

Figura 3.18: Largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:10, com aplicação de campo magnético externo para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.

meio de fluxo de nitrogênio líquido, passando pela cavidade ressonante. O controle da temperatura é feito por um controlador Oxford, que permite a variação da temperatura de 100 K até temperaturas superiores a 450 K. A fração do volume das partículas de fluido magnético de ferrita de cádmio foram determinadas por medidas de absorção atômica. A concentração dos fluidos é expressa de três formas: número de partículas (C_{NP}), fração volumétrica (ϕ), concentração molar (C_{mol}). A concentração molar é expressa pelo número de íons metálicos presentes na solução

$$C_{mol} = \{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]\} \frac{mol}{l}$$

A concentração por número de partículas, é expressa pelo número de partículas presentes em um determinado volume da solução:

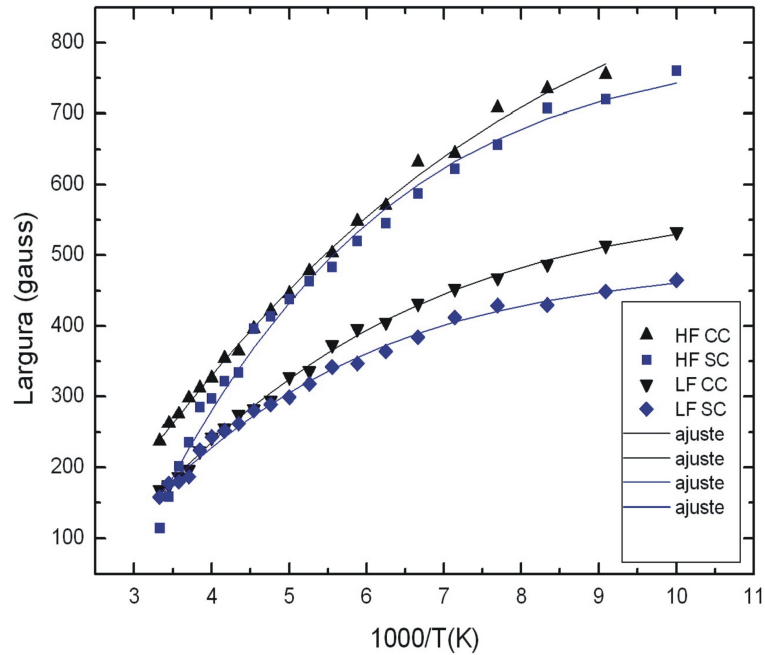


Figura 3.19: Comparação dos resultados experimentais para largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:1. Com e sem aplicação de campo magnético para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.

$$C_{NP} = \frac{4,79 \times 10^{19}}{D^3} C_{mol} a^3$$

onde a é o parâmetro de rede do cristal da ferrita e D é o diâmetro médio da nanopartícula.

A fração volumétrica expressa a razão entre o volume das partículas e o volume da solução:

$$\phi = \frac{Vol(part)}{Vol(sol)}$$

e é um número adimensional. Os resultados são mostrados nas figuras 3.21, 3.22 e 3.23.

Os dados da largura de linha foram colocados em um gráfico concentração (ϕ) \times largura de linha (ΔH_{pp}) e os valores ajustados para a barreira de energia (ΔE) analisados segundo alguns modelos. Entre esses modelos foram escolhidos dois, por preverem a mudança da barreira de energia com o aumento da concentração. Os modelos escolhidos foram o modelo DBF

