



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA – IF
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“COERCIVIDADE E ANISOTROPIA MAGNÉTICA E
MAGNETO-ÓTICAS EM NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS”**

RODOLPHO CARVALHO LEITE

ORIENTADOR

JÉRÔME DEPEYROT

**BRASÍLIA – DF, BRASIL
2011**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA – IF
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

APRESENTADA POR:
RODOLPHO CARVALHO LEITE

**“COERCIVIDADE E ANISOTROPIA MAGNÉTICA E
MAGNETO-ÓTICAS EM NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS”**

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT	(ORIENTADOR – IF – UNB)
PROF. DR. FRANCISCO AUGUSTO TOURINHO	(MEMBRO – IQ – UNB)
PROF. DR. CLEILTON ROCHA ALVES	(MEMBRO – FUP – UNB)
PROF. DR. FABIO LUIS DE OLIVEIRA PAULA	(SUPLENTE – IF – UNB)

“Coercividade e anisotropias magnéticas e magneto-ópticas em nanocolóides magnéticos”

Por

Rodolpho Carvalho Leite

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

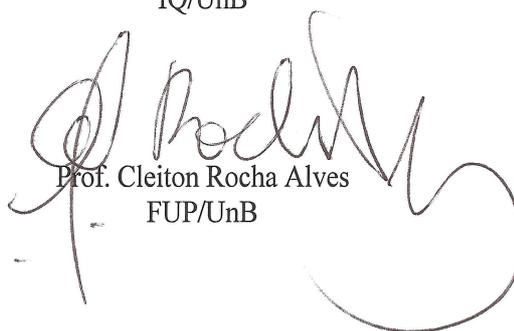
Aprovada por:



Prof. Jerome Depeyrot
IF/UnB



Prof. Francisco Augusto Tourinho
IQ/UnB



Prof. Cleiton Rocha Alves
FUP/UnB

Prof. Dr. Ademir Eugênio de Santana
Coordenadora de Pós-Graduação
Instituto de Física

"O cientista não estuda a natureza porque ela é útil, ele estuda, porque ele se deleita com ela, e é feliz, porque é bonita. Se a natureza não fosse bela, não vale a pena conhecê-la e, se não vale a pena aprender sobre a natureza, não se vale a pena viver."

(Henri Poincaré)

"Os princípios da física, tanto quanto eu posso ver, não falam contra a possibilidade de manobrar coisas átomo por átomo. Não é uma tentativa de violar as leis, é algo, em princípio, que pode ser feito, mas, na prática, não foi feito porque nós somos muito grandes."

(Richard Feynman)

Dedico está Dissertação ao meu Pai Ernandes que sempre me apoiou em minhas conquistas me dando condições para estudo, minha Mãe Benedita pelo amor a mim dado, irmãos e Familiares.

Agradecimentos

- ✓ *Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me guiado pelo caminho do bem, por todas as coisas boas que vivi, ter colocado pessoa maravilhosas na minha vida, que contribuem muito para ser a pessoa que sou.*
- ✓ *A criança que um dia sonhou em ser cientista, que no colégio teve seu primeiro contato com a Física e se apaixonou. Há dois anos comecei a realizar meu sonho, começar o mestrado em física. Agora apresento meus primeiros resultados como pesquisador. Sinto-me feliz por esta realizando meu sonho e que o esforço realizado valeu à pena.*
- ✓ *A Lara Patrícia, minha amada namorada, por me escutar falar do meu trabalho, mesmo sem entender, pela sua enorme paciência, atenção, o tempo a mim dedicado e sempre disposta a ajudar. Eu te amo e agradeço por você esta ao meu lado.*
- ✓ *Ao meu Orientador Jérôme Depeyrot por ter me acolhido como seu aluno, pelos ensinamentos, pelo esclarecimento de minhas dúvidas, auxílio nas análises físicas e paciência. Tive a oportunidade de enriquecer meu conhecimento, com suas argumentações científicas e sugestões.*
- ✓ *Meu agradecimento especial para Professora Renata Aquino, minha Co-orientadora, que me auxiliou no decorrer deste trabalho, sempre demonstrou acreditar no meu potencial. Sua amizade e ensinamentos me fez amadurecer cientificamente e pessoalmente.*
- ✓ *Ao Professor Francisco Augusto Tourinho por ter iniciado com as pesquisas com ferrofluidos no Brasil e momentos de esclarecimento.*
- ✓ *Aos Professores do Grupo de Fluidos Complexos: Fábio Luís, Cleilton Alves, Alex Campos pelos seminários, valiosas conversas, aulas e momentos de descontração.*

- ✓ *Aos amigos que fiz em Brasília: Argleydson, Marcos, Rafael (os gaúchos), Clever, Igo (doido), Franciscarlos, Anailde, Priscilla Copolla e muitos outros meu muito obrigado.*
- ✓ *Aos meus amigos de Teresina: Maycon, Aldo, Jorge, Rafael, Acassio, Thiago, Jean, Amilton, Salviano, Natan, Danielle, Lucrecia, Rosa, Gleyanne, Carla e muitos outros, que sempre me incentivaram, apoiaram, que mesmo a distância, me deu força necessária para vencer os momentos críticos.*
- ✓ *Aos colegas de laboratório: Vanessa, Cleber, Luiz Eduardo, Hilton e Fernando.*
- ✓ *Aos meus tios Alvimar e Isabel por ter acolhido em sua casa na minha chegada em Brasília, em minha nova empreitada.*
- ✓ *Aos meus familiares, em especial meu avô João Leite exemplo a ser seguido, meus irmãos: Ronney, Rosane, Rayssa e Rubens e sobrinho João Vito que sempre torceram por mim.*
- ✓ *Aos funcionários da secretaria da Pós-graduação: Sandra Patrícia e Thales meu muito obrigado.*
- ✓ *Pelo apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, que possibilitou a realização desta pesquisa.*
- ✓ *Está parte da escrita da dissertação é a mais difícil, que por vezes pelo esquecimento não mencionamos pessoas importantes, que de alguma forma fez parte da minha vida e por isso cometemos injustiças. É quase impossível fazermos nossas conquistas sozinhos. Sempre necessitamos de outras pessoas para atingir os nossos objetivos, muitas vezes um pequeno gesto tem a capacidade de mudar a nossa vida e contribuir para o nosso sucesso. Muito obrigados a todos.*

Resumo

COERCIVIDADE E ANISOTROPIA MAGNÉTICA E MAGNETO-ÓTICAS EM NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS

Autor: Rodolpho Carvalho Leite

Orientador: Jérôme Depeyrot

Elaboramos nanopartículas magnéticas à base de ferritas de manganês com diâmetros médios entre 3,3 – 9,0 nm, por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino. Difratoogramas de raio-x e Microscopia Eletrônica de Transmissão são confrontados e confirmam que os nanocristais, de forma aproximadamente esférica, apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio. Essas nanopartículas são dispersas em meio ácido graças a uma estratégia núcleo-superfície, que permite proteger as partículas contra a dissolução. O objetivo desse trabalho é a investigação da barreira de anisotropia dessas nanopartículas por técnicas experimentais. Em baixas temperaturas medidas de magnetometria, mais particularmente, da temperatura de bloqueio, do campo de anisotropia e da dependência térmica do campo coercivo, permitem uma análise cruzada da barreira de anisotropia. Em temperatura ambiente, efetuamos medidas de birrefringência magneto-induzida, em campos cruzados. Todas as medidas foram realizadas em soluções diluídas no sentido de investigar a propriedade individual de cada partícula. Os resultados obtidos indicam que a ordem de grandeza da constante efetiva é duas vezes maior que a constante de anisotropia magneto-cristalina da ferrita de manganês. Ainda, o valor determinado aumenta à medida que o tamanho das nanopartículas diminui, assim apontando para uma contribuição superficial da anisotropia magnética. Esta é caracterizada por uma constante K_S cujo valor médio é encontrado entre $1,1 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ e $3,9 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$.

Abstract

COERCIVITY AND MAGNETIC ANISOTROPY AND MAGNETO-OPTICS IN MAGNETIC NANOCOLLOIDS

Author: Rodolpho Carvalho Leite

Advisor: Jérôme Depeyrot

We elaborate magnetic nanoparticles based on manganese ferrite, with mean diameters between 3.3 nm and 9.0 nm, using hydrothermal coprecipitation in alkaline medium. X-rays diffractograms and transmission electron microscopy pictures are obtained and confirm that the nanocrystals are approximately spherical and present a spinel type crystalline structure. These nanoparticles are then dispersed in acidic medium thanks to a core-shell strategy that allows protecting the particles from the acidic dissolution. The aim of this work is to experimentally investigate the anisotropy barrier energy of these particles. At low temperatures, magnetometry measurements, more specifically, measurements of the blocking temperature, of the anisotropy field and of the thermal dependence of the coercive field, allow a crossed analysis of the barrier energy. At room temperature, we realized measurements of magneto-induced birefringence in crossed fields. All these measurements were done using dilute solutions in order to investigate an individual particle property. The results indicate that the order of magnitude of the effective anisotropy constant is two times larger than the value of the constant of magneto-crystalline energy for manganese ferrite. Moreover, the determined value increases as the nanoparticle size decreases, therefore indicating an enhanced surface contribution for the magnetic anisotropy. The later is then characterized by a surface constant K_s , whose mean value is found to be between $1,1 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ and $3,9 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$.

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Introdução Geral	12

CAPÍTULO 1: *Nanopartículas e Nanocolóides Magnéticos*

1. Introdução	20
2. A Dispersão Coloidal: Estabilidade de Fluidos Magnéticos	21
2.1. Nanopartículas no Campo Gravitacional	21
2.2. Interação Atrativa Dipolar Magnética	22
2.3. Interação Atrativa Atrativa Van der Waals	23
2.4. Interação Repulsiva Eletrostática	24
2.5. Potencial de Interação de Par (X-DLVO)	25
3. Os Nanocristais Magnéticos de Ferrita de Manganês	26
3.1. Estrutura Cristalina das Ferritas do Tipo Espinélio	26
3.2. Estrutura Cristalina dos Nanocristais de Ferrita de Manganês	27
3.3. Magnetização de partículas Monodomínios de $MnFe_2O_4$	28
3.4. Efeitos de Confinamento em Nanoescala	31
4. Síntese de Nanocolóides Magnéticos EDL-MF	32
4.1. Coprecipitação Hidrotérmica (Etapa 1)	33
4.2. Condicionamento Químico de Superfície (Etapas 2a e 2b)	34
4.3. Peptização de Nanopartículas	34
5. Caracterização Físico-Química das Nanopartículas Sintetizadas	35
5.1. Caracterização Estrutural por Difractometria de Raios-X	35
5.2. Caracterização Morfológica e Distribuição de Tamanho	37
5.3. Composição Química e Fração Volumétrica de Nanopartículas	39
6. Paramagnetismo Gigante (Formalismo de Langevin)	41
7. Referências Bibliográficas	44

CAPÍTULO 2: *Comportamento Magnético de Ferritas de $MnFe_2O_4$ a Baixas Temperaturas*

1. Introdução	48
---------------------	----

2. Partícula Monodomínio	49
3. Origem da Anisotropia Magnética	52
3.1. Anisotropia Magneto-Cristalina	52
3.2. Anisotropia de Forma	53
3.3. Anisotropia da Energia de Interação Dipolar	53
3.4. Anisotropia de Superfície	54
3.5. Anisotropia resultante – Leis de escala	55
4. Rotação Coerente dos Momentos Magnéticos	56
4.1. Modelo de Stoner-Wolffarth e Ciclo de Histerese	57
4.2. Relaxação Superparamagnética	59
4.2.1. Análise Energética	59
4.2.2. Análise Dinâmica	61
4.3. Dependência Térmica do Campo Coercivo	62
5. Sondagem da Barreira de Anisotropia de Nanopartículas de MnFe ₂ O ₄	63
5.1. Curvas ZFC-FC	63
5.2. Ciclos de Histereses	65
6. Referências Bibliográficas	73

CAPÍTULO 3: Propriedades Magneto-Óticas à Temperatura Ambiente

1. Introdução	77
1.1. Propriedades Magneto-Óticas dos Fluidos Magnéticos	77
2. Birrefringência Dinâmica: Estado da dispersão coloidal	80
2.1. Medidas de Birrefringência Dinâmica	80
3. Investigação da Anisotropia de Nanopartículas de Ferrita de MnFe ₂ O ₄ por Medidas Magneto-Óticas Dinâmicas	83
3.1. Modelo Teórico	83
3.2. Arranjo Experimental de Birrefringência Dinâmica em Campo Cruzado	87
3.3. Resultados e Discussão	89
3.3.1. Diagramas de Argand	90
3.3.2. Determinação do Tempo Característico e da Energia de Anisotropia ...	91
4. Referências Bibliográficas	96
Considerações Finais	99

INTRODUÇÃO GERAL

Introdução Geral

Muitos cientistas no mundo estão estudando fenômenos provenientes da miniaturização de dispositivos à qual chamamos de Nanotecnologia. A etimologia desse termo advém da palavra grega *nano*, que significa “anão” e relaciona objetos que estão em escala de bilionésimos do metro (10^{-9} nm). Nanopartículas estão envolvidas na designação acima e são conhecidas desde a Idade Média, onde mestres vidraceiros as adicionavam a amalgama do vidro, que por fim apresentavam uma cor bem distinta característica dos metais usados como a prata e/ou cobre com um brilho metálico. Na figura 1(a) temos como exemplo esses vidros coloridos por meio dessas nanopartículas, que ainda hoje podem ser vistos como adornos e vitrais em catedrais da Europa¹.

Com o decorrer do tempo, as técnicas de fabricação de nanoobjetos evoluíram com o conhecimento científico e hoje a sociedade refere-se à nanotecnologia como a capacidade de construção e manipulação de itens, desde a escala atômica até ao macrouniverso, usando técnicas e ferramentas que estão sendo aprimorados para se produzir produtos com novas perspectivas e propriedades com alta performance².

Embora o conhecimento das propriedades nanoscópicas de alguns dispositivos seja de longa data, o termo Nanotecnologia só se popularizou em 1981, quando K.E. Drexler³ lançou um projeto de manipulação molecular, que foi publicado em um livro chamado “Engines of Creation” (Motores da Criação), esse talvez tenha sido o marco para o notável crescimento das pesquisas cujo desenvolvimento leva a criação de novos materiais por todo o Mundo.

As ilustrações a seguir exemplificam um pouco os materiais que já são usados no dia a dia da vida urbana ou que em breve estarão sendo comercializados. Como exemplo podemos citar: suspensão de carros, codificação magnética de cédulas de dinheiro, indicadores biológicos, entre outros.

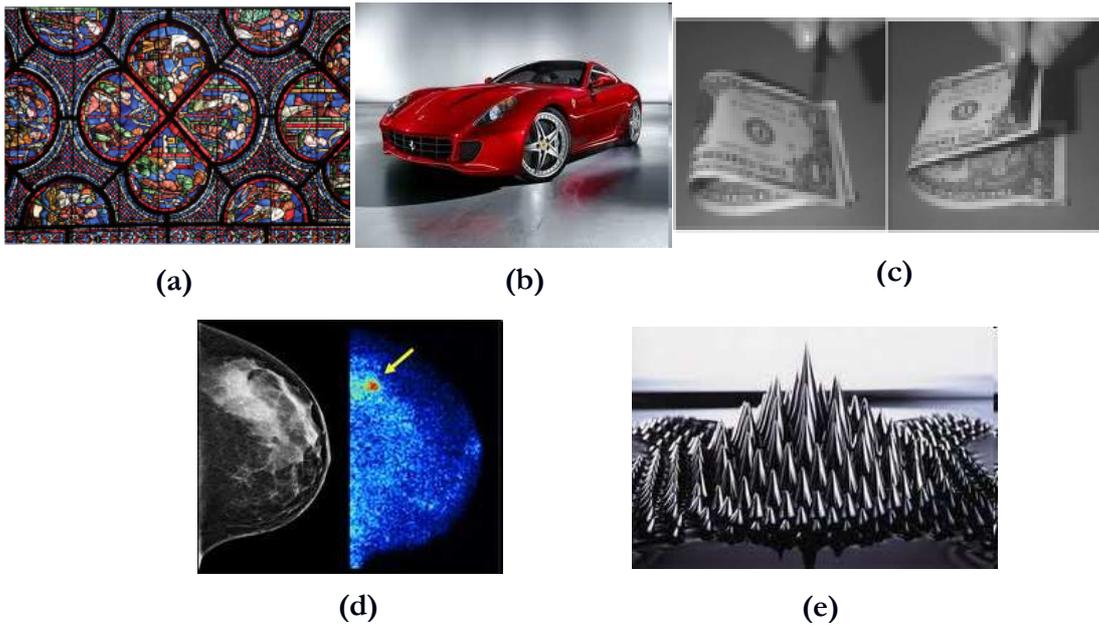


Figura 1 – (a) Vitral da Catedral de Chartres, 1300 d.C. (França). (b) Ferrari 599 GTB Fiorino com amortecedores magneto-reológico. (c) nota de um dólar com nanopartículas magnéticas. (d) Ferrofluido como agente de contraste em imagem de ressonância magnética (e) nanocolóide magnético com ação de um campo magnético externo aplicado.

Neste trabalho, investigamos Nanocolóides Magnéticos. Esses são materiais constituídos de uma suspensão coloidal de nanopartículas magnéticas. Os colóides magnéticos foram desenvolvidos pela primeira vez na década de 1960, em tentativas da agência americana *NASA - National Aeronautics and Space Administration* de criar combustíveis que pudessem ser controlados na ausência de gravidade⁴. Esses primeiros colóides magnéticos foram fabricados utilizando o método chamado de “*top down*” (cima para baixo), que consiste na trituração de algum determinado material magnético na presença de surfactantes e de solventes compatíveis⁵. Anos depois surgiu um segundo método para se obter o fluido magnético, na qual se utiliza um processo de síntese chamado de “*bottom-up*” (baixo para cima), sem a presença de tensoativos, que são moléculas surfactantes. Esse processo “*bottom-up*” foi proposto por Massart⁶ no final dos anos 70 e desenvolvido inicialmente para partículas de magnetita.

Hoje com a evolução das técnicas de síntese é possível a produção de fluidos magnéticos com diferentes composições e conseqüentemente características diferentes, para diversas aplicações, desde tecnológicas até biológicas e que podem ser empregadas desde dispositivos em micro-escala como, por exemplo, nanosensores a aplicação em condições extremas como a de baixa gravidade.

Dentre essas inúmeras aplicações podemos citar algumas como, por exemplo:

- Sensores de grandezas físicas como pressão, velocidade e aceleração de uma broca na prospecção de petróleo,
- Sensores para determinação da inclinação de tubulações subterrâneas na construção industrial e civil⁷.
- Acústica⁸, especialmente em alto-falantes de alta performance, utilizados para aumentar a densidade de fluxo magnético na bobina móvel e ajudando a centrá-la ao campo. Também usado para amortecer ressonâncias e conseguir uma distribuição térmica uniforme (convecção termomagnética)⁹.
- Indústria Automotiva^{10,11}, Os amortecedores de suspensão podem ser preenchidos com colóides magnéticos em lugar de óleo convencional, rodeando todo o dispositivo com um eletroímã, permitindo que a viscosidade do fluido possa ser variada (efeito magneto-reológico) de acordo a preferências do condutor, inclusive podendo variar essa viscosidade de maneira dinâmica, a fim de proporcionar um maior conforto e estabilidade.
- Numerosas aplicações em óptica devido à birrefringência magneto-ótica induzida pela aplicação de um campo magnético relativamente intenso^{12,13} que permite sondar de maneira não destrutiva a reologia do meio no qual as nanopartículas estão dispersas.
- Na biologia sua empregabilidade é garantida devido o tamanho das partículas suspensas no solvente serem menores ou comparáveis ao tamanho das células humanas, como por exemplo: as hemácias (7500 nm), proteínas (5-50 nm), um gene (2 nm largura e 10-100 nm de comprimento), bactérias (1000 nm) e vírus (20-450 nm) de diâmetro¹⁴.
- Na Medicina, um nanocolóide magnético biocompatível pode empregar-se para detecção de câncer com nanopartículas para imagiologia, transportadores de fármacos e de radiofármacos, tratamento de câncer por hipertermia magnética, como terapia suplementar^{15,16}. Fluidos magnéticos dopados com átomos de Samário e Ítrio podem por sua vez ser ativados por feixe de nêutrons e tornarem-se radioativos por um curto período de até três dias, abrindo caminho para uma possível nanoradioterapia¹⁷.

Recentemente, no Laboratório de Fluidos Complexos (LFC) da Universidade de Brasília (UnB) foram sintetizados fluidos magnéticos com dupla camada elétrica (EDL-MF) compostos de nanopartículas a base de ferrita de Manganês (MnFe_2O_4). Esses são de amplo interesse por suas propriedades magnéticas tais como a baixa coercividade e remanência magnética, magnetização de saturação moderada e boa estabilidade química¹⁸. Essas nanopartículas de MnFe_2O_4 tornaram-se motivação dessa pesquisa devido a suas recentes aplicações em potencial para traçadores biológicos de imagens magneto fisiológicas, como exemplo temos a investigação e monitoramento de células-tronco humanas por imagem de ressonância nuclear magnética¹⁹.

Essa dissertação divide-se em três capítulos. No primeiro é apresentada uma base de conhecimentos sobre os materiais estudados, abordando inicialmente questões básicas que consideram dois aspectos dos nanocolóides magnéticos, a dispersão coloidal em meio aquoso (líquido) e os nanocristais magnéticos de ferrita de manganês (nanopartículas). Por um lado, o perfil do potencial de interação de par (X-DLVO) permite entender e prever as condições de estabilidade termodinâmica das fases coloidais. Em seguida, o trabalho de síntese coloidal é brevemente apresentado. Por outro lado, os nanocristais de ferrita de manganês apresentam uma estrutura local caracterizada por valência e distribuição catiônica diferente de distribuição no equilíbrio. Ainda o confinamento da matéria na escala nanométrica induz propriedades magnéticas que ressaltam efeitos de tamanho finito e interface. Por fim, as nanopartículas sintetizadas são caracterizadas combinando várias técnicas experimentais tais como, ICP-AES (composição química), difração de Raio-X (estrutura cristalina), microscopia eletrônica (morfologia e distribuição de tamanhos) e magnetização em temperatura ambiente (intensidade da magnetização e distribuição de tamanhos).

No segundo capítulo, estudamos as propriedades magnéticas dos nanocolóides magnéticos sintetizados. Esse estudo se deu em baixas temperaturas de maneira a poder sondar a barreira de anisotropia. A interpretação dos resultados considera o nanocolóide magnético, quando diluído suficientemente, como um gás ideal de partículas não interagentes, monodomínios e com anisotropia uniaxial. Neste contexto são obtidas curvas de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado, chamadas usualmente de curvas “Zero Field Cooling” (ZFC) e “Field Cooling” (FC), em um magnetômetro do tipo SQUID. A razão entre a magnetização de remanência e a magnetização em alto campo tende a 0,5 indicando que as partículas podem ser modeladas com uma anisotropia uniaxial. Assim, podemos utilizar o modelo de Stoner-

Wolffarth de rotação coerente da magnetização para partículas monodomínios. A partir da determinação da temperatura de bloqueio, da investigação do campo de anisotropia e do estudo do campo coercivo em função da temperatura, encontramos o valor da energia de anisotropia associada às nanopartículas e a constante de anisotropia superficial das partículas.

O terceiro capítulo trata da investigação das soluções coloidais diluídas utilizando-se a técnica de birrefringência de campos cruzados. Essa técnica magneto-ótica já foi utilizada de forma pioneira para investigar a anisotropia ótica de partículas de ferrofluidos a base de nanopartículas de maguemita e é utilizada nesse trabalho para investigar, de forma original, a anisotropia de nanopartículas de ferrita de manganês.

Referências Bibliográficas

- ¹ Disponível em (http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2008/lqes_news_novidades_1208.html) acessado em maio de 2011
- ² Disponível em (<http://www.crnano.org/whatis.htm>) acessado em maio de 2011
- ³ K. E. Drexler, "Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation." *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 78: 5275-5258. 1981
- ⁴ Kaiser, R.; Rosensweig, R. E. *NASA Report*, NASA CR-1407. 1969
- ⁵ R. Rosensweig. "*Ferrohydrodynamics*". Cambridge Univ. Press, Cambridge. 1985
- ⁶ R. Massart. *IEEE Trans. on Magn.* 17, 1247.1981
- ⁷ K. Raj , B. Moskowitz, R. Casciari; Advances in ferrofluid technology, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 149 174-180. 1995
- ⁸ Disponível em (<http://www.ferrotec.com/products/ferrofluid/audio>) acessado em maio de 2011
- ⁹ B. A. Finlayson; *Journal of Fluid Mechanics.* 40: 753-767. 1970
- ¹⁰ G.T. Ngatu, N.M. Wereley, J.O. Karli, R.C. Bell. Dimorphic magnetorheological fluids: exploiting partial substitution of micro-spheres by micro-wires. *Smart Materials and Structures*, 17 045022. 2008
- ¹¹ Chunlin Miao, et al., "Magnetorheological fluid template for basic studies of mechanical-chemical effects during polishing," *Proceedings of SPIE*, Vol. 6671 pp. 667110. 2007
- ¹² E. Hasmonay, These, Université Pierre et Marie Curie, Paris. 1998
- ¹³ J.C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, D. Salin, *J. Physique Lettres* 46, L119. 1985
- ¹⁴ Q. A. Pankhurst *et al*; *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 R167–R181. 2003
- ¹⁵ Vinícius F. Castro *et al*. Biocompatible and magnetic properties of nanocomposites for use in magnetohyperthermy, *Revista Brasileira de Física Médica.* 4(1):79-82. 2010
- ¹⁶ Q A Pankhurst *et al* ; *Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 224001, 2009
- ¹⁷ Aquino, R. Gomes, J. A. Tourinho, F. A. Dubois, E. Perzynski, R. Silva, G. J. Depeyrot, J. J. *Magn. Magn. Mater.*, 289, 431, 2005
- ¹⁸ D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio and A. Corrias *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 5074-5083, 2010
- ¹⁹ J. Yang, E. K. Lim, E. S. Lee, J. S. S, S. Haan, Y. M. Huh. "Magnetoplex Based on MnFe₂O₄ nanocrystals for Magnetic Labeling and MR Imaging of Human Mesenchymal Stem Cells". *J. Nanopart. Res.*, 12: 1275-1283, 2010.

