguintes:

Tabela 2.1: Posição dos picos de raios-X para a ferrita de cobre comparados com a ficha ASTM

$CuFe_2O_4$	ASTM	Amostra
hkl	2θ	2θ
(220)	$38,203^\circ$	$37,997^\circ$
(311)	$45,269^\circ$	$45,046^\circ$
(222)	$47,253^\circ$	$47,481^\circ$

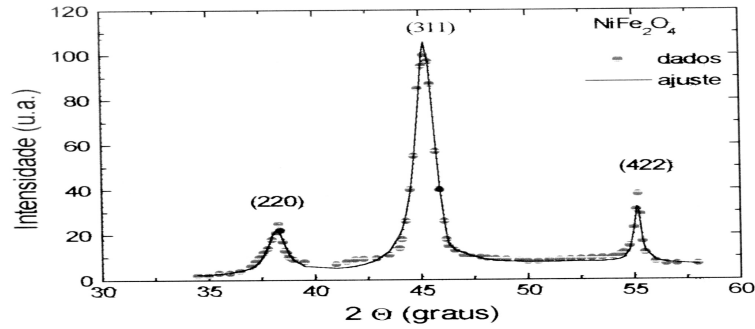


Figura 2.16: Difratograma de raios-X do pó da ferrita de níquel utilizada para preparar fluidos magnéticos iônicos (PEREIRA, 2000).

Tabela 2.2: Posição dos picos de raios-X para a ferrita de níquel comparados com a ficha ASTM

$CuFe_2O_4$	ASTM	Amostra
hkl	2θ	2θ
(220)	$30,13^\circ$	$31,15^\circ$
(311)	$47,5^\circ$	$45,28^\circ$
(422)	$53,8^\circ$	$55,25^\circ$

As primeiras medidas com a ferrita de cádmio foram feitas com as amostras obtidas a partir da síntese proposta por Massart (MASSART, 1981) e, como relatado na síntese, não eram ferrimagnéticas. Essas ferritas eram do tipo espinélio, mas não tinham comportamento ferrimagnético por terem o diâmetro acima de 10 nm.

Nas amostras produzidas a partir do protocolo estabelecido por Yokoyama (YOKOYAMA et al., 1996), conseguimos ferritas magnéticas com diâmetros menores que 10 nm. Essas ferritas foram tratadas com nitrato férrico e mostram no difratograma que são amorfas. Isso indica que a cristalinidade não é boa (ver figura 2.17). A diminuição do diâmetro leva a essa baixa cristalinidade mas, também, é a causa provável do comportamento magnético.

Na tentativa de melhorar a cristalinidade, a amostra foi tratada termicamente em temperaturas abaixo da temperatura de Curie. Os difratogramas são mostrados nas figuras 2.18 a 2.22. A figura 2.23 mostra as intensidades relativas dos picos para a ferrita de cádmio segundo a ASTM e as posições das linhas para uma ferrita do tipo espinélio. Pelo resultados apresentados

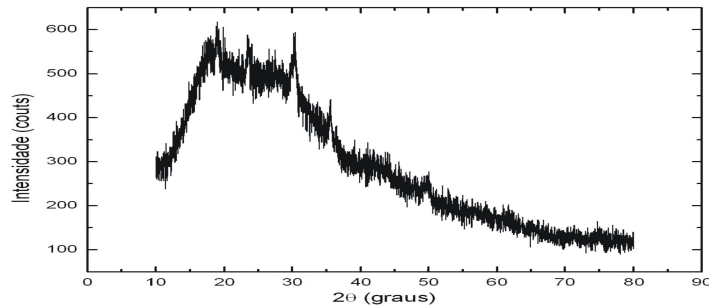


Figura 2.17: Difratograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio utilizada para preparar os fluidos magnéticos iônicos.

podemos notar que o aumento da temperatura leva a uma melhor cristalinidade. Podemos comparar as posições das linhas com as posições das linhas nas figuras 2.13 e 2.14. Isso foi feito e a figura 2.24 mostra o resultado da subtração do "background" e das linhas secundárias, para a ferrita de cádmio tratada com nitrato férrico, a 100°C por 10 minutos. Nota-se que as linhas estão deslocadas, com relação a ASTM, o que impediu o uso do programa para o cálculo dos planos de reflexão. A temperatura causou mudanças na cristalinidade mesmo no caso da ferrita tratada com nitrato férrico a 100°C .

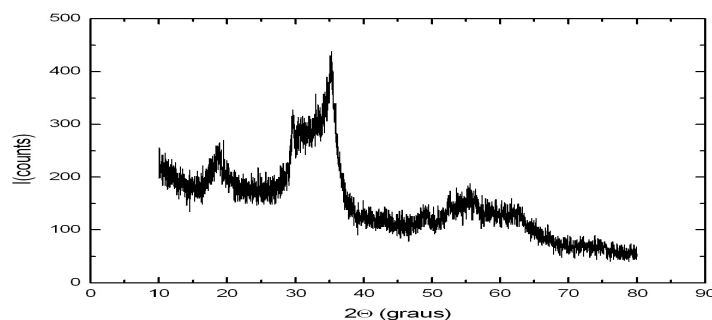


Figura 2.18: Difratograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio aquecida a 100°C .

2.6.3 Birrefringência e transmissividade

A Birrefringência magnética estática é uma técnica usada, tradicionalmente, para caracterizar fluidos magnéticos. A análise dos dados obtidos pela técnica de birrefringência depende de ou-

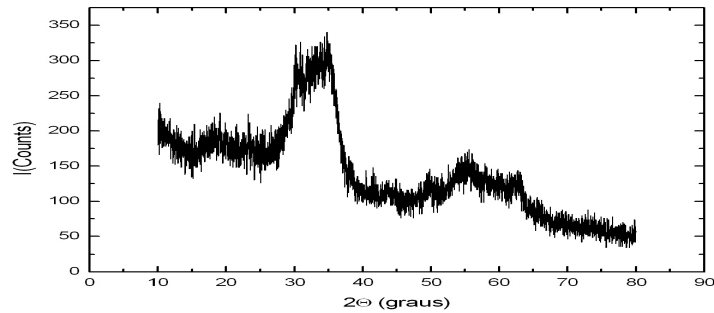


Figura 2.19: Difratoograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio aquecida a 200° C.

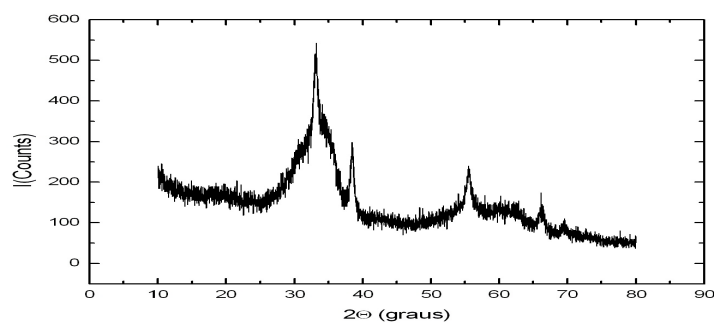


Figura 2.20: Difratoograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio aquecidas a 300° C.

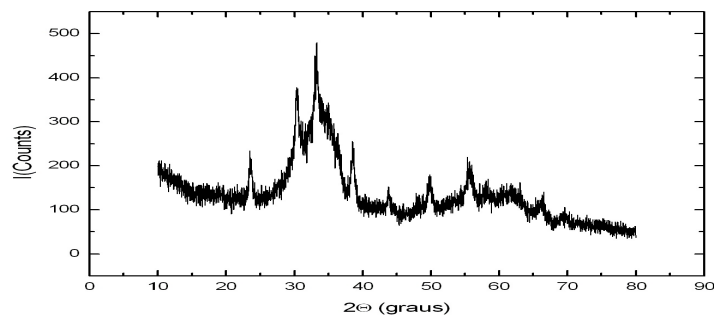


Figura 2.21: Difratoograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio aquecidas a 400° C.

tras medidas, tais como medidas de MET e de ressonância magnética que fazem determinações diretas de propriedades físicas e morfológicas de fluidos magnéticos. Através dessa técnica podemos obter informações importantes como a birrefringência na saturação, formação de cadeias e susceptibilidade magnética. Mostramos na figura 2.25 uma representação esquemática de

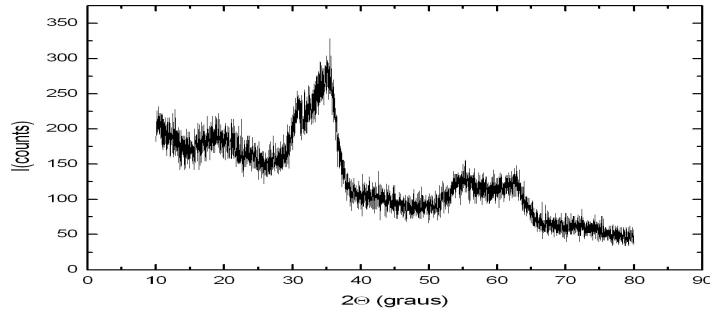


Figura 2.22: Difratoograma de raios-X do pó da ferrita de cádmio tratada com nitrato férrico a 100° C por 10 minutos.

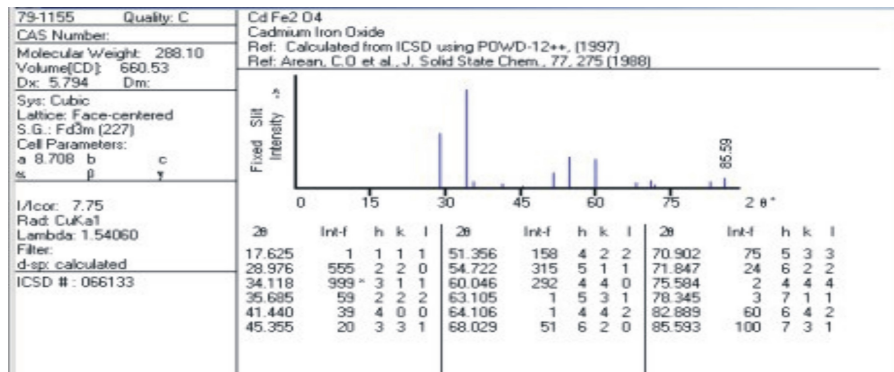


Figura 2.23: Carta ASTM para a ferrita de cádmio (Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr., 1971).

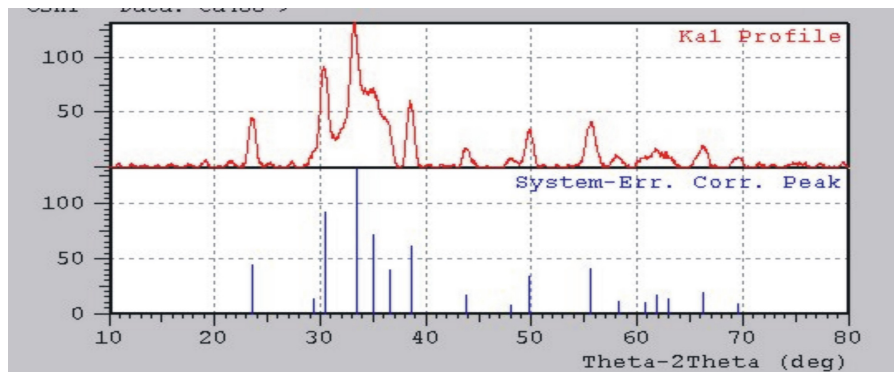


Figura 2.24: Na parte superior da figura, difratograma de raios-X para a ferrita de cádmio, tratada com nitrato férrico, com a linha de "background", subtraída. Na parte inferior as intensidades das linhas de difração sem as linhas secundárias.

uma montagem para medida de birrefringência magnética estática.

Os resultados obtidos são mostrados na figura 2.26 e a curva de birrefringência é ajustada

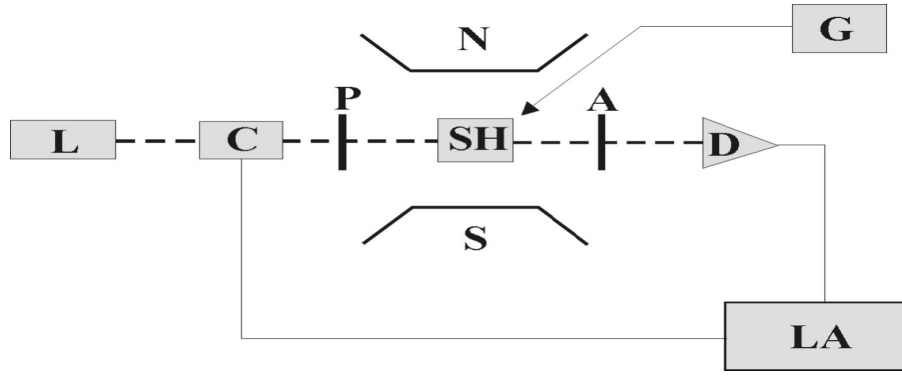


Figura 2.25: Representação esquemática da montagem para o experimento de birrefringência magnética estática (BME). L: laser; C: modulador; P: polarizador; A: analisador; SH: porta amostra; D: detector; G: gaussímetro; LA: amplificador lock-in; N/S: eletromagneto.

pela expressão (NETO et al., 2001)

$$\Delta\bar{n} = \frac{\Delta n}{\Delta n_s} = B \frac{\int_0^{\infty} [\sum_Q C_Q \Delta n_Q(H, D)] D^3 P(D) dD}{\int_0^{\infty} D^3 P(D) dD}, \quad (2.20)$$

com $\Delta n_Q(H, D) = 1 - (\frac{3}{\xi_Q}) \coth(\xi_Q) + (\frac{3}{\xi_Q^2})$. B está relacionado ao índice de refração do meio, Q está relacionado ao tipo de estrutura (Q = 2: cadeias, Q = 4: cadeias longas), D é o diâmetro da partícula (ver figura 2.11).