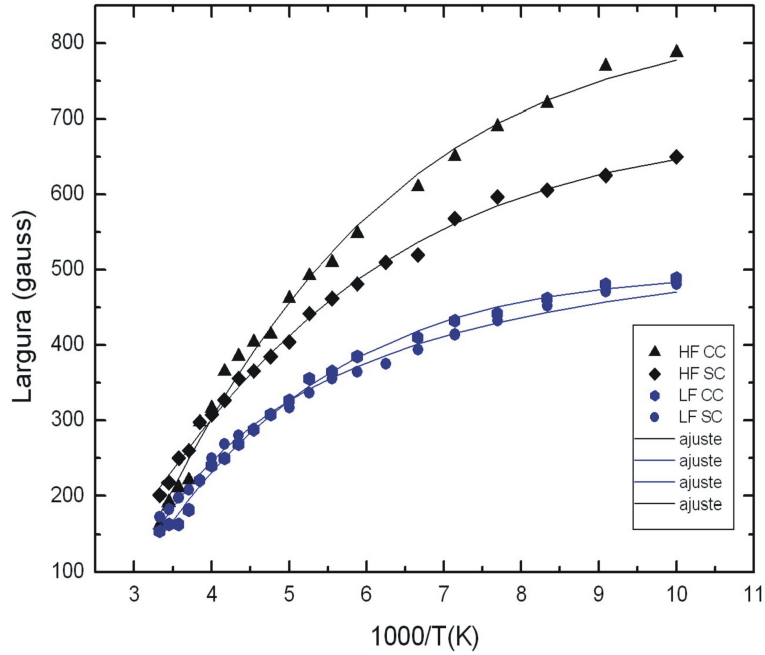


Figura 3.20: Comparação dos resultados experimentais para largura de linha versus $\frac{1000}{T}$ para a amostra na concentração 1:10. Com e sem aplicação de campo magnético para a orientação da amostra. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.43 e discutido na seção 3.3.2.

(Dormann- Bessaias-Fiorani) (DORMANN; FIORANI; BESSAIS, 1988) e o modelo de dímeros (JACOBS; BEAN, 1955; ISHII; SATO, 1986). O modelo de Mørup e Tronc (MORUP; TRONC, 1994; HANSEN; MORUP, 1998) foi descartado por prever a diminuição da barreira de energia com o aumento da concentração de partículas na amostra. Não iremos apresentar detalhadamente os modelos, por não ser esse o nosso objetivo, mas iremos discutir brevemente os dois. A largura de linha (ΔH_{pp}) para o modelo é dada pela expressão (DORMANN; FIORANI; BESSAIS, 1988) :

$$\Delta H_{pp} = A \tanh\left(\frac{\Delta E_s^{DBF}}{kT}\right), \quad (3.44)$$

onde (DORMANN; FIORANI; BESSAIS, 1988):

$$\frac{E_s^{DBF}}{kT} = \sigma + z \left(\frac{K^{DBF}}{kT}\right) L \left(\frac{K^{DBF}}{kT}\right) \quad (3.45)$$

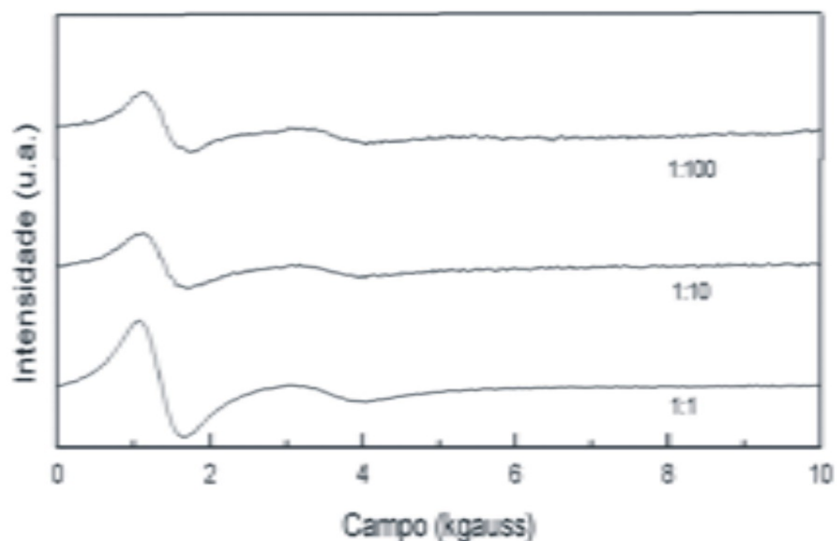


Figura 3.21: Espectros de ressonância para três concentrações na temperatura de 100 K, sem aplicação de campo magnético externo para orientação da amostra.