CAPÍTULO 01

CAPÍTULO 1

Nanopartículas e Nanocolóides Magnéticos

Sumário

1. Introdução	20
2. A Dispersão Coloidal: Estabilidade de Fluidos Magnéticos	21
2.1. Nanopartículas no Campo Gravitacional	21
2.2. Interação Atrativa Dipolar Magnética	22
2.3. Interação Atrativa Atrativa Van der Waals	23
2.4. Interação Repulsiva Eletrostática	24
2.5. Potencial de Interação de Par (X-DLVO)	25
3. Os Nanocristais Magnéticos de Ferrita de Manganês	26
3.1. Estrutura Cristalina das Ferritas do Tipo Espinélio	26
3.2. Estrutura Cristalina dos Nanocristais de Ferrita de Manganês	27
3.3. Magnetização de partículas Monodomínios de $MnFe_2O_4$	28
3.4. Efeitos de Confinamento em Nanoescala	31
4. Síntese de Nanocolóides Magnéticos EDL-MF	32
4.1. Coprecipitação Hidrotérmica (Etapa 1)	33
4.2. Condicionamento Químico de Superfície (Etapas 2a e 2b)	34
4.3. Peptização de Nanopartículas	34
5. Caracterização Físico-Química das Nanopartículas Sintetizadas	35
5.1. Caracterização Estrutural por Difractometria de Raios-X	35
5.2. Caracterização Morfológica e Distribuição de Tamanho	37
5.3. Composição Química e Fração Volumétrica de Nanopartículas	39
6. Paramagnetismo Gigante (Formalismo de Langevin)	41
7. Referências Bibliográficas	44

1. Introdução

Neste primeiro capítulo, apresentamos uma revisão bibliográfica no sentido de fornecer uma visão geral sobre os materiais pesquisados para a elaboração desta dissertação. As amostras empregadas nesta pesquisa consistem em fluídos magnéticos ou colóides magnéticos à base de nanopartículas de manganês e foram desenvolvidas no Grupo de Fluidos Complexos, da Universidade de Brasília – UNB.

Este tipo de material não existe na natureza visto que os materiais magnéticos naturais quando aquecido perdem suas propriedades magnéticas ao ultrapassar a *Temperatura de Curie*, que é bem inferior ao ponto de fusão do material. Os líquidos magnéticos ou ferrofluidos são, portanto dispersões coloidais de partículas magnéticas nanométricas. Assim, suas propriedades resultam da combinação das características do fluido, como o estado macroscópico e a ordem local da dispersão, com as características individuais e/ou interativas dos nanocristais magnéticos.

Inicialmente, abordamos o líquido magnético enquanto dispersão em um líquido carreador e mostramos que a estabilidade coloidal dos ferrofluidos é o resultado de um sutil equilíbrio entre várias interações. Consideramos as forças extrínsecas como a energia de agitação browniana e a energia gravitacional, assim como, as forças intrínsecas, entre partículas (modelo X-DLVO).

Na terceira seção, apresentamos as características estruturais da estrutura espinélio bem como suas conseqüentes propriedades magnéticas, diretamente relacionadas com a distribuição de cátions metálicos na estrutura. Mostraremos como o confinamento espacial em nanoescala modifica os comportamentos esperados, em particular para a variação térmica da magnetização, com uma contribuição devido à desordem magnética e para o valor da magnetização da partícula em 0 K, que depende principalmente da valência e da distribuição em sítios intersticiais dos cátions metálicos.

A elaboração dos nanocolóides magnéticos se divide em três etapas, a obtenção das nanopartículas de ferrita (aqui de manganês), o tratamento químico de superfície e a posterior peptização. Estas são detalhadas na quarta seção. Em seguida, mostramos que a combinação de técnicas como a difração de raios-X, a microscopia eletrônica, acopladas com técnicas de dosagem química por ICP-AES, permite uma caracterização morfológica, estrutural e química.

A última seção mostra como o comportamento magnético, paramagnético gigante, dos ferrofluidos, pode ser investigado de maneira a determinar os parâmetros característicos da distribuição em tamanho de partículas como a magnetização de saturação dos nanocristais sintetizados.

2. A Dispersão Coloidal: Estabilidade de Fluidos Magnéticos.

Dispersões coloidais são dispersões intermediárias entre as soluções verdadeiras e os sistemas heterogêneos¹, onde a solução macroscopicamente é homogênea ainda que microscopicamente bifásica². Nestes sistemas a estabilidade coloidal é alcançada pelo balanço de interações atrativas ou repulsivas existentes^{2,3}. Em particular, as atrações de van der Waals devem ser compensadas por repulsões do tipo, eletrostáticas em meio polar ou estéricas em meio não polar e polar. No caso de um colóide magnético, ainda deve ser levada em conta a interação dipolar magnética entre dois momentos magnéticos. No nosso caso, as dispersões investigadas são em meio aquoso e a repulsão entre as partículas é do tipo eletrostático.

Neste contexto, alguns parâmetros podem ser ajustados na síntese e influenciam a estabilidade da solução como: a dimensão e a morfologia das nanopartículas, o estado químico da sua superfície e a força iônica do meio (uma particularidade comum a esse tipo de dispersão é a grande relação superfície/volume dos grãos que implica numa larga interface entre a fase dispersada e o meio de dispersão).

2.1. As Nanopartículas no Campo Gravitacional

Para evitar a sedimentação do colóide o tamanho das partículas deve ser tal que a energia de agitação Browniana seja superior a energia de atração gravitacional. Neste caso, o movimento browniano das partículas é decorrente do processo de colisão caótica e constante das moléculas do solvente com as partículas^{2,4}. Podemos deduzir o diâmetro máximo que uma partícula deve ter para não sedimentar sob a ação do campo gravitacional.

$$d_{\max} < \left(\frac{6k_B T}{\pi \Delta \rho g h} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

onde, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre a nanopartícula e o líquido dispersante, g é a aceleração da gravidade, h a altura da partícula no campo gravitacional, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

No caso dos líquidos magnéticos, dado a elevada densidade das ferritas dispersas no solvente, é necessário um diâmetro de 10 a 15 nm para contra balancear o efeito gravitacional pela agitação térmica². Entretanto, se essa condição é necessária ela não é suficiente para garantir a estabilidade do colóide que deve necessariamente levar em conta as interações interpartículas⁵.

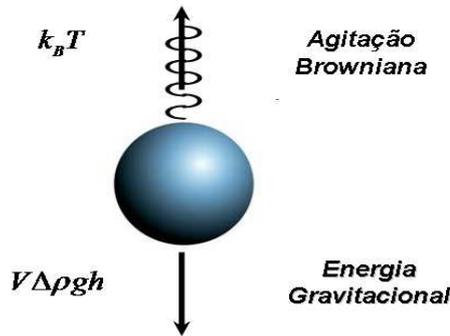


Figura 1.1 - Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica de uma partícula coloidal $k_B T > V \Delta \rho g h$.

2.2. Interação Atrativa Dipolar Magnética

Nos nanocolóides magnéticos, cada nanopartícula de volume V se comporta como um dipolo magnético de momento $\mu = m_s V$, m_s sendo a magnetização de saturação da nanopartícula. A energia dipolar de uma assembléia de n dipolos μ_i , cada um localizado na posição r_i , pode ser definida como o trabalho que deve ser fornecido contra as forças de interação para reunir em suas posições finais os dipolos provenientes do infinito. Esta é igual à soma das energias de todos os pares distintos:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \mu_0 \bar{\mu} \bar{H}_{ij} \quad (2)$$

onde $\bar{B}_{ij} = \mu_0 \bar{H}_{ij}$ é a indução criada no sítio i pelo momento $j < i$, μ_0 sendo a permissividade magnética no vácuo.

As interações inter-partículas podem ser formalizadas através do potencial de par^{6, 7}. Considerando duas partículas esféricas e idênticas, com momentos de dipolo μ_1 e μ_2 , separadas por uma distância r , o potencial de interação dipolar magnético se escreve⁸:

$$U_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^2}) \quad (3)$$

O potencial dipolar é anisotrópico e acopla não somente as orientações relativas dos dois dipolos como a orientação dos dipolos em relação ao vetor separando as duas partículas. Calculando a média global da interação dipolar em todas as direções no espaço, encontram-se as expressões nos casos limites de acoplamento magnético fraco e forte⁹. Em média, essas interações são atrativas; para um acoplamento fraco ($\gamma/4\pi \ll 1$):

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2} \quad (4)$$

e para um acoplamento forte ($\gamma/4\pi \gg 1$):

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma}{2\pi} \quad (5)$$

onde $\gamma = \frac{\mu_0}{k_B T} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$, é o parâmetro que caracteriza o acoplamento magnético, fortemente

dependente do tamanho das nanopartículas já que γ varia em μ^2 ou seja em d^6 .

2.3. Interação Atrativa de Van der Waals

Em todas as soluções coloidais, as partículas são submetidas às interações de *van der Waals*, formalizadas por *London*¹⁰, sempre atrativas entre duas partículas de mesma natureza. A energia de interação entre duas partículas de óxidos de ferro, esféricas, idênticas de diâmetro d , em meio aquoso, separadas por uma distância centro a centro r e normalizada pela energia de agitação térmica $k_B T$, foi estimada por *Scholten*¹¹, e é dada pela seguinte relação:

$$\frac{U_{vw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right] \quad (6)$$

onde $\alpha = 2r/d$ e A é a constante de Hamaker da ordem de 10^{-19} J para o material estudado¹².

2.4. Interação Repulsiva Eletrostática

Para obtenção de uma solução coloidal estável, é necessário equilibrar as energias atrativas descritas anteriormente, induzindo uma componente repulsiva. Os colóides magnéticos, utilizados neste trabalho, são estabilizados pela introdução de uma repulsão eletrostática que resulta da densidade superficial de carga presente na superfície das nanopartículas e da distribuição de contra-íons em torno das partículas. Para calcular o potencial, é necessário resolver a equação de Poisson-Boltzmann que é linearizada para simplificação, conduzindo para objetos de tamanho finito, a expressão¹³:

$$\frac{U_{Elec}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T \kappa^2 r} \exp \kappa(d - r) \quad (7)$$

onde r é a distância centro a centro entre as partículas, σ é a densidade superficial de cargas da partícula, $\epsilon_0 \epsilon_r$ a permissividade dielétrica do solvente e κ^{-1} é o comprimento de Debye, ou seja, a espessura da dupla camada difusa. Este comprimento é dado por

$k^{-1} = \left(e^2 \sum_i c_i z_i^2 / \epsilon_0 \epsilon_r k_B T \right)^{-1/2}$, onde c_i é o número de íons i (pontuais) de cargas z_i por unidade de volume.

Em fluídos magnéticos estabilizados pela repulsão eletrostática entre duplas camadas elétricas (EDL-MF), as repulsões dependem das condições físico-químicas da solução: o pH modifica a carga da superfície através do equilíbrio ácido-base existente entre a superfície e a solução, a força iônica regula a blindagem da repulsão eletrostática. O controle destes dois parâmetros permite uma repulsão eficaz que proporciona a obtenção de um colóide estável.

2.5. Potencial de Interação de Par (X-DLVO)

Do ponto de vista teórico, a estabilidade dos colóides carregados convencionais foi formalizada há mais de 50 anos por *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*^{14, 15, 16} (Teoria DLVO). Essa teoria avalia as interações entre partículas por meio de um potencial de par que inclui a interação atrativa de *van der Waals* e repulsiva eletrostática. No caso dos EDL-MF, as partículas também interagem magneticamente por acoplamento magnético fraco e o potencial de par X-DLVO¹⁷ é a soma das três contribuições explicitadas nas seções 2.2 a 2.4.

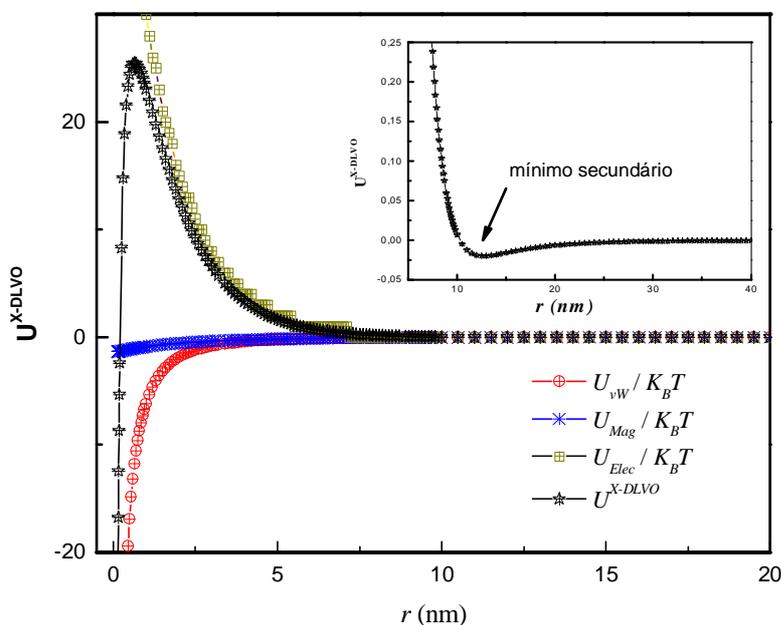


Figura 1.2 – O potencial de interação apresenta um mínimo primário, uma barreira de potencial intensa (que confirma a existência de uma repulsão eficaz que impede a agregação das partículas no mínimo primário) e um mínimo secundário bastante profundo.

A figura 1.2, extraída da referência 17, representa o perfil típico do potencial de par em função da distância interpartícula, calculado no caso de nanopartículas de ferrita de cobalto. Este apresenta um mínimo primário em curta distância e um mínimo secundário em distâncias maiores. A existência de uma barreira de energia, da ordem de $20 k_B T$ garante a estabilidade cinética do colóide contra a coagulação (irreversível) no mínimo primário. O segundo mínimo, pouco profundo, é associado a um processo de floculação (reversível).

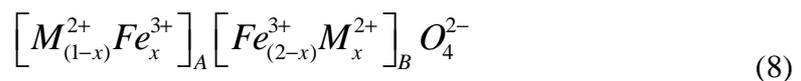
3. Os Nanocristais Magnéticos de Ferrita de Manganês

Os Nanocolóides magnéticos à base de ferrita de manganês objeto desse trabalho são compostos de nanopartículas que apresenta uma estrutura cristalina do tipo espinélio¹⁸, assim designada por ser análoga a estrutura do “mineral espinélio” $MgAl_2O_4$. Quando um dos cátions metálicos é o ferro trivalente, esses materiais são denominados de ferritas.

3.1. Estrutura Cristalina das Ferritas do Tipo Espinélio

As ferritas do tipo espinélio têm fórmula química geral MFe_2O_4 , onde M é um metal geralmente do período do ferro (por exemplo, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}). Esse arranjo é constituído por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). Esses sítios são parcialmente ocupados com 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos preenchidos por cátions metálicos¹⁹.

Os espinélios podem ser classificados como diretos, inversos e mistos de acordo com a disposição dos cátions nos interstícios. Nesse sentido, a distribuição dos cátions nos interstícios é dada através da representação cristalográfica:



onde x é o parâmetro de ocupação dos sítios pelos íons metálicos.

Quando existem somente os íons divalentes M^{2+} nos sítios tetraédricos e os íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos ($x = 0$), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua fórmula pode ser representada por $\left[M^{2+} \right]_A \left[Fe_2^{3+} \right]_B O_4$. Quando os íons de Fe^{3+} são igualmente distribuídos entre os sítios A e B e os íons de metais divalentes são repartidos nos sítios B restantes ($x = 1$), o espinélio é classificado como inverso, podendo ser representado por $\left[Fe^{3+} \right]_A \left[Fe^{3+} M^{2+} \right]_B O_4$. As duas estruturas, normal e inversa representam os casos extremos e quando a distribuição catiônica é intermediária a ferrita é dita mista.

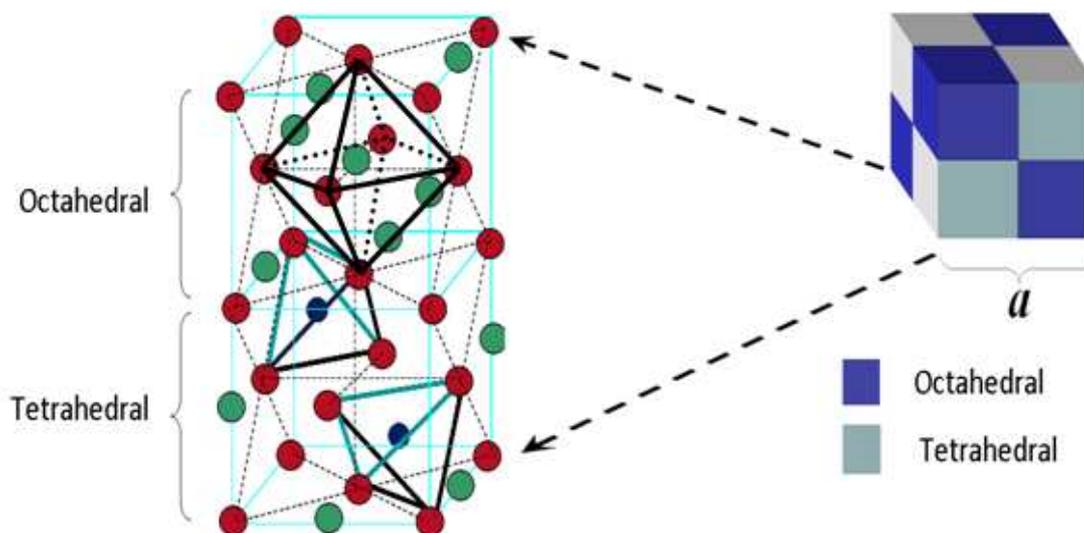


Figura 1.3 – Estrutura cristalina do tipo Espinélio

A cristalização em um tipo de estrutura espinélio é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino. Dependendo da configuração eletrônica dos íons o ambiente mais favorável será tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas estudadas aqui, o metal trivalente é o ferro, de configuração d^5 , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se o metal divalente tem uma configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , a estrutura inversa é preferida e se a configuração é d^{10} , a estrutura normal é privilegiada.

3.2. Estrutura Cristalina dos Nanocristais de Ferrita de Manganês

Em sua forma maciça, a ferrita de manganês apresenta geralmente uma estrutura mista, caracterizada por um grau de inversão $x = 0,2$. Entretanto, em nanoescala, vários autores indicam a existência de distribuição catiônica fora do equilíbrio. O problema da estrutura local nas nanopartículas aqui investigadas foi abordado recentemente^{20, 21} O refinamento de Rietveld de difratogramas de nêutrons revela uma estrutura mista, com grau de inversão catiônica, diferente da estrutura maciça, $x = 0,6$.

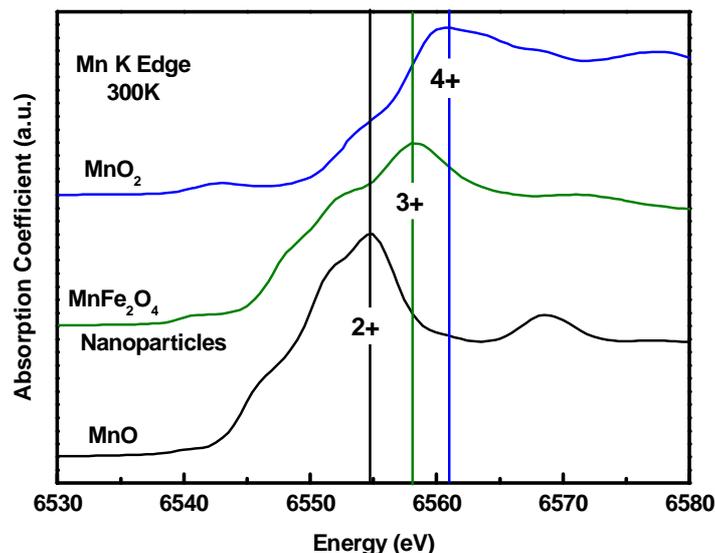


Figura 1.4 – Espectros de XANES na borda K do Mn das nanopartículas de $MnFe_2O_4$, dos óxidos MnO_2 e MnO .

Ainda, analisando a região de XANES do espectro de absorção de raios X, foi investigado o estado de oxidação do Mn nos nanocristais. A energia da borda do espectro de absorção se desloca em função da valência do íon considerado. A figura 1.4 apresenta os espectros das nanopartículas de ferrita de manganês comparado com os espectros do MnO (valência +2) e MnO_2 (valência +4). O estado de oxidação médio encontrado para os íons de manganês nos nanocristais é diferente e vale +3 com uma configuração eletrônica d^4 . Portanto, para manter a eletro-neutralidade das partículas a fórmula química da ferrita passa a ser escrita como $MnFe_2O_{4+\delta}$, onde δ é chamado de parâmetro de oxidação.

3.3. Magnetização de partículas monodomínios de $MnFe_2O_4$

Em uma ferrita do tipo espinélio, os íons metálicos ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos, formam duas sub-redes magnéticas com um alinhamento antiparalelo de momentos de spin. Entretanto, devido principalmente à diferença entre o número de sítios preenchidos A e B, essas duas sub-redes em alinhamento antiferromagnético induzem uma contribuição magnética não nula e o ordenamento magnético resultante é ferrimagnético²². Sabendo como os íons metálicos são distribuídos nos sítios A e B e o momento magnético de cada íon, é possível determinar

a magnetização de saturação de qualquer ferrita. Somando as contribuições de todos os sítios A e B a magnetização de saturação é dada por:

$$m_0 = \frac{N\rho}{M_M} \left| \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right| \mu_B \quad (9)$$

onde $n_{B,i}$ é o número de magnétons de Bohr μ_B associado ao sítio i por malha elementar, M_M a massa molar da ferrita, ρ a densidade e N é o número de Avogadro.

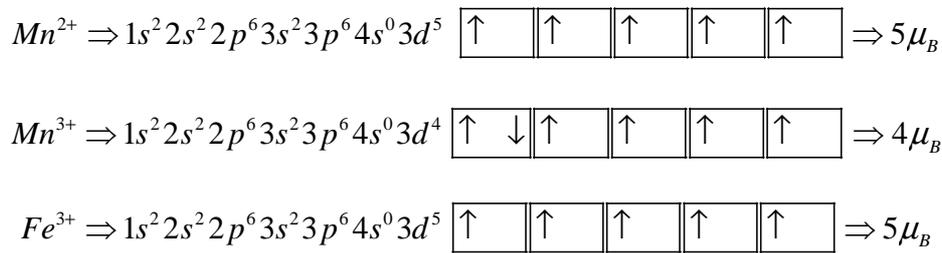


Figura 1.5 – Representação da distribuição eletrônica dos íons metálicos nos orbitais d e número de magnétons de Bohr associado.

A figura 1.5 apresenta a configuração eletrônica dos íons de Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} nos orbitais d assim como o número de magnétons de Bohr associado. Podemos então calcular o valor da magnetização em 0 K de 1 mol de ferrita de manganês utilizando a contribuição de cada íons e a distribuição catiônica ideal ($x = 0,2$) e das nanopartículas ($x = 0,6$). Os resultados são apresentados na tabela 1.1.

Valência	Estrutura	Sitio (A)		Sitio (B)		μ_B / malha Cal.	m_0 (kA/m)	
		\rightarrow		\leftarrow			Cal.	Exp.*
2+	Mista x=0,2	Mn^{2+} $0,8 \times 5\mu_B$	Fe^{3+} $0,2 \times 5\mu_B$	Fe^{3+} $0,2 \times 5\mu_B$	Mn^{2+} $1,8 \times 5\mu_B$	40	604	560
2+	Mista x=0,6	Mn^{2+} $0,6 \times 5\mu_B$	Fe^{3+} $0,4 \times 5\mu_B$	Fe^{3+} $0,6 \times 5\mu_B$	Mn^{2+} $1,4 \times 5\mu_B$	40	604	
3+	Mista x=0,6	Mn^{3+} $0,6 \times 5\mu_B$	Fe^{3+} $0,4 \times 4\mu_B$	Fe^{3+} $0,6 \times 5\mu_B$	Mn^{3+} $1,4 \times 4\mu_B$	38,4	580	

Tabela 1.1 – Calculo para uma ferrita de manganês mista, * magnetização de saturação experimental²².

Como previsto, quando a valência do íon de Mn é +2, o valor da magnetização é independente da distribuição, pois as configurações eletrônicas do Mn^{2+} e Fe^{3+} são idênticas (d^5). Ainda utilizando o grau de inversão das nanopartículas, a magnetização deduzida é inferior quando a valência do íon de Mn é +3.

A magnetização espontânea de um material ferromagnético monodomínio varia com a temperatura. Em mais baixas temperaturas ($T \ll T_c$), essa dependência é bem descrita pelo modelo das ondas de spins²³ e segue a lei de Bloch em $T^{3/2}$:

$$m_s(T) = m_0 \left[1 - BT^{\frac{3}{2}} \right] \quad (10)$$

B sendo a constante de Bloch, que vale no caso da ferrita de manganês maciça²⁴ $6,33 \times 10^{-5} K^{-3/2}$. Quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica, a magnetização é proporcional a $(T - T_c)^\beta$, onde β é um expoente crítico que depende do material magnético²⁵

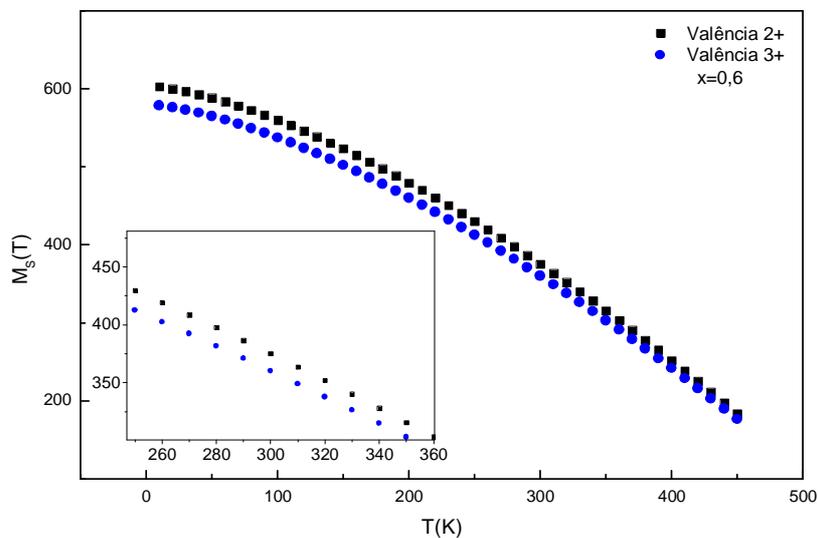


Figura 1.5 – Lei de Bloch para a magnetização espontânea da ferrita de manganês com valência 2+ e 3+

A figura 1.5, apresenta a variação térmica da magnetização espontânea de partícula monodomínio de ferrita de manganês obtida dentro do modelo de ondas de spin, considerando uma distribuição de cátions caracterizada pelo grau de inversão $x = 0,6$ e uma valência +2 ou +3 do íon de Mn. Nos dois casos, considerou-se a mesma constante de Bloch apesar da configuração eletrônica influenciar no seu valor.