A concordância dos dados experimentais com o modelo mostra que o sinal de birrefringência tem 90,4 % de contribuição de tetrâmeros e 9,6 % de dímeros (MORAIS et al., 2003). Ou seja, quase não há contribuição de monômeros.

A transmissividade (TR) das amostras foi investigada em função da concentração e do campo magnético aplicado. As amostras de fluidos magnéticos foram diluídas e a transmissividade em campo magnético zero medida. (Ver a figura 2.27).

A figura 2.27 mostra a transmissão óptica relativa ($\frac{I}{I_0}$) como função da fração volumétrica. Os dados experimentais foram ajustados pela expressão que dá o decaimento exponencial do sinal (BAKUZIS et al., 2004):

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{\phi}\right), \quad (2.21)$$

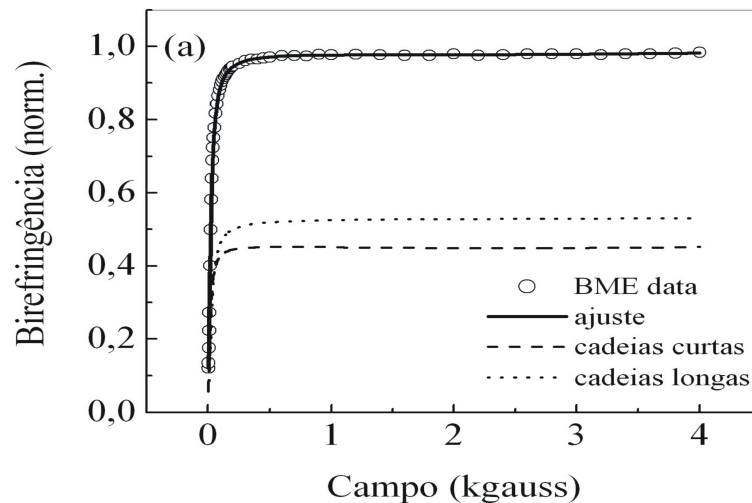


Figura 2.26: Birrefringência estática da ferrita de cádmio versus campo magnético aplicado. Os pontos representam os dados experimentais enquanto a linha cheia representa o melhor ajuste de acordo com a expressão 2.20. As linhas tracejadas e pontilhadas, representam as contribuições de dímeros e tetrâmeros, respectivamente (MORAIS et al., 2003).

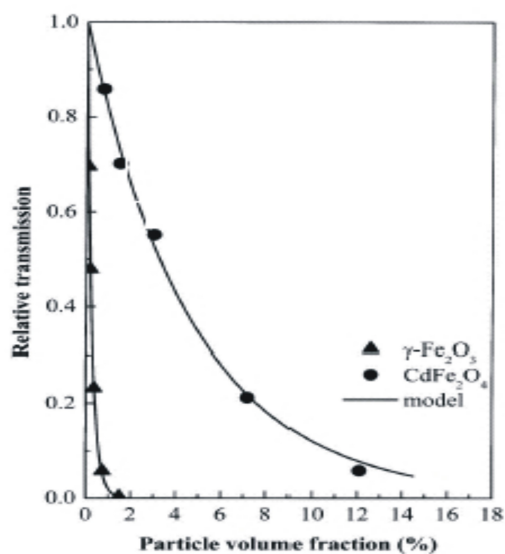


Figura 2.27: Transmissividade relativa versus fração volumétrica. Os círculos (triângulos) representam os dados experimentais da transmissão para fluidos magnéticos de cádmio (maghemita). As linhas sólidas são os melhores ajustes de acordo com a expressão 2.21 ((BAKUZIS et al., 2004)).

onde $\gamma = \frac{6\alpha L}{\pi(D^3)}$, α é a seção de choque total (absorção e espalhamento), L é a espessura da amostra e D é o diâmetro médio da nanopartícula.

Quando comparamos o sinal dos fluidos magnéticos de ferrita de cádmio e da maghemita e encontramos $\frac{\gamma_{\gamma-Fe_2O_4}}{\gamma_{CdFe_2O_4}} = 17 \pm 2$. Ou seja, a amostra de fluido magnético de cádmio é muito mais transparente que a de maghemita.

A intensidade óptica transmitida foi obtida através da montagem usada para medir birrefringência (BAKUZIS et al., 2004). A figura 2.28 mostra a dependência da intensidade do sinal com a intensidade do campo magnético aplicado.

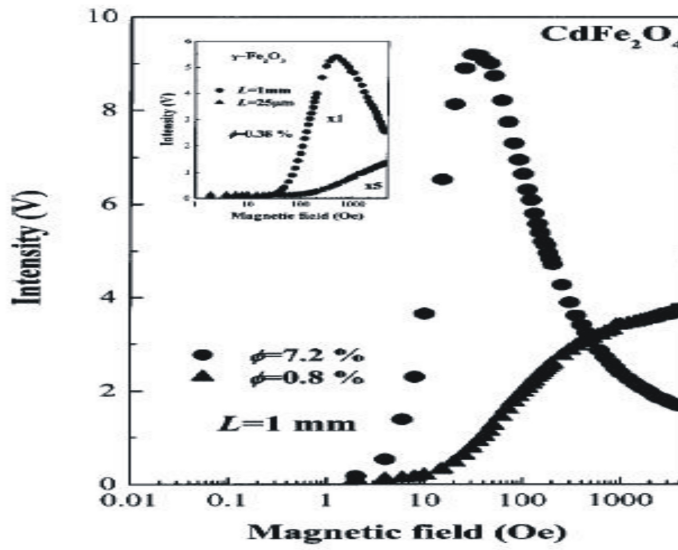


Figura 2.28: Intensidade da luz transmitida versus campo magnético. Os círculos representam as medidas na fração volumétrica $\phi = 7,2\%$ e o triângulo na fração $\phi = 0,8\%$. Na figura inserida mostramos os mesmos resultados para a maghemita.

A intensidade óptica transmitida (I_{exp}) é dada por (BERKOVSKI; BASHTOVOY, 1996):

$$I_{\text{exp}} \propto I_{\text{exp}}^0 \text{sen}^2 \left(\pi L \frac{\Delta n}{\lambda} \right). \quad (2.22)$$

onde L é a largura da amostra, λ é o comprimento de onda do laser e Δn é a birrefringência magnética.

A figura 2.28 mostra a dependência da intensidade do sinal I_{exp} do fluido magnético de cádmio. Os dados não tendem a zero no limite do campo zero. Esse comportamento é descrito na literatura como típico da pré-existência de aglomerados. Quando comparamos os dados para

$CdFe_2O_4$ e para $\gamma - Fe_2O_3$ obtemos:

$$\frac{[(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})_{CdFe_2O_4}(\phi = 7, 2\%)]}{[(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})_{\gamma - Fe_2O_3}(\phi = 0, 38\%)]} = 2,4 \quad (2.23)$$

Portanto a birrefringência do fluido magnético de cádmio é 2,4 vezes maior que a birrefringência da maghemita.

2.6.4 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos a 300 K e a 100 K, conforme mostram as figuras 2.29 e 2.30. No espectro a 300 K ajustado com um dubleto, notamos uma pequena distorção na simetria o que poderia indicar sítios de Fe(III) levemente distorcidos.

Tabela 2.3: Parâmetros Mössbauer para a ferrita de cádmio, a 300 K. IS é o deslocamento isomérico, QS é o deslocamento quadripolar e H_{hf} é o campo interno.

IS(mm/s)	QS(mm/s)	H_{hf} (kOe)
0,336	0,688	0

Não há campo interno, o que é característico de partículas paramagnéticas. Os espectros a 100 K são ajustados com um dubleto e um sexteto, característico de partículas superparamagnéticas. Os parâmetros são mostrados na tabela 2.4.

Ou seja, no sítio A há uma distribuição simétrica de cargas no núcleo e no sítio B a distribuição é possivelmente elipsoidal. No sítio A temos 22,7 % dos átomos de Fe(III) com um campo interno de 470 kOe atuando. No sítio B com 77,3 % dos átomos de Fe(III) (sítio paramagnético), não há campo interno atuando. Comparando esses valores com os parâmetros

Tabela 2.4: Parametros Mössbauer para a ferrita de cádmio, a 100 K. Is é o deslocamento isomérico, QS é o deslocamento quadripolar e H_{hf} é o campo interno.

IS(mm/s)	QS(mm/s)	H_{hf} (kOe)
0,433 (A)	0,0 (A)	470 (A)
0,442 (B)	0,715 (B)	0 (B)

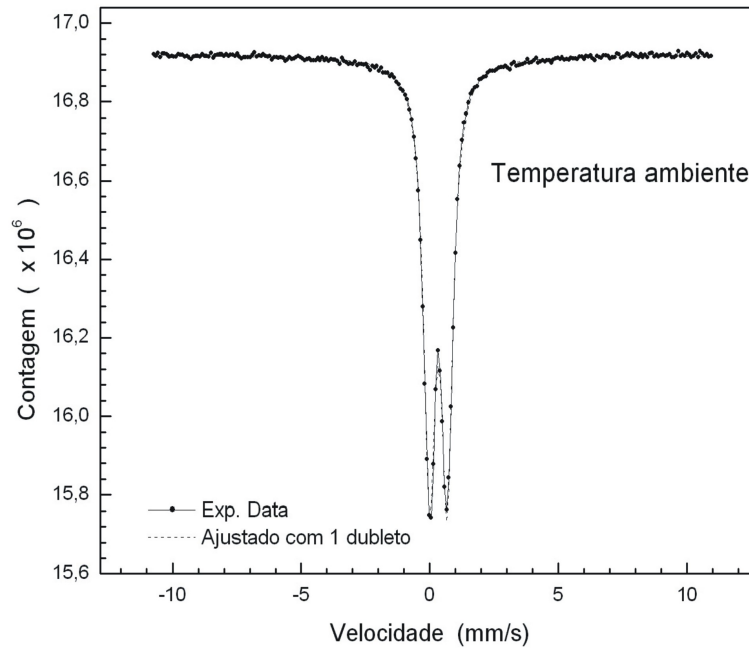


Figura 2.29: Espectro Mössbauer para nanopartículas de ferrita de cádmio em temperatura ambiente. Os pontos experimentais são ajustados com um dubleto.

Tabela 2.5: Campo interno para as ferritas de cobalto, cádmio, níquel e cobre fornecidos pela literatura. A ferrita de cádmio foi obtida pelo processo de moagem. (ZHAO et al., 2006; TRONC et al., 2000; GONZALEZ-SANDOVAL et al., 2004; UPADHYAY; VERMA, 2004; GAJBHIYE et al., 2004).

	$CoFe_2O_4(300nm)$	$CdFe_2O_4(17nm)$	$NiFe_2O_4(12nm)$	$CuFe_2O_4(10nm)$
$H_{hf}(kOe)(A)$	472	491	493	520
$H_{hf}(kOe)(B)$	468	480	475	512

da literatura para outras ferritas, notamos que o campo interno aumenta com a diminuição do diâmetro das partículas (ver a tabela 2.5).

Neste capítulo descrevo os diferentes protocolos para obtenção de fluidos magnéticos, com especial destaque para o fluido magnético de cádmio. Os dados de birrefringência e transmissividade mostram um comportamento inédito para este fluido com valores bem acima dos conhecidos pela literatura.

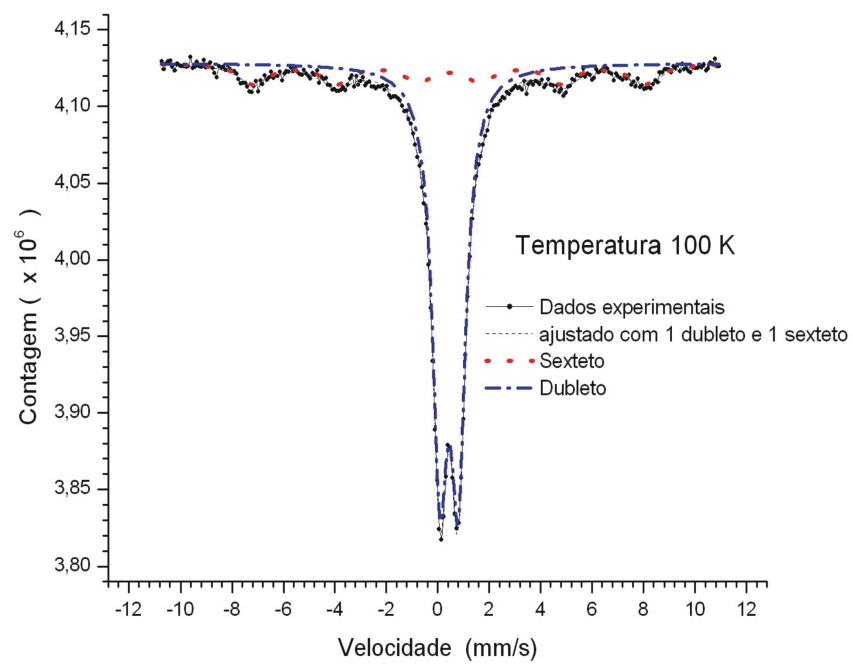


Figura 2.30: Espectro Mössbauer para nanopartículas de ferrita de cádmio a 100 K. Os pontos experimentais são ajustados por um dubleto e um sexteto.

Capítulo 3

Ressonância magnética

Neste capítulo será descrita a utilização da técnica de ressonância magnética para estudar os fluidos magnéticos à base de ferritas de cádmio. Os resultados obtidos serão comparados com a literatura e com resultados de outras técnicas.