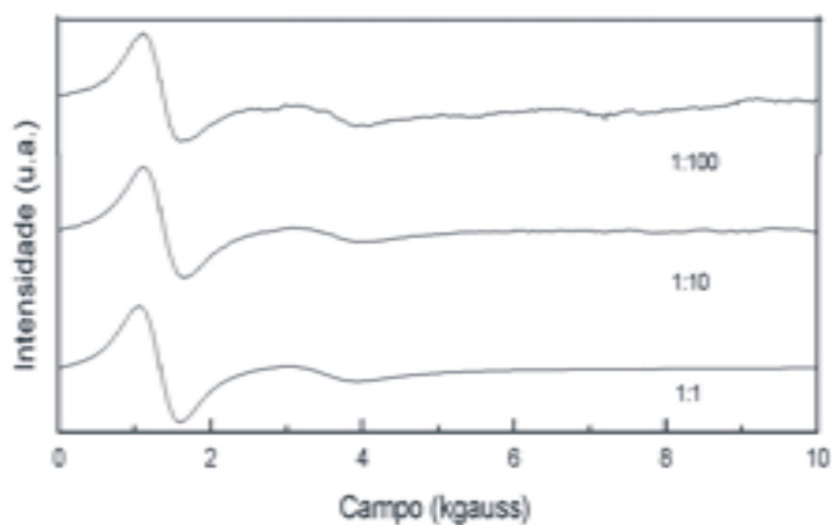


Figura 3.22: Espectros de ressonância para três concentrações na temperatura de 100 K, com aplicação de campo magnético para orientação da amostra.

com:

$$L\left(\frac{K^{DBF}}{kT}\right) = \coth\left(\frac{K^{DBF}}{kT}\right) - \frac{kT}{K^{DBF}}. \quad (3.46)$$

Então:

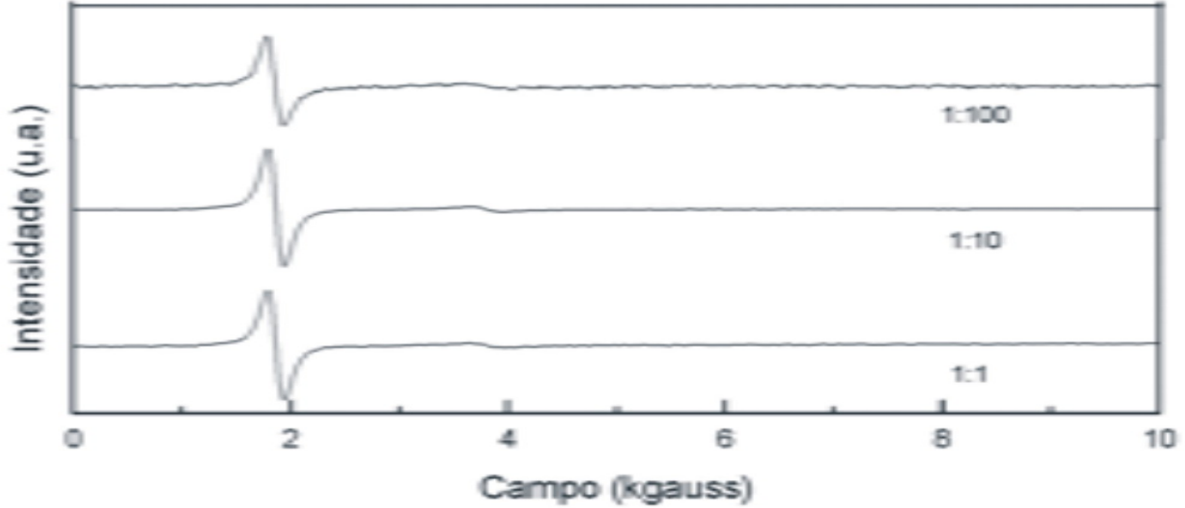


Figura 3.23: Espectros de ressonância para três concentrações na temperatura de 300 K.