3.4. Efeitos de confinamento em nanoescala

Existem atualmente evidências experimentais de mudanças nas propriedades de sistemas de tamanho nanométrico em relação ao material maciço. Nessa escala, o confinamento geométrico em um volume fixo provoca dois tipos de efeitos frequentemente misturados: o efeito de tamanho finito em decorrência do número pequeno de átomos em interação e o efeito de superfície, relativo à existência de uma interface e à quebra de simetria no limite da partícula. À medida que o tamanho do nanocristal diminui, a relação entre os átomos da superfície e do núcleo da partícula se torna maior, de tal maneira que as propriedades magnéticas passam a ser dominadas pelos átomos da camada superficial. Nesse caso, devido à coordenação reduzida e a descontinuidade das interações de troca, é possível observar fenômenos de frustração e desordem de spins. Um modelo do tipo “core-shell” incluindo um núcleo bem ordenado e uma camada superficial de spins desordenados foi proposto para levar em conta estas mudanças nas propriedades de nanopartículas.

Em relação ao comportamento da Figura 1.5, as variações térmicas da magnetização espontânea de nanopartículas isoladas apresentam sistematicamente um desvio da lei efetiva de Bloch em baixas temperaturas.

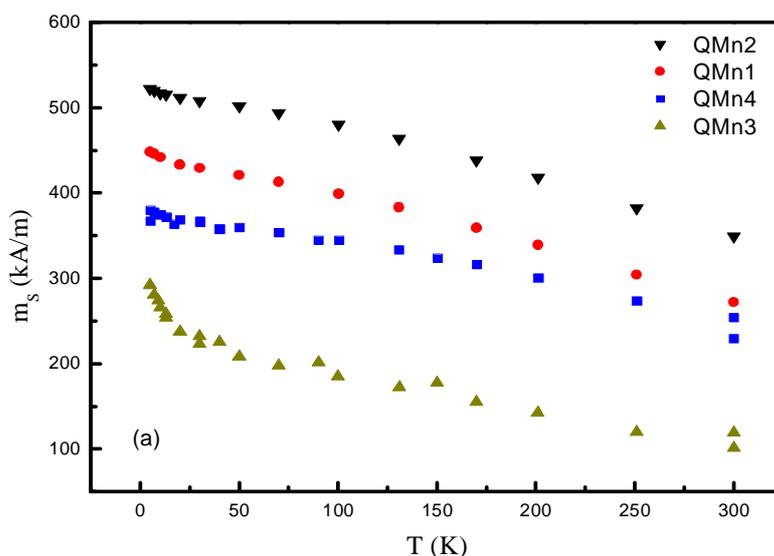


Figura 1.6 – Magnetização em função da temperatura para as amostras estudadas neste trabalho extraído da referência 24.

Este comportamento, ilustrado na figura 1.6, é atribuído ao mau alinhamento dos *spins* de superfície que congelam progressivamente em uma estrutura desordenado em baixas temperaturas (do tipo vidro de *spins*).

Um termo aditivo $\Delta m_s(T)$ é introduzido no sentido de levar em conta essa contribuição:

$$m_s(T) = m_0 (1 - BT^\alpha) + \Delta m_s(T) \quad (11)$$

O primeiro termo, preponderante em mais altas temperaturas, é relacionado com as variações do núcleo, ordenado, seguindo uma lei de Bloch efetivo, onde o expoente α é dependente do tamanho e independente da estrutura; a constante B depende principalmente da estrutura detalhada da nanopartícula. O segundo termo, que governa as variações térmicas em mais baixas temperaturas, represente a variação térmica da contribuição de superfície e é bem descrita por um decaimento térmico exponencial da forma:

$$\frac{\Delta m_s(T)}{m_0} = A \exp\left(-\frac{T}{T_f}\right), \quad (12)$$

onde A e T_f são parâmetros ajustáveis com os resultados experimentais. Ainda, os valores deduzidos da magnetização espontânea m_0 são reunidos na Tabela 1.2. Eles mostram uma forte dependência em função do tamanho de nanopartículas, que se deve provavelmente à um efeito de tamanho finito.

	QMn2	QMn1	QMn4	QMn3
$m_s(0)(kA/m)$	515	430	366	200

Tabela 1.2 – Valores da magnetização espontânea em 0 K, deduzida a partir do modelo core-shell magnético.

4. Síntese de Nanocolóides Magnéticos EDL-MF

O processo de elaboração de nanocolóides ilustrado na figura 1.7 é composto por 3 etapas: obtenção de nanopartículas (etapa 1), tratamento de superfície (etapas 2^a e 2b) e finalmente, peptização das nanopartículas (etapa 3) em um meio aquoso de pH ácido.

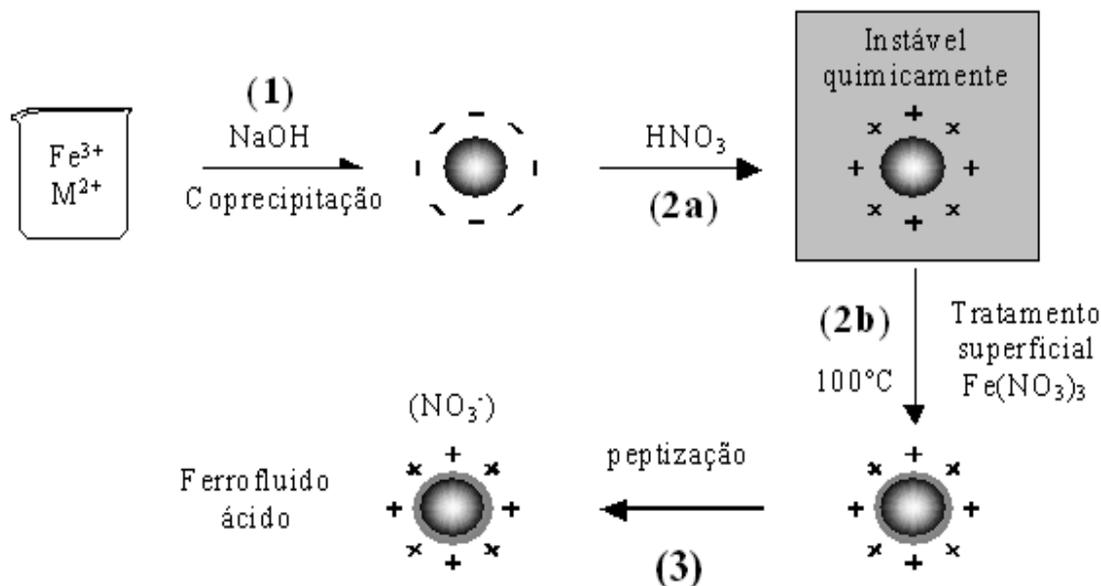


Figura 1.7 – Esquema geral de síntese química (método bottom-up) de Nanocolóides Magnéticos a base de ferrita de manganês.

4.1. Coprecipitação Hidrotérmica (Etapa 1)

O processo de síntese química²⁶ de nanopartículas de ferrita, MFe_2O_4 , M sendo um metal do grupo do ferro, é obtida a partir da condensação química de uma mistura de cátions divalentes M^{+2} e de Fe^{+3} em meio alcalino. Trata-se de uma coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino²⁷. O balanço global da coprecipitação é:



A reação acima não revela as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica. Esta etapa de condensação envolve os fenômenos de nucleação e crescimento cristalino, cuja taxa depende dos parâmetros de síntese, tais como, pH do meio, concentração das soluções, temperatura, velocidade de adição dos reagentes, tipo de agitação, etc^{28,29}. Caso a nucleação seja favorecida tem-se a formação de partículas menores, ao contrario se o crescimento cristalino for favorecido tem-se a obtenção de partículas maiores.

4.2. Condicionamento Químico de Superfície (Etapas 2a e 2b)

No fim da etapa 1, as nanopartículas de um EDL-MF estão na forma de um precipitado, são obtidas em meio fortemente alcalino e por consequência são carregadas negativamente. Entretanto, nesse estágio sua estabilização ainda não é possível. Frente à alta força iônica presente no seio da dispersão, resultado dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese, a dupla camada elétrica é fortemente comprimida levando à formação de coágulos. Ainda, a presença de um excesso de íons pouco polarizantes (como os cátions de sódio Na^+) impede a peptização das partículas³⁰.

Nesse sentido, torna-se necessário remover o excesso de co-íons e contra-íons provenientes da síntese do meio, o que é feito pela lavagem das partículas com água. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L (etapa 2a)³¹. Após a etapa 2a, as partículas são positivamente carregadas, mas não podem ser dispersas em meio ácido, pois são termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se espontaneamente com o tempo. Esta evolução ocorre por um processo de dissolução das nanopartículas, favorecido em pH's baixos. As taxas de dissolução das partículas em meio ácido variam dependendo principalmente do tamanho das mesmas, do pH do meio e da natureza da partícula sintetizada, reflexo das estabilidades termodinâmicas de cada ferrita³². A prevenção do ataque ácido às nanopartículas é alcançada na etapa 2b por meio de um método empírico, no qual as partículas magnéticas são fervidas a 100°C na presença de uma solução de nitrato férrico 0,5 M ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), por aproximadamente 15 minutos³³. Esse tratamento, porem, modifica a composição das nanopartículas, pois enriquece a superfície das nanopartículas em ferro.

4.3. Peptização das Nanopartículas

Após a etapa 2b, a força iônica é muito grande para permitir a peptização das partículas. Para obtermos soluções coloidais estáveis, é preciso realizar sucessivas lavagens para diminuir a força iônica: as partículas são agitadas dentro de uma mistura água/acetona, em seguida decantadas sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Após vários tratamentos desse tipo, a força iônica é suficientemente

pequena para permitir a dispersão das nanopartículas dentro de uma solução de pH entre 2 e 3 aproximadamente. Esse procedimento corresponde à etapa 3.

5. Caracterização Físico-Química das Nanopartículas Sintetizadas

5.1. Caracterização Estrutural por Difratomia de Raios-X

De uma maneira geral, pode-se afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino decorrem da sua estrutura cristalina. A técnica mais comum para a determinação destas estruturas é a difração de raios-X. Esta é fundamental no estudo da matéria condensada, pois permite a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais, etc.). O fenômeno de difração de raios-X resulta da organização espacial periódica dos cristais, onde as distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda da radiação X.

A existência de feixe difratado, só em certas direções privilegiadas do espaço, é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina e a bem conhecida lei de Bragg³⁴ relaciona o ângulo de difração com a distância interplanar de uma família de planos reticulares $\{hkl\}$. Portanto realizamos difratogramas de pó das nanopartículas após evaporação do solvente. A indexação das linhas do espectro de difração permite a identificação da estrutura cristalina, assim como a determinação do parâmetro da malha cristalina. A redução da extensão do cristal conduz a um alargamento do pico de difração. O tamanho cristalino é relacionado com a largura a meia altura do pico de difração mais intenso, pela chamada “*fórmula de Scherrer*”^{35, 36}:

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\{\beta \cos \theta\}} \quad (14)$$

onde K é o fator de correção ($0,7 \leq K \leq 1,7$) que depende da forma da partícula. No caso de nanopartículas aproximadamente esféricas, o valor usado da constante³⁷ é 0,9. O parâmetro β é a largura a meia altura do pico de Bragg (em radianos) que leva em consideração as contribuições do material e a largura instrumental³⁵.

As medidas de difração de raios-x foram efetuadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha XRD1, com feixe monocromático, de energia igual a 6.01 keV ($\lambda = 2,063 \text{ \AA}$). Obtivemos difratogramas de pó para as amostras de nanopartículas de ferrita de manganês após etapa 3 de síntese. O intervalo do ângulo explorado está entre $20^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ com passo angular de $0,04^\circ$ e tempo de contagem aproximadamente 10 segundos. Na figura 1.8 apresentamos os difratogramas típicos para as amostras de ferrita de manganês QMn1 e QMn4.

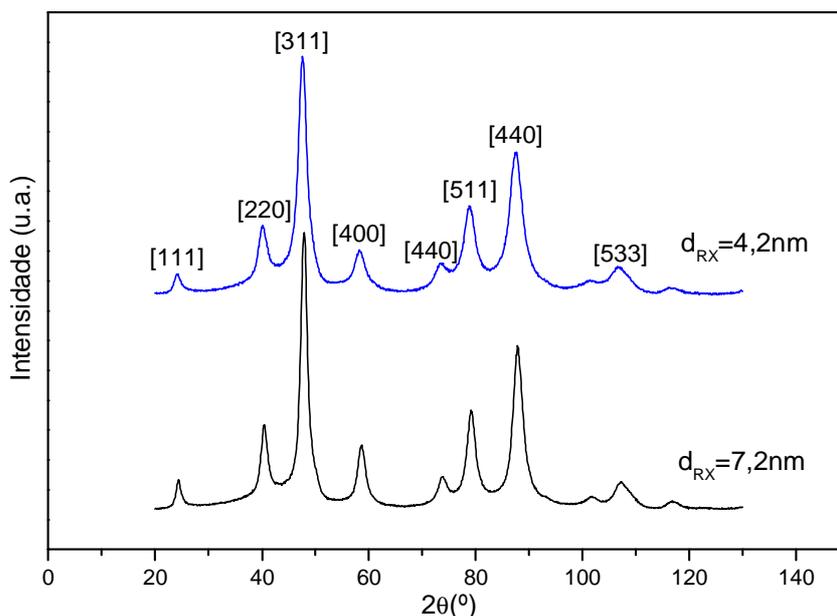


Figura 1.8 – Difratograma para as amostras QMn1 e QMn4 do Nanocolóide Magnético a base de Ferrita de Manganês.

<i>Amostra</i>	d_{RX} (nm)	$\langle a \rangle^{exp}$ (nm)	$\langle a \rangle^{ASTM}$ (nm)
QMn2	9,0	0,840	
QMn1	7,4	0,838	0,849
QMn4	4,2	0,833	
QMn3	3,3	0,837	

Tabela 1.3 – Diâmetros determinados através dos difratogramas das amostras de ferrita de manganês.

As linhas indexadas, na figura 1.8 são características da estrutura cúbica do tipo espinélio. Nesse caso, a distância interplanar d_{hkl} pode ser diretamente relacionada com

os índices de Miller e o tamanho da malha cúbica pela expressão: $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. A tabela 1.3 reúne o tamanho médio das nanopartículas d_{RX} , o parâmetro médio de malha cúbica $\langle a \rangle$ comparado com o valor das tabelas da American Society for Testing and Materials (ASTM) ³⁸.

5.2. Caracterização Morfológica e Distribuição de Tamanho

Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram utilizadas ³⁹ para fazer um estudo do tamanho, da forma e da polidispersão das nanopartículas. As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 100 CX2 instalado na Universidade Pierre et Marie Curie em Paris. A figura 1.9 é uma micrografia típica das amostras aqui investigadas. Esta indica que as partículas são aproximadamente esféricas e apresentam certa distribuição de tamanhos.

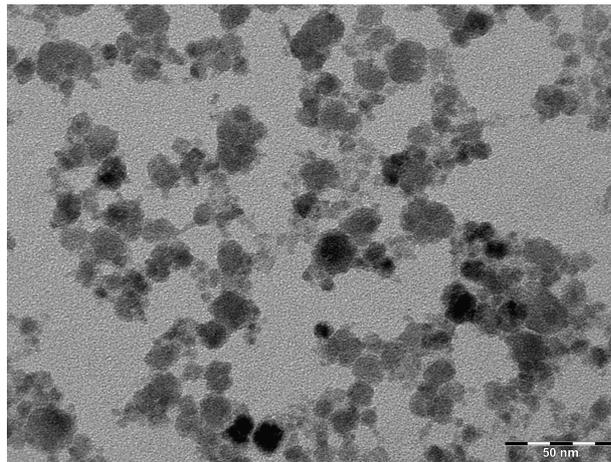


Figura 1.9 – Micrografia de nanopartículas de ferrita de manganês da amostra QMn2, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

O histograma de tamanho é bem ajustado por uma lei de distribuição do tipo log-normal⁵:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp\left[-\frac{1}{2s^2}\left(\ln\frac{d}{d_0}\right)^2\right] \quad (15)$$

onde d_0 é o diâmetro característico ($\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$) e s corresponde a largura característica da polidispersão associada à distribuição.

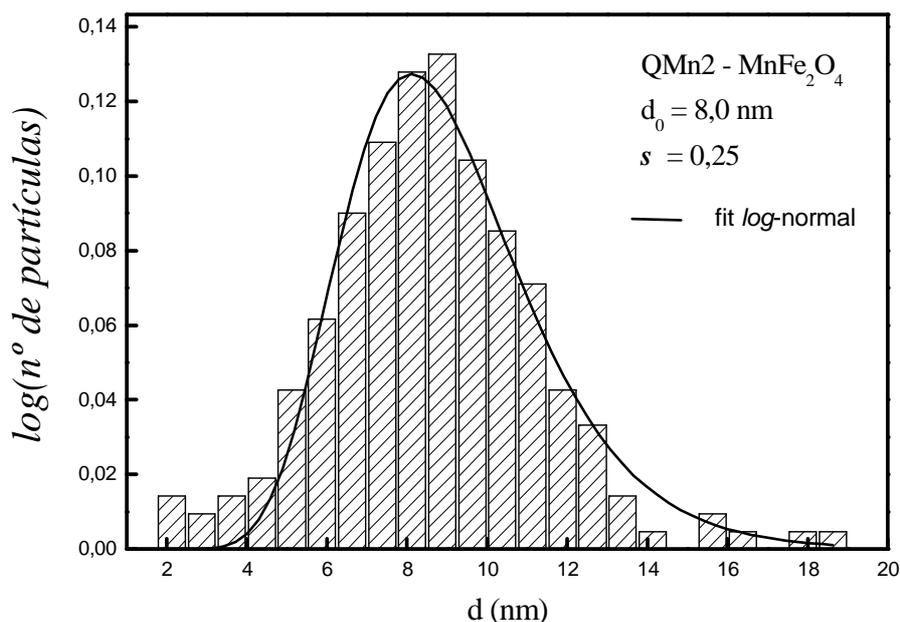


Figura 1.10 – Histograma da polidispersão de nanopartículas de ferrita de Manganês da amostra QMn2 por microscopia eletrônica de transmissão.

Ainda, a partir do parâmetro s da distribuição, é possível definir o diâmetro mais provável $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ e o diâmetro médio $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$. Além disso, os parâmetros da distribuição em tamanho, obtidos pela análise de microscopia, são confrontados com os tamanhos originados a partir de medidas de difração de raios X utilizando a relação $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$ ⁴⁰. Os resultados são coletados para cada amostra na tabela 1.4 e mostram um bom acordo entre cada determinação.

<i>Amostra</i>	d_0 (nm)	s	d_{mp} (nm)	$\langle d \rangle$ (nm)	d_{RX} (nm)	d_{RX}^{calc} (nm)
QMn2	8,0	0,25	8,5	8,2	9,0	9,3
QMn1	6,4	0,27	6,9	6,6	7,4	7,6
QMn4	3,3	0,30	3,6	3,5	4,2	4,1
QMn3	2,8	0,30	3,1	2,9	3,3	3,5

Tabela 1.4 – Parâmetros da distribuição de tamanhos de nanopartículas (TEM)

5.3. Composição química e fração volumétrica de nanopartículas

Após a etapa 2b de tratamento de superfície, as nanopartículas são protegidas contra a dissolução em meio ácido. Entretanto, com essa estratégia, estas não apresentam mais uma composição química homogênea já que o tratamento induz a criação de uma camada superficial rica em ferro. Conseqüentemente, a fração molar em metal divalente ($X_{II} = M^{2+} / (M^{2+} + Fe^{3+})$) passa de 0,33 após a etapa de coprecipitação, para valores inferiores, após a etapa de tratamento, como verificado na tabela 1.5.

Neste contexto, um modelo núcleo-superfície de composição química das partículas foi recentemente proposto⁴¹. Este considera a nanopartícula composta por um núcleo de ferrita estequiométrica, envolvido por uma camada superficial de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e permite⁴² a determinação da fração volumétrica de nanopartículas que é usualmente utilizada para expressar a concentração do colóide magnético.

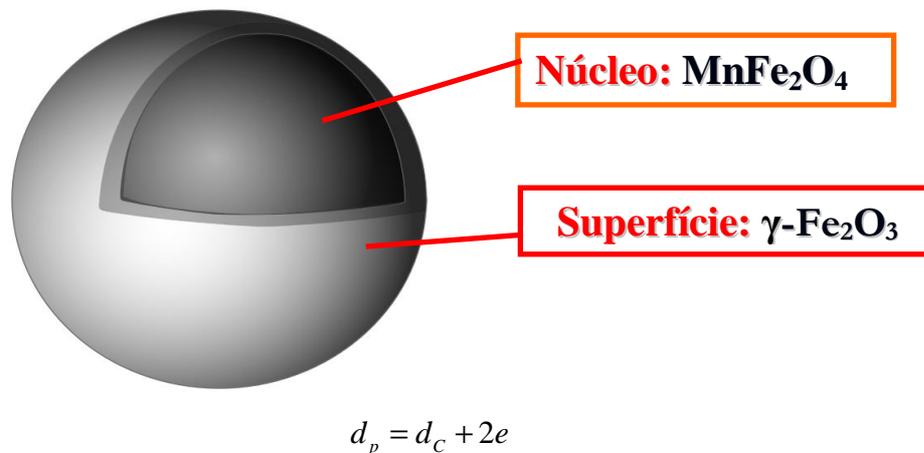


Figura 1.11 – Modelo Core-Shell de composição química: d_p é o diâmetro da partícula, d_c o diâmetro do núcleo de ferrita estequiométrica e e a espessura da camada superficial de maguemita.

No modelo núcleo-superfície de composição química, a fração volumétrica do nanocolóide será a soma das frações volumétricas do núcleo e da camada superficial.

$$\phi_{Partícula} = \phi_{Core} + \phi_{Shell} \quad (16)$$

A fração volumétrica do núcleo é proporcional ao teor de metal divalente $[M^{2+}]$, enquanto a fração volumétrica da camada superficial é proporcional à concentração de ferro da casca da partícula, assim:

$$\phi_C = [M^{2+}]V_M^C; \quad \phi_S = \frac{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]}{2}V_M^S \quad (17)$$

onde V_M^C e V_M^S são os volumes molares da ferrita de manganês e da maguemita, $V_M^C = 46,23 \times 10^{-3} \text{ l/mol}$ e $V_M^S = 32 \times 10^{-3} \text{ l/mol}$ respectivamente. Podemos calcular a espessura da camada de maguemita, levando em conta a razão ϕ_C/ϕ_P , o número de íons por malha no core $n_{Core} = 24$, o número de íons por malha na superfície $n_{Shell} = 21^{43}$, usando a expressão abaixo:

$$e(nm) = \frac{d_{RX}}{2} \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\phi_C/\phi_P} - 1 \right) \frac{n_{Core}}{n_{Shell}} + 1 \right]^{-1/3} \right\} \quad (18)$$

Amostra	d_{RX} (nm)	$[Mn^{2+}]$ (mol/L)	$[Fe^{3+}]$ (mol/L)	X_{II}	ϕ_C	ϕ_S	ϕ_P	ϕ_C/ϕ_P	ϕ_S/ϕ_P	e (nm)
QMn2	9,0	1,08	3,24	0,25	0,049	0,017	0,067	0,742	0,257	0,47
QMn1	7,4	1,24	3,73	0,25	0,057	0,02	0,077	0,741	0,258	0,39
QMn4	4,2	0,73	4,12	0,15	0,033	0,042	0,076	0,442	0,557	0,54
QMn3	3,3	0,65	3,67	0,15	0,030	0,037	0,067	0,442	0,557	0,42

Tabela 1.5 – Composição química das nanopartículas.

6. Paramagnetismo Gigante (Formalismo de Langevin)

Uma nanopartícula se comporta em um nanocolóide magnético como um monodomínio magnético devido à suas dimensões reduzidas. O momento magnético associado é $\mu = m_S V$, V sendo volume da partícula e m_S a magnetização do material magnético.

No equilíbrio termodinâmico, o momento magnético é orientado paralelamente à direção de fácil magnetização devido à barreira de energia de anisotropia E_a . O mecanismo de relaxação do momento é um processo termicamente ativado caracterizado por um tempo de relaxação *Néel*⁴⁴:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (19)$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação de spin⁴⁵, da ordem de 10^{-9} s.

Quando dispersos num líquido portador, as nanopartículas magnéticas possuem graus suplementares de liberdade associados à rotação mecânica, assim conduzindo a um segundo mecanismo de rotação do momento magnético: a rotação *Browniana*. Este processo é caracterizado por um tempo de relaxação τ_B , dado pela equação⁴⁶:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (20)$$

η sendo a viscosidade do líquido portador na temperatura T e V_H o volume hidrodinâmico da partícula. Na água τ_B é da ordem de 10^{-6} s.

Esses dois mecanismos de relaxação são concomitantes em um fluido magnético. O processo predominante corresponde àquele associado ao tempo de relaxação mais curto. As partículas menores relaxam por um processo de *Néel* enquanto as maiores relaxam por rotação mecânica (relaxação Browniana), ou seja, o processo de relaxação depende do tamanho das nanopartículas.

Para o cálculo da magnetização, consideramos aqui um modelo simplificado, válido a temperatura ambiente (300K) para soluções diluídas de nanocolóides magnéticos onde as interações dipolares magnéticas interpartículas são desprezíveis⁴⁷.