3.1 Introdução

Uma técnica importante para a investigação dos fluidos magnéticos é a ressonância magnética. Para a apresentação dessa técnica adotaremos uma descrição fenomenológica. Começaremos escrevendo uma expressão geral para o tensor susceptibilidade magnética, depois daremos uma definição termodinâmica para o campo efetivo interno e para a frequência de ressonância.

3.1.1 Absorção ressonante de radiação eletromagnética em amostras ferromagnéticas

A espectroscopia de microondas, de uma forma mais geral, cobre um grande número de processos de interação entre o campo eletromagnético e uma amostra. Essa amostra pode estar na forma de átomos ou moléculas, individuais, isolados, na forma gasosa ou na forma de fases condensadas como líquidos e cristais. A técnica cobre uma faixa que vai do comprimento de onda de 1 mm a 10 cm, e frequências que vão de 10^{-9} a $10^{-11}s^{-1}$, ou seja, na faixa do UHF. A teoria quântica da luz diz que o fenômeno da ressonância por microondas envolve a troca do quantum de energia ($h\nu$) entre a amostra e o campo eletromagnético. Isso faz com que a espec-

troscopia de microondas possa "ver" pequenos detalhes das propriedades internas, que vão das camadas eletrônicas de átomos individuais até estruturas complexas de sistemas íon-elétron. O predecessor da espectroscopia por microonda pode ser considerado o efeito Zeeman. Esse efeito surge a partir da aplicação de um campo externo homogêneo, \vec{H} , que separa os níveis de energia de um átomo isolado. Isso remove a degenerescência de estados atômicos, relativos ao número quântico magnético orbital e de spin. Quando essa separação é estudada, são obtidas informações sobre a natureza do átomo e do elétron, tais como: spin do elétron, fator de Landé, regras de seleção, natureza da estrutura fina das linhas do espectro, etc. O primeiro a dar atenção ao uso desse fenômeno foi Dorfman (DORFMAN, 1923), sugerindo que essas transições fossem uma maneira de se estudar a estrutura do material.

3.1.2 O efeito Zeeman e a espectroscopia por microondas

Para cada multipletto Zeeman há um grupo definido de possíveis diferenças de energia para cada par de níveis (i e k), de um dado multipletto. A frequência ν_{ik} do correspondente quanta absorvido (ou emitido) nessa transição é definida como:

$$h\nu_{ik} = \hbar\omega_{ik} = E_i - E_k = \Delta E_{ik}, \quad (3.1)$$

onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h é a constante de Planck, $\omega_{ik} = 2\pi\nu_{ik}$ é a frequência de Bohr. O valor da diferença de energia ΔE_{ik} é definido como

$$\Delta E_{ik} = g\mu_B\Delta m_{ik}H, \quad (3.2)$$

onde g é o fator de Landé, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ é o magneton de Bohr (m é a massa, e é a carga do elétron e c é a velocidade da luz). Para campos magnéticos não muito fracos:

$$\omega_{ik} = g\frac{\mu_B}{\hbar}\Delta m_{ik}H_0, \quad (3.3)$$

onde $\Delta m_{ik} = 0, \pm 1$.

Transições do tipo $|\Delta m_{ik}| = 0$ tem polarização ao longo do eixo de quantização (\vec{H}_0) e as transições do tipo $|\Delta m_{ik}| = 1$ tem polarização no plano perpendicular a \vec{H}_0 . Portanto campos oscilantes \vec{H}_\sim (UHF) causando transições dentro de um dado multipletto devem ser

perpendiculares ao campo magnético externo \vec{H}_0 ($\vec{H}_\sim \perp \vec{H}_0$). Das relações acima podemos obter a conexão entre o campo externo \vec{H}_0 e a frequência de ressonância:

$$\omega_{res} = \gamma H_0, \quad (3.4)$$

onde $\gamma = g \frac{\mu_B}{\hbar} = g \frac{e}{2mc}$.

Para determinar o parâmetro γ (ou fator g) podemos fixar o campo \vec{H}_0 e encontrarmos a frequência de ressonância ω_{res} , ou fixamos a frequência ω_o e encontramos o campo de ressonância \vec{H}_{res} :

$$H_{res} = \frac{1}{\gamma} \omega_o \quad (3.5)$$

É significativo que a constante de Planck não apareça na equação 3.5. Portanto, de acordo com o princípio da correspondência, essa fórmula pode ser obtida dentro do escopo da aproximação clássica. Isso foi feito por Larmor antes da aplicação de mecânica quântica à ressonância magnética. Portanto, a aplicação clássica pode ser usada não somente nos casos de ressonância magnética atômica, mas também no tratamento dos fenômenos de ressonância magnética em sólidos e para explicações teóricas das leis de ressonância ferromagnética.

3.1.3 A linha de absorção da ressonância magnética

A linha de absorção da ressonância magnética é caracterizada não somente por uma frequência ω_{res} , mas também por sua intensidade e forma (em particular sua largura ΔH_{res}). Para determinar a intensidade e a largura da linha de ressonância são necessárias informações detalhadas sobre o sistema material e sobre as características da radiação utilizada. Por exemplo, para a determinação da intensidade da linha é preciso conhecer a intensidade da radiação e a função de onda do sistema atômico. É preciso, também, levar em conta as várias possibilidades de trocas de energias, na interação de um dado sistema atômico com um outro sistema físico. Em alguns sistemas mais complexos as energias trocadas podem ter origem em interações internas do sistema.

3.1.4 A Ressonância ferromagnética

As características do fenômeno de ressonância em materiais ferromagnéticos são determinadas pelo fato de que, nessas amostras, não lidamos com átomos individuais isolados (spin e momento orbital), ou com momentos interagentes comparativamente fracos, mas com sistemas complexos fortemente interagentes. A natureza dessas trocas leva a momentos magnéticos não nulos, em íons de redes cristalinas ferromagnéticas, orientadas paralelas umas às outras. Quando o valor da magnetização e a orientação da magnetização \vec{M} mudam, a situação dentro do cristal muda, levando a mudanças nas condições de ressonância. Em muitos casos os efeitos das interações levam à necessidade de considerarmos um campo efetivo \vec{H}_{ef} na equação 3.4, para o cálculo das frequências de ressonância, em vez do campo externo \vec{H}_0 . Como ficou evidente acima, a equação 3.4 é de natureza clássica, então o problema de ressonância magnética de spin pode ser olhado como um problema puramente clássico, em primeira aproximação. Neste caso, a ressonância pode ser tratada como um fenômeno de deslocamento (ou inclinação) de um pião magnético, para o qual os momentos magnéticos e mecânicos estão conectados pela equação clássica do movimento:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma [\vec{M} \times \vec{H}], \quad (3.6)$$

onde:

$$\vec{H} = \vec{H}_{\sim} + \vec{H}_0,$$

com o campo magnético de alta frequência perpendicular ao eixo de precessão (neste caso o campo constante \vec{H}_0). Quando a frequência ω do campo \vec{H}_{\sim} coincide com a frequência de precessão ω_0 (ou frequência de Larmor) ocorre uma inclinação do eixo de rotação com relação a \vec{H}_0 , o que provoca o aparecimento de um torque. Próximo dessa frequência podemos observar uma dependência da susceptibilidade magnética na frequência do campo variável com o aparecimento de um máximo na absorção da energia. Para o caso de campos oscilantes fracos comparados a \vec{H}_0 ($\vec{H}_{\sim} \ll \vec{H}_0$), fica fácil mostrar (KITTEL, 1948) que a magnetização causada pelo campo variável aumenta linearmente com o incremento do campo. E então, a susceptibilidade será:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)}, \quad (3.7)$$

onde χ_0 é a susceptibilidade a campo constante ($\vec{H}_\sim = 0$). Quando $\omega = \omega_0$ a susceptibilidade deveria tender a infinito, mas na realidade isso significa que os processos de relaxação (atenuação) não foram levados em consideração, pois os mesmos estão conectados com as interações internas do sistema magnético. Ao levar em consideração esses termos na equação de movimento (ver equação 3.6) a aproximação linear da susceptibilidade torna-se uma grandeza complexa:

$$\chi^* = \chi_1 + i\chi_2, \quad (3.8)$$

Quando os processos de atenuação são levados em conta, há um desvio da frequência de ressonância, ou seja a largura e o máximo da linha são deslocados. Portanto, a largura de linha e a forma da linha dependem dos processos de relaxação, que são determinados pelas interações internas do sistema magnético. Um estudo detalhado dessas linhas fornecem informações sobre essas interações. Devido a essas interações o campo no interior da amostra será um campo efetivo \vec{H}_{ef} que dependerá da simetria do cristal, da forma da amostra, da magnetização \vec{M} , da direção de \vec{H}_0 com relação ao eixo cristalográfico e da superfície em volta da amostra. Há ainda a anisotropia cristalográfica e a anisotropia de forma. Fica claro que é extremamente importante conhecer os campos magnéticos internos \vec{H}_i para determinar as condições da ressonância magnética. Esses campos combinados com o campo externo \vec{H}_0 determinam a frequência de ressonância, de acordo com a equação 3.4.

3.1.5 Teoria fenomenológica da ressonância ferromagnética

Introdução

A interpretação teórica correta do fenômeno ressonância ferromagnética se deve a Arkad'yev e a Gans e Loyarte (ARKAD'YEV, 1919a; GANSR.; LOYARTE, 1921) que descobriram a absorção de ondas de rádio por anéis de níquel, e uma mudança na magnetização dos mesmos. Arka'yev (ARKAD'YEV, 1919b, 1913) explicou o aparecimento de bandas de absorção no espectro magnético devido a uma resposta ressonante dos materiais ferromagnéticos, com momento magnético, sobre os quais se aplicaram um campo de rádio frequência. A primeira explicação quântica foi dada por Dorfman e Akulov (DORFMAN, 1923; AKULOV, 1939), sendo os primeiros a colocar a questão do efeito do campo magnético ser paralelo ou perpendicular ao campo de

rádio frequência. O trabalho de Landau e Lifshitz (LANDAU; LIFSHITZ, 1935) foi fundamental na investigação do efeito do campo magnético oscilante. Eles construíram uma teoria geral para o comportamento de um cristal ferromagnético uniaxial ideal colocado num campo magnético variável, levando em conta a existência de estruturas de domínios ferromagnéticos, investigando os efeitos ressonantes. Em 1944 Zavoiskii descobriu experimentalmente o fenômeno da absorção de microondas em materiais paramagnéticos. Em 1946 Zavoskii e Griffiths (GRIFFITHS, 1946; ZAVOISKII, 1946) descobriram, ao mesmo tempo, a absorção ressonante em metais. Em 1948 e 1949 Snoek (SNOEK, 1947, 1948) estendeu essas investigações para as ferritas. A teoria de Landau-Lifshitz foi desenvolvida e aplicada aos novos experimentos por Kittel e Polder (KITTEL, 1947a, 1948; POLDER, 1949). O fenômeno da ressonância foi ainda tratado nos trabalhos de Vonsovskii, Smit e Wijn, Kittel, Van Vleck e Bloembergen (VONSOVSKII, 1953; DORFMAN, 1955; BOZORTH, 1958; SMIT; WIJN, 1959; KITTEL, 1947b; VLECK, 1951; BLOMBERGEN, 1956). Em um experimento de ressonância uma amostra ferromagnética, mono ou policristalina, condutora ou não condutora, é colocada dentro de uma cavidade ressonante ou guia de onda, dentro da qual atua um campo magnético oscilante $\vec{h}(t)$ com uma frequência fixa. Um campo magnético homogêneo \vec{H}_0 é aplicado perpendicular ao campo magnético oscilante $\vec{h}(t)$. Esse campo leva a amostra à saturação. Se neste caso $h\nu_0 = g\mu_B H_{ef}$, onde H_{ef} é o campo efetivo, μ_B é o magneton de Bohr e g é o fator de Landé, então o campo oscilante causa transições entre os sub-níveis Zeeman vizinhos. Em experiências de ressonância ferromagnética é mais fácil manter a frequência do campo oscilante $\vec{h}(t)$ fixa e variar o campo externo \vec{H}_0 . A possibilidade de uma descrição macroscópica do fenômeno de ressonância ferromagnética é devida ao valor dos números quânticos dos correspondentes níveis de energia serem da ordem de 10^{15} ou acima (LUTTINGER; KITTEL, 1948). Com base no princípio da correspondência podemos esperar que os resultados da mecânica clássica e quântica sejam idênticos. Existe um problema que fica fora da descrição fenomenológica; a variação da largura de linha.