$$\frac{E_s^{DBF}}{kT} = \sigma + z \left[\left(\frac{K^{DBF}}{kT} \right) \coth \left(\frac{K^{DBF}}{kT} \right) - \frac{kT}{K^{DBF}} \right]; \quad (3.47)$$

onde $K^{DBF} = a \frac{\mu^2}{r^3}$ e $\phi^{\frac{1}{3}} = b \frac{D_P}{r}$ (ou $\phi = b^3 \frac{B}{r^3}$). Portanto, $K^{DBF} = B \frac{\phi}{C}$ e a expressão para $\frac{E_s^{DBF}}{kT}$ será:

$$\frac{E_s^{DBF}}{kT} = \sigma + z \left(\frac{B\phi}{CkT} \right) \left(\coth \left(\frac{B\phi}{CkT} \right) - kT \frac{C}{B\phi} \right).$$

A expressão para o ajuste da variação da largura de linha de ressonância será do tipo:

$$\Delta H_{pp} = A + \tanh(B + z(C\phi)(\coth(D\phi) - \frac{E}{\phi})). \quad (3.48)$$

A expressão ajusta perfeitamente os resultados, mas um de seus parâmetros (primeiros vizinhos: $z = 0,005$) não tem significado físico. Apesar da perfeição do ajuste o modelo foi abandonado. O segundo modelo é o que leva em consideração a interação dipolar magnética, que ocorre em partículas ferromagnéticas ordenadas, dispersas em um líquido carreador. São os casos onde os mecanismos de reorientação para os momentos magnéticos são de natureza Browniana, com o fluido magnético comportando-se superparamagneticamente (contanto que se mantenha o estado líquido). O mecanismo de relaxação Browniana está relacionado ao movimento de reorientação da partícula no fluido, que carrega consigo seu momento magnético.

Tabela 3.3: Parâmetros A1, B1, C1 para o ajuste da largura de linha com a concentração. As amostras foram congeladas a 100 K

Parâmetro	HF(CC)	HF(SC)
A1	874,58±0,02	911,94±0,03
B1	69,350±0,006	39,771±0,002
C1	1,0221±0,0002	1,4574±0,0002

Este mecanismo se deve, principalmente, à reorientação que é termicamente induzida e é oposta à viscosidade do fluido. As medidas feitas abaixo da temperatura ambiente impedem a rotação da partícula, e por isso não contribui para a barreira de energia (MORAIS et al., 1996A). Para fluido magnéticos a barreira de energia se reduz a;

$$\Delta E = KV + \mu H_{ext} + \frac{\delta \mu^2}{D^3} \quad (3.49)$$

onde δ é um coeficiente de acoplamento. Portanto, a expressão que ajustará os dados será do tipo

$$\Delta H_{pp} = A \tanh \left(\frac{2KV + \mu H_{ext} + \frac{\delta \mu^2}{D^3}}{2k_B T} X \right) \quad (3.50)$$

Os dois primeiros termos pouco contribuem, pois não são dependentes de $\frac{1}{D^3}$, ou seja, da concentração. Considerando $\frac{2KV + \mu H}{2k_B T} = C1$, e lembrando que $\phi \propto \frac{1}{D^3}$ podemos escrever a expressão para o ajuste como

$$\Delta H_{pp} = A1 \tanh (C1 + B1\phi) \quad (3.51)$$

$$\text{com } A1 = \frac{5g\beta S n}{D^3}.$$

Os resultados dos ajustes dos pontos experimentais pela equação 3.51 são apresentados na tabela 3.3. Nas figuras de 3.24 a 3.28 a linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com o modelo da equação 3.51 discutido na seção 3.3.2.