A distribuição de orientação dos momentos $\vec{\mu}$ resulta da competição entre a energia térmica $k_B T$ e a energia magnética $E_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}$. No caso de um sistema monodisperso, esta é dada, no equilíbrio termodinâmico, por uma distribuição de Boltzmann do tipo⁴⁸:

$$\frac{\langle M \rangle}{M_S} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(-\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (21)$$

onde $d\Omega$ é o ângulo sólido entre $\vec{\mu}$ e \vec{H} . Portanto, a magnetização de uma solução coloidal de fração volumétrica ϕ é dada por:

$$M = M_S L_1(\xi), \quad (22)$$

$M_S = m_S \phi$ sendo a magnetização de saturação da solução, onde $\xi = \mu_0 \mu H / k_B T$ é o parâmetro de Langevin e $L_1(\xi) = \coth \xi - 1/\xi$ é a primeira função de Langevin.

No caso de uma assembléia polidispersa de nanopartículas, a magnetização da solução coloidal magnética é então a soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula de tamanho d e escreve-se:

$$\frac{M}{m_S \phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, s_d)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd}. \quad (23)$$

As curvas de magnetização à temperatura ambiente foram obtidas utilizando um magnetômetro do tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) do Groupe de Physique de Solide — Université Pierre et Marie Curie — Paris.

A figura 1.11 apresenta a curva de magnetização obtida na temperatura ambiente para a amostra QMn2. Qualitativamente podemos ver que a magnetização é zero na ausência de um campo externo, também é uma função crescente do campo aplicado e tende a saturação a 4×10^3 (kA/m).

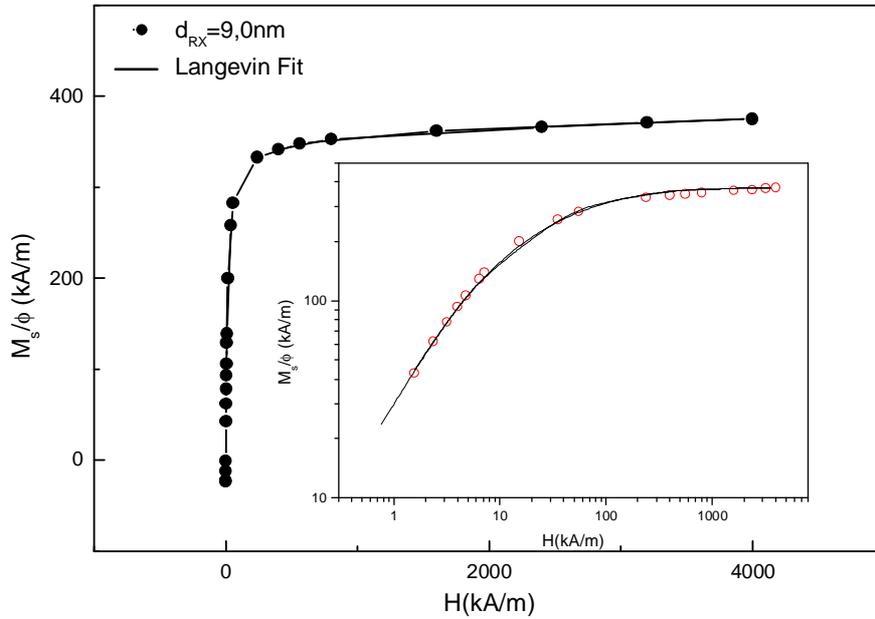


Figura 1.11 – Curvas de magnetização típica a temperatura ambiente.

Amostra	d_{RX} (nm)	d_0 (nm)	s	m_s^{300K} (kA/m)
QMn2	9,0	8,0	0,25	375
QMn1	7,4	6,4	0,27	285
QMn4	4,2	3,3	0,30	250
QMn3	3,3	2,8	0,30	130

Tabela 1.6 – Resultado do ajuste de Langevin e análise abaixo campo.

A linha sólida na figura 1.11 é obtida do ajuste dos dados experimentais com o modelo de Langevin, usando a equação (23); os parâmetros m_s , d e s assim determinados são apresentados na Tabela 1.7. Em todos os casos, a qualidade do ajuste é assegurada por um coeficiente de correlação típicos em torno de 0,998.

9. Referências Bibliográficas

- ¹ Richard Pashley, Marilyn Karaman; Applied Colloid and Surface Chemistry Wiley (2004).
- ² Hunter, R. J.; *Foundations of Colloid Science*, vol 1. Oxford University Press: Oxford, (1999).
- ³ Krister Holmberg Handbook of Applied Colloid & Surface Chemistry.vol.1 Wiley (2002).
- ⁴ Reif F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (1965).
- ⁵ M. I. Shiliomis, *Sob. Phys. USP.* 17, 153 (1974)
- ⁶ Israelachvili, J. N.; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: Londres, **1985**.
- ⁷ HUKÉ, B.; LÜKE, M.; *Magnetic properties of colloidal suspensions of interacting magnetic particles*. Reports on Progress in Physics, v. 67, p. 1731-1786, 2004.
- ⁸ Berkovsky, B. M.; Mendvedev, V. F.; Krakov, M. S.; *Magnetic Fluids – Engineering Applications*, Oxford Press: Oxford, 1993.
- ⁹ Dubois, E.; Cabuil, V.; Boué, F.; Perzynski, R.; *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 7147.
- ¹⁰ F.M. Folkes, “*The Interaction of Polar Molecules, Micelles and Polymers in non-Aqueous Media in Surfactant Science Series. Vol. 2 Solvent Properties of Surfactant Solutions*”, Shunoda, K. Dekker (1967)..
- ¹¹ P.C. Scholten, “*Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. Thermomechanics of magnetic fluids*”. Berkovsky, Hemisphere Publishing Corporation, Bristol (1978).
- ¹² C. Menager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki and Th. Zemb, *Langmuir* **12**, 3516 (1996).
- ¹³ Israelachvili, J. N.; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: Londres, (1985).
- ¹⁴ Chaikin, P. M.; Pincus, P.; Alexander, S.; Hone, D.; *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 89, 555.
- ¹⁵ Hone, D.; Alexander, S.; Chaikin, P. M.; Pincus, P.; *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1474.
- ¹⁶ Robbins, M. O.; Kremer, K.; Grest, G. S.; *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 3286.
- ¹⁷ CAMPOS, A. F. C. et al. X-DLVO Interactions between nanocolloidal magnetic particles: the quantitative interpretation of the pH-dependent phase diagram of EDL-MF. *Braz. J. Phys.* 2009, vol.39, n.1a, pp. 230-235. ISSN 0103-9733.
- ¹⁸ ¹⁸ P. Pascal. *Nouveau traité de Chimie Minerale*, tome XVII, premier fascicule, Masson Et Cie, Éditeurs, Paris – França (1967).
- ¹⁹ Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*, 2ª ed. Oxford University Press: London, 1995.
- ²⁰ F.H.Martins; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2011
- ²¹ F.H.Martins ; DEPEYROT, J. ; GOMES, J. A. ; Paula, F. L. O. ; AQUINO, R ; TOURINHO, F. A. ; R. Perzynski ; J. Mestnik . Influence of the Surface Treatment on the Local Structure of

Magnetic Nanoparticles. NANOSMAT 5 5th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (2010)

²² B. D. Cullity, C. D. Graham; *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley IEEE Press (2008).

²³ Ashcroft, Neil W.; Mermin, N. David *Solid State Physics*, (1976).

²⁴ R. Aquino, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois, and R. Perzynski, *Phys. Rev. B* **72**, 184435 (2005)

²⁵ S. Blundell, *Magnetism in condensed matter* (Oxford University Press, Oxford, 2001)

²⁶ Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R.; *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 3249.

²⁷ D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler. *Analytical Chemistry*, 6^a ed., Saunders College Publishing, Philadelphia (1992).

²⁸ V. Cabuil, Tese de Doutorado, Paris 6, (1987).

²⁹ Aquino, R.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.

³⁰ Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L. ; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E.* **2001**, 6, 29.

³¹ Aquino, R.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 1998.

³² Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides – Structure, Properties Reactions, Ocurrence and Uses*, John Wiley & Sons: New York, 1996.

³³ Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 1168.

³⁴ Hammond, C.; *The basics of Crystallography and diffraction*, Oxford University Press: New York, 1997.

³⁵ CULLITY, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, London, 284 (1978).

³⁶ Scherrer, P.; *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* **1918**, 26, 98.

³⁷ H. P. Klug e L. E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures*. J. Wiley & Sons Inc.. New York USA, (1962)

³⁸ Charles S. W. and Popplewell, *Ferromagnetic Liquids* in “*Ferromagnetic Materials*”. Vol. 2. E. P. Wohlfarth (Ed.), North Holland, Amsterdam (1980)

³⁹ C. R. Alves, Renata Aquino, Jérôme Depeyrot, Francisco A. Tourinho, Emmanuelle Dubois, Régine Perzynski. *J Mater Sci* (2007) 42:2297–2303

⁴⁰ Tronc, E.; Bonnin, D. *J. Phys. Lett.* **1985**, 46, L437.

⁴¹ Gomes, J. A; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R.; *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 6220.

⁴² J. A. Gomes; “*Thèse de Doctorat*”, Université Paris 6, Universidade de Brasilia, 2007.

⁴³ Cornell, R.M.; *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*, 1991, VCH – Weinheim, 1991.

- ⁴⁴ L. Néel, *Ann. Geophys.* 5, 99 (1949); *C. R. Acad. Sci.* 228, 664 (1949)
- ⁴⁵ Yu. L. Raikher, M. I. Shiliomis, in *Relaxation phenomena in condensed matter*. Ed. W. Coffey. Advances in Chemical Physical Series, Vol. 87, 595 (1994)
- ⁴⁶ J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, J. Servais, *J. Physique (France)* **48**, 1385 (1987).
- ⁴⁷ *Magnetic Fluids and Applications – Handbook*, edited by B. Berkovsky.
- ⁴⁸ É. du Trémolet de Lacheisserie, Dir., *Magnétisme – I Fondements*, Collection Grenoble Sciences, Grenoble, p.121 (1999).

CAPÍTULO 02

CAPÍTULO 2

Comportamento Magnético de Ferritas de $MnFe_2O_4$ a Baixas Temperaturas

Sumário

1. Introdução	48
2. Partícula Monodomínio	49
3. Origem da Anisotropia Magnética	52
3.1. Anisotropia Magneto-Cristalina	52
3.2. Anisotropia de Forma	53
3.3. Anisotropia da Energia de Interação Dipolar	53
3.4. Anisotropia de Superfície	54
3.5. Anisotropia resultante – Leis de escala	55
4. Rotação Coerente dos Momentos Magnéticos	56
4.1. Modelo de Stoner-Wolhfarth e Ciclo de Histerese	57
4.2. Relaxação Superparamagnética	59
4.2.1. Análise Energética	59
4.2.2. Análise Dinâmica	61
4.3. Dependência Térmica do Campo Coercivo	62
5. Sondagem da Barreira de Anisotropia de Nanopartículas de $MnFe_2O_4$	63
5.1. Curvas ZFC-FC	63
5.2. Ciclos de Histereses	65
6. Referências Bibliográficas	73

1. Introdução

Neste capítulo estudamos as propriedades magnéticas de Nanocolóides Magnéticos a baixas temperaturas. Considerando aqui que o Nanocolóide Magnético se comporta como gás ideal de partículas não interagentes¹, quando diluído suficientemente. Assim, se este é congelado na ausência de campo magnético externo as partículas são congeladas guardando a aleatória ordem existente no líquido a temperatura ambiente. Inicialmente, apresentamos uma breve introdução sobre as estruturas ferromagnética e antiferromagnética. Em seguida discutimos a formação de domínios nos materiais maciços, e no caso do confinamento em nanoescala a existência de um diâmetro crítico abaixo do qual temos a formação dos monodomínios. Ainda, é apresentado como o momento magnético associado à partícula monodomínio relaxa em relação a uma barreira de energia, este mecanismo é conhecido como superparamagnetismo de Néel. Esta relaxação sobre a barreira de energia é um processo termicamente ativado e tem um tempo característico que é o tempo característico de Néel. Essa barreira de energia de anisotropia pode ter varias origens como: de forma, magnetocristalina, de superfície entre outras.

Por fim fazemos a sondagem da barreira de anisotropia, considerando as partículas monodomínios, com anisotropia uniaxial. Neste contexto são obtidas curvas magnetização em função da temperatura e do campo aplicado, curvas ZFC-FC e ciclos de histereses em um magnetrômetro do tipo SQUID. Investigamos a magnetização de remanência com a magnetização total tende a 0,5 indicando que as partículas podem ser modeladas com uma anisotropia uniaxial. Assim, podemos utilizar o modelo de Stoner-Wolhfarth de rotação coerente da magnetização para partículas que monodomínio. A partir da determinação da temperatura de bloqueio, da investigação do campo de anisotropia e do estudo do campo coercivo em função da temperatura, encontramos o valor da energia de anisotropia associada às nanopartículas e a constante de anisotropia superficial das partículas em um colóide magnético.

2. Partícula Monodomínio

O conceito de Domínios Magnéticos surgiu da necessidade em explicar o porquê materiais magnéticos podem estar desmagnetizados, mesmo possuindo localmente uma

magnetização espontânea não nula. Materiais ferromagnéticos dependendo das suas dimensões são divididos em domínios com diferentes orientações do vetor de magnetização. Domínios vizinhos possuem uma região de transição chamada de parede de domínio. Existem basicamente dois tipos de paredes que separam os domínios magnéticos: as paredes de Bloch e de Néel. Em uma parede de Bloch o vetor magnetização gira e sempre permanece paralelo ao plano da parede, todavia, em uma parede de Néel o vetor magnetização gira e permanece perpendicular ao plano da parede. Bloch mostrou que a transição de uma direção de magnetização para outra entre domínios vizinhos é contínua, então a parede de domínio tem uma largura finita. Assim, foi possível verificar a existência de uma estrutura interna nestas paredes, portanto a parede de domínio minimiza a energia magnética livre². Apesar de dois domínios se encontrarem em direções diferentes, eles podem permanecer na mesma direção devido à interação de troca entre eles, portanto a diminuição da energia total é causada pelo cancelamento dos momentos entre domínios. Quando se diminui o tamanho de uma partícula, a fração de spins localizados nas paredes entre domínios aumenta.

Desta forma, abaixo de um determinado tamanho, também denominado “diâmetro crítico” (D_{crit}) a fração de spins é tal que o aumento da energia de troca é maior que a diminuição da energia dipolar, fazendo com que a criação de domínios fique dispendiosa do ponto de vista energético, então a partícula torna-se um domínio único.

Néel wall (rotação dentro do plano)



Bloch wall (rotação fora do plano)

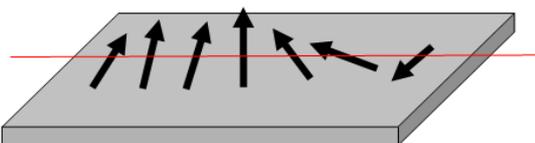


Figura 2.1 – Representação da parede de Néel e Bloch.

Para determinar, se as nanopartículas de um dado material são monodomínios magnéticos calcula-se D_{crit} a partir da equação 2.1, levando-se em conta o valor da

magnetização de saturação m_s do material e da constante da energia de troca A relacionada com a integral de troca J , conforme equação³:

$$D_{crit} = \frac{2\sqrt{A}}{m_s} \quad (1)$$

Se o tamanho das nanopartículas for abaixo de (D_{crit}) as nanopartículas serão monodomínios magnéticos⁴. Dentro desta perspectiva, se as partículas são suficientemente pequenas considera-se que os momentos magnéticos no interior de uma partícula movam-se de maneira regular, ou seja, o momento magnético total pode ser representado por um único vetor clássico de magnitude $\vec{\mu} = \vec{\mu}_{at}N$, onde $\vec{\mu}_{at}$ é o momento magnético atômico e N é o número de átomos magnéticos na partícula. No caso das nanopartículas de ferrofluidos, $\mu = m_s V$, onde m_s é a magnetização espontânea da partícula de ferrita de volume V e o momento magnético é da ordem de 10^3 - $10^4 \mu_B$.

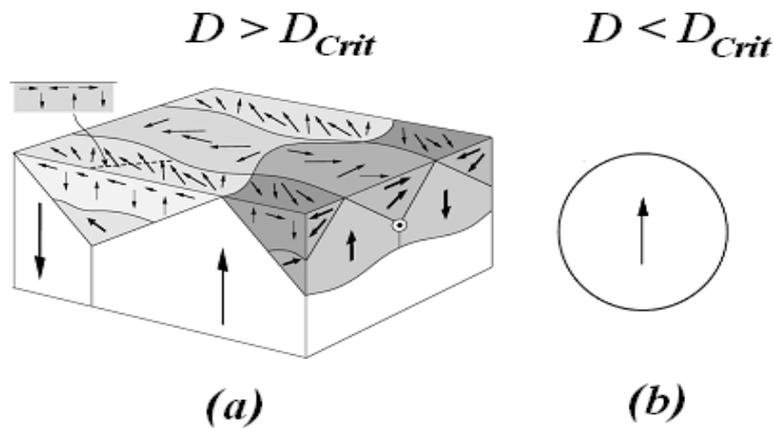


Figura 2.2 – (a) representação esquemática de multidomínio magnético com diâmetro maior que o diâmetro crítico, (b) representação de um monodomínio magnético que se forma abaixo de um diâmetro crítico.

A magnetização de uma partícula ferrimagnética de monodomínio único é geralmente restrita por estar orientada paralelamente ou antiparalelamente em uma direção particular³, chamada direção de fácil magnetização. Esta direção do momento magnético é caracterizada por uma energia de anisotropia, tema que nos abordaremos na seção seguinte.

3. Origem da Anisotropia Magnética

A seguir são apresentadas as principais fontes de anisotropia magnética para o caso dos materiais magnéticos, em particular para aqueles à base de óxidos de ferro como, por exemplo, as ferritas do tipo espinélio. Discutimos ainda, a anisotropia de origem superficial, introduzida por Néel⁵, de fundamental importância na escala nanométrica.

3.1. Anisotropia Magneto-Cristalina

A ordem magnética observada em um cristal ferrimagnético origina-se na energia de super troca, via orbitais p do oxigênio no caso das ferritas, o que favorece o alinhamento de *spins* mais próximos. Existe em geral, outra energia, muito menor, que tende a orientar a direção dos *spins* em direções cristalinas particulares, chamadas *direções de fácil magnetização*.

Essa energia de anisotropia magneto-cristalina é provavelmente decorrente do acoplamento *spin*-órbita que tende a acoplar o spin eletrônico ao estado eletrônico orbital, esse último estando fortemente relacionado com a estrutura cristalina. O acoplamento entre os elétrons de um íon das camadas magnéticas e o campo elétrico irradiado pelos íons vizinhos (campo cristalino) conduz a uma orientação preferencial da distribuição eletrônica e do momento orbital associado⁶. Pelo acoplamento *spin*-órbita, o movimento de *spins* acompanha o movimento orbital. É, portanto o momento magnético global que se orienta paralelamente a uma direção cristalográfica peculiar.

Em cristais maciços (*bulk*) a simetria cristalina que determina as propriedades relativas ao volume, determina também a anisotropia magnética de volume. Se considerarmos um cristal de simetria cúbica, a energia magneto-cristalina deve ser escrita como sendo uma função simétrica dos co-senos diretores $\alpha_{1,2,3}$ dos três eixos diretores do cubo:

$$E_{crist} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots, \quad (2)$$

onde K_1 e K_2 representam as densidades de energia magneto-cristalina ou constantes de anisotropia. Seus valores variam de acordo com o tipo de material e com a temperatura.

Os diferentes valores e sinais relativos que podem ser obtidos conduzem às diferentes famílias de anisotropia cúbica.

3.2. Anisotropia de Forma

Consideremos agora uma partícula magnética de magnetização \vec{M} uniforme. Além da anisotropia magneto-cristalina, uma anisotropia magnética pode ser induzida devido a uma fuga de esfericidade da forma da partícula. A não continuidade da magnetização na superfície da partícula gera a presença de um campo desmagnetizante, ao qual está associada uma energia magneto-estática. No caso de uma forma elipsoidal, a energia magneto-estática é relacionada com a direção de orientação da magnetização da partícula em relação aos eixos do elipsóide:

$$E = \frac{V}{2} (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) \quad (3)$$

onde V é o volume da partícula e $N_{x,y,z}$, representam os fatores de campo desmagnetizante. Os coeficientes de campo desmagnetizante obedecem à relação e para uma esfera, eles são iguais a $4\pi/3$. Neste caso, a energia magneto estática não depende da orientação da magnetização e portanto a energia de anisotropia de forma é nula.

3.3. Anisotropia da Energia de Interação Dipolar

Considerando duas partículas como sendo dois dipolos permanentes $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$, cada partícula é submetida à indução magnética criada pela outra e a energia de interação dipolar é dada por:

$$E_D = -\vec{\mu}_1 \vec{B}_{12} = -\vec{\mu}_2 \vec{B}_{21} = -\frac{(\vec{\mu}_1 \vec{B}_{12} + \vec{\mu}_2 \vec{B}_{21})}{2} \quad (4)$$

onde \vec{B}_{12} e \vec{B}_{21} são as induções criadas por $\vec{\mu}_2$ e $\vec{\mu}_1$ respectivamente (o campo magnético associado é $\vec{H}_{ij} = \vec{B}_{ij}/\mu_0$, μ_0 sendo a permissividade no vácuo). Utilizando a

expressão da interação magnética criada a grande distância⁷, a equação acima se escreve no caso de duas partículas esféricas idênticas separadas de uma distância r (distância centro a centro):

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

e a energia é freqüentemente expressa em função do parâmetro de interação dipolar γ definido no capítulo 1, que representa a razão entre a energia de interação dipolar e a energia térmica no caso de dois dipolos alinhados⁸, caracterizando assim o acoplamento magnético entre eles⁹.

Considerando agora um conjunto de muitas partículas, cada partícula é submetida a um campo adicional criado pelo conjunto dos dipolos magnéticos vizinhos. Neste caso, a expressão da energia de interação não é simples e depende do arranjo geométrico das partículas. Se as partículas são muito dispersas, a energia de interação será desprezível, ao contrário, se as partículas são compactas, a contribuição devido à interação dipolar pode se tornar significativa. Por outro lado, a existência de uma distribuição de tamanhos vem ainda complicar o problema, já que resulta em uma distribuição de barreira de energia e tempo de relaxação¹⁰.

3.4. Anisotropia de Superfície

A superfície de um cristal magnético pode igualmente ser origem de um termo de energia de anisotropia considerável. Assim nos materiais magnéticos de multicamadas, é às vezes um termo de anisotropia de interface que permite obter uma magnetização perpendicular ao plano das camadas magnéticas.

Inicialmente introduzida por Néel, considerando partículas magnéticas com tamanho inferior a 10 nm, a anisotropia de superfície é de origem estrutural, pois é consequência da não continuidade das interações de troca entre *spins* individuais que existem na superfície¹⁰. Esta ainda traduz a orientação privilegiada dos orbitais atômicos no campo eletrostático peculiar de superfície. Nesse contexto, essa camada superficial é caracterizada por uma constante de anisotropia superficial K_{SR} em um eixo localmente perpendicular a superfície. A existência de uma contribuição anisotrópica de superfície

à energia total é intrinsecamente relacionada com a quebra de simetria esférica, já que a contribuição da energia de superfície à energia total é isotrópica no caso de uma esfera perfeita¹¹. Néel mostrou também que a camada superficial pode ser descrita por um parâmetro K_S que representa a constante efetiva de anisotropia de superfície relacionada com K_{SR} pela equação:

$$K_S = \frac{4}{15} e^2 K_{SR} \quad (6)$$

onde e representa a excentricidade do elipsóide de revolução e K_{SR} varia entre 1×10^{-4} a 1×10^{-3} J/m².

Contudo, outra contribuição à anisotropia de superfície, de mesma simetria (uniaxial) e ordem de grandeza, apresentando uma característica magneto-cristalina enquanto defeito superficial pode ser associado com efeitos locais, tais como, defeitos de coordenação dos íons da superfície conjugados a uma desordem de posição¹² ambos conduzem à diminuição do grau de simetria da camada superficial.

3.5. Anisotropia resultante – Leis de escala

A anisotropia magnética de uma partícula magnética é a resultante das energias de anisotropia magneto-cristalina, de forma, e de superfície. No caso de uma forma de elipsóide de revolução, as anisotropias de forma e de superfície são uniaxiais e de mesma direção. Quando ainda deve-se levar em conta um termo de anisotropia magneto-cristalina cúbica, o cálculo da energia de anisotropia total se torna complicado. Entretanto, no caso de partículas de γFe_2O_3 (magnetita), Fe_3O_4 (magnetita) e αFe ¹³, resultados mostram que assim que a partícula é considerada, mesmo que levemente, elíptica, a anisotropia de forma se torna comparável com a anisotropia magneto-cristalina. Ainda no caso dos dois óxidos, a anisotropia de superfície pode ser significativa mesmo para tamanhos da ordem de 20 nm¹⁴.

Parece aceitável considerarmos neste trabalho que a anisotropia apresenta uma simetria uniaxial¹⁵. Por fim, importante salientar que diversos autores na literatura constataam um aumento de energia de anisotropia com a diminuição do volume¹⁶, assim evidenciando uma contribuição preponderante da anisotropia de superfície. No sentido de levar em conta essa contribuição, foi proposto de avaliar o campo magnético interno

equivalente H_a , que transmite a ação da anisotropia de superfície sobre o momento magnético da partícula, da seguinte maneira: A energia de anisotropia magnética da partícula é escrita como a soma de contribuições do material maciço (*bulk*) e de superfície¹⁷:

$$E_a = E_a^{bulk} + E_a^{superficie} \quad (7)$$

Cada termo é calculado considerando uma partícula esférica de diâmetro d , portanto:

$$E_a^{bulk} = \frac{\pi K_V d^3}{6} \text{ e } E_a^{superficie} = \pi K_S d^2 \quad (8)$$

Explicitando-se a equação (7) a partir de (8), é possível determinar uma anisotropia efetiva por unidade de volume caracterizada por uma constante efetiva K_{ef} ^{18, 19, 20}:

$$K_{ef} = K_V + \frac{6}{d} K_S \quad (9)$$

Nesse caso, a dependência do campo de anisotropia com o tamanho da partícula é dado por:

$$H_a^{ef} = \frac{2K_V}{m_S} + \frac{12K_S}{m_S d} \quad (10)$$

4. Rotação coerente dos momentos magnéticos

As duas descrições que nos vamos agora apresentar são baseadas na hipótese que qualquer variação de magnetização resulta de uma rotação coerente dos momentos magnéticos. Um campo magnético aplicado induz a rotação do momento magnético associado a cada partícula monodomínio, que ocorre vencendo a força restauradora que mantém o momento preso na direção de fácil magnetização, ou seja, a anisotropia. Trataremos aqui o caso de uma anisotropia uniaxial (anisotropia de forma).