Equação de movimento para a magnetização de um sistema de momentos magnéticos fracamente interagentes

As propriedades ferromagnéticas dos materiais são causadas pelos momentos magnéticos das camadas eletrônicas. Sabemos que ao contrário do paramagnetismo, o ferromagnetismo é um

fenômeno cooperativo. Se uma amostra é homogeneamente magnetizada até a saturação, por um campo externo, desaparecem as estruturas de domínios. O vetor magnetização \vec{M} , que é a soma vetorial dos momentos magnéticos dos elétrons por unidade de volume, é paralelo ao campo magnético externo. Do ponto de vista clássico a amostra com volume V pode ser representada por uma molécula gigante, com momento magnético total $\vec{m} = \vec{M}V$, dependente da temperatura. Cada elétron possui um momento magnético $\vec{\mu}$ e um momento angular de spin \vec{S} , e os dois estão conectados pela relação:

$$\vec{\mu} = -\gamma\vec{S}, \quad (3.9)$$

onde γ é a razão giromagnética

$$\gamma = g \frac{|e|\hbar}{2m_0c}, \quad (3.10)$$

onde c é a velocidade da luz, m_0 é a massa de repouso do elétron e e é a carga do elétron. Do ponto de vista semi-clássico um elétron pode ser representado por um pião magnético em miniatura, cujos movimentos podem ser descritos pelas equações de Pauli. Para uma magnetização que varia com o tempo, as equações de Pauli são reduzidas à equação vetorial

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma [\vec{M} \times \vec{H}]. \quad (3.11)$$

Da equação 3.11 podemos ver que o módulo do vetor \vec{M} não varia com o tempo, só variando a direção e o sentido. Portanto, $\frac{d\vec{M}}{dt}$ é uma precessão. Esse fato permite usar a equação 3.11, para descrever o comportamento de uma amostra ferromagnética, cuja magnetização, à temperatura constante, é uma integral de movimento. Sendo \vec{H}_0 o campo magnético externo constante a solução da equação 3.11 descreve um número infinito de precessões livres do vetor magnetização ao redor do campo, com frequência de Larmor $\vartheta_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \gamma \frac{H_0}{2\pi}$ (ϑ_0 é o ângulo de precessão). Se considerarmos que $\frac{\vec{M}}{-\gamma}$ é o momento angular da amostra e que $[\vec{M} \times \vec{H}]$ é o torque atuando nele, devido ao campo \vec{H}_0 , a equação 3.11 pode ser vista como uma equação clássica do movimento de um pião magnético simétrico, na ausência de forças de atrito. O problema se resume a um problema puramente mecânico, que explica o comportamento de um pião na presença de dois campos magnéticos perpendiculares, sendo um constante e o

outro variável. Para esse tipo de problema sabe-se que quando a frequência do campo variável coincide com a frequência da precessão livre, o ângulo ϑ_0 muda com um salto (VONSOVSKII, 1966). Vamos considerar um campo magnético \vec{H}_0 , constante ao longo do eixo z, e um campo magnético oscilante com frequência ω , no plano x-y ($\vec{h} = \vec{h}(t) \ll \vec{H}_0$). O campo magnético leva a amostra à saturação (todos os spins orientados numa mesma direção). Se a dimensão da amostra for pequena quando comparada à profundidade de penetração do campo (efeito casca) e ao seu comprimento de onda então, dentro da amostra, o campo de rf será homogêneo em módulo e direção. Sua fase será praticamente constante e a precessão induzida pelo campo será homogênea. Portanto, a magnetização do sistema poderá ser representada por uma parte variável e uma parte constante;

$$\vec{M} = \vec{M}_0 + \vec{m}(t), \quad |\vec{m}(t)| \ll \vec{M}_0, \quad (3.12)$$

onde o campo \vec{H} será:

$$\vec{H} = \vec{H}_0 - \vec{h}(t). \quad (3.13)$$

Substituindo as equações 3.12 e 3.13 na equação 3.11 e ignorando os termos maiores que os de segunda ordem, teremos:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = -\gamma [\vec{M}_0 \times \vec{h}(t)] - \gamma [\vec{m} \times \vec{H}_0]. \quad (3.14)$$

Neste caso temos um campo oscilante que interage com a magnetização. Entretanto, além de oscilar esse campo gira no plano $\perp \vec{H}_0$. Portanto, a magnetização além de variar em módulo também precessiona. Isso pode ser visto ao examinarmos a solução da equação 3.14 para \vec{m} :

$$\vec{m} = \chi \vec{h} - i [\vec{G} \times \vec{h}], \quad (3.15)$$

onde \vec{G} é o vetor giração definido por

$$\vec{G} = \lambda_0 \frac{\gamma \omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \vec{H}_0, \quad (3.16)$$

com $\lambda_0 = \frac{M_0}{H_0}$, $\omega_0 = \gamma H_0$ e $\lambda = \lambda_0 \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}$

Se considerarmos $\vec{G} \parallel \vec{H}_0$ e $\vec{h} = (h_x, h_y, 0)$ teremos:

$$m_x = \chi h_x + iGh_y \quad (3.17)$$

$$m_y = \chi h_y - iGh_x$$

$$m_z = 0$$

Ou seja, o vetor magnetização \vec{m} gira no plano xy perpendicular a \vec{H}_0 (ver figura 3.1). A primeira prova experimental direta desse efeito foi obtida por Beljres (BELJERS, 1951).

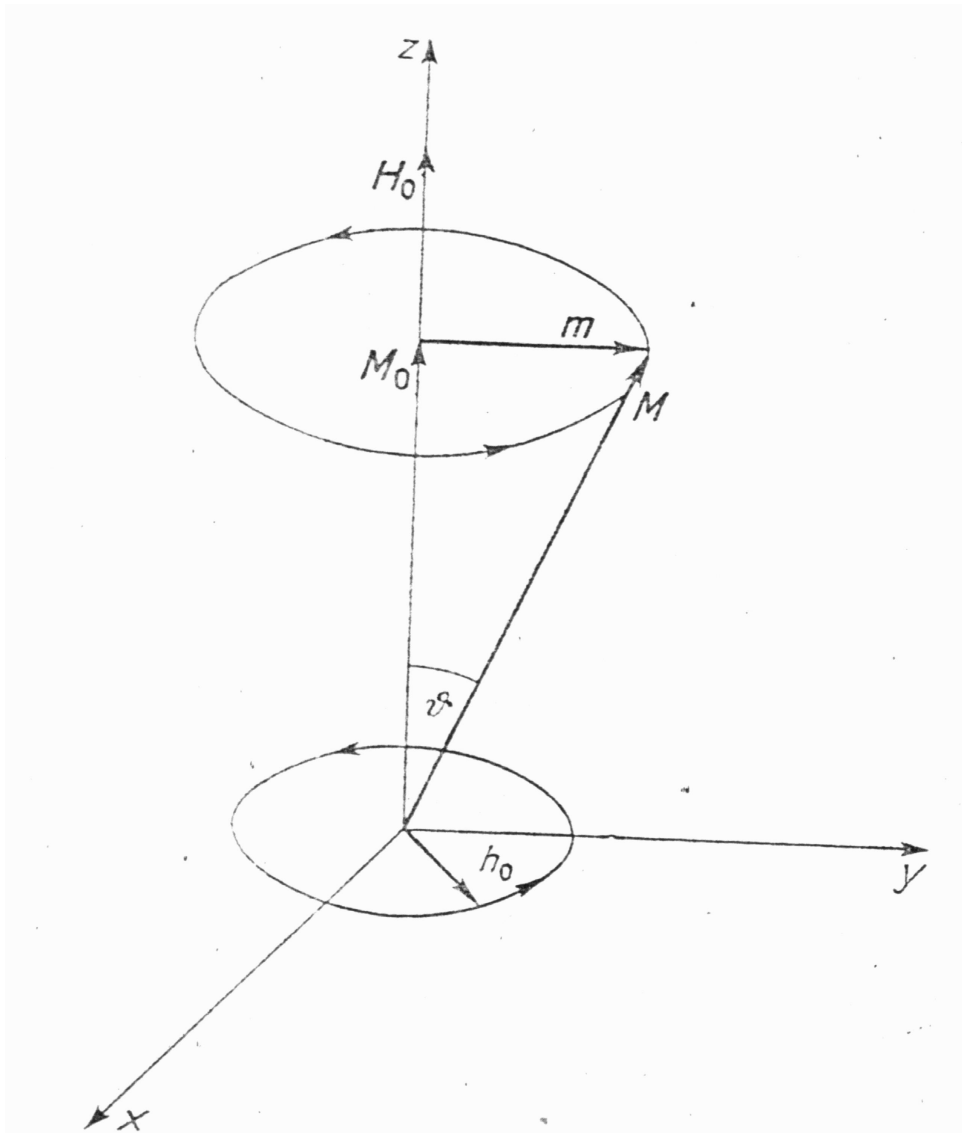


Figura 3.1: Precessão do vetor magnetização \vec{M} em presença um campo estático \vec{H}_0 e um campo magnético de rádio frequência \vec{h} (BELJERS, 1951).

Se o campo magnético sobre a amostra é polarizado no sentido horário ou anti-horário

($h_{\pm} = h_x \pm ih_y = h_0 \exp(\pm i\omega t)$) teremos $m_{\pm} = m_x \pm im_y$. De 3.4 e 3.7 encontramos que

$$\begin{aligned} m_+ &= \kappa_+ h_+ = \kappa_0 \frac{\omega_0}{\omega_0 - \omega} h_+, \\ m_- &= \kappa_- h_- = \kappa_0 \frac{\omega_0}{\omega_0 - \omega}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Portanto, as ondas que se propagam ao longo do vetor giração (\vec{G}) e estão polarizadas caracterizam o meio magnético - giroscópico, por uma susceptibilidade escalar κ_+ (κ_-). A componente do tensor susceptibilidade dinâmica pode ser representada na forma:

$$\kappa = \frac{1}{2}(\kappa_+ + \kappa_-); G = \frac{1}{2}(\kappa_+ - \kappa_-),$$

onde pode-se ver claramente as contribuições dos dois tipos de polarização, para os quais o campo oscilante pode ser resolvido.

Cálculo da frequência de ressonância

Várias interações numa amostra ferromagnética podem ser levadas em conta, fenomenologicamente, assumindo que os spins responsáveis pelo ferromagnetismo precessionam com uma frequência ω_0 (LANDAU; LIFSHITZ, 1935). Estamos considerando aqui um campo efetivo \vec{H}_{ef} , equivalente em ação ao campo externo. Portanto:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \left[\vec{M} \times \vec{H}_{ef} \right]. \quad (3.19)$$

A diferença entre o campo magnético externo e o campo magnético efetivo causa um desvio no valor da frequência de ressonância com relação à frequência de precessão de Larmor. Para a determinação da magnitude e da direção do campo interno efetivo pode-se usar o princípio variacional (MACDONALD, 1951), ou o método usado por Landau - Lifshitz (LANDAU; LIFSHITZ, 1935) para resolver o problema das estruturas de domínios para um cristal magnético uniaxial. Vamos mostrar o cálculo da frequência de ressonância para um campo efetivo \vec{H}_{ef} . Esses cálculos foram feitos independentemente por Smit e Suhl (SMIT; WIJN, 1954; SUHL, 1955). Para comodidade dos cálculos vamos mudar o nosso sistema de coordenadas para um sistema esférico. Neste novo sistema o vetor magnetização \vec{M} , com relação ao antigo sistema de coordenadas

cartezianas (x_1, x_2, x_3) , é definido pelo ângulo polar ϑ e pelo ângulo azimutal φ (ver figura 3.2) de tal maneira que:

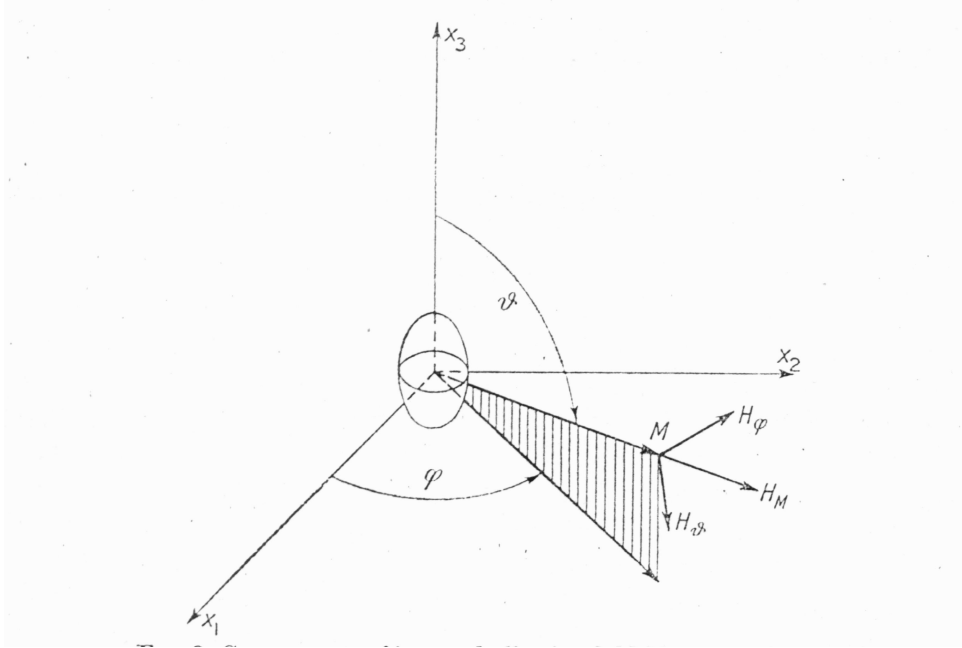


Figura 3.2: Componentes H_ϑ , H_φ , H_M do campo efetivo \vec{M} num sistema de coordenadas esférico.