Da inspeção dos valores encontrados nos dois casos (CC e SC) nota-se que o valor da barreira de energia aumenta com a concentração. Segundo Chen (CHEN; ZHANG; BERTRAN, 1992) isso acontece para dímeros do tipo "fanning", pois há um aumento da interação das partículas. Neste caso, os momentos magnéticos giram em sentido contrário. A constante C1

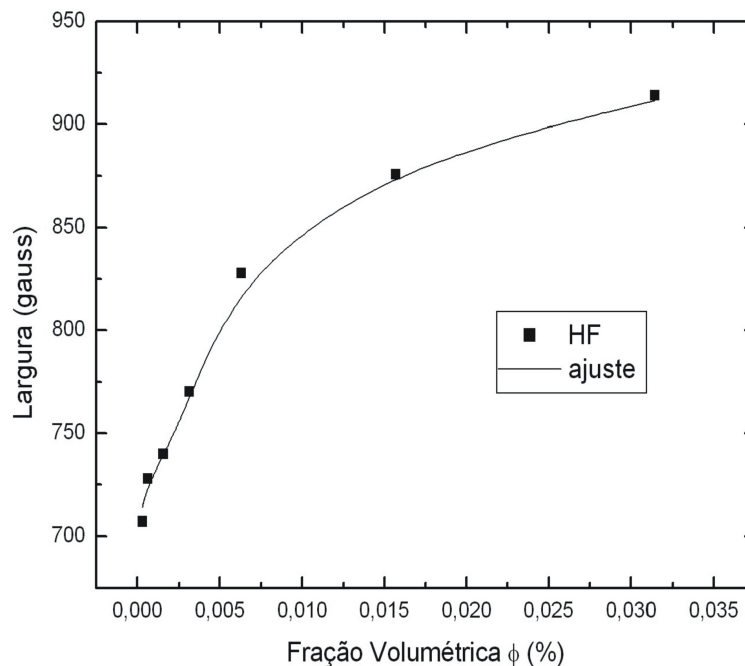


Figura 3.24: Ajuste dos pontos experimentais da variação da largura de linha com a concentração, para a linha de ressonância em alto campo (HF). Temperatura de 100 K com aplicação de campo magnético externo para orientação da amostra. A linha cheia é o melhor ajuste conforme a equação 3.51.

representa a contribuição das interações ($KV + \mu H_{ext}$). Nos dois casos (CC e SC) o valor é muito pequeno. Isso significa que, mesmo com a aplicação de um campo externo a contribuição que vai prevalecer para as partículas em alto campo é a contribuição "fanning". A constante B1 representa a interação dipolar, proporcional à concentração da partículas. Neste caso, fica claro que o campo magnético externo aumenta a interação entre elas. Observe que a constante B1 é muito mais sensível à aplicação de um campo externo que a constante A1, também proporcional a $\frac{1}{D^3}$. Note que aumento do valor da constante A1 com a aplicação do campo magnético externo é somente de 4%, pois essa constante não depende da interação entre as partículas, reforçando a idéia do aumento da interação dipolar via alinhamento das partículas causado pelo campo externo. A variação da largura de linha com a concentração, para partículas representadas pela linha de ressonância em baixo campo praticamente não acontece. Essas são partículas com baixa cristalinidade e praticamente não são afetadas pela interação dipolar, ou seja pela concentração.