4.1. Modelo de Stoner-Wolffarth e Ciclo de histerese

Este modelo foi proposto em 1948 por Stoner e Wohlfarth²¹ e considera o caso de uma partícula monodomínio²² uniaxial em presença de um campo magnético H formando o ângulo α com a direção de fácil magnetização²³ (ver figura 2.4). A energia da partícula se escreve:

$$E = E_a \sin^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (11)$$

onde θ é o ângulo entre o momento magnético $\vec{\mu}$ e a direção de fácil magnetização, $E_a = KV$, a energia de anisotropia, onde K representa uma constante efetiva.

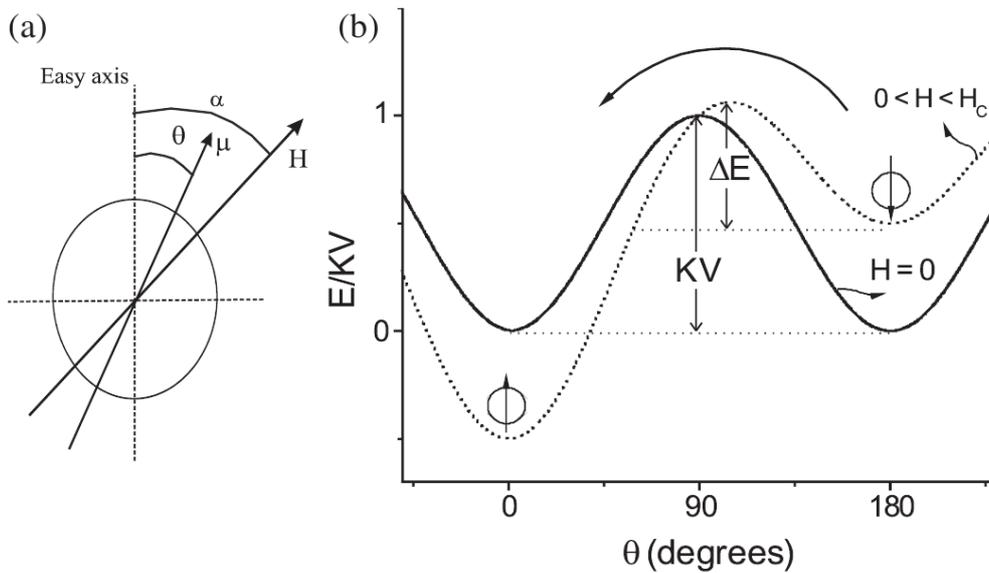


Figura 2.3 – (a) definição do sistema de eixos para uma partícula fina e (b) Dependência angular da barreira de energia para campo externo zero (linha contínua) e por um valor menor do campo do que o campo coercitivo (linha tracejada)²⁴.

A posição de equilíbrio é dada por:

$$\frac{dE}{d\theta} = 2K \sin \theta \cos \theta - \mu_0 H m_s \sin(\alpha - \theta) = 0 \quad (12)$$

e a componente da magnetização na direção do campo é $m = m_s \cos(\alpha - \theta)$. Se o campo é normal ao eixo de fácil magnetização ($\alpha = 90^\circ$), a magnetização reduzida se escreve:

$$m^* = \frac{m}{m_s} = \frac{\mu_0 H m_s}{2K}. \quad (13)$$

Portanto a magnetização é proporcional a H , sem histerese. A saturação é atingida quando $H = H_a = \frac{2K}{\mu_0 m_s}$, campo de anisotropia (ver figura 2.4). Utilizando o campo

reduzido $h = \frac{H}{H_a} = \frac{\mu_0 H m_s}{2K}$, então $m = h$ quando $\alpha = 90^\circ$.

Consideremos agora o campo aplicado paralelamente ao eixo fácil ($\alpha = 0^\circ$) e \vec{H} e $\vec{\mu}$ apontando no sentido positivo desse eixo. Em seguida, reduzimos H a zero e na mesma seqüência aumentamos H em sentido negativo ($\alpha = 180^\circ$). Apesar de \vec{H} e $\vec{\mu}$ serem agora em sentido contrário e o campo não criar nenhum torque sobre o momento, a posição $\theta = 0^\circ$ se torna instável e o momento inverte sua orientação, para $\theta = 180^\circ$, quando h atinge um valor suficientemente significativo no sentido negativo. Esse valor crítico pode ser determinado escrevendo $d^2 E / d\theta^2 = 0$. Tanto o campo crítico h_c , quanto o ângulo crítico θ_c , valores para os quais o momento inverte seu sentido, podem ser calculados:

$$\tan^3 \theta_c = -\tan \alpha \quad \text{e} \quad h_c^2 = 1 - \frac{3}{4} \text{sen}^2 2\theta_c. \quad (14)$$

Quando $\alpha = 180^\circ$, $\theta_c = 0^\circ$ e $h_c = 1$ ou $H_c = H_a$. O ciclo de histerese é retangular.

A figura 2.4 mostra ciclos de histerese calculados para vários valores de α . O valor crítico do campo reduzido h_c , no qual o vetor de magnetização muda de uma orientação para outra, diminui de 1 para $\alpha = 0$, até um mínimo de 0,5 quando $\alpha = 45^\circ$, e aumenta de novo para 1 quando α se aproxima de 90° .

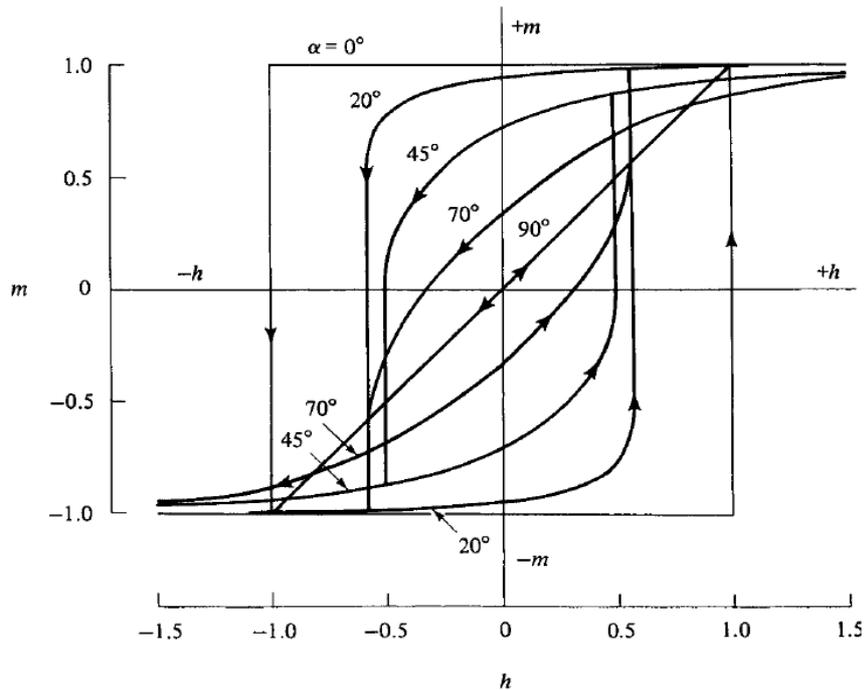


Figura 2.4 – Ciclos de histerese de partículas monodomínio com anisotropia uniaxial. α é o ângulo entre o campo externo e o eixo de fácil magnetização retirada da referência 3.

4.2. Relaxação Superparamagnética

Nessa seção, consideramos o caso de uma partícula monodomínio uniaxial em presença de um campo magnético aplicado na direção do eixo de fácil magnetização ($\alpha = 0$). Devido à dimensão das partículas, a energia de anisotropia E_a pode ser comparada à energia térmica $k_B T$. Neste caso, a probabilidade da passagem dos spins de uma direção de fácil magnetização a outra não é mais nula, em outras palavras, o sistema de spins vai relaxar com um certo período de tempo τ entre as direções de fácil magnetização. Este tempo de relaxação²⁵ introduzido por Néel em 1949 é definido como sendo o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até outro. O tempo de relaxação τ é dependente de uma frequência de saltos (da ordem de 10^{10} Hz), e de um fator de Boltzmann.

4.2.1. Análise Energética

A figura 2.5 mostra a evolução da barreira de anisotropia em função do campo aplicado²⁶.

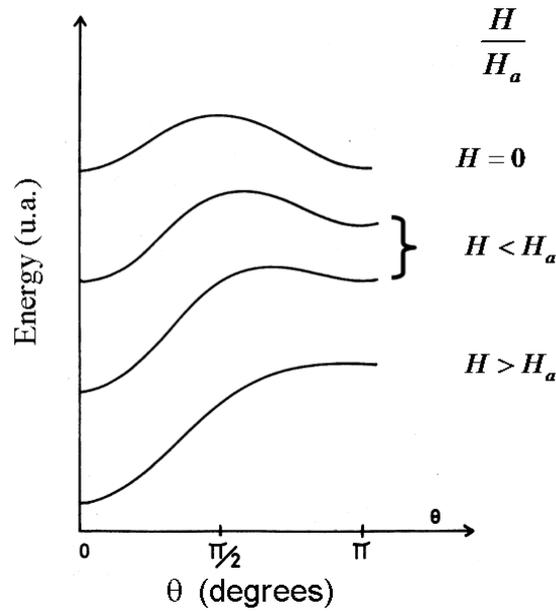


Figura 2.5 – Dependência da energia total de uma partícula uniaxial em presença de um campo magnético externo em função do ângulo θ entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização (direção do campo aplicado).

Se $H = 0$: $E(\theta)$ apresenta dois mínimos em $\theta = 0$ e em $\theta = \pi$, assim como um máximo em $\theta = \pi/2$. A altura da barreira ΔE , neste caso, é igual a E_a . Em ausência de campo aplicado as duas orientações $\theta = 0$ ou π são equivalentes.

Se $H < H_a$: $E(\theta)$ apresenta dois mínimos em $\theta = 0$ e em $\theta = \pi$ e um máximo em $\cos \theta = -H/H_a$. Neste caso, a altura da barreira ΔE , depende do sentido de rotação do momento. Quando a rotação ocorre de 0 para π , $\Delta E^+ = E_a \left(1 + \frac{H}{H_a}\right)^2$ e quando esta ocorre de π para 0 , $\Delta E^- = E_a \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2$

Se $H > 0$: $E(\theta)$ apresenta um mínimo em $\theta = 0$ e um máximo em $\theta = \pi$. A barreira não existe mais e só há um estado estável $\theta = 0$.

Neste modelo simples de partícula única, o fenômeno de histerese que aparece para valores intermediários de campo aplicado na curva de magnetização é consequência da existência dos dois mínimos relativos separados pela barreira energética. A passagem dessa barreira, que é simétrica a campo zero, não é mais quando $H < H_a$ e a histerese desaparece com a barreira quando $H > H_a$.

4.2.2. Análise Dinâmica

Em um sistema de dois níveis como aqui descrito, o tempo necessário para passar de um mínimo de energia a outro se expressa em função das variáveis sem dimensão $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$ e $\sigma = \frac{E_a}{k_B T}$ e escreve-se²⁷:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp \left[-\sigma \left(1 + \left(\frac{\xi}{2\sigma} \right)^2 \right) \right] \cosh \xi \quad (15)$$

onde τ_0 é da ordem de 10^{-9} segundos, essa expressão sendo válida para $H < H_a$ e $\sigma \ll 1$. Se não há barreira a de energia a ser vencida e τ perde o significado. Por outro lado, se σ pode ser considerado pequeno, as flutuações térmicas são muito mais importantes que a altura da barreira energética e o sistema se tornam superparamagnético. O comportamento magnético da partícula depende do tempo de relaxação τ comparado com o tempo característico τ_m da medida efetuada para investigar o sistema:

Se $\tau_m \gg \tau$, o equilíbrio termodinâmico é atingido durante a medida e o estado observado é desordenado, caracterizando um comportamento superparamagnético. Se $\tau_m < \tau$, os momentos magnéticos não têm tempo de relaxar e o sistema apresenta o fenômeno de histerese, característico de um regime bloqueado.

Para pequenas amplitudes de campo magnético, o tempo de relaxação τ é dado simplesmente por:

$$\tau_N = \tau_0 \exp \left(\frac{KV}{k_B T} \right) \quad (16)$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação de spin da ordem de 10^{-9} s^{28,29}.

Define-se a temperatura de bloqueio de Néel como a temperatura onde $\tau = \tau_m$ e acima da qual, as partículas aparecem superparamagnéticas:

$$T_B = \frac{E_a}{\ln(\tau_m / \tau_0) k_B} \quad (17)$$

Cada medida efetuada para caracterizar o comportamento magnético é associada a uma escala de tempo característica. As técnicas de magnetometria permitem uma investigação dos fenômenos durante um tempo típico da ordem de 100 s. Nesse caso então, $\ln(\tau_m/\tau_0) \approx 25$ e $T_B = \frac{E_a}{25k_B}$

4.3. Dependência Térmica do Campo Coercivo

O efeito da temperatura sobre a reversão das partículas de Bean e Livingston³⁰. A definição do campo coercivo foi dada com o modelo de Stoner Wollfarth³¹. Entretanto é importante precisar novamente as hipóteses do cálculo do campo coercivo de uma assembléia de nanopartículas. Consideramos nanopartículas monodispersas com anisotropia uniaxial, uma distribuição randômica de eixos fáceis e um processo de inversão coerentes dos momentos magnéticos das nanopartículas. Ainda, supomos o eixo fácil na direção z e um conjunto de partículas inicialmente saturadas (alinhadas) no sentido positivo do eixo z. Em seguida o campo é aplicado no sentido oposto $-z$. A energia de cada partículas será:

$$E = E_a \sin^2 \theta + \mu_0 \mu H \cos \theta \quad (18)$$

que é a equação (11) com $\alpha = 180^\circ$. A barreira de energia para inversão é a diferença entre o máximo e o mínimo de energia e vale $\Delta E = KV \left(1 - \frac{\mu_0 H m_s}{2K} \right)^2$. Portanto, a aplicação do campo reduz a barreira de energia a ser vencida. Considerando que o processo de inversão da magnetização é ativado termicamente, o valor máximo da barreira neste caso é de $25k_B T$. Nesse contexto, quando $T < T_B$, a partícula apresentará uma inversão irreversível da magnetização já que para ocorrer uma inversão da magnetização, é necessário aplicar um campo de maneira a reduzir a barreira de energia para o valor de $25k_B T$. Este campo que diminui a barreira para $25 k_B T$ é o campo coercivo H_c que deve satisfazer a relação:

$$KV \left(1 - \frac{\mu_0 H_c m_s}{2K} \right)^2 = 25k_B T \quad (19)$$

Reescrevendo a equação 19 permite obter a expressão do campo coercivo:

$$H_c = \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{KV} \right)^{1/2} \right] = \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right]. \quad (20)$$

O pré-fator $\frac{2K}{\mu_0 m_s}$ é o campo coercivo em $T = 0$ que nós definimos ainda por campo de anisotropia H_a . Entretanto, o cálculo do ciclo de histerese mostra que a orientação aleatória dos eixos fáceis induz um campo reduzido $h_c = H_c/H_a = 0,48$, fator multiplicativo que deve ser portanto incluído na equação 20.

5. Sondagem da Barreira de Anisotropia de Nanopartículas de $MnFe_2O_4$

Análise Magnética foi realizada num magnetômetro SQUID no Groupe de Physique de Solide — Université Pierre et Marie Curie — Paris, traçamos curvas de magnetização em função da temperatura e magnetização em função do campo aplicado, no intervalo de 5K até 300K nas Curvas ZFC-FC e para os Ciclos de histerese de 5K até 150K para as amostras de Nanocolóides Magnéticos.

5.1. Curvas ZFC-FC

Na análise magnetização em função da temperatura. A magnetização M_{ZFC} (*Zero Field Cooling*) é o processo no qual a magnetização é medida quando o sistema é resfriado a campo nulo, diminuiu-se a temperatura de 300K para 5K, então aplicou-se um campo de 2,4 kA/m e iniciou-se a medida no aumento da temperatura de 5K para 300K. A magnetização M_{FC} (*Field Cooling*) é aquela na qual a medida é efetuada quando o sistema é resfriado em presença um campo magnético externo constante, continuou-se a medir com o mesmo campo de 2,4 kA/m durante o resfriamento de 300K para 5K, onde foi finalizada a medida, A taxa de resfriamento é constante em ambos os

casos. Picos máximos das curvas de magnetização M_{ZFC} correspondente a temperatura de bloqueio T_B observados para cada amostra.

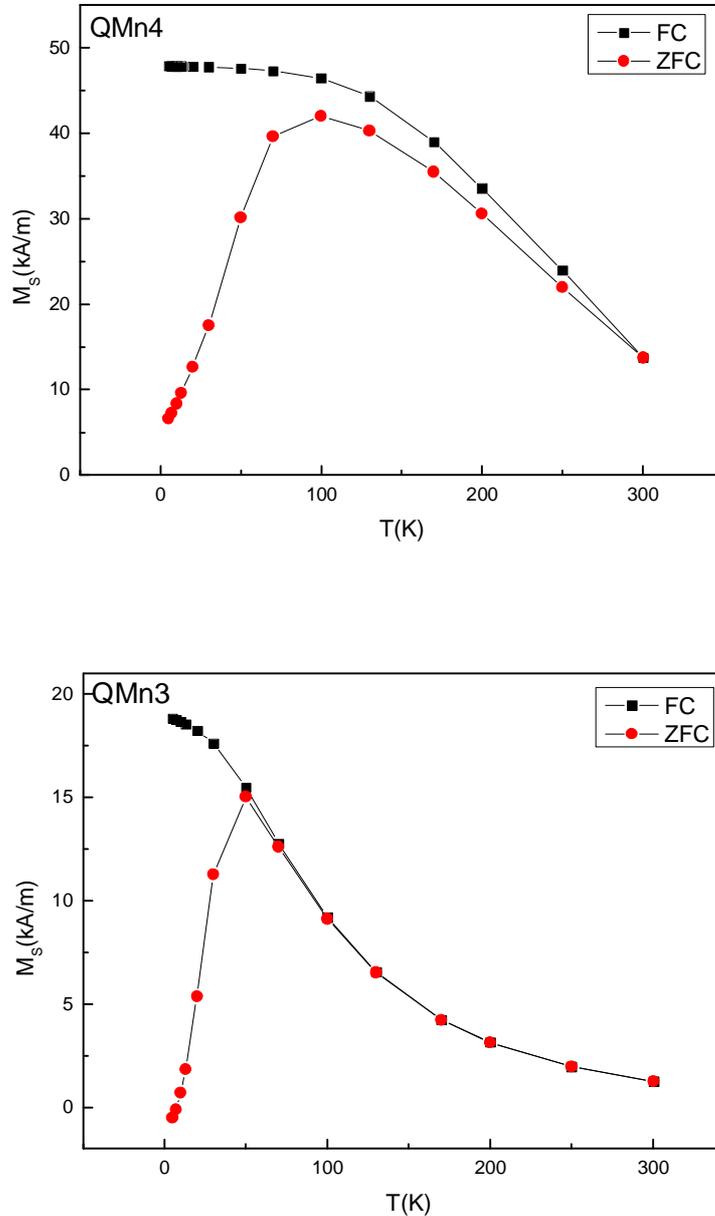


Figura 2.6 – Curvas ZFC-FC para amostra QMn4 e QMn3 de Ferrita de Manganês de diâmetro 4,2 nm e 3,3 nm, campo de 2,4 kA/m, linha sólida guia para melhor visualização.

Quando o sistema é resfriado sem campo (ZFC), não há orientação preferencial para os momentos magnéticos associados às partículas. À medida que se aplica um campo magnético de pequeno valor, os momentos continuam orientados em direções aleatórias, conseqüentemente a magnetização é pequena. Logo que a temperatura aumenta os momentos relaxam, se alinham na direção do campo e a magnetização

aumenta. Ainda, devido à distribuição de tamanhos, os momentos se desbloqueiam progressivamente. Acima de uma dada temperatura, a magnetização diminui. Quando todos os momentos são desbloqueados, a curva ZFC coincide com a curva FC (região superparamagnética), para uma temperatura T_{DESB} correspondente à temperatura onde as curvas coincidem^{32, 33}.

Encontramos aqui K_{ef} com valores muito grandes, especialmente quando comparada à primeira ordem da constante de anisotropia magneto-cristalina do bulk que é $MnFe_2O_4$ igual a $4.0 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ ².

<i>Amostra</i>	d_{RX} (nm)	T_B (K)	E_a ($\times 10^{-20} \text{ J}$)	K_{ef} ($\times 10^5 \text{ J/m}^3$)	K_S ($\times 10^4 \text{ J/m}^2$)
QMn2	9,0	200	6,50	1,7	2,55
QMn1	7,4	130	4,23	2,0	2,47
QMn4	4,2	100	3,25	8,4	5.88
QMn3	3,3	50	1,63	8,7	4.78

Tabela 2.1 – Apresenta os valores da constante anisotropia magnética efetiva K_{ef} , extraído da energia de anisotropia total, proporcional ao volume de partículas, usando o diâmetro médio de partícula a partir de dados de difração de raios X.

Esta diferença de duas ordens de magnitude entre o valor bulk e os valores da constante K_{ef} , determinados aqui, indicam a provável existência de uma contribuição superficial para a constante de anisotropia magnética. Ainda, podemos destacar o aumento do valor de K_{ef} à medida que o diâmetro médio das partículas diminui, corroborando a idéia de uma contribuição superficial para a barreira de anisotropia. Neste caso, foi possível utilizar a equação 9 para calcular K_S a partir dos valores de K_{ef} da tabela 2.1. Obtemos então para nossas amostras de ferrita de manganês um valor de $\langle K_S \rangle = 3,9 \times 10^4 \text{ J/m}^2$. Esta contribuição será melhor investigada e discutida nas seções a seguir.

5.2. Ciclos de Histereses

Observou-se por meio de medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético $M(H, T)$ num intervalo de temperatura 5K até 150K, um aumento na magnetização de saturação (m_s), magnetização de remanência (m_r) e no campo

coercitivo (H_c) com a diminuição das temperaturas onde estes fornecem subsídios importantes das características nanoestruturais. Sendo que a dependência campo coercivo e função da temperatura é o foco de nossa análise. Mostra-se um comportamento ferromagnético (FM) em um regime bloqueado, abaixo de uma dada temperatura T_B acompanhado pelo comportamento característico de partículas superparamagnéticas, afirmado devido ao efeito do tamanho das nanopartículas, que se comportam como monodomínios magnéticos. Para as ferritas a magnetização de saturação cresce e a coercividade decresce^{3,34}.

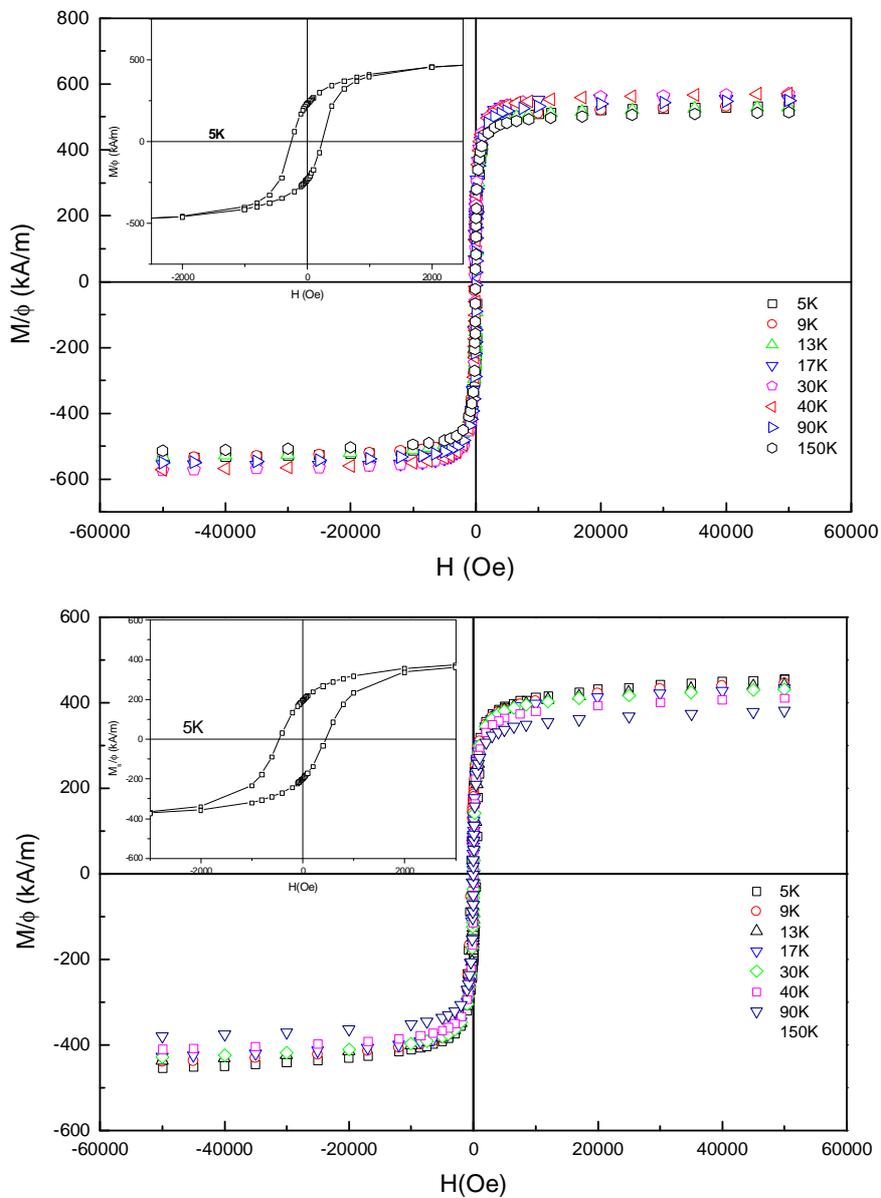


Figura 2.7 – Ciclos de histereses para amostras $QMn2$ e $QMn1$, com variação de temperatura de 5K a 150K, insert ciclo de histerese a 5K.