$$M_{x_1} = M \sen \vartheta \cos \varphi \quad (3.20)$$

$$M_{x_2} = M \sen \vartheta \sen \varphi$$

$$M_{x_3} = M \cos \vartheta$$

As componentes radial, polar e azimutal são as seguintes:

$$H_M = H_{x_1} \sen \vartheta \cos \varphi + H_{x_2} \sen \vartheta \sen \varphi + H_{x_3} \cos \vartheta \quad (3.21)$$

$$H_\vartheta = H_{x_1} \cos \vartheta \cos \varphi + H_{x_2} \cos \vartheta \sen \varphi - H_{x_3} \sen \vartheta$$

$$H_\varphi = -H_{x_1} \sen \varphi + H_{x_2} \cos \varphi$$

lembrando que:

$$\hat{x}_1 = \sin \vartheta \cos \varphi \hat{M} + \cos \vartheta \cos \varphi \hat{\theta} - \sin \varphi \hat{\phi} \quad (3.22)$$

$$\hat{x}_2 = \sin \vartheta \sin \varphi \hat{M} + \cos \vartheta \sin \vartheta \hat{\theta} + \cos \varphi \hat{\phi}$$

$$\hat{x}_3 = \cos \vartheta \hat{M} - \sin \vartheta \hat{\theta}$$

$$\hat{M} = \text{constante}$$

Substituindo as equações 3.20, 3.21 e 3.22 na equação 3.19 teremos:

$$\dot{\vartheta} = \gamma H_\varphi, \quad (3.23)$$

$$\dot{\varphi} \sin \vartheta = -\gamma H_\vartheta.$$

No estado de equilíbrio termodinâmico a direção do vetor magnetização \vec{M} , coincide com a direção do campo efetivo \vec{H}_M , cuja magnitude é determinada pela energia livre por unidade de volume F, ou seja:

$$H_M = -\frac{\partial F}{\partial M}. \quad (3.24)$$

neste caso H_φ e H_ϑ são nulas. A orientação do vetor \vec{M} , no equilíbrio, é dada pelos ângulos ϑ_0 e φ_0 , que podem ser encontrados através das equações:

$$F_\vartheta \equiv \frac{\partial F}{\partial \vartheta} = 0 \quad (3.25)$$

$$F_\varphi \equiv \frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0,$$

cujas soluções devem ser escolhidas entre aquelas em que a energia livre é mínima. Encontrar a orientação de equilíbrio do vetor \vec{M} num campo externo \vec{H}_0 , randomicamente orientado, não é fácil, apresentando sérias complicações matemáticas. Em casos extremos podemos fazer os cálculos de uma maneira mais simples. Vamos examinar a condição de não equilíbrio, que é a situação quando há um pequeno desvio da magnetização da posição de equilíbrio, ou seja:

$$\delta\vartheta(t) = \vartheta(t) - \vartheta_0 \quad (3.26)$$

$$\delta\varphi(t) = \varphi(t) - \varphi_0$$

com:

$$\delta\vartheta(t) \ll \vartheta_0$$

e

$$\delta\varphi(t) \ll \varphi_0.$$

Neste caso, a condição 3.25 não mais acontece e a orientação do vetor \vec{M} mudará sob a ação de uma das componentes não nulas do campo:

$$\begin{aligned} H_{\vartheta} &= -\frac{F_{\vartheta}}{M} \\ H_{\varphi} &= -\frac{F_{\varphi}}{M \operatorname{sen} \vartheta} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Se considerarmos a energia livre como (SMIT; BELJERS, 1955) [Apendice B]:

$$F = F_0 \frac{1}{2} (F_{\vartheta\vartheta}\vartheta^2 + 2F_{\varphi\varphi}\vartheta\varphi + F_{\varphi\varphi}\varphi^2) \quad (3.28)$$

e se nos limitarmos aos termos lineares da expansão, as equações do movimento serão,

$$\begin{aligned} -M\dot{\vartheta} &= \frac{\gamma}{\operatorname{sen} \theta} (F_{\vartheta\vartheta}\vartheta^2 + F_{\vartheta\varphi}\varphi) \\ -M\dot{\varphi} &= \frac{\gamma}{\operatorname{sen} \theta} (F_{\vartheta\varphi}\vartheta + F_{\varphi\varphi}\varphi) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Este par de equações tem solução que varia harmonicamente no tempo ($\delta\vartheta, \delta\varphi \sim \exp(i\omega t)$), se a frequência angular, ou frequência característica ω , satisfazer:

$$\omega_{res} = \frac{\gamma}{M \operatorname{sen} \theta} [F_{\varphi\varphi}F_{\vartheta\vartheta} - F_{\vartheta\varphi}^2]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.30)$$

Na expressão para a frequência de ressonância a energia livre por unidade de volume depende da orientação da magnetização. Para um caso mais geral ela pode ser representada na forma da soma das energias internas, como o campo externo (F_0) que depende do ângulo entre a magnetização e o campo, da cargas magnéticas (F_{dem}), da energia de anisotropia magneto cristalina (F_a) que depende do ângulo entre a magnetização e o eixo principal do cristal, da

energia magneto elástica (F_{me}) que é uma função da direção da magnetização e do "stress", da energia de troca (F_{exch}) que está relacionada com a inhomogeneidade da magnetização e da energia das camadas interdomínios (F_d), ou seja,

$$F = F_0 + F_{dem} + F_a + F_{me} + F_{exch} + F_d \quad (3.31)$$

Falta na expressão 3.31 a densidade da energia de troca (responsável pela existência da magnetização espontânea \vec{M}_e), pois ela não depende da orientação do vetor \vec{M}_e . As condições experimentais e as propriedades do material, na ressonância, vão dizer a importância de cada um dos efeitos descritos anteriormente: a forma do material, a anisotropia do cristal, a inhomogeneidade da magnetização, etc.

Forma e largura de linha

Nos estudos das linhas de ressonância magnética a forma e a largura da linha são de fundamental importância. Os tipos de interações entre o sistema de spins e o ambiente determinam a forma da linha. A força das interações e os tempos de relaxação determinam a largura de linha. Para sistemas homogêneos, onde a relaxação é controlada pelas interações spin-spin e a energia absorvida é distribuída de forma que o sistema de spins mantenha o equilíbrio térmico através de processos ressonantes, observam-se linhas lorentzianas (O'REILLY; ANDERSON, 1965; PORTIS, 1953). Em sistemas não homogêneos os sistemas de spins se encontram em campos locais de valores diferentes, de forma que a ressonância não ocorre para todos os spins simultaneamente. Se o processo das interações spin-spin é lento quando comparado com a relaxação com a rede, o sistema de spins não alcança equilíbrio térmico e a curva de absorção será do tipo gaussiana. Alguns espectros parecem ser uma mistura de linha gaussianas e lorentzianas. Para distinguir quais delas representam o melhor espectro usamos o seguinte método: calcula-se o valor das inclinações (derivadas) (ver figura 3.3). Calcula-se a razão entre as inclinações: se o resultado for 4:1 a curva será lorentziana, se o resultado for 2,2:1 a curva será gaussiana.

Nestes casos as equações para as linha normalizadas serão

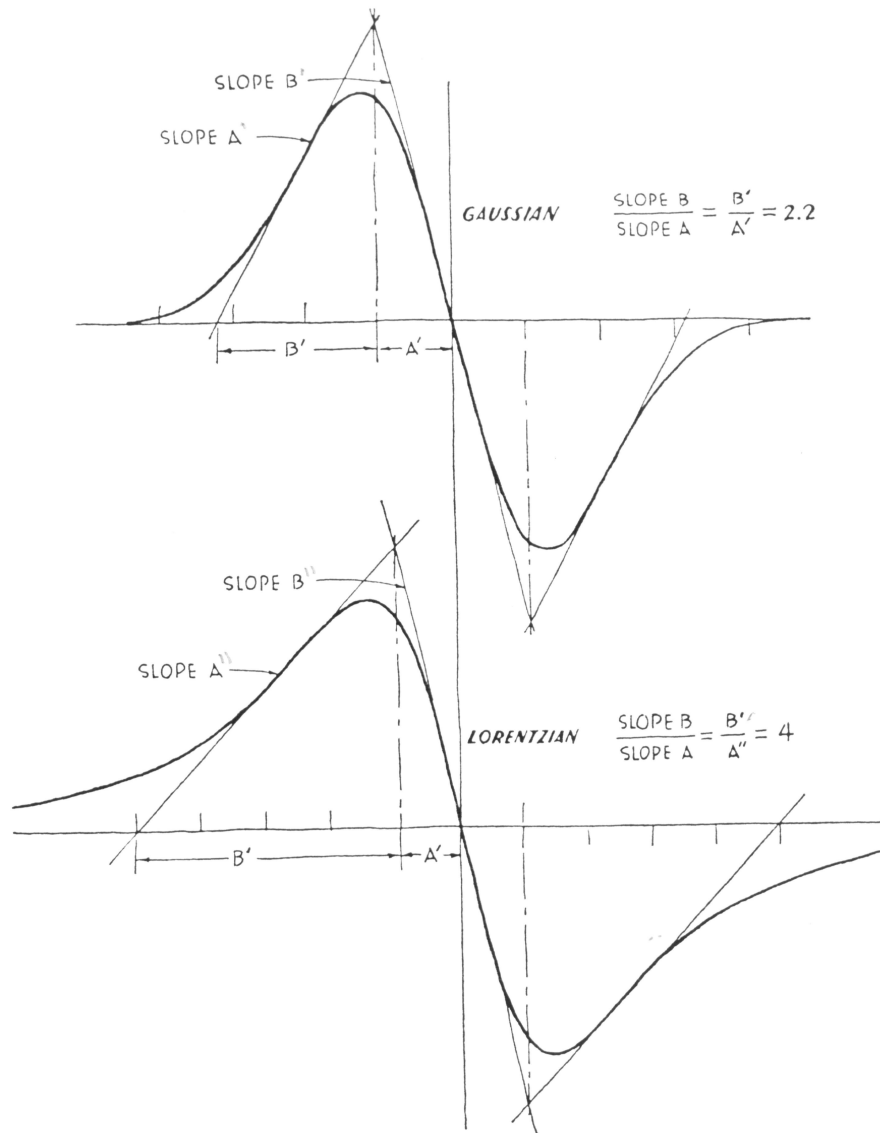


Figura 3.3: Inclinações das curvas lorentzianas e gaussianas e os cálculos de suas respectivas inclinações

$$y = y_{\max} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (H - H_{res})^2} \quad (\text{Lorentziana}) \quad (3.32)$$

$$y = y_{\max} \exp\left(\frac{(-\ln 2)(H - H_{res})}{\Gamma^2}\right) \quad (\text{Gaussiana})$$

onde Γ é a largura a meia altura.

Largura de linha Como já foi visto anteriormente o princípio da incerteza de Heisenberg estabelece que:

$$\delta E \delta t \geq \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

onde δE é a incerteza na energia e δt é a incerteza no tempo gasto para a relaxação. Substituindo δE por $h\delta\nu$, a incerteza da largura da meia banda será $\Delta\nu \geq \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\delta t}$ ou $\frac{1}{2\pi T}$, onde T corresponde ao tempo de relaxação. Forças de acoplamento com baixo valor levam a longos tempos de relaxação e a linhas estreitas, enquanto tempos de relaxação muito curtos levam a linhas largas, resultado de interações fortes. As causas de alargamento da linha, para sistemas homogêneos são (PORTIS, 1953):

- Interação dipolo-dipolo.
- Relaxação spin-rede.
- Difusão de excitação de sistemas de spins através da amostra paramagnética.
- Flutuações de linhas estreitas devido a mobilidade do campo local.

Para sistemas heterogêneos temos;

- Interação hiperfina.
- Anisotropia de espalhamento de níveis de spin.
- Interações dipolares entre spins com diferentes frequências de Larmor.
- Inhomogeneidade no campo magnético aplicado.

3.2 Espectroscopia por RPE: Instrumentação

3.2.1 Introdução

Para que se obtenha um sinal adequado de ressonância eletrônica é necessário que se conheçam os detalhes do equipamento, seu funcionamento, sua precisão, etc. Para os experimentos desse trabalho foi utilizado um espectrômetro Bruker modelo ESP 300 (comercial). São os seguintes seus componentes:

1. Eletromagneto: produz um campo magnético homogêneo \vec{H}_0 , que pode variar de zero até 16000 gauss (1,6 tesla).
2. Fonte de potência. Produz uma corrente estável e controlada que alimenta as bobinas do eletromagneto. Na fonte de potência temos, ainda, o controle da voltagem que pode ser variada linearmente com o tempo, que resulta numa variação linear da varredura do campo magnético \vec{H}_0 .
3. Um gerador de varredura, localizado na cavidade ressonante, de 100 kHz que produz um pequeno campo magnético que varia com o tempo. Esse campo, somado ao campo magnético estático \vec{H}_0 , faz a modulação do campo \vec{H}_0 , na amostra. Ele também fornece uma voltagem de referência de fase, para o detetor de fase do sinal.
4. Oscilador klystron que produz a radio frequência usada para irradiar a amostra.
5. Atenuador, colocado dentro da guia de onda que regula a transmissão da microonda, permitindo a escolha da potência de trabalho (ver figura 3.4).
6. Cavidade ressonante, que atua como um circuito, com um alto Q¹. Quando a ressonância é obtida a impedância da cavidade muda e um sinal é refletido para o cristal detector. A cavidade utilizada foi uma cavidade retangular TE₁₀₂, onde TE_{l,m,n} significa modo "transverse electric", ou seja que o campo elétrico não têm componente no eixo z. As letras l,m,n significam, respectivamente, o número de variações de períodos de \vec{E} e \vec{H} ao longo de x, o número de variações de meios períodos de \vec{E} e \vec{H} ao longo das dimensões x, y e z da cavidade, respectivamente (ver figura 3.5).
7. Cristal detector. O cristal detector detecta a energia de microonda. O sinal resultante de 100 kHz contém as informações da RPE. A frequência de sua voltagem corresponde aquela da varredura usada na modulação do campo magnético e fornece a fase de referência para o detector de fase do sinal.
8. Amplificador. Amplifica o sinal detectado pelo cristal. O sinal detectado é levado até um osciloscópio onde poderá ser digitalizado.