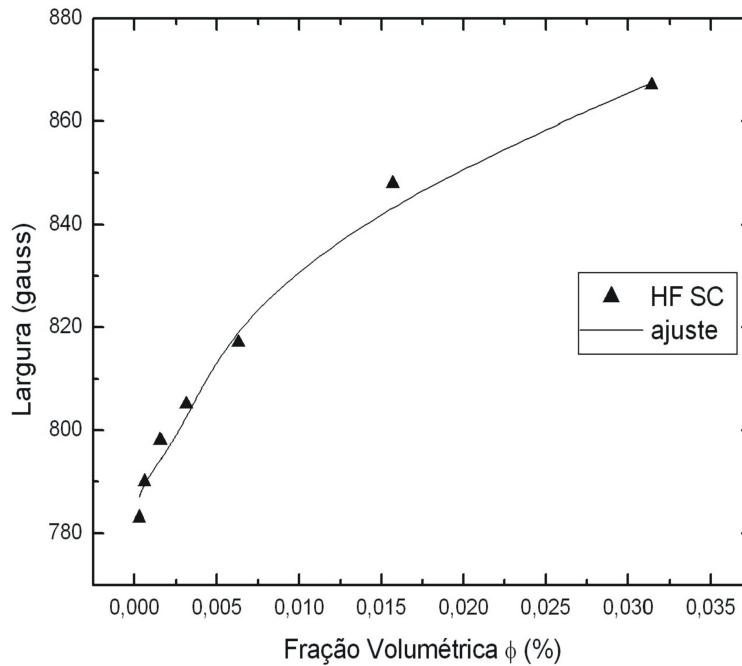


Figura 3.25: Ajuste dos pontos experimentais da variação da largura de linha com a concentração, para a linha de ressonância em alto campo (HF). Temperatura de 100 K sem aplicação de campo magnético externo para orientação da amostra. A linha cheia é o melhor ajuste conforme a equação 3.51..

Para o experimento feito à temperatura ambiente praticamente não há variação para a linha de ressonância em alto campo (HF) e uma variação desprezível para baixo campo (LF). Neste caso, os efeitos da temperatura (relaxação Browniana) são dominantes. Os modelos usados para o ajuste dos resultados foram, anteriormente, desenvolvidos por Morais et al, Tronconi et al e Berger et al (MORAIS; LARA; NETO, 1987; MORAIS et al., 1996A; TRONCONI et al., 1993; BERGER et al., 1997). Esse modelo também foi utilizado por (KEPERT, 1972; BISSEY; KLIAVA; SOULARD, 1997; BISSEY; KLIAVA; BALLETO, 1998).

3.3.3 Efeitos no campo de ressonância

Efeitos da temperatura Para o estudo da dependência do campo de ressonância com a temperatura é utilizado o modelo discutido a seguir. A condição de ressonância é dada por:

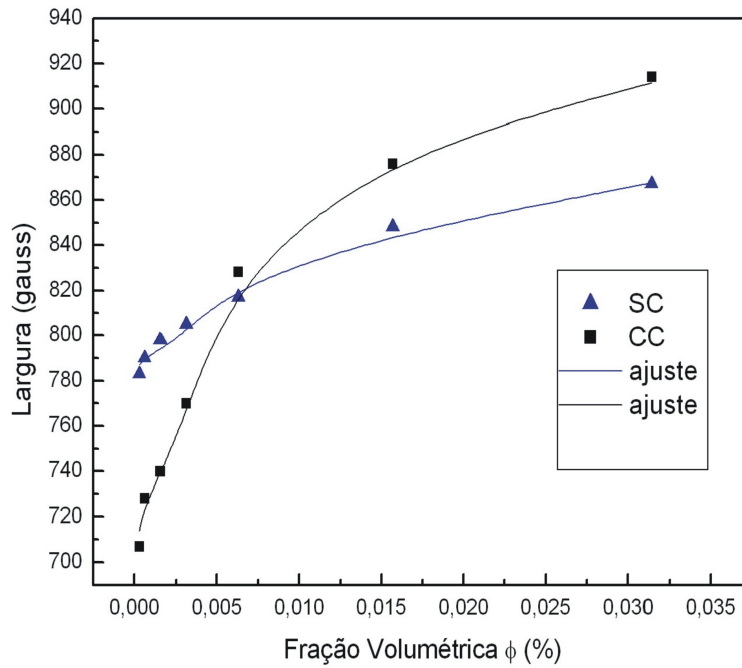


Figura 3.26: Ajuste dos pontos experimentais da variação da largura de linha com a concentração, para a linha de ressonância em alto campo (HF). Temperatura de 100 K com e sem aplicação de campo magnético externo para orientação da amostra. A linha cheia é o melhor ajuste conforme a equação 3.51.