A literatura mostrou que o campo de anisotropia varia linearmente com o inverso do diâmetro da partícula para essas amostras (ver figura 2.14), indicando uma origem de superfície para a barreira de anisotropia³⁵. Neste caso temos uma evidência direta da importância dos efeitos de superfície para o comportamento magnético na escala nanométrica. A constante de anisotropia foi calculada a partir dos valores de H_a (5K) da figura 2.8, considerando, neste caso utilizamos a seguinte relação $H_a = 12K_S/\mu_0 d_{RX} m_S(5K)$ extraída da referencia 36. Os valores obtidos são coletados na tabela 2.2. Então, verifica-se que os resultados para todas as amostras estão próximos entre si, e a partir destes temos para a ferrita de Manganês um $\langle K_S \rangle = 1,09 \pm 0,2 \times 10^{-4} J/m^2$, obtido a partir de medidas baixa temperatura (5K).

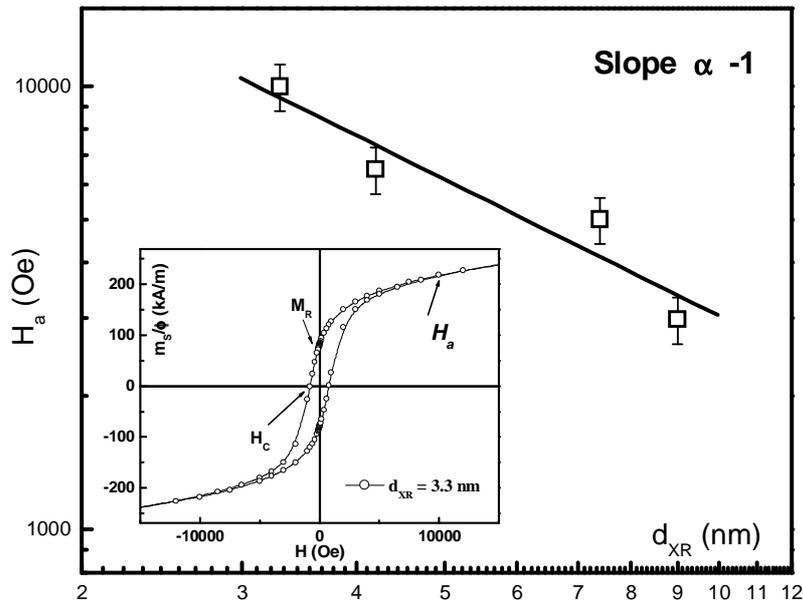


Figura 2.8 – Retirada da referência 38, mostrando a dependência do campo de anisotropia em função do diâmetro da partícula.

Amostra	d_{RX} (nm)	H_a ($\times kA/m$)	K_S ($\times 10^{-4} J/m^2$)
QMn2	9,0	237,14	1,19
QMn1	7,4	397,88	1,40
QMn4	4,2	517.25	0,91
QMn3	3,3	794.18	0,85

Tabela 2.2 – Resultados obtidos a partir do campo de anisotropia.

Os ciclos de histerese obtidos a diferentes temperaturas nos permitiram determinar a razão $m_R(T)/m_S(T)$. Em uma primeira análise, a partir da figura 2.9, podemos destacar que esta razão tende a 0,5, valor esperado da literatura para o caso de partículas com anisotropia uniaxial. A razão $m_R(T)/m_S(T)$ é uma função decrescente com a temperatura e tende a zero para altas temperaturas. Para uma mesma temperatura, a relação $m_R(T)/m_S(T)$ aumenta à medida que o diâmetro médio aumenta. Ainda, o valor de $m_R(T)/m_S(T)$ é sempre inferior a 0,5, valor assintótico quanto $T \rightarrow 0$ para um conjunto desordenado de partículas magnéticas uniaxiais. Isto pode significar que a temperatura mínima (5 K) dos experimentos realizados não permite atingir este valor limite. Entretanto esses resultados experimentais corroboram a hipótese de uma simetria uniaxial já que no caso de nanopartículas de diâmetros similares e simetria cúbica conduziria os valores de $m_R(T)/m_S(T)$ tenderiam³⁷ a 0,8.

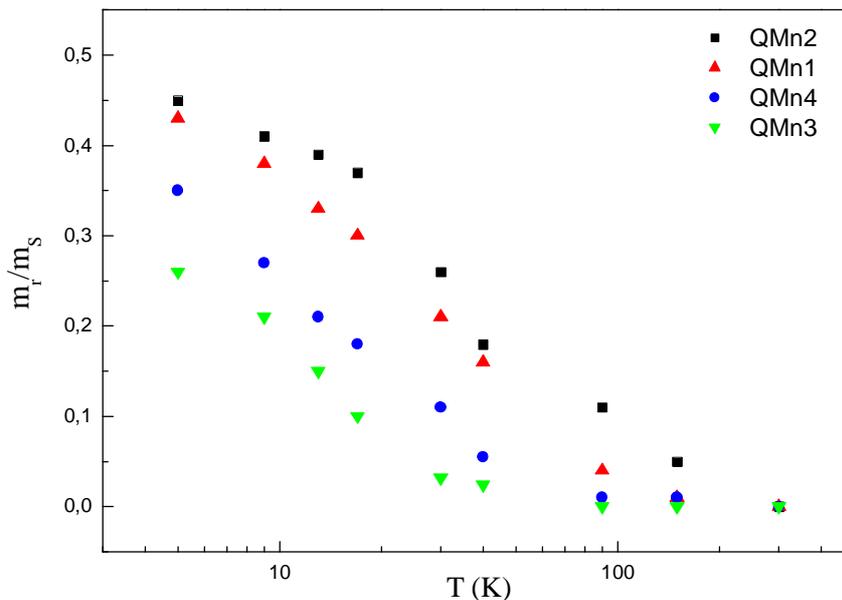


Figura 2.9 – Variações experimentais de m_R/m_S em função da temperatura, para nossas amostras a base de nanopartículas de ferrita de manganês de diâmetros médios entre 3,3 e 9,0 nm.

De fato a partir da referência 38 temos que na realidade o $m_S(T)$ é a soma das contribuições do núcleo e da superfície para a magnetização total do material. Neste caso, visando levar em conta apenas o comportamento do núcleo magneticamente ordenado e bloqueio na temperatura de 5K calculamos a razão $m_R(5K)/m_S(0)$ (ver

tabela 2.3), usando o valor da magnetização de saturação extrapolado para a temperatura 0K ($m_s(0)$), obtidos na referencia 38 e coletamos também na tabela a seguir. Nota-se que para todas as amostras de ferrita de manganês aqui estudadas a razão $m_R(5K)/m_S(0)$ esta próxima a 0,5, confirmando nosso modelo de nanopartículas monodomínios com anisotropia uniaxial.

<i>Amostra</i>	$m_R(5K)$ ($\times kA/m$)	$m_S(0)$ ($\times kA/m$)	$m_R(5K)/m_S(0)$
QMn2	240	515	0,47
QMn1	200	430	0,47
QMn4	140	366	0,40
QMn3	80	200	0,40

Tabela 2.3 – Resultados da análise para a magnetização remanente.

Neste contexto, podemos utilizar o modelo de reversão coerente em relação a um eixo de fácil magnetização uniaxial. Ainda, verificamos na seção 6 do primeiro capítulo que os EDL-MF a base de nanopartículas de ferrita de Manganês, nas diluições utilizadas aqui, podem ser considerados como um sistema não interativo, uma vez que o parâmetro interação dipolar magnético (γ) para estes EDL-MF é muito menor que 1.

Para investigar quantitativamente a anisotropia dessas nanopartículas magnéticas que apresentam uma intensa contribuição superficial, realizamos o estudado da variação do campo coercivo H_c em função da temperatura. Considerando um conjunto de partículas monodomínios com anisotropia uniaxial e volume V , a dependência térmica do campo coercivo pode ser deduzida a partir da equação^{38,45,39,40} (20).

Cabe lembrar que o regime de validade da aplicação desta equação, limita-se a região bem abaixo da temperatura de bloqueio, de cada uma das amostras. Assim o comportamento das propriedades de histerese é dominado pela grande população de nanopartículas cujos momentos estão bloqueados ao longo do eixo de fácil magnetização.

Está equação (20) descreve o campo coercivo a partir de $T \approx 0$, onde H_c aproxima-se de $0,48 \times 2K_{ef}/\mu_0 m_s$. Para $T \approx E_a/25k_B$, região da temperatura de transição (Temperatura de Bloqueio T_B), campo coercivo aproxima-se de zero, devido à relaxação

superparamagnética dos momentos. H_{C0} é o campo coercivo extrapolado para T igual a zero. Nas medidas magnéticas apresentadas na figura 2.7, foram extraídos os valores de H_C para construção das curvas apresentadas na figura 2.10.

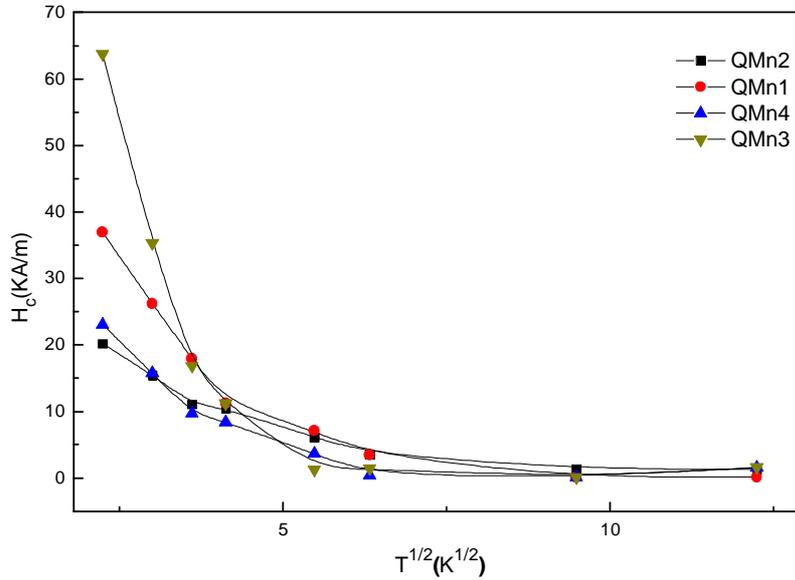


Figura 2.10 – Dependência térmica típica do campo coercivo para as amostras.

Utilizamos a equação (20), rerepresentada abaixo:

$$H_C = 0,48 \frac{2K_{ef}}{\mu_0 M_s} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{E_a} \right)^{1/2} \right],$$

foi possível determinar o valor de E_a e K_{ef} a partir da inclinação da curva H_C versus $T^{1/2}$. Na região de pequenos valores em temperatura, todas amostras apresentam um comportamento linear com $T^{1/2}$, podendo ser ajustadas com a equação (20). Observa-se que o valor do campo coercivo é maior para a partícula de menor tamanho médio, podendo este resultado estar ligado a uma contribuição de superfície para a barreira de anisotropia, mais destacada quando a relação superfície-volume aumenta.

Deste modo realizando o ajuste linear das curvas apresentadas na figura 2.11, obtivemos o valor de E_a a partir do coeficiente de inclinação para cada curva. Assim considerando $E_a = K_{ef} V$, determinamos o valor das constantes de anisotropia a partir da dependência térmica do campo coercivo. Os valores de E_a e K_{ef} obtidos são coletados na tabela 2.4. Estes valores de K_{ef} são semelhantes aos determinados na análise da

temperatura de bloqueio para cada amostra. Ainda verifica-se um aumento desta constante com a diminuição do tamanho, que permite a análise desses dados usando a expressão $K_{ef} = K_V + \frac{6}{d} K_S$, apresentada neste capítulo. Deste modo, o valor obtido para a constante de anisotropia de superfície para as amostras de tabela 2.4, obtido a partir da análise da variação do campo coercivo é $\langle K_S \rangle = 3,78 \times 10^4 J/m^2$.

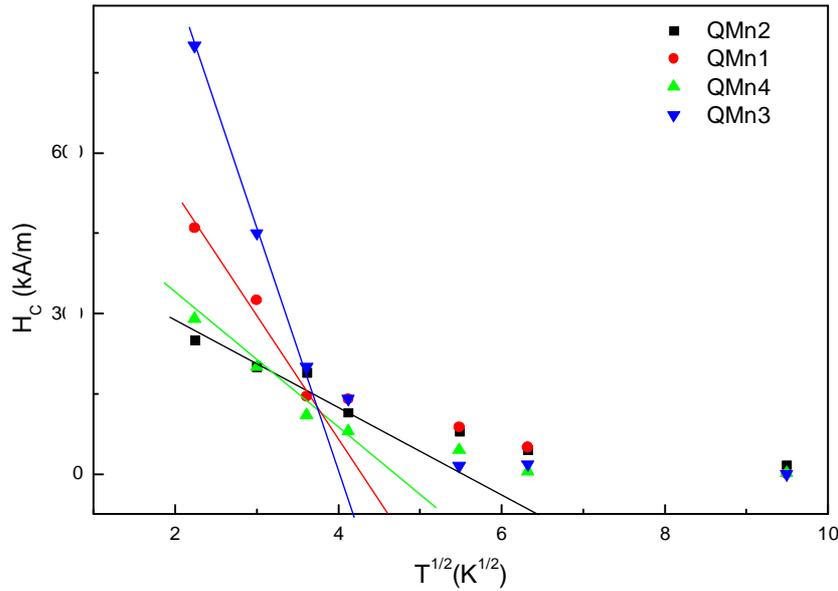


Figura 2.11 – Linhas sólidas o melhor ajuste usando a equação 26

Em $T = 0K$, onde não há efeitos térmicos presentes, equação 20 reduz-se para

$$H_c(T = 0) = 0,48 \times \frac{2K_{ef}}{\mu_0 m_s} = H_{c0}.$$

Amostra	d_{RX} (nm)	H_{c0} ($\times kA/m$)	E_a ($\times 10^{-21} J$)	K_{ef} ($\times 10^5 J/m^3$)	K_S ($\times 10^4 J/m^2$)
QMn2	9,0	27,1	17,0	0,44	0,66
QMn1	7,4	67,25	13,8	0,65	0,8
QMn4	4,2	9,7	12,8	3,3	2,31
QMn3	3,3	139,88	8,7	4,6	2,53

Tabela 2.4 – Resultados obtidos da análise do campo coercivo.

No capítulo seguinte, sondaremos a relaxação dos momentos magnéticos em colóides a partir de medidas de birrefringência ótica-magneto induzida, em campos cruzado e pulsado. Estas medidas permitirão sondar o grau de orientação das partículas bloqueadas, dando acesso a barreira de anisotropia.

6. Referências Bibliográficas

- ¹ Alonso, Finn - Fundamental University Physics Vol.3 - *Quantum and Statistical Physics*; Addison-Wesley, 1999.
- ² R. M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides - Structures*. Wiley VCH, Weinheim.
- ³ B. D. Cullity, C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley IEEE Press (2008)
- ⁴ R. C. O’Handley. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley, New York.
- ⁵ L. Néel, *J. Phys. Radium*, **15**, 225 (1954).
- ⁶ E. du T. de Lacheisserire, *Magnétisme*, Collection Grenoble Sciences, vol. 2 (1999).
- ⁷ E. du T. de Lacheisserire, Ed. *Magnétisme*, Collection Grenoble Sciences, vol. 1 (1999).
- ⁸ F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Boué, A. Cebers, R. Perzynski, *Phys. Rev. E*, **65**, 031403 (2002)
- ⁹ E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7147 (1999)
- ¹⁰ “*Inorganic Crystal Structure Data (ICSD)*”, FindIt, version 1.3.1 (2003).
- ¹¹ A. Aharoni, *Introduction to the theory of ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford (1996).
- ¹² J. L. Dormann, E. Tronc, D. Fiorani, *Advances in Chemical Physical Series*, **98**, 283 Wiley, New York (1997)
- ¹³ Philippe Prené, *Particules d’Oxyde de Fer Spinelle Physico-Chimie des Dispersions et Comportement Magnétique*, Thèse de Doctorat de l’Université Pierre et Marie Curie (1995).
- ¹⁴ R. Sappey, *Etude de la Dynamique de Nanoparticules Magnétiques dans la Limite des Très Basses Temperatures*, Thèse de Doctorat de l’Université Pierre et Marie Curie (1997)
- ¹⁵ F. Gazeau, *Dynamiques Magnétiques et Browniennes des Nanoparticules d’un Ferrofluide*, Thèse de Doctorat de l’Université Denis Diderot (1997).
- ¹⁶ X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D* **35**, R15 (2002).
- ¹⁷ F. Bødker, S. Mørup, S. Linderøth, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994).
- ¹⁸ F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart and R. Perzynski, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **79**, 128 (1989)
- ¹⁹ Yu. L. Raikher and R. Perzynski, “*Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*”, D. Fiorani, Springer, New York, (2005).
- ²⁰ H. Kachkachi, A Ezzir, M. Nogues, E. Tronc, *Eur. Phys. J. B*, **14**, 681 (2000)
- ²¹ E. C. STONER, F.R.S. AND E. P. WOHLFARTH, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol., 4240, pp. 599-642, 1948.
- ²² Kronmüller, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, vol. 2 (2007) pg 703-741
- ²³ Aharoni A. *Introduction to the theory of Ferromagnetism*. Oxford Science Publications, 2nd edition (2000).
- ²⁴ Knobel et al. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008, Vol. 8, No. 6
- ²⁵ L. Néel. *Ann. geophys. C. N. R. S ; C. R. Acad. Sci.*, 5(99), 1949.
- ²⁶ J. L. Dormann, *Revue Phys. Appl.*, **16**, 275 (1981).
- ²⁷ J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, *J. Mag. Mag. Mat.*, **71**, 246 (1988)

- ²⁸ J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perzynski. Synthesis of Core Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(16):6220–6227, 2008.
- ²⁹ M. I. Shiliomis Yu. L. Raikher. In: *Relaxation Phenomena in Condensed Matter*. Advances in Chemical Physical Series. W. Coffey.
- ³⁰ C. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 120S (1959).
- ³¹ E. C. STONER, F.R.S. AND E. P. WOHLFARTH, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol., 4240, pp. 599-642, 1948.
- ³² E. Tronc, P. Prené, J.P. Jolivet, F. D'Orazio, F. Lucari, D. Fiorani, M. Godinho, R. Cherkaoui, M. Noguès, J.L. Dormann, *Hyperfine Interactions* **95** (1995) 129.
- ³³ E.C. Sousa et al; Experimental evidence of surface effects in the magnetic dynamics behavior of ferrite nanoparticles; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 289 (2005) 118– 121
- ³⁴ T. T. AHMED, I. Z. RAHMAN, M.A. RAHMAN. Study on the properties of the copper substituted NiZn ferrites. *Materials Processing Technology*, [S.I.], (2004). 153-154, p. 797- 803.
- ³⁵ C. R. Alves, Renata Aquino, Jérôme Depeyrot, Francisco A. Tourinho, Emmanuelle Dubois, Régine Perzynski; Superparamagnetic relaxation evidences large surface contribution for the magnetic anisotropy of $MnFe_2O_4$ nanoparticles of ferrofluids; *J Mater Sci* (2007) 42:2297–2303
- ³⁶ F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, V. I. Stepanov, E. Dubois. *J. of Magn. Magn. Mater.* **186**, 175 (1998)
- ³⁷ J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, *J. Mag. Mag. Mat.*, **71**, 246 (1988).
- ³⁸ R. Aquino, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F.A. Tourinho, E. Dubois, and R. Perzynski, *Phys. Rev. B* **72**, 184435 (2005).
- ³⁹ Goya et al. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, Vol. **94**, No. 5, 1 September 2003.
- ⁴⁰ E. Lima, Jr., A. L. Brandl, A. D. Arelaro, and G. F. Goya, Spin disorder and magnetic anisotropy in Fe_3O_4 nanoparticles, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 99, 083908 (2006).

CAPÍTULO 03

CAPÍTULO 3

Propriedades Magneto-Óticas à Temperatura Ambiente

Sumário

1. Introdução	77
1.1. Propriedades Magneto-Óticas dos Fluidos Magnéticos	77
2. Birrefringência Dinâmica: Estado da dispersão coloidal	80
2.1. Medidas de Birrefringência Dinâmica	80
3. Investigação da Anisotropia de Nanopartículas de Ferrita de $MnFe_2O_4$ por Medidas Magneto-Óticas Dinâmicas	83
3.1. Modelo Teórico	83
3.2. Arranjo Experimental de Birrefringência Dinâmica em Campo Cruzado..	87
3.3. Resultados e Discussão	89
3.3.1. Diagramas de Argand	90
3.3.2. Determinação do Tempo Característico e da Energia de Anisotropia	91
4. Referências Bibliográficas	96

1. Introdução

As propriedades óticas magneto induzidas dos fluidos magnéticos estão diretamente relacionadas com as aplicações em sistemas de modulação de intensidade luminosa ou de detecção de campo magnético. Para compreender o comportamento global magnético dos FM, é necessário um estudo aprofundado das características magnéticas individuais das nanopartículas. Uma vez que essas são de tamanho reduzido, aspectos relacionados com a escala nanométrica, como superparamagnetismo de grãos finos, desordens de spins de superfície, redistribuição de íons em sítios intersticiais da estrutura cristalina, ou seja, todos os aspectos intrínsecos às pequenas dimensões são de grande importância para melhor explicar as características de nossas soluções coloidais. Faz-se ainda interessante, o estudo das propriedades magneto-ólicas dos FM que tem sua origem nos mesmos processos microscópicos responsáveis pelos fenômenos de magnetização.

Neste contexto, este capítulo trata da investigação das soluções coloidais diluídas utilizando-se a técnica de birrefringência em presença de um campo estático e um campo alternado cruzado. Essa técnica magneto-ótica já foi utilizada de forma pioneira para investigar a anisotropia ótica de partículas de ferrofluidos a base de nanopartículas de maguemita¹ e é utilizada nesse trabalho para investigar, de forma original, a anisotropia de nanopartículas de ferrita de manganês.

1.1. Propriedades Magneto-Óticas dos Fluidos Magnéticos.

Propriedade importante de nanocolóides magnéticos é a birrefringência magneto-ótica induzida pela aplicação de um campo magnético relativamente intenso^{2,3}. Esta propriedade é fundamental do ponto de vista das aplicações de fluidos magnéticos permitindo sondar de maneira não destrutiva a reologia do meio no qual as nanopartículas estão dispersas. Podemos citar múltiplos exemplos como líquidos⁴, gel⁵, cristais líquidos⁶ e também recentes aplicações em biofísica⁷.

Essa propriedade macroscópica é relacionada com a anisotropia ótica microscópica da partícula e com sua orientação em presença de um campo externo^{8,9}. A Figura 3.1 esquematiza um nanocolóide magnético, no equilíbrio, constituído de partículas opticamente uniaxiais. Em ausência de campo magnético, os momentos

magnéticos das partículas são paralelos ao seu eixo ótico, e estão orientados aleatoriamente devido à agitação térmica. Nessas condições, o fluido magnético é isotrópico e não apresenta magnetização nem birrefringência.

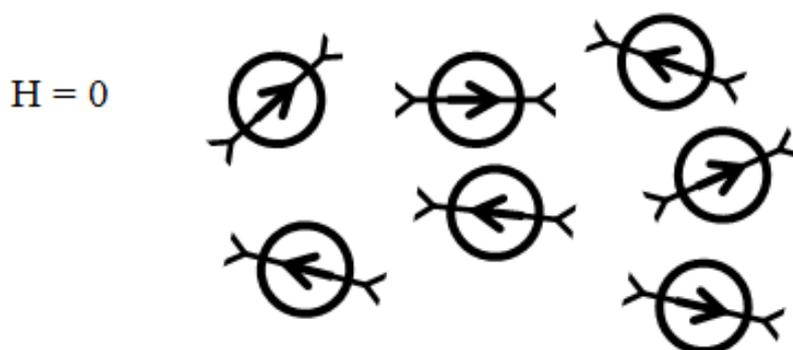


Figura 3.1 – Esquema de um Fluido magnético, constituído de partículas magnéticas opticamente uniaxiais, na ausência de campo externo. No equilíbrio, os momentos magnéticos paralelos aos eixos óticos da partícula, são orientados aleatoriamente e o fluído é isotrópico.

Quando submetido a um campo magnético estático externo, H , os momentos magnéticos das partículas tendem a se orientar na direção do campo aplicado. O nanocolóide magnético adquire uma magnetização não nula. Simultaneamente, os eixos das partículas giram junto e o fluido magnético se torna opticamente anisotrópico e uniaxial (figura 3.1). Ao longo do eixo ótico correspondente à direção do campo externo, o fluido magnético apresenta um índice ótico ($n_{//}$). Numa direção perpendicular, possui um índice ótico (n_{\perp}) diferente do primeiro. Esta diferença de índices óticos é a birrefringência magneto-ótica ($\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$).

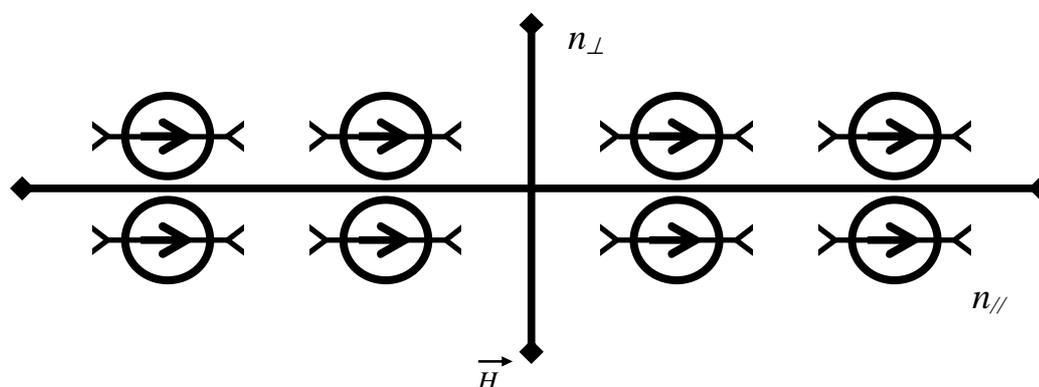


Figura 3.2 – Fluido magnético constituído de partículas opticamente uniaxiais em presença de um campo magnético externo.