¹($Q = \frac{\text{energia armazenada}}{\text{potencia perdida}}$)

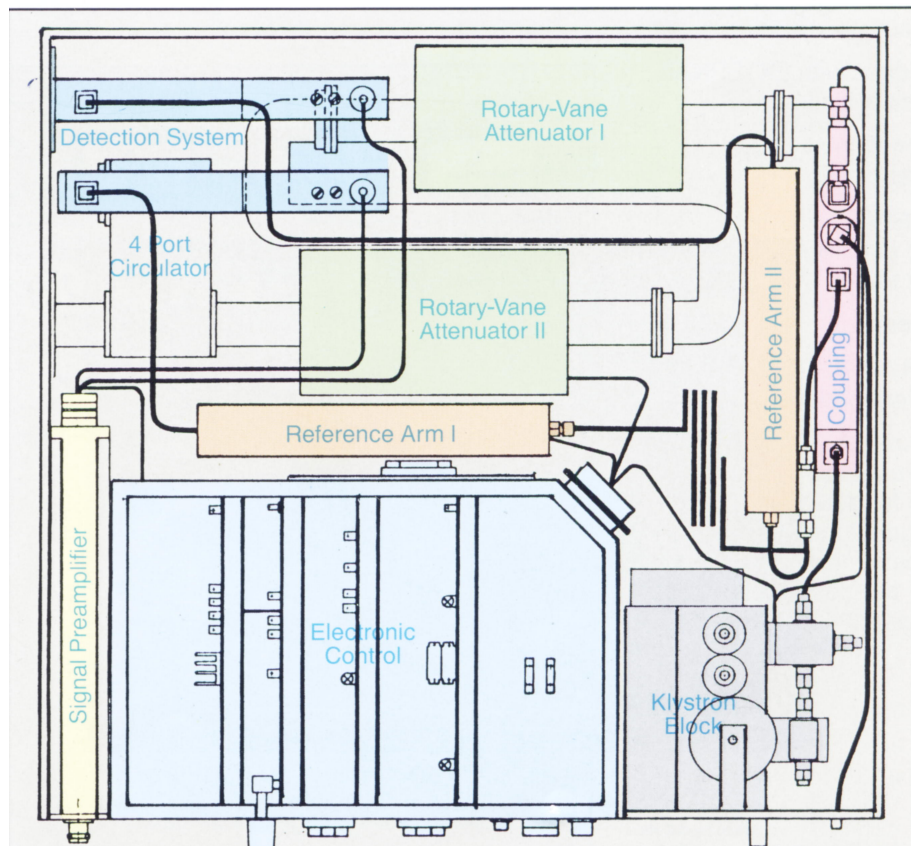


Figura 3.4: Representação esquemática de uma ponte de microondas do espectrômetro Brucker ESP 300 (Manual do RPE Brucker ESP300)

3.2.2 Sintonia da cavidade

Vamos nos deter um pouco no processo de sintonia da cavidade, que, como veremos, é fundamental para uma boa medida.

A fonte de microondas, num espectrômetro de RPE, é uma válvula klystron. A válvula que usamos opera entre 9,2 e 9,8 GHz, que é considerada sua região de estabilidade. Essa faixa de frequência é chamada "modo de operação da klystron", e depende da voltagem aplicada ao filamento da válvula e das dimensões físicas da cavidade ressonante.

Uma vez escolhida a potência de saída da klystron o cristal detectará essa potência. Quando a klystron oscila ela tem uma potência de saída numa dada faixa de frequência. Essa potência de saída é normalmente chamada de "modo de operação" da klystron. Uma klystron pode ter vários modos de operação, dependendo do ajuste da voltagem aplicada a ela e das dimensões típicas da cavidade ressonante.

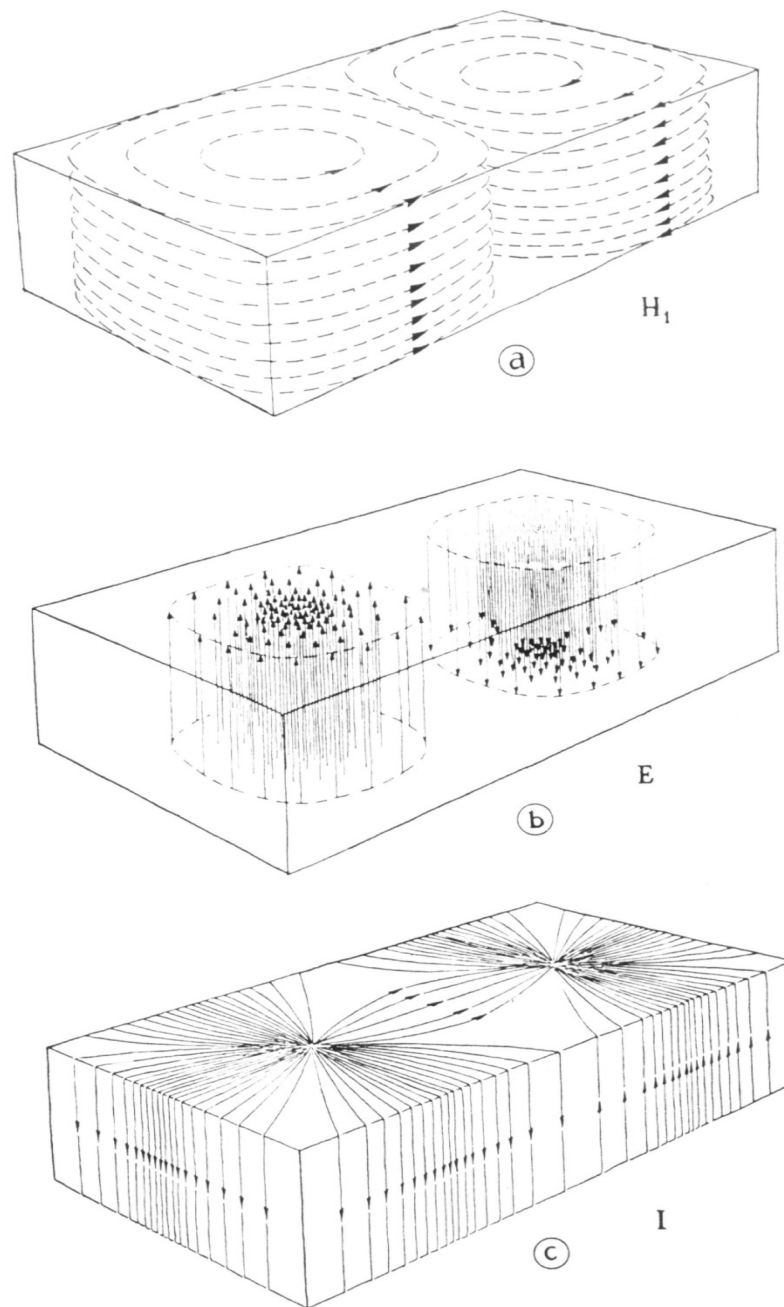


Figura 3.5: Distribuição esquemática dos campos numa cavidade retangular TE_{102} . (a) Campo magnético \vec{H} , (b) Campo elétrico \vec{E} , (c) Distribuição das correntes I nas paredes.

Ajustada a voltagem e a dimensão, podemos observar a potência de saída da klystron no cristal detetor. Se colocarmos a potência de saída desse detector no eixo vertical de um gráfico, no osciloscópio, e colocarmos a varredura senoidal de voltagem no eixo horizontal, vários modos de operação podem ser observados.

Quando o ajuste da sintonia é feito o modo de operação pode ser escolhido para a frequência

de ressonância da cavidade. Essa sintonia é indicada por uma deformação no modo de potência da klystron que indica precisamente a frequência de ressonância da amostra na cavidade. Essa deformação na absorção indica a quantidade de potência absorvida pela amostra na cavidade. Um ajuste errado na impedância da cavidade pode causar uma redução na potência absorvida. Para um melhor ajuste da impedância é colocada uma íris ajustável entre a guia de onda e a cavidade ressonante, veja a figura 3.6. Um bom ajuste é indicado por uma deformação simétrica, e com uma profundidade um pouco menor, que a metade de sua altura.

Depois de feita a sintonia da cavidade, escolhida a varredura de campo e o campo central, nosso instrumental está pronto para receber e detectar o sinal de RPE. Esse sinal é o resultado da modulação e da detecção de fase. Não nos deteremos nessa parte, pois a mesma é feita automaticamente pelo equipamento utilizado (Brucker ESP 300).

Mas ainda existem ajustes que devem ser feitos para se ter o melhor sinal. Na modulação da amplitude são utilizadas bobinas colocadas nas laterais da cavidade, uma de cada lado (ver figura 3.6).

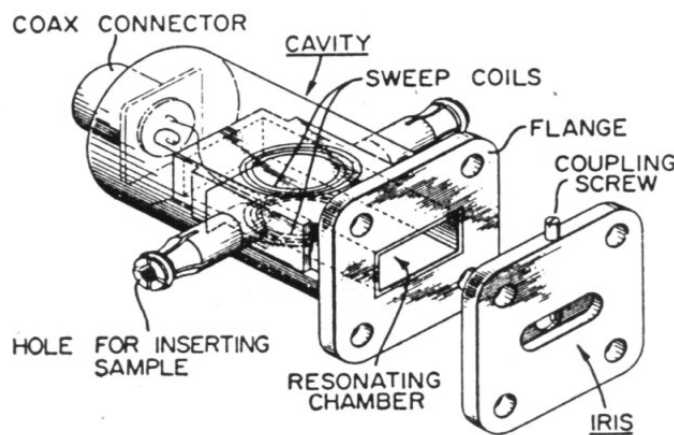


Figura 3.6: Representação esquemática da cavidade ressonante, onde aparecem as bobinas de modulação (Sweep Coil) (Biblioteca do laboratório de RPE da UFG).

Essas bobinas produzem um campo magnético variável que se soma vetorialmente ao campo magnético estático \vec{H}_0 (ver figura 3.6). Se o campo de modulação for de 100 kHz o campo resultante será de $H = H_0 \pm H_{\sim}(100kHz)$. Isso modula o sinal ΔV gerado pelo cristal detector, com ΔV passando a ser alternado. Esta modulação permite a amplificação do sinal (ver figura 3.7).

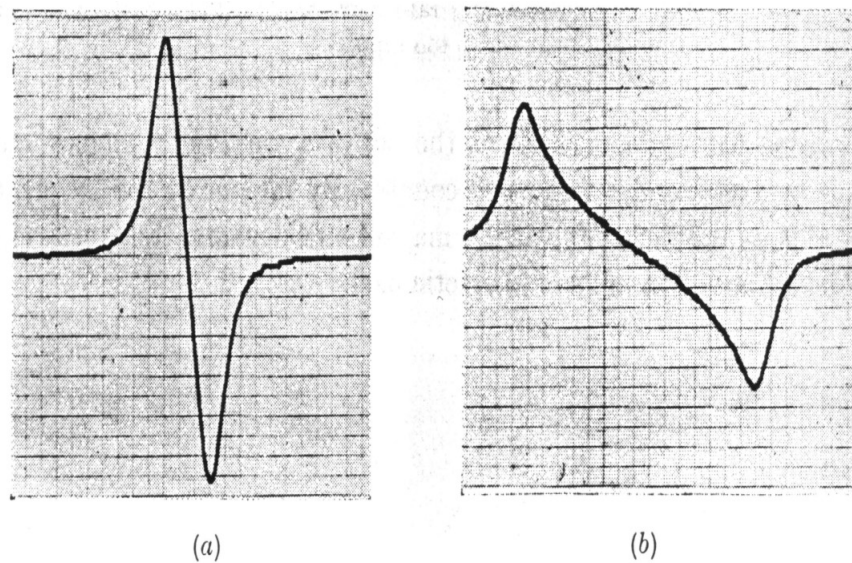


Figura 3.7: Sinal de RPE-modulação (a) propriamente ajustado, (b) amplitude de modulação muito grande

Por isso um ajuste importante é a modulação da amplitude, para uma melhor relação sinal-ruído, figura 3.7 (a). Se a amplitude de modulação for muito pequena, a curva total obtida terá sua amplitude menor que a verdadeira. Quando a amplitude de modulação é muito grande a largura pico-a-pico pode ser aumentada em até duas vezes, figura 3.7 (b). Esse alargamento da linha começa a ocorrer quando a modulação é igual à largura de linha. Para valores extremos pode-se, inclusive, deformar completamente o sinal. Para uma boa modulação, é adotado o valor da modulação de amplitude em 10 % do valor da largura de linha (pico-a-pico).

Uma vez o sinal obtido, vários ajustes podem ser feitos para se otimizar a razão sinal-ruído. Um desses ajustes é a potência aplicada na amostra. Se a potência for muito grande, o sinal será saturado, provocando a redução de sua amplitude e um alargamento da linha (ver figura 3.8). Esse ajuste depende do tempo de relaxação característico de cada amostra e é encontrado em bases empíricas. Nos espectrômetros mais antigos, esse ajuste é feito fazendo-se uma varredura rápida, aumentando-se a potência. Enquanto o sinal estiver aumentando ele ainda não está saturado.

Outro ajuste que pode ser feito, para a otimização do sinal-ruído é o tempo de varredura do sinal (veja a figura 3.9a). Note que no caso (b) o sinal não é mais simétrico, o que distorce o espectro provocando erros na interpretação dos sinais de RPE.