$$\omega_r = \gamma H_{ef}, \quad (3.52)$$

onde H_{ef} é o campo efetivo e γ é a razão giromagnética. O campo efetivo na ausência de multiplicidades de linha pode ser descrito como o resultado de três contribuições principais: o campo externo H_e , o campo de anisotropia de troca H_x e o campo de anisotropia efetivo H_a . Na condição de ressonância $H_e = H_r$, então

$$H_r = \frac{\omega_r}{\gamma} - H_x - H_a, \quad (3.53)$$

com H_x , campo de anisotropia de troca, dado por

$$H_x = \frac{4C\nu^2}{M_s D^\beta},$$

onde C é uma constante de troca, ν são os autovalores da equação diferencial envolvendo as

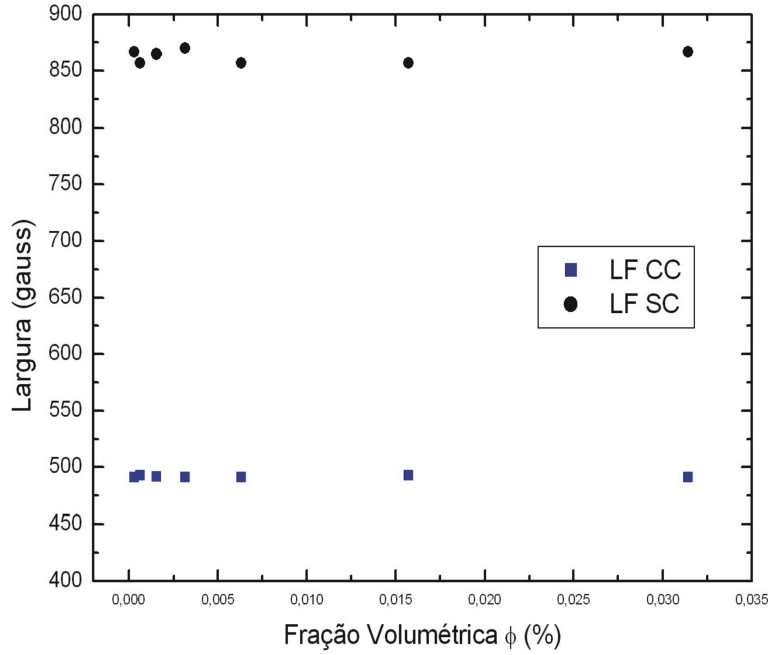


Figura 3.27: Pontos experimentais da variação da largura de linha com a concentração, para a linha de ressonância em baixo campo (LF). Temperatura de 100 K com e sem aplicação de campo magnético externo para orientação da amostra.

funções de Bessel $\frac{dj_{N(\nu)}}{d\nu} = 0$, M_s é a magnetização de saturação, D é o diâmetro da partícula e o valor de β ($\beta \leq 2$) revela se há anisotropia de superfície ($\beta = 2$ não há anisotropia de superfície). Ao olharmos para equação do campo de ressonância e para a dependência de H_x , notamos que a dependência de T se deverá a H_a , ou a densidade de anisotropia magneto cristalina efetiva K_{ef} pois $H_a = \frac{2K_{ef}}{M_s}$ para nanopartículas de ferrita esféricas. Para essas partículas K_{ef} é uma contribuição do “bulk” K_B e da superfície K_S , ou seja:

$$K_{ef} = K_B + K_S. \quad (3.54)$$

A componente superficial está relacionada à razão superfície - volume ou $K_S = (\frac{6}{D})k_S$, onde k_S é o coeficiente de anisotropia superficial. Em geral K_{ef} e M_s dependem da temperatura, mas M_s , bem abaixo da temperatura de Curie, é praticamente constante. Como trabalhamos abaixo dessa temperatura (para $CdFe_2O_4 \approx 500K$) vamos considerar M_s independente da tempera-