Muitas vezes em soluções coloidais convencionais, a birrefringência provém da orientação paralelamente ao campo aplicado, de cadeias ou agregados de partículas. Essa hipótese é descartada no estudo aqui apresentado, baseado em soluções coloidais estáveis¹⁰, nas quais a densidade de cargas superficiais das partículas é máxima e a força iônica é suficientemente fraca para garantir esta estabilidade¹¹.

A nossa hipótese se baseia numa birrefringência induzida pela rotação individual das partículas opticamente uniaxiais e sua orientação, provocada pela aplicação de um campo magnético externo^{12,13}. A origem dessa anisotropia ótica é assunto de grande controvérsia e não é objetivo do nosso trabalho a elucidação deste fenômeno. Entretanto ela pode ser originada por vários fatores:

- Um efeito induzido por magnetostrição na estrutura da partícula¹⁴. Entretanto, nos intervalos de campos investigados em medidas padrão, não é observada nenhuma anisotropia ótica da solução, no caso de partículas dispersas a campo zero numa matriz congelada a campo zero¹⁵;
- Uma anisotropia ótica interna das partículas magnéticas. Entretanto, resultados de difração de raios X mostram que a estrutura cristalina das nanopartículas, que compõe os nanocolóides aqui estudados, é de simetria exclusivamente cúbica (estrutura espinélio), impossibilitando a existência de birrefringência;
- Uma anisotropia de forma das partículas. Entretanto, resultados de microscopia eletrônica evidenciam uma forma aproximadamente esférica para nossas partículas. Contudo uma pequena deformação pode ser suficiente para conduzir a uma contribuição não nula.

É um acoplamento entre uma pequena anisotropia de forma e uma anisotropia magnética de superfície que foi invocada como origem da birrefringência magneto-ótica em amostras a base de nanopartículas de maguemita. Recentemente, tanto a anisotropia ótica, quanto a anisotropia magnética^{16,17,18} de partículas de maghemita¹⁹, foram atribuídas principalmente a uma contribuição da superfície. Um estudo por RFM mostrou que a anisotropia magnética e de simetria uniaxial é relacionada com a existência de uma camada de *spins* desordenados na superfície da partícula²⁰. Este tipo de argumento parece também se aplicar neste trabalho.

2. Birrefringência Dinâmica: Estado da dispersão coloidal

Nesta seção estaremos interessados no estudo do comportamento ótico dinâmico das soluções de nanocolóides através da técnica de birrefringência dinâmica. Nesta utilizamos um campo magnético pulsado de fraca amplitude para ter acesso aos tempos característicos de rotação Browniana das partículas no solvente. De fato, sabemos que a birrefringência de uma solução nanocolóide é devida a orientação conjunta, sob ação de um campo magnético, das partículas magnéticas que compõem a solução, onde algumas destas são birrefringentes. Quando um campo magnético externo é aplicado, o momento da partícula e conseqüentemente os eixos de anisotropia tendem a se alinhar na direção do campo aplicado e deste modo o ferrofluido apresenta uma magnetização resultante não nula e exibe uma birrefringência magneto induzida. Quando o campo é retirado, a magnetização e a birrefringência decrescem a zero devido à rotação Browniana das partículas. O tempo característico para que as partículas percam a orientação de seus eixos óticos devido ao efeito da agitação térmica escreve-se²¹:

$$\tau_s = \frac{\eta \pi d_h^3}{2k_B T}, \quad (1)$$

onde η é a viscosidade do solvente e d_h diâmetro hidrodinâmico das partículas. O principio do experimento é medir a relaxação da birrefringência magneto induzida e então deduzir o diâmetro hidrodinâmico das partículas em um nanocolóide magnético.

2.1. Medidas de Birrefringência Dinâmica

Apresentamos brevemente a montagem experimental utilizada assim como os tempos característicos e os diâmetros hidrodinâmicos obtidos para as amostras de deste trabalho.

O fluido magnético é incidido por um laser de comprimento de onda λ_0 . A amostra se comporta como uma lamina birrefringente caracterizada por uma diferença de fase φ relacionada com a birrefringência Δn . Para uma amostra de espessura e , a diferença de fase φ pode ser escrita como:

$$\varphi = \frac{2\pi e\Delta n}{\lambda_0}, \quad (2)$$

A polarização da luz transmitida pelo ferrofluido é analisada utilizando a montagem descrita na Figura 3.3.

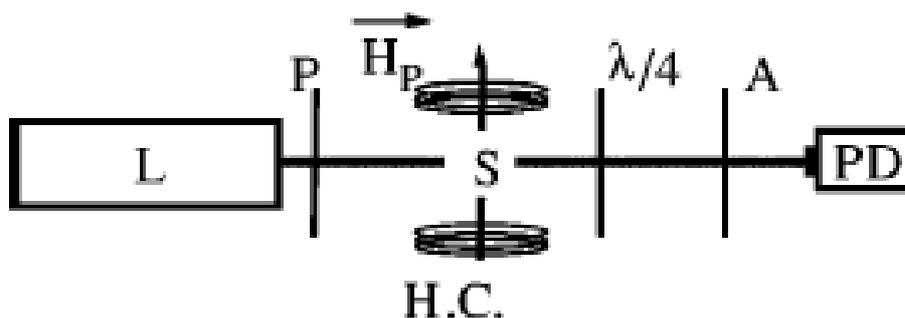


Figura 3.3 – L (laser), P(polarizador), S(amostra), A(analisador), PD(photodiodo), H(bobinas em posição de Helmholtz). (b) Princípio do experimento: um pulso de campo magnético e a intensidade de luz correspondente medida.

Um laser de He-Ne (L) de baixa potência (~ 5 mW) e comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm passa através do sistema óptico constituído de uma polarizador (P), uma amostra (S), uma lente de quarto de onda ($\lambda/4$), um analisador (A) e um fotodetector (PD). A amostra de nanocolóide magnético é colocada em uma célula de vidro não birrefringente (espessura da ordem de 100 μm) e submetida a um campo pulsado vertical ($H_p \approx 12$ kA/m) produzido por bobinas de Helmholtz (Hc). O polarizador P e ao analisador A são colocados a 45° da direção do campo magnético pulsado, uma lâmina $\lambda/4$, com eixo óptico paralelo ao polarizador e o analisador, é introduzido entre a amostra e ao analisador. Este então é girado de 45° para aumentar o sinal detectado. Com a presença de campo, o meio vai apresentar uma lei de fase φ , relacionada com a sua birrefringência e o máximo de intensidade I_0 , detectado pelo fotodetector é então proporcional ao φ . Conseqüentemente $I_0 \propto \Delta n$. Para uma representação semi-logarítmica da relação $I(t)$ do sinal para um fluido magnético e devido à distribuição em tamanho das partículas a relação não é uma exponencial simples. Para determinar o tempo característico utiliza-se uma exponencial estendida:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-(t/\tau_s)^\alpha\right] \quad (3)$$

onde τ_s fornece o tempo característico e α é um expoente característico da largura da distribuição de momentos, usualmente temos $\alpha = 1$ para um sol monodisperso como os fluídos magnéticos aqui estudados.

A Figura 3.4 apresenta uma curva típica de birrefringência dinâmica obtida para as amostras de nanocolóides magnéticos de ferritas de manganês estudadas neste trabalho. A linha contínua representa o ajuste utilizando a expressão (3), o que permitiu determinar o tempo característico de relaxação para cada amostra. Utilizando-se a expressão (1) foi possível deduzir o diâmetro hidrodinâmico para as nanopartículas. Os valores encontrados para τ_s , d_h e α são apresentados na Tabela 3.1, o valor de I_0 na expressão (3) foi encontrado como sendo igual a 1 para todas as amostras. Os valores de α relativamente próximos de 1 indicam uma polidispersão em tempos de relaxação relativamente pequena. Estes valores estão em bom acordo com resultado encontrado na literatura para o caso de FM diluídos e em regime não interativo à base de nanopartículas de maguemita²² com $d_{RX} = 8,0$ nm e onde o d_h encontrado é de 50 nm e o $\alpha = 0,8$.

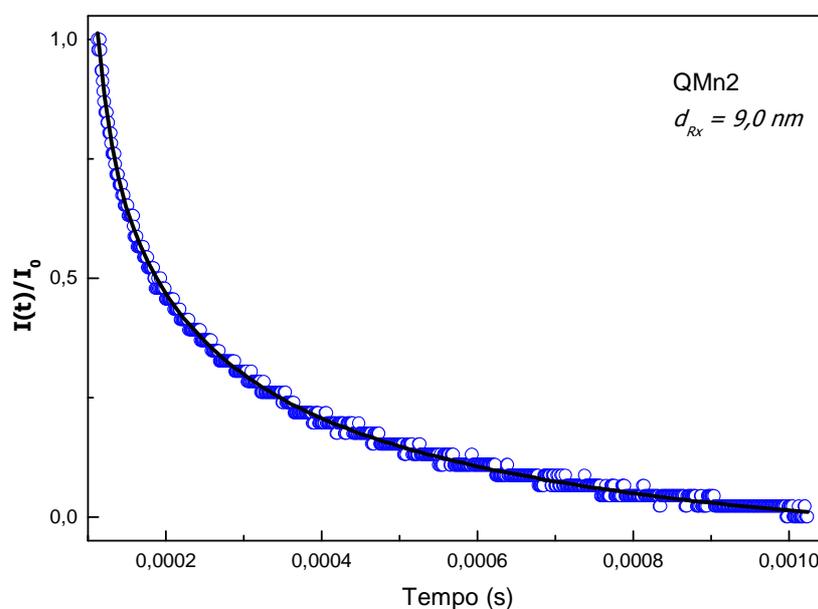


Figura 3.4 – Curva de birrefringência dinâmica para amostra de ferrita de manganês QMn2 com $d_{RX} = 9,0$ nm, a linha contínua representa o ajuste dos pontos experimentais usando uma exponencial estendida.

<i>Amostra</i>	d_{RX} (nm)	d_h (nm)	α	τ_s (μs)
QMn2	9,0	42,9	0,9	30
QMn1	7,4	37,4	0,9	20
QMn4	4,2	37,4	0,9	20

Tabela 3.1 – Parâmetros deduzidos do ajuste da curva de birrefringência dinâmica.

3. Investigação da Anisotropia de Nanopartículas de Ferrita de $MnFe_2O_4$ por Medidas Magneto-Óticas Dinâmicas

Como já apresentado na seção anterior, as propriedades magneto-ólicas das partículas em resposta a um pulso de campo magnético podem ser utilizadas para determinar algumas propriedades como a viscosidade do meio externo, o raio hidrodinâmico das partículas ou a constante elástica do líquido portador. É possível analisar as propriedades visco-elásticas em função da frequência com a medida da resposta magneto-ótica em campo magnético alternado. Nesse sentido, propomos nesta seção o estudo das propriedades magneto-ólicas dinâmicas das nanopartículas através de medidas de birrefringência dinâmica em campos magnéticos cruzados.

3.1. Modelo Teórico

As nanopartículas magnéticas de um nanocolóide magnético são monodomínios opticamente uniaxiais; estas, em solução, são submetidas a dois campos magnéticos cruzados: um intenso campo estático H_C e um segundo campo alternado H_A alternado e de pequena intensidade. O campo estático orienta os momentos das partículas junto com seus eixos óticos, o momento magnético das nanopartículas podendo encontrar o equilíbrio térmico através de dos diferentes processos – a rotação Browniana ou a relaxação de Néel. Em uma solução líquida, ambos os mecanismos ocorrem. O processo dominante de orientação do momento magnético é aquele mais rápido. A birrefringência da solução de nanocolóide magnético é diretamente relacionada ao alinhamento mecânico dos eixos óticos da partícula ao longo do campo aplicado (rotação browniana

da partícula). Neste experimento, o campo alternado H_A modula a direção do momento magnético alinhado na direção do campo estático aplicado junto com os eixos óticos, o giro mecânico da partícula sendo acoplado ao momento magnético através da barreira de anisotropia.

Nesse contexto, apresentamos inicialmente um modelo para descrever o movimento (rotação mecânica) de uma simples partícula no solvente. Esta descrição é válida no limite de baixas frações volumétricas de partículas magnéticas, onde as interações interpartículas são desprezíveis.

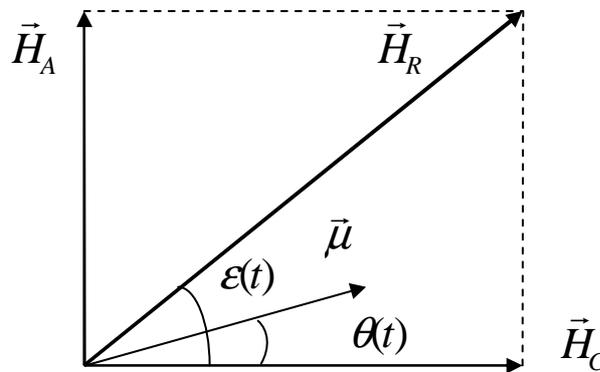


Figura 3.5 – Orientação dos campos magnéticos em relação ao momento magnético μ da nanopartícula. Os ângulos θ e ε estão definidos no texto.

Assumindo primeiramente que o momento magnético da partícula é rígido na direção de seu eixo óptico, não consideramos o superparamagnetismo intrínseco da partícula. Nesta aproximação, a energia de anisotropia E_A da partícula é muito maior quando comparado com a energia térmica $k_B T$.

O campo aplicado H_R resulta da superposição do campo estático H_C cruzado como campo alternado H_A e escreve-se (figura 3.5):

$$\vec{H}_R = \vec{H}_C + \vec{H}_A \quad (4)$$

Ainda, como $\frac{H_A}{H_C} \ll 1$, a amplitude do campo resultante é:

$$H_R \approx H_C \left(1 + \frac{H_A^2}{2H_C^2} \cos(\omega t) \right) \quad (5)$$

O ângulo $\varepsilon(t) = (\overline{H}_C, \overline{H}_R)$ é dependente do tempo e é diretamente relacionado com a orientação de H_R . Em baixas frequências e na condição de dipolo rígido, a dependência temporal do ângulo $\theta(t)$ entre o momento magnético $\vec{\mu}$ e H_C é igual a $\varepsilon(t)$. A conservação da energia, desprezando o termo de energia térmica permite escrever a equação satisfeita por $\theta(t)$:

$$J \frac{d^2\theta}{dt^2} + 6\eta V_h \frac{d\theta}{dt} + \mu_0 \mu H_A \cos \omega t = \mu_0 \mu H_A \cos \theta \cos \omega t \quad (6)$$

onde η é a viscosidade do solvente, V_h é o volume hidrodinâmico da partícula e J é o momento de inércia (que pode ser desprezado aqui também). Ainda, no limite $\theta \ll 1$, temos:

$$6\eta V_h \frac{d\theta}{dt} + \mu_0 \mu H_C \theta = \mu_0 \mu H_A \cos \omega t \quad (7)$$

Resolvendo a equação diferencial utilizando soluções do tipo $\theta(t) = \tilde{\theta} e^{i\omega t}$ onde

$\tilde{\theta} = \theta_0 \frac{1}{1+i\omega\tau}$ com $\theta_0 = \frac{H_A}{H_C}$, o valor τ_H de τ é dado por:

$$\tau_H = \frac{6\eta V_H}{\mu_0 \mu H_C} \quad (8)$$

Note que, como o momento magnético μ é proporcional ao volume da partícula, τ_H é em primeira aproximação, independente do tamanho da partícula. Se o termo de agitação térmica for, agora, levada em consideração, a expressão do tempo característico τ torna-se ²³:

$$\tau_{\perp} = \frac{2\tau_B L_1(\xi_C)}{\xi_C - L_1(\xi_C)} \quad (9)$$

onde τ_B é o tempo característico da rotação browniana, $L_1(\xi) = \coth(\xi) - 1/\xi$ e $\xi_C = \mu_0 \mu H_C / k_B T$ é o parâmetro de Langevin calculado com o campo estático H_C . A Figura 3.6 retirada da referência 24 apresenta a dependência de τ_{\perp} com o campo aplicado, no caso de nanopartículas apresentando um valor de σ igual a 0,25.

No limite de baixo campo onde $\xi_C \ll 1$, o campo estático aplicado H_C não tem amplitude para fixar o momento contra a agitação térmica e o momento pode relaxar em direções aleatórias. Assim o tempo característico τ_{\perp} tende ao tempo de rotação Browniana. Com o aumento de H_C o tempo característico de relaxação decresce progressivamente.

No limite de $\xi_C \gg 1$ temos $\tau_{\perp} \approx 2\tau_B / \xi_C = \tau_H$, a direção do momento magnético é modulada em torno da direção do campo magnético estático aplicado. Neste caso os momentos relaxam na direção do campo estático aplicado. Neste limite e quando a energia de anisotropia é infinitamente grande em relação à energia térmica, o momento magnético é fixado rigidamente ao corpo da nanopartícula e τ_{\perp} decai como $\tau_H \propto \xi_C^{-1}$.

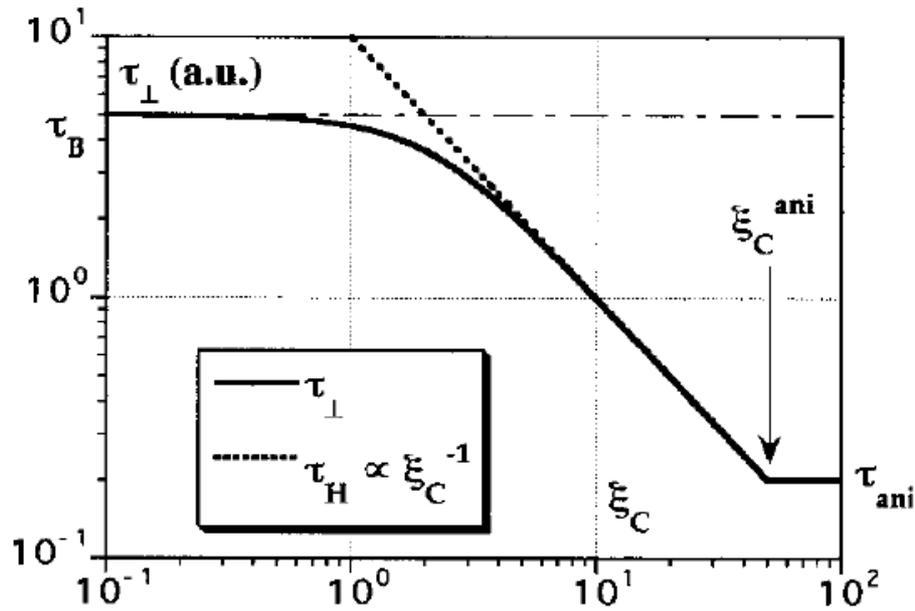


Figura 3.6 – Representação teórica do tempo característico τ_{\perp} (em unidades arbitrárias) em função do parâmetro de Langevin ξ_C para $\sigma = 0,25$. Para $\xi_C = 0$ $\tau_{\perp} = \tau_B$, e para $\xi_C > \xi_C^a$, $\tau_{\perp} = \tau_a$.

No caso das partículas que compõe os fluídos magnéticos estudados neste trabalho, a energia de anisotropia magnética é uniaxial, não é infinita quando comparada

à energia térmica. Neste caso o movimento da partícula não se reduz mais apenas ao movimento do seu momento magnético. Podemos distinguir aqui dois limites, por um lado o limite superparamagnético com $\sigma \ll 1$ e onde o momento magnético está completamente livre e desconectado da rotação mecânica da nanopartícula, e neste caso a solução não apresenta birrefringência. Por outro lado o limite do dipolo não-rígido onde $\sigma \approx 1$, nesta situação um novo parâmetro precisa ser incorporado à descrição do tempo característico de relaxação²⁵, o campo de anisotropia relacionado à energia de anisotropia $E_a = \mu_0 \mu H_a / 2$. Deste modo, sob campo aplicado o momento magnético primeiro se orienta na direção do campo, em seguida, uma força elástica interna de restauração devida ao campo de anisotropia da nanopartícula, induz a rotação mecânica da partícula no sentido de realinhar o momento magnético ao longo do eixo de fácil magnetização. Se $H_C \ll H_a$ esta força interna domina²⁴ e a relaxação ocorrerá com um tempo característico $\tau = \tau_a$ onde:

$$\tau_a = 6\eta V_H / \mu_0 \mu H_a = \tau_B / \sigma. \quad (10)$$

Devido a esse processo, o limite em alto campo para o tempo característico de relaxação não é mais igual a zero, mas igual a τ_a . Para campos bem menores que o campo de anisotropia, o modelo de dipolo rígido é válido com $\tau = \tau_{\perp}$ para um intervalo de campo onde $1 \ll \xi_C < \xi_C^a$ desde que $\sigma \gg 1$.

3.2. Arranjo Experimental de Birrefringência Dinâmica em Campo Cruzado

O arranjo experimental utilizado é apresentado na Figura 3.7 Um laser de He-Ne ($\lambda_0 = 632,8$ nm, 1 mW) incide em um polarizador, em seguida passa por uma célula não birrefringente de espessura e contendo a amostra de ferrofluido diluído no glicerol. Esta célula é colocado entre as peças polares de um eletroímã que produz o campo magnético horizontal estático H_C , cuja amplitude máxima é 240 kA/m. Duas bobinas (B_1, B_2) em posição de Helmholtz geram um campo alternado vertical H_A , cuja amplitude varia de 1,6 kA/m até 5,6 kA/m. Sob campo aplicado a amostra comporta-se como uma lamina

anisotrópica e introduz uma diferença de fase (φ). O feixe de luz transmitida passa então por um analisador. A intensidade transmitida é coletada por um fotodiodo (PD) conectado a um amplificador Lock-in (LIA), que também gera a tensão com a qual o amplificador (AMP) gera o campo alternado H_A . A temperatura da amostra é continuamente medida com uma sonda de platina (R) e mantida constante em $20 \pm 0,2^\circ \text{C}$ utilizando um termopar de efeito Peltier.

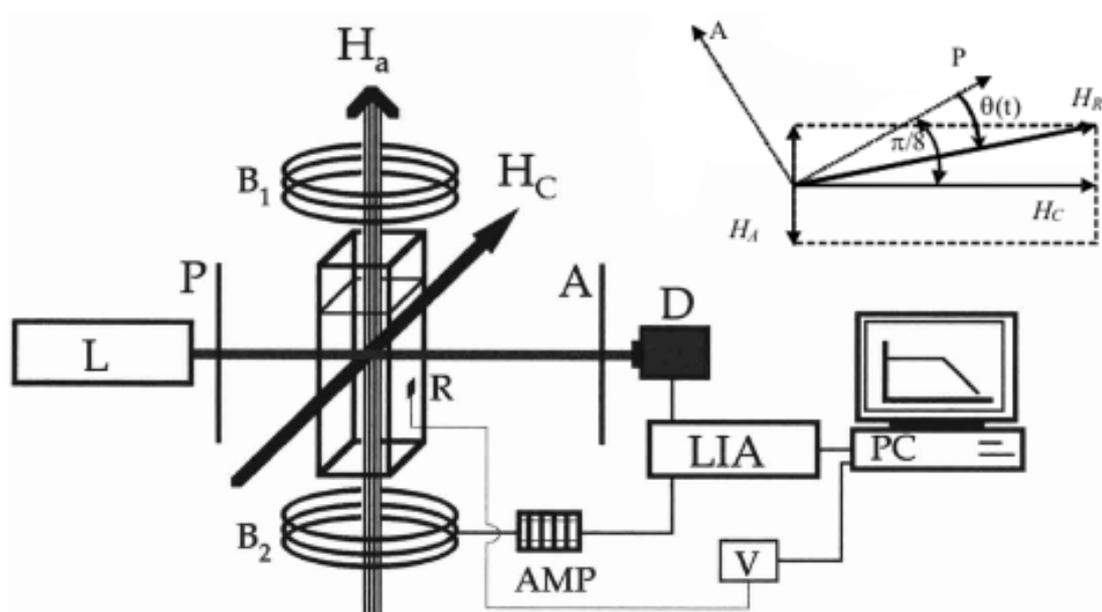


Figura 3.7 - Arranjo experimental, o diagrama no canto superior esquerdo representa a orientação dos diferentes dispositivos ópticos.

Utilizamos neste trabalho um arranjo ótico modificado em relação às experiências realizadas anteriormente^{23, 26}, no sentido de obter uma resposta linear da birrefringência dinâmica em campos cruzados. A detecção linear aumenta a sensibilidade e alarga de uma ordem de magnitude a faixa de frequência utilizável da montagem. Esta resposta linear é obtida inclinando o par polarizador-analisador (cruzados) de $\pi/8$ em relação ao eixo do campo H_C , como pode ser visto no destaque da Figura 3.7. O campo transmitido por um meio birrefringente, cuja birrefringência é dada como a amplitude complexa $\rho(H) = e^{-i\varphi}$, inclinado de um ângulo θ em relação aos polarizadores, é calculado utilizando o formalismo das matrizes de Jones:

$$\begin{aligned}
 E(\theta) &= [1 \quad 0] \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \rho \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\
 &= \frac{1}{2} \sin(2\theta) (\rho - 1)
 \end{aligned} \tag{11}$$

Deste modo a intensidade torna-se:

$$I(\theta) = E \cdot E^* = \frac{1}{4} \sin^2(2\theta) (e^{i\varphi} - 1)(e^{-i\varphi} - 1) = \frac{1}{2} \sin^2(2\theta) (1 - \cos(\varphi)) \tag{12}$$

$$I\left(\frac{\pi}{8} + \theta(t)\right) = \frac{1}{4} (1 - \sin(4\theta))(1 - \cos(\varphi)) \approx (1 - \cos(\varphi)) \left(\frac{1}{4} - \theta(t)\right) \tag{13}$$

Na equação (13), a variável θ foi redefinida para considerar modulações periódicas de θ em relação à $\pi/8$. Deste modo a equação (13) é uma aproximação linear considerando uma pequena modulação de amplitude. Negligenciamos aqui o dicroísmo, como um efeito de segunda ordem em relação à birrefringência, considerando apenas a diferença de fase $\varphi = 2\pi e\Delta n/\lambda_0$ como uma quantidade real.