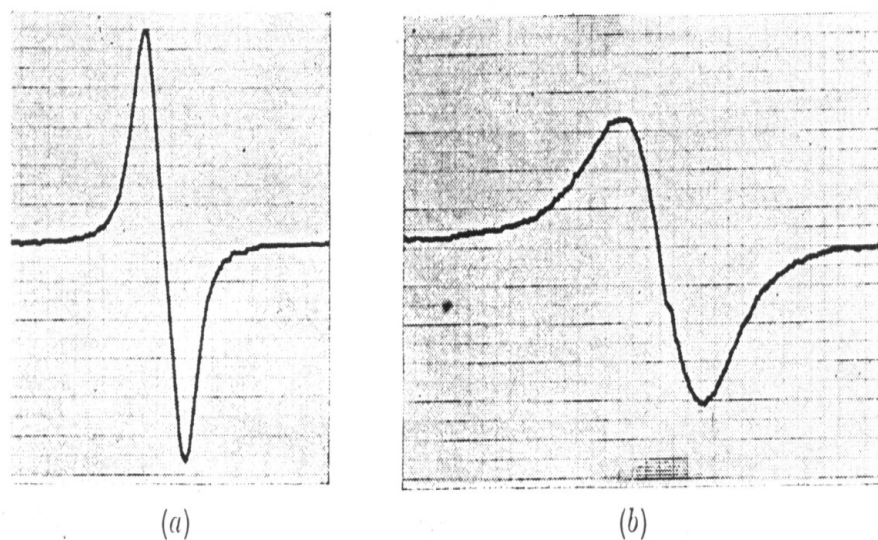


Figura 3.8: (a) Sinal sem a saturação da potência, e (b) sinal com saturação da potência

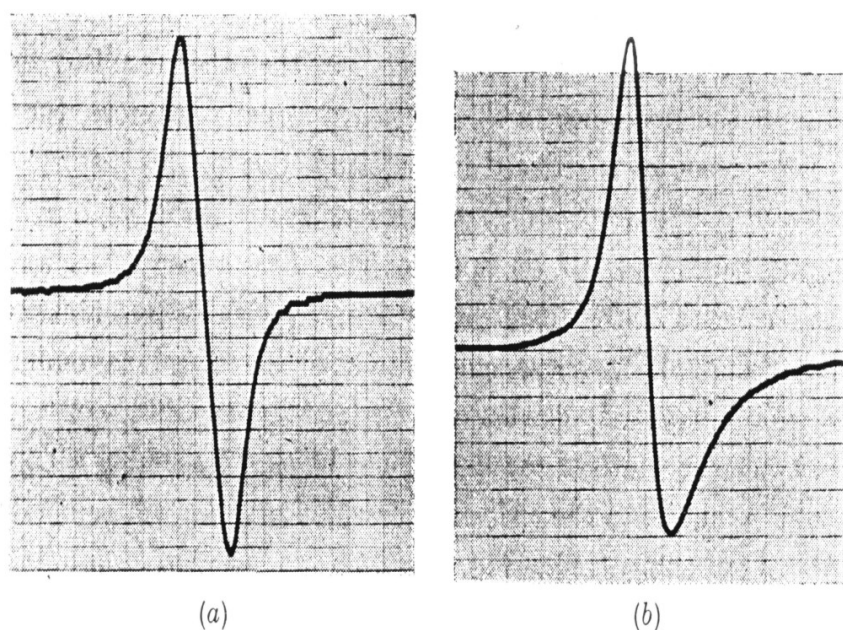


Figura 3.9: Tempo de varredura correto (a), tempo de varredura incorreto (b)

3.3 Ressonância magnética eletrônica em fluidos magnéticos

3.3.1 Variação na largura de linha

O primeiro estudo sobre ressonância magnética eletrônica em fluidos magnéticos iônicos foi apresentado por Tronconi e colaboradores em 1993 (TRONCONI et al., 1993). Neste trabalho fo-

ram apresentados resultados sobre a variação da largura de linha em função da distância médias entre as nanopartículas. Para esse tipo de medida variou-se a concentração das partículas e conseqüentemente a distância entre elas. Os resultados foram discutidos baseando-se no efeito da interação dipolar, que seria a causa principal do alargamento da linha. O modelo utilizado por Tronconi e colaboradores foi desenvolvido por Morais (MORAIS; LARA; NETO, 1987) e se baseia no método dos momentos de Van Vleck (VLECK, 1948). Na aproximação do método dos momentos é levada em conta o aumento da difusão da linha de ressonância devido a efeitos como: Zeemann, troca e interação dipolar. Para descrever esses efeitos e escrever a Hamiltoniana, vamos considerar um sistema magnético composto de centros magnéticos idênticos, regularmente espaçados e submetidos a um campo externo \vec{H} . Neste caso teremos a seguinte Hamiltoniana:

$$H = g\beta H_{ext} \sum S_{zj} + \sum_{k>j} A_{jk} S_j S_k + \sum_{k>j} B_{jk} S_{zj} S_{zk}, \quad (3.33)$$

onde g é o fator de Landè e β é o magneton de Bohr. O primeiro termo da Hamiltoniana representa a interação Zeemann e o demais termos, representam a interação dipolar (ver Apêndices A e C). O alargamento da linha de ressonância é calculado como o desvio quadrático médio da frequência de ressonância em relação ao valor da frequência de Larmor:

$$\langle \Delta\nu^2 \rangle = \langle \nu^2 \rangle - \frac{g^2 \beta^2 H_{ext}}{4\pi^2 \hbar^2} \quad (3.34)$$

e

$$\langle \nu^2 \rangle = \frac{-Tr [HS_x - S_x H]^2}{4\pi^2 \hbar^2 Tr [S_x]^2}. \quad (3.35)$$

O valor do alargamento pico-a-pico é dado por:

$$\Delta H_{pp} = 2 \left[\left(\frac{2\hbar\pi}{g\beta} \right) \langle \Delta\nu^2 \rangle \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.36)$$

Da Hamiltoniana e da expressão para $\langle \nu^2 \rangle$, temos:

$$\Delta H_{pp} = \left(\frac{12}{5} \right)^{\frac{1}{2}} g\beta \left[S(S+1) \sum_{k>j} r_{jk}^{-6} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.37)$$

onde r_{ij} é o vetor que vai do j -ésimo centro magnético até o k -ésimo centro magnético. Neste modelo são considerados os centros magnéticos arranjados numa rede do tipo BCC (corpo centrado), com interações somente com os primeiros vizinhos. Então

$$\Delta H_{pp} = \frac{5g\beta}{D^3} [S(S+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (3.38)$$

consideramos, também, o sistema como composto de uma suspensão de partículas magnéticas, cada uma delas tendo um spin efetivo $S' \gg 1$, então

$$\Delta H_{pp} = \left(\frac{5g\beta}{D^3} \right) S' \quad (3.39)$$

Na expressão 3.39 o produto $g\beta S'$ representa o momento magnético total da partícula, onde S' pode ser escrito como $S' = \Delta n S$. O valor de Δn ($\Delta n = n_- - n_+$) é calculado pela estatística de Boltzmann (KITTEL, 1978) e representa o número de centros magnéticos dentro da partícula. O produto $g\beta S$ descreve o momento magnético μ_s de cada centro magnético. O valor médio de μ_s , sob a ação de um campo magnético, em temperatura finita T , será:

$$\langle \mu_s \rangle = \frac{g\beta \sum M_s \exp\left(\frac{-\Delta E}{\Delta T}\right)}{Z}, \quad (3.40)$$

onde a soma é feita sobre todos os valores do número quântico M_s e onde

$$Z = \sum \exp\left(\frac{-\Delta E}{\Delta T}\right).$$

A razão entre as somas é a função de Brillouin (ver Apêndice A):

$$F(S, \eta) = \left(1 + \frac{S}{2}\right) \coth \left[\left(1 + \frac{S}{2}\right) \eta \right] - \frac{S}{2} \coth \left(\frac{\eta}{2S} \right), \quad (3.41)$$

onde $\eta = \frac{SG\beta H_{ext}}{kT}$.

Para o caso de uma partícula com $S = \frac{1}{2}$:

$$\Delta H_{pp} = \frac{A}{D^3} \tanh \left(\frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (3.42)$$

onde $A = 5g\beta S n$.

Podemos concluir da equação 3.42 que devido ao pré-fator $\frac{A}{D^3}$ a variação da largura de linha depende da interação ou da distância média entre as partículas (D). Portanto, depende da concentração. Outra conclusão é que a largura de linha depende da temperatura ($2kT$) e da barreira

de energia (ΔE). Essa barreira foi descrita, fenomenologicamente, por Tronconi (TRONCONI et al., 1993) como sendo a soma de seis contribuições: anisotropia magnética (KV); movimento Browniano ($3\eta V$); interação com o campo magnético externo (μH); interação coulombiana ($\frac{\sigma^2}{R}$); interação dipolar elétrica ($\frac{1}{D^6}$) e interação dipolar magnética ($\frac{\mu^2}{R^3}$). Devido aos mecanismos de relaxação (tipo relaxação de Néel) e ao congelamento da amostra serão considerados três termos de maior contribuição para a barreira de energia: anisotropia magnetocristalina (KV), interação entre o momento magnético com o campo externo (μH_{ext}) e interações dipolo-dipolo magnético entre partículas adjacentes ($\frac{\mu^2}{D^3}$). Essa mesma equação (3.42) mostra que a variação da largura de linha (ΔH_{pp}) com a barreira de energia (ΔE) faz com que a ressonância seja uma técnica muito importante no estudo das alterações de linha espectrais, obtidas por esse método. Em especial, nos fluidos magnéticos, essa técnica é uma ferramenta poderosa, pois as interações magnéticas e elétricas podem ser consideradas em detalhe. Nesta parte do trabalho apresentamos o estudo da variação da largura de linha em função da temperatura e da concentração, para fluidos magnéticos à base de ferrita de cádmio. Esses fluidos foram, pela primeira vez, sintetizados e estudados pela técnica de ressonância por Silva e colaboradores e já publicados (SILVA; LIMA; MORAIS, 2003)(SILVA; MORAIS, 2005) e diferem dos outros tipos de fluidos magnéticos por apresentarem duas linhas de ressonância; uma em campo baixo ($g \simeq 4$) e outra em campo alto ($g \simeq 2$) (ver a figura 3.10). A linha em alto campo (HF), ou $g \simeq 2,00$, refere-se a partículas com uma melhor estrutura cristalina, enquanto a linha em baixo campo (LF), $g \simeq 4,00$, refere-se a partículas com baixa qualidade cristalina, possivelmente contendo íons de Fe^{3+} em sítios desordenados. Para esse experimento foi utilizado um espectrômetro Bruker ESP 300 (comercial) com uma bobina capaz de gerar campos de até 1,6 T. A ponte de microonda utilizada trabalhou na faixa de 9,4 GHz (Banda X) e a cavidade ressonante foi uma TE_{102} . As amostras foram sintetizadas nos laboratórios do Instituto de Química da UFG. Essas amostras têm uma concentração inicial de $3,3 \times 10^{17} \frac{partículas}{cm^3}$, com uma distribuição de diâmetros bimodal ($D \simeq 7,4nm$ e $D \simeq 4,8nm$).

3.3.2 Variação na largura de linha (resultados e discussão)

Efeitos da temperatura Primeiramente, os experimentos foram feitos na concentração original da amostra (1:1), sem aplicação de um campo magnético para prévia orientação da mesma

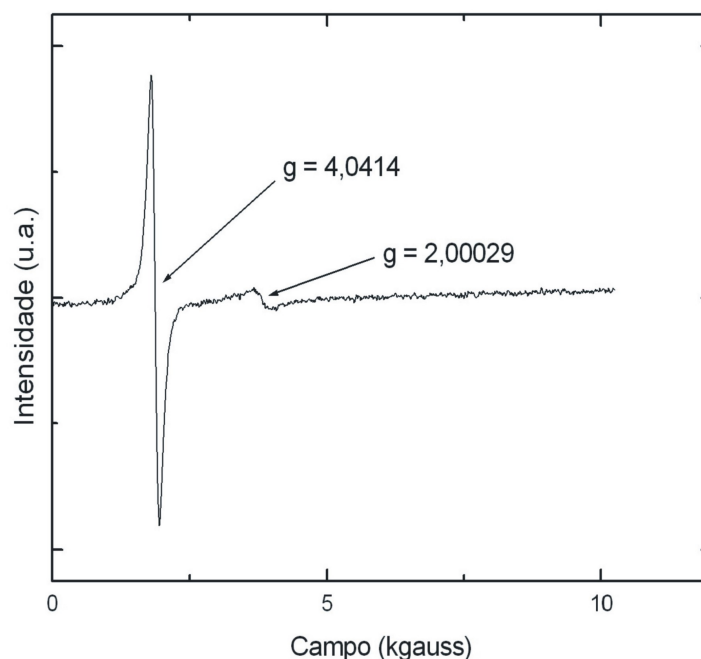


Figura 3.10: Espectro de ressonância de fluido magnético de cádmio em temperatura ambiente, na concentração 1:1

(SC). A amostra é resfriada até 100 K e sua temperatura é variada até 300 K, com intervalos de 10 K. Numa segunda etapa a amostra é orientada em um campo externo de 1,5 T e então congelada a 100 K. Sua temperatura é então variada de 100 K até 300 K, com intervalos de 10 K. Os espectros obtidos estão nas figuras 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14.