3.3. Resultados e Discussão

As medidas foram realizadas em amostras à base de ferrita de manganês, obtidas após separação de tamanhos via transição de fase, diluídas em água com frações volumétricas ϕ_p entre 0,0046% e 0,1%. O tempo de relaxação Browniana τ_B da rotação de nanopartículas em água é cerca de 1ms e a condição $\omega\tau_B \approx 1$ corresponde então à frequência $f_B \approx 200\text{Hz}$. As medidas foram realizadas para cada par (H_A, H_C) nas frequências ($f = \omega/2\pi$) de 1 Hz a 1 kHz. Em nosso experimento o sinal ótico medido varia linearmente com a birrefringência ótica magneto induzida da amostra; ainda, foram coletadas a amplitude A e a fase ψ em relação a uma referencia e a dependência em frequência da amplitude A e da fase ψ é linear com θ .

3.3.1. Diagramas de Argand

Um diagrama de Argand é a representação da parte imaginária do sinal (da amplitude complexa A^*) em função de sua parte real. Estas duas quantidades se relacionam com a amplitude A e com a fase ψ , que aqui é negativa, de modo que: $\text{Re}(A^*) = A \cos \psi$ e $\text{Im}(A^*) = A \sin \psi$. Um modelo de Debye que descreve o mecanismo de relaxação de um único momento é caracterizado por uma função resposta em frequência angular da forma.

$$A^* = A e^{i\psi} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (14)$$

e corresponde a um tempo de relaxação definido por uma exponencial do tipo $\exp(-t/\tau)$. No caso de um sistema polidisperso e complexo, pode-se utilizar o formalismo associado à funcional de Cole-Davisson²⁷, relacionado com um decaimento do tipo exponencial estirada [$\exp(-(t/\tau)^\alpha)$]. Neste caso,

$$A^* = A e^{i\psi} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (15)$$

que corresponde às partes real e imaginária dadas por:

$$\text{Re}(A^*) = \frac{1 + x(\omega\tau)^\alpha}{1 + 2x(\omega\tau)^\alpha + (\omega\tau)^{2\alpha}}; \quad \text{Im}(A^*) = \frac{y(\omega\tau)^\alpha}{1 + 2x(\omega\tau)^\alpha + (\omega\tau)^{2\alpha}}, \quad (16)$$

onde $x \equiv \cos(\pi\alpha/2)$ e $y \equiv \sin(\pi\alpha/2)$. O parâmetro α é associado com o desvio em relação ao comportamento ideal de Debye ($\alpha=1$) e pode em principio ser associado à largura da dispersão de tamanhos.

A Figura 3.8 apresenta um diagrama de Argand típico para nossas amostras à base de ferrita de manganês para diferentes pares (H_A, H_C) com $H_A/H_C \leq 0,1$. O traço continua representa uma curva mãe para todas as amostras, independentemente dos

valores de H_A e H_C . O ajuste com o formalismo de Cole-Davisson foi efetuado utilizando-se um parâmetro $\alpha = 0,88 \pm 0,05$.

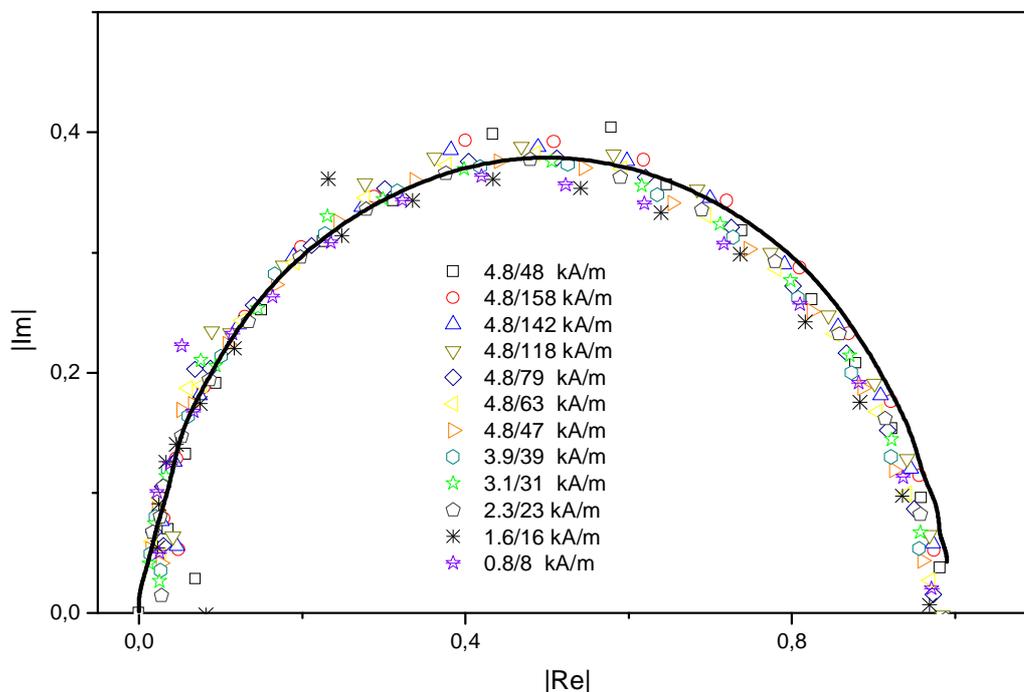


Figura 3.8 – Diagrama de Argand para a amostra QMn1 com $d_{RX} = 7,4$ nm.

3.3.2. Determinação do Tempo Característico e da Energia de Anisotropia

A Figura 3.9 apresenta no caso das amostras QMn1 ($d_{RX} = 7,4$ nm) e QMn2 ($d_{RX} = 9,0$ nm) curva da amplitude normalizada obtida para um máximo da parte imaginária da resposta correspondendo a $\omega\tau = 1$. Nesse caso, o modelo de Debye e uma detecção linear conduzem²⁸ a $A/A_0 = 0,7$, um valor que permite determinar o tempo característico de relaxação τ_{\perp} , aqui denominado tempo experimental de relaxação τ_{exp} , a partir das curvas de A/A_0 em função da frequência. O valor de τ_{exp} foi encontrado para amostras com quatro diâmetros diferentes e para todos os valores de (H_A, H_C) .

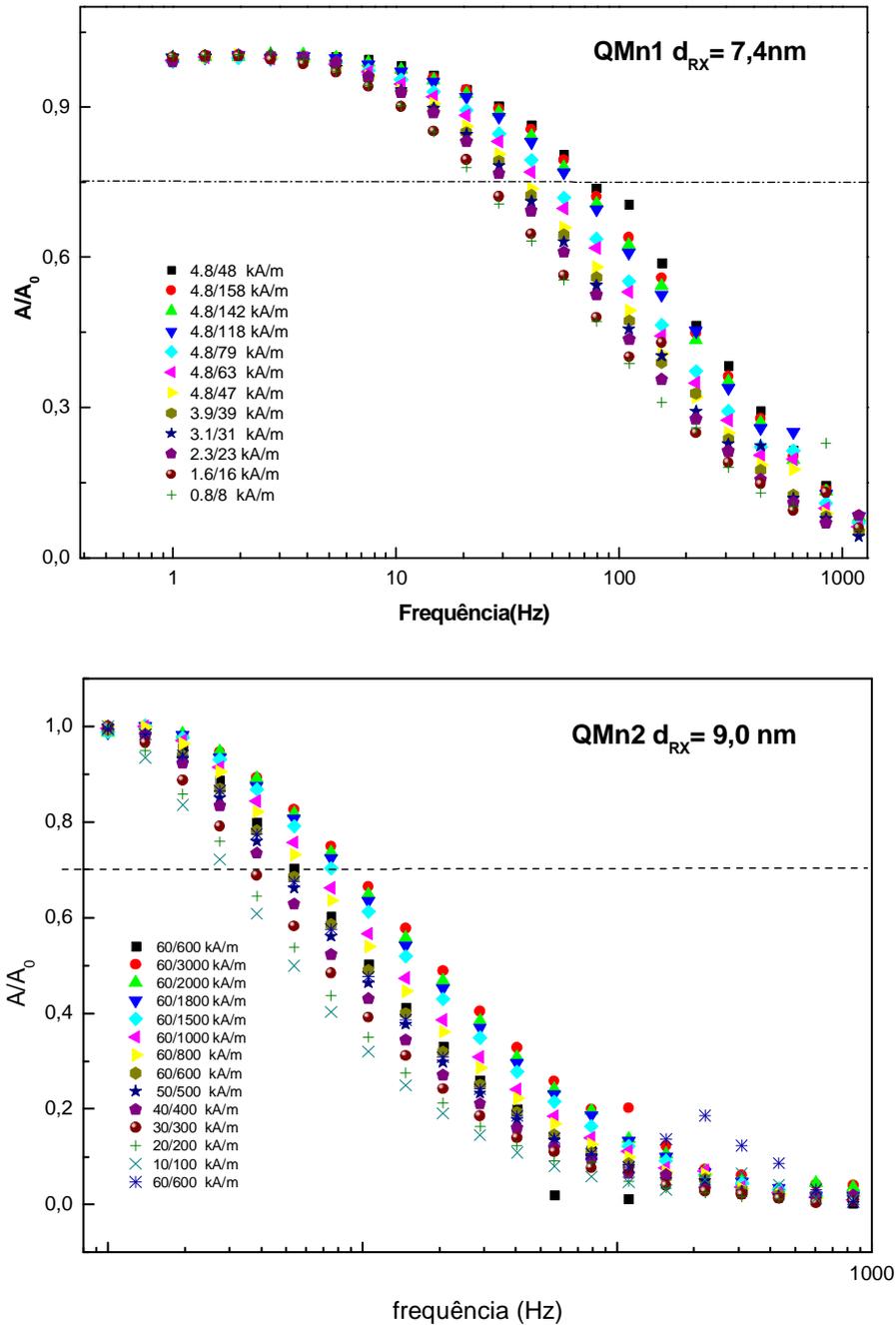


Figura 3.9 – Amplitude normalizada obtida para diversos pares (H_A, H_C) no caso da amostra QMn1 e QMn2.

Os tempos característicos experimentais τ_{exp} encontrados para nossas amostras em água, são apresentados na Figura 3.9 normalizados pelo tempo de relaxação τ_R encontrado por birrefringência dinâmica a campo pulsado. O tempo de relaxação τ_R é relacionado com o tempo de relaxação Browniano²⁹ $\tau_R = \tau_B/3$, o que permite compara a curva experimental obtida ao modelo apresentado na Figura 3.6.

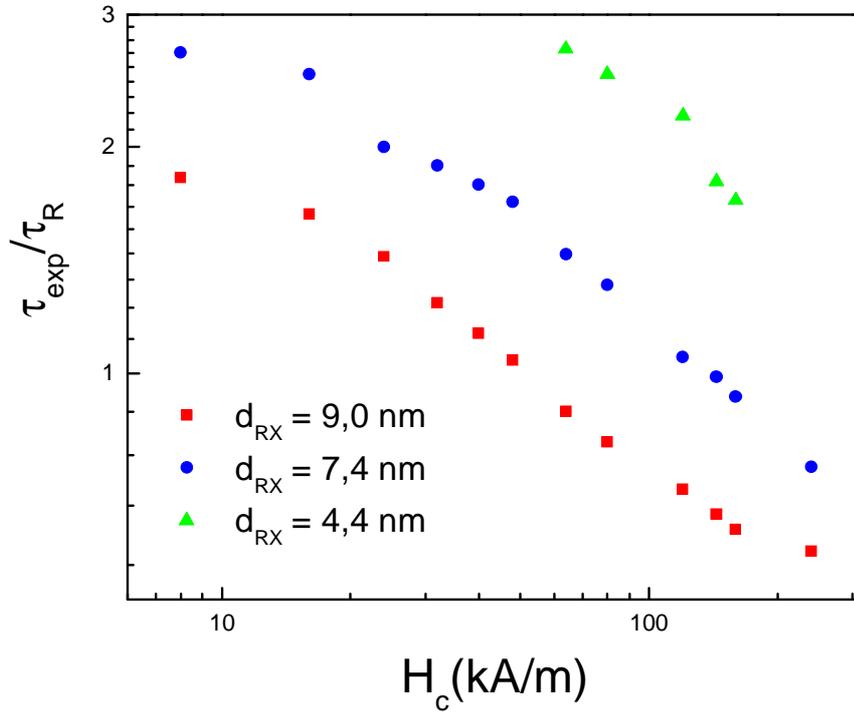


Figura 3.10 – Tempos característicos experimentais normalizados pelo tempo de relaxação τ_R .

Neste contexto o limite de τ_{exp}/τ_R a campo alto campo permite determinar τ_a , e no caso da representação normalizada por τ_R tempos que $\tau_a = 3/\sigma$. Conhecendo-se então o valor de τ_a foi possível determinar a energia de anisotropia magneto-ótica (E_a) no caso das nanopartículas de ferrita de manganês. A Figura 3.11 apresenta em escala log-log a dependência da energia de anisotropia com o diâmetro médio obtido por difração de raio-X. Verifica-se uma variação de E_a com uma lei de potência em d_{RX}^2 , indicando, que a anisotropia magnética nestas nanopartículas tem sua origem na superfície das mesmas. Mais particularmente, este resultado por ser obtida a temperatura ambiente e em regime diluído, permite descartar as interações entre as partículas e considerar que E_a é um valor correspondendo à partícula isolada.

Ainda, sabendo-se que a energia de anisotropia é somente devida a uma contribuição de superfície podemos calcular a densidade superficial de anisotropia K_S escrevendo $E_a = K_S S$, onde $S = \pi d_{RX}^2$. Neste caso, deduzimos uma constante de anisotropia superficial média $\langle K_S \rangle = 1,54 \times 10^{-4} J/m^2$.

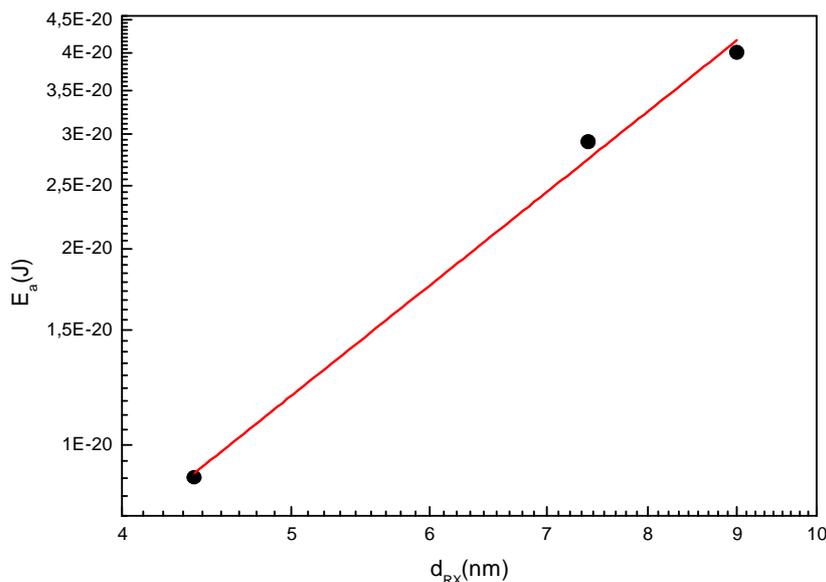


Figura 3.11 – Variação da energia de anisotropia em função dos diâmetros das nanopartículas. A linha contínua possui inclinação igual a aproximadamente 2.

Amostra	d_{RX} (nm)	K_S ($\times 10^{-4}$ J/m ²)
QMn2	9,0	1,57
QMn1	7,4	1,69
QMn4	4,2	1,46

Tabela 3.2 – Constante de anisotropia superficial para cada amostra.

Entretanto, outro modelo proposto por Aharoni³⁰, considera que somente o valor da constante é alterado na vizinhança da superfície enquanto a sua direção não muda. Este conduz a uma contribuição de superfície para o campo de anisotropia, e parece coerente com recentes observações de RFM em nanopartículas de maguemita¹⁵. Os modelos de Néel e Aharoni são equivalentes no caso de um filme fino magnético, mas são diferentes para nanopartículas. Neste último, baseado na teoria de ondas de spin, os spins ancorados na superfície perturbam fortemente a dinâmica do momento magnético associado ao núcleo das nanopartículas. Diferenciam-se dois regimes de ancoramento dos spins de superfície. No caso de um ancoramento fraco, a anisotropia de superfície domina a rigidez de troca³¹. No caso de um ancoramento forte, a contribuição relativa à rigidez de troca é o termo dominante e as leis de escala em função do diâmetro são

modificadas: temos, por exemplo, $H_{ani} \propto d^2$ como observado na referência³², à constante de proporcionalidade sendo relacionada com a rigidez de troca.

Devemos, portanto entender a origem da anisotropia em nossas partículas na existência de spins ancorados na superfície e mal correlacionados com o núcleo monodomínio das nanopartículas³³. Essa mesma origem é também invocada em vários trabalhos. Estes spins de superfície flutuam fortemente a altas temperaturas, pois a energia de troca na superfície é menor que aquela entre spins do núcleo da nanopartícula. No caso de nossas partículas, o ancoramento é fraco e os spins de superfície perturbam a dinâmica do momento magnético associado ao núcleo, ao flutuarem a altas temperaturas tanto quanto ao sofrerem um processo de congelamento a baixas temperaturas.

4. Referências Bibliográficas.

- ¹ E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J. C. Bacri, and R. Perzynski, *Eur. Phys. J. B* **21**, 19 (2001).
- ² E. Hamonay, These, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1998)
- ³ J.C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, D. Salin, *J. Physique Lettres* **46**, L119 (1985)
- ⁴ E.C. Sousa, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília (2007).
- ⁵ J.C. Bacri, D. Gorse *J. Phys. France* **44** (1983) 985
- ⁶ V. Berejnov, J.C. Bacri, V. Cabuil, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, *Europhys. Lett.* **41**(1998) 507
- ⁷ C. Wilhelm, F. Gazeau, J. Roger, J.N. Pons, M.F. Salis, R. Perzynski, J.C. Bacri, *Phys. Rev. E* **65** (2002) 031404
- ⁸ J. Ferré, G.A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 513
- ⁹ E. Hasmonay, E. Dubois, J. C. Bacri, R. Perzynski, Y.L. Raikher, V. I. Stepanov, *Eur. Phys. J. B*, **5** (1998) 859
- ¹⁰ M. I. Shiliomis, *Sov. Phys. Usp.* 112, 153 (1974).
- ¹¹ E. Dubois, *Tese de Doutorado*, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1997)
- ¹² J. Ferré, G.A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 513 (1984)
- ¹³ E. Hasmonay, E. Dubois, J. C. Bacri, R. Perzynski, Y.L. Raikher, V. I. Stepanov, *Eur. Phys. J. B*, **5**, 859 (1998)
- ¹⁴ V. Berejnov, J.C. Bacri, V. Cabuil, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, *Europhys. Lett.* **41**(1998) 507
- ¹⁵ F. Chaput, J. P. Boilot, M. Canva, ^a Brun, R. Perzynski, D. Zins, *J. Non Cryst. Sol.* **160**, 177 (1993).
- ¹⁶ F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, V. Stepanov, E. Dubois, *J. Magn. Magn. Matter.* **186**, 175 (1998).
- ¹⁷ E. C. Sousa, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, H. R. Rechenberg, G. F. Goya, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mat.* Submitted (2003)
- ¹⁸ D. Fiorani, A. M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, H. Romero, *Physica B* **320**, 122 (2002)
- ¹⁹ C. Wilhelm, F. Gazeau, J. Roger, J.N. Pons, M.F. Salis, R. Perzynski, J.C. Bacri, *Phys. Rev. E* **65** (2002) 031404
- ²⁰ F. Chaput, J. P. Boilot, M. Canva, ^a Brun, R. Perzynski, D. Zins, *J. Non Cryst. Sol.* **160**, 177 (1993).

- ²¹ H. Benoit, *Ann. Phys. Paris*, **12**, 6 (1951).
- ²² C. Wilhelm, F. Gazeau, J. Roger, J.N. Pons, M.F. Salis, R. Perzynski, J.C. Bacri, *Phys. Rev. E* **65** (2002) 031404
- ²³ M.A. Martsenyuk, Yu.L. Raikher, M.I. Shliomis, *Sov. Phys. JETP* **38**, 413 (1974).
- ²⁴ E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J. C. Bacri, and R. Perzynski, *Eur. Phys. J. B* **21**, 19 (2001).
- ²⁵ E. Blums, A. Cebers, M.M. Maiorov, *Magnetic Fluids*, Walter de Gruyter, Berlin, (1997).
- ²⁶ Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Hasmonay, R. Perzynski, *J. Appl. Phys.* **96**, 5226 (2004).
- ²⁷ D. W. Davisson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19**,1484 (1951).
- ²⁸ D. G. Mitchell, *J. Magn. Reson. Imaging.* **7** (1997) 1.
- ²⁹ H. Benoit, *Ann. Phys.* **12**, 6 (1951).
- ³⁰ A. Aharoni, *J. Appl Phys.* **61**, 3302 (1987) ; A. Aharoni, *J. Appl Phys.* **63**, 4605 (1988).
- ³¹ Yu. L. Raikher and R. Perzynski, “*Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*”, D. Fiorani, Springer, New York, (2005).
- ³² J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, C. G Hadjipanayis, *Phys. Rev. B* **76**, 6316 (1994).
- ³³ J. L. Dormann, D. Fiorani (Eds) *Magnetic properties of fine particles*, North holland, Amsterdam, 1992.

CONCLUSÃO GERAL

Considerações Finais

Neste trabalho, produzimos nanocolóides magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de manganês, com diâmetros médios entre 3,3 – 9,0 nm. As nanopartículas são obtidas por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino. A peptização em meio ácido é alcançada via uma estratégia do tipo core-shell, que permite proteger, contra a dissolução, o núcleo de ferrita estequiométrica por uma capa de maguemita. A espessura dessa camada superficial é deduzida de dosagens químicas por ICP-AES, que também permitem determinar a fração de nanopartículas das dispersões coloidais. Vale realçar que o controle da concentração de partículas, assim como dos parâmetros físico-químicos das dispersões é de fundamental importância, no sentido de controlar o estado macroscópico dos nanocolóides magnéticos. As propriedades individuais das partículas só podem ser investigadas com dispersão coloidal diluída formando um gás de partículas isoladas.

Difratogramas de raio-x e Microscopia Eletrônica de Transmissão são confrontados e confirmam que os nanocristais, de forma aproximadamente esférica, apresentam a estrutura espinélio. Entretanto, resultados de absorção de raio-x (XANES) apontam que o estado de oxidação do íon de Mn é 3+. Como consequência, a magnetização espontânea deve sofrer uma leve redução. Em temperatura ambiente, a curva de magnetização permite caracterizar a distribuição de tamanhos e determinar o valor da magnetização espontânea. Os valores encontrados são comparados com os tamanhos obtidos por microscopia e difração de RX. Em baixas temperaturas, a dependência térmica da magnetização é caracterizada por um congelamento dos spins de superfície em uma estrutura desordenada. Em mais altas temperaturas, efeitos de tamanho finito se manifestam através de uma lei de Bloch efetiva.

Investigamos a energia de anisotropia dessas nanopartículas por medidas de magnetometria em baixas temperaturas. Três análises foram efetuadas. A primeira é uma medida da temperatura de bloqueio dessas nanopartículas através de curvas de magnetização ZFC em pequeno campo. Os valores de K_{ef} encontrados são de duas ordens de grandeza maiores, especialmente quando comparados com a constante de anisotropia magneto-cristalina do bulk que é, no caso de $MnFe_2O_4$, igual a $4,0 \times 10^3 \text{ J/m}^3$. Ainda, K_{ef} aumenta à medida que o diâmetro médio das partículas diminui,

corroborando a idéia de uma contribuição superficial para a barreira de anisotropia. Neste caso, o valor médio da constante $K_S = K_{ef}d/6$, deduzida dos valores de K_{ef} encontrados para nossas amostras de ferrita de manganês, vale $\langle K_S \rangle = 3,9 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$.

A segunda determinação utilize o “campo de anisotropia” que, em primeira aproximação, é obtido pela medida, em 5 K, do campo a partir do qual, a resposta magnética se torna reversível. Este campo varia linearmente com o inverso do diâmetro da partícula indicando uma origem de superfície para a barreira de anisotropia. Ainda, utilizando o valor da magnetização espontânea em 5 K, deduzida dos ciclos de histerese, foi calculado um valor médio $\langle K_S \rangle = 1,09 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$.

A terceira determinação da barreira de anisotropia utiliza a variação térmica do campo coercivo. Inicialmente, constatamos que a razão $m_R(5K)/m_S(0)$ extrapolada em $T=0 \text{ K}$ esta próxima de 0,5, um valor que confirma o modelo de nanopartículas monodomínios com anisotropia uniaxial. Neste caso então podemos utilizar o modelo de Stoner-Wolffarth para ajustar as variações do campo coercivo. A energia de anisotropia E_a e a constante K_{ef} podem ser obtidas a partir do coeficiente angular do ajuste linear da curva H_c versus $T^{1/2}$. Deste modo, o valor médio, obtido para a constante de anisotropia de superfície a partir da análise da variação do campo coercivo é $\langle K_S \rangle = 3,78 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$. Os valores obtidos com as três análises estão em bom acordo, indicando a coerência das três determinações.

Na análise da birrefringência de birrefringência dinâmica em campo pulsado determinamos os tempos característicos de rotação *Browniana* das partículas no solvente e os diâmetros hidrodinâmicos das partículas. No caso das partículas menores, não é possível calcular o d_h , já que a relaxação é predominantemente do tipo *Néel* e, portanto, estas não apresentam sinal de birrefringência, fenômeno associado com a rotação mecânica da partícula.

Utilizamos também um arranjo ótico modificado, no sentido de obter uma resposta linear da birrefringência dinâmica de campo cruzado, este sinal ótico medido variando linearmente com a birrefringência ótica magneto induzida da amostra. Da determinação do tempo característico τ_a foi possível determinar a energia de anisotropia magneto-ótica E_a . Verifica-se uma variação de E_a com uma lei de potência em d_{RX}^2 , e um $\langle K_S \rangle = 1,57 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ indicando que a anisotropia magnética nestas

nanopartículas tem sua origem na superfície das mesmas. Mais uma vez, esse valor é comparável com os três valores deduzidos das medidas de magnetização.