Os espectros de ressonância magnética mostrados nas figuras 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14, em função da temperatura, foram obtidos com uma potência de 2,0 mW, ganho de $2,0 \times 10^4$, frequência de modulação $\omega_m = 100 \text{ kHz}$ e uma amplitude de modulação $H_m = 10 \text{ gauss}$. A frequência de microonda utilizada foi na faixa de 9,4 GHz com uma varredura de campo magnético de 90 gauss até 9000 gauss. O campo magnético usado para orientar a amostra foi de 1,5 T e a quantidade de amostra, no capilar, foi de $10 \mu\text{L}$. A amostra foi inicialmente usada na concentração 1:1, e as medidas foram realizadas variando-se a temperatura. Num segundo momento é aplicado sobre a amostra um campo magnético externo de 1,6 T e então, congelada a 100 K. Em seguida, a temperatura é variada de 100 K até 300 K. Para a amostra na concentração 1:10, repete-se os procedimentos anteriores. Nota-se, dentro das condições

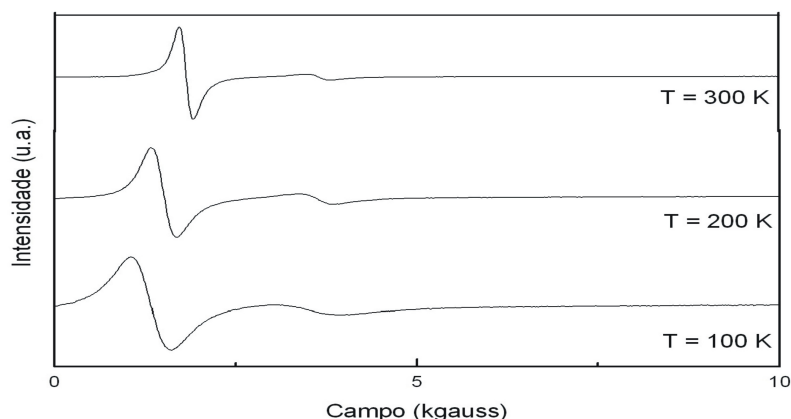


Figura 3.11: Espectros de ressonância, com aplicação de campo magnético de 1,5 T para orientação da amostra, com variação de temperatura de 100 K até 300 K. Amostra na concentração 1:1.

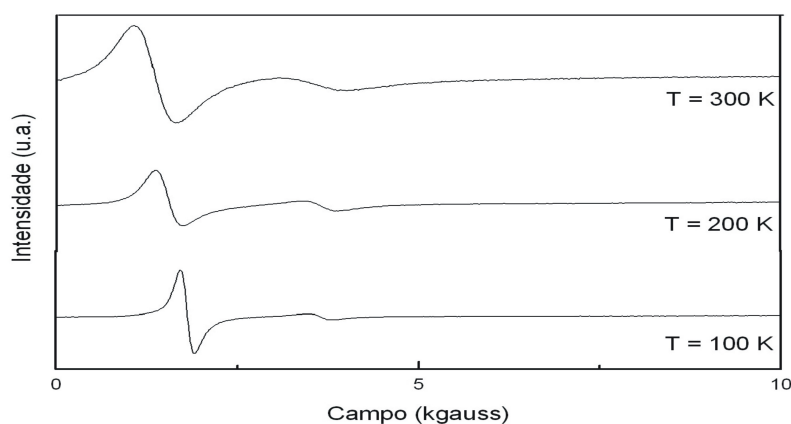


Figura 3.12: Espectros de ressonância, sem aplicação de campo magnético para orientação da amostra, com variação de temperatura de 100 K até 300 K. Amostra na concentração 1:10.

propostas para o experimento, uma nítida alteração das linhas de ressonância, devido aos efeitos da temperatura. O espectro obtido é a derivada da curva de absorção, que é representada por uma curva envoltória, cuja medida direta fornece o valor do campo de ressonância (H_r) e da largura de linha a meia altura. Os resultados são mostrados e ajustados com ΔH_{pp} versus $\frac{1000}{T}$

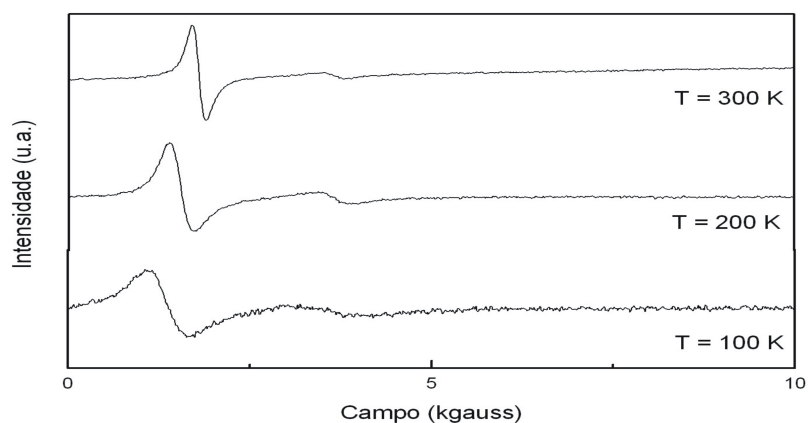


Figura 3.13: Espectros de ressonância, com aplicação de campo magnético de 1,5 T para orientação da amostra, com variação de temperatura de 100 K até 300 K. Amostra na concentração 1:10.

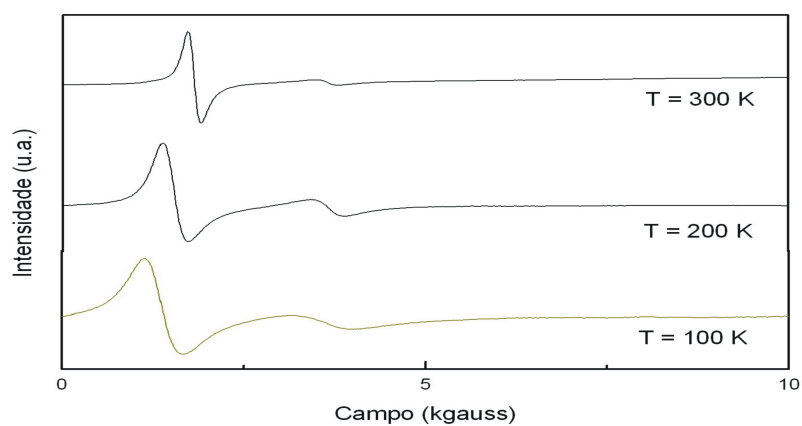


Figura 3.14: Espectros de ressonância, sem aplicação de campo magnético para orientação da amostra, com variação de temperatura de 100 K até 300 K. Amostra na concentração 1:10.

(ver as figuras 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19 e 3.20).

Os pontos experimentais foram ajustados pela expressão:

$$\Delta H_{pp} = C + A \tanh(BX), \quad (3.43)$$

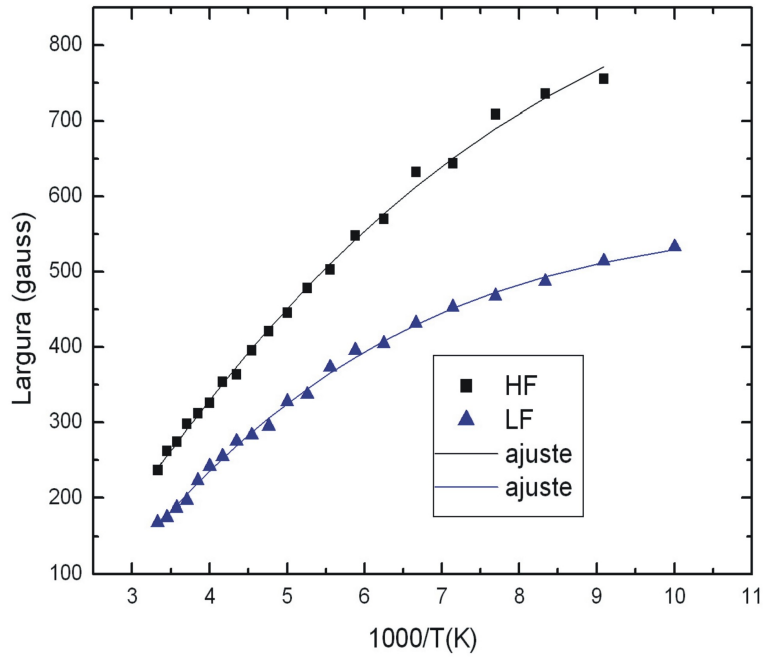


Figura 3.15: Largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:1, sem aplicação de campo magnético externo para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.

e C é um parâmetro para o ajuste de escala, $A = \frac{5g\beta S n}{D^3}$, $B = \frac{(KV + \mu H + \frac{\delta \mu^2}{R^3})}{2 \times 10^3 k}$ e $X = \frac{1000}{T}$.

Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados estão nas tabelas 3.1 e 3.2:

Tabela 3.1: Parâmetros de ajuste da largura de linha versus temperatura, para amostras na diluição 1:1. As amostras foram congeladas a 100 K.

Amostra 1:1				
Parâmetros	HF(CC)	HF(SC)	LF(CC)	LF(SC)
A	1565,70	1265,87	793,35	900,34
B	0,2031	0,1367	0,2047	0,1822
C	-769,87	-300,52	-306,52	-324,79

A constante B, relacionada à barreira de energia ΔE , tem um significativo aumento nos seus valores, quando comparamos as concentrações. Na amostra 1:1, tanto para a linha em

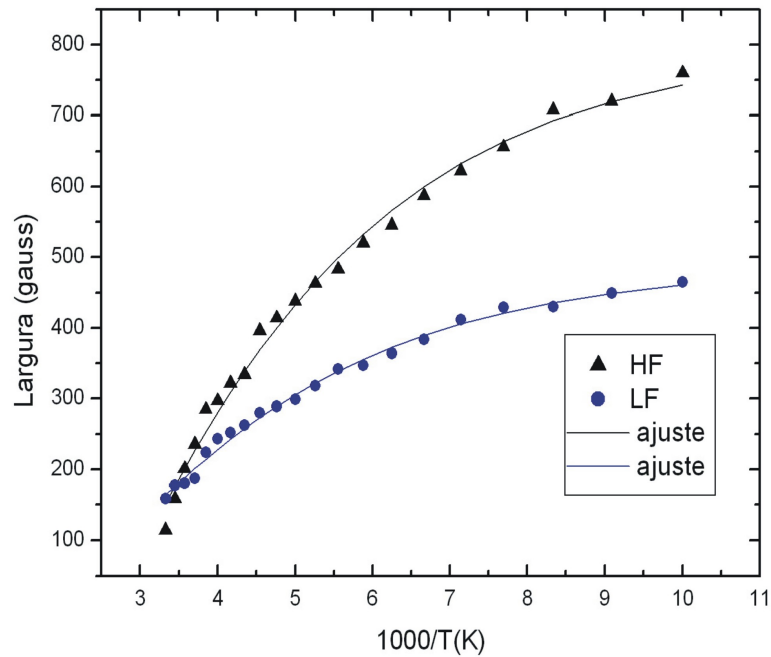


Figura 3.16: Largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:1, com aplicação de campo magnético externo para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros de ajuste da largura de linha \times temperatura, para amostras na diluição 1:10. As amostras foram congeladas a 100 K

Amostra 1:10				
Parâmetros	HF(CC)	HF(SC)	LF(CC)	LF(SC)
A	1569,77	1127,27	1075,94	427,25
B	1,1987	0,1966	0,2432	0,2272
C	-734,56	-437,38	-527,64	-381,22

alto campo (HF) como para a linha em baixo campo (LF), as diferenças se acentuam com a aplicação do campo magnético externo para a orientação da amostra (CC). Na amostra 1:10 esses valores praticamente não se alteram para as linhas de ressonância em alto campo (HF) ou alteram-se muito pouco em baixo campo (LF). Ou seja, a barreira de energia para a amostra

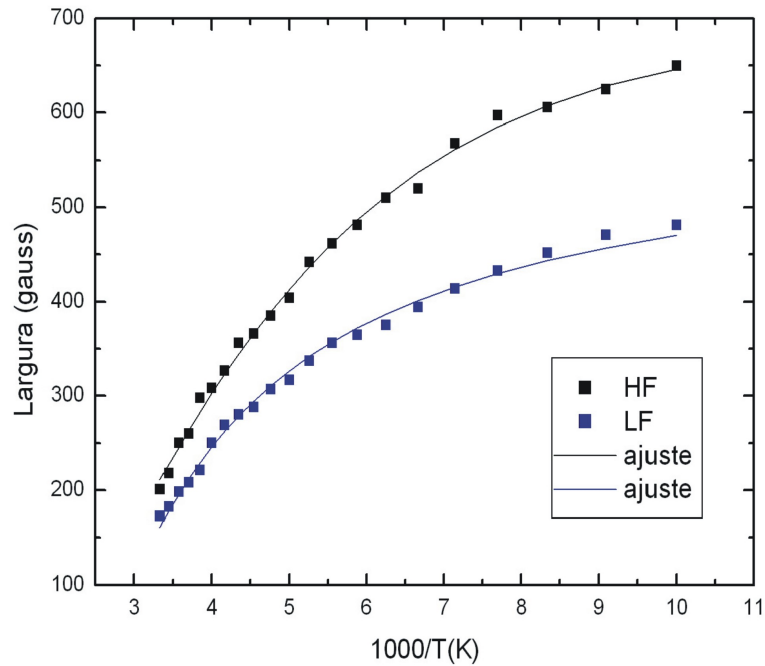


Figura 3.17: Largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:10 sem aplicação de campo magnético externo para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.

mais concentrada (1:1) é muito mais sensível à variação de temperatura. A constante A está relacionada a $\frac{5g\beta S n}{D^3}$, e neste caso, a amostra menos concentrada é mais sensível à variação da temperatura, tanto para a linha em baixo campo (LF), como as linhas em alto campo (HF). Nos casos sem aplicação de campo (SC) os valores de A estão dentro do esperado com $A(1:1) > A(1:10)$.

Efeitos da concentração Neste experimento, o fluido magnético iônico de ferrita de cádmio foi diluído nas seguintes proporções: 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100, ou nas frações volumétricas que vão de 0,0314 a $3,14 \times 10^{-4}(\%)$. Cada uma destas proporções foi congelada a 100 K, primeiramente sem campo magnético para a orientação da amostra e, depois, com a aplicação de um campo de 1,5 T para criar uma direção preferencial. Para cada concentração, foram determinadas as larguras de linha e os campos de ressonância. A quantidade de fluido magnético no capilar foi sempre mantida em $10\mu L$. A temperatura foi reduzida a 100 K por