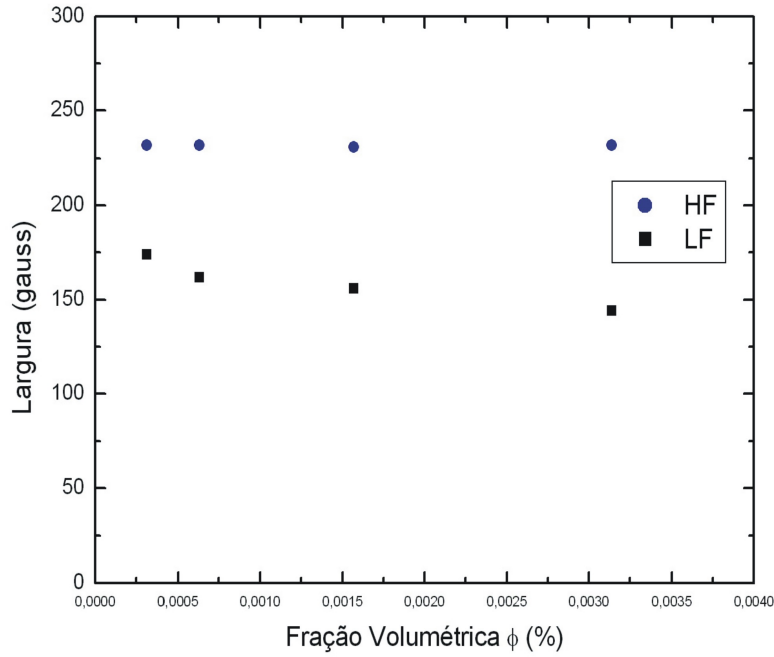


Figura 3.28: Pontos experimentais da variação da largura de linha com a concentração, para linha de ressonância em alto campo (HF) e baixo campo (LF). Temperatura 300 K.

tura. Portanto, a parte dependente da temperatura será K_{ef} . Empiricamente representamos

$$K_{ef} = K_0 + k_{ef}T, \quad (3.55)$$

onde K_0 é uma constante e k_{ef} é um coeficiente que depende do tamanho ($k_{ef}T = (\frac{6}{D_S})k_S$), expresso em $\frac{erg}{cm^3} \times K$. Substituído esses valores teremos:

$$H_r = \left(\frac{\omega_r}{\gamma} - \frac{2K_0}{M_s} - \frac{4C\nu^2}{M_s D^\beta} \right) - 2 \frac{k_{ef}}{M_s}, \quad (3.56)$$

considerando $B_2 = \frac{\omega_r}{\gamma} - \frac{2K_0}{M_s} - \frac{4C\nu^2}{M_s D^\beta}$ como coeficiente linear de uma reta e $A_2 = 2 \frac{k_{ef}}{M_s}$ como coeficiente angular, teremos:

$$H_r = B_2 + A_2 T. \quad (3.57)$$

Comparando as duas relações de K_{ef} identificamos:

$$K_B = K_0$$

$$k_{ef}T = \left(\frac{6}{D_s}\right) k_S$$

Efeitos da variação angular O comportamento do campo de ressonância com relação ao ângulo de orientação da amostra congelada será analisado considerando que o eixo de anisotropia (e.a.) da amostra é orientado paralelo a uma direção particular, enquanto o momento magnético (μ) responde ao campo magnético externo. Essa condição é fixada ao se congelar a amostra de fluido magnético sob ação do campo magnético externo (ver a figura 3.29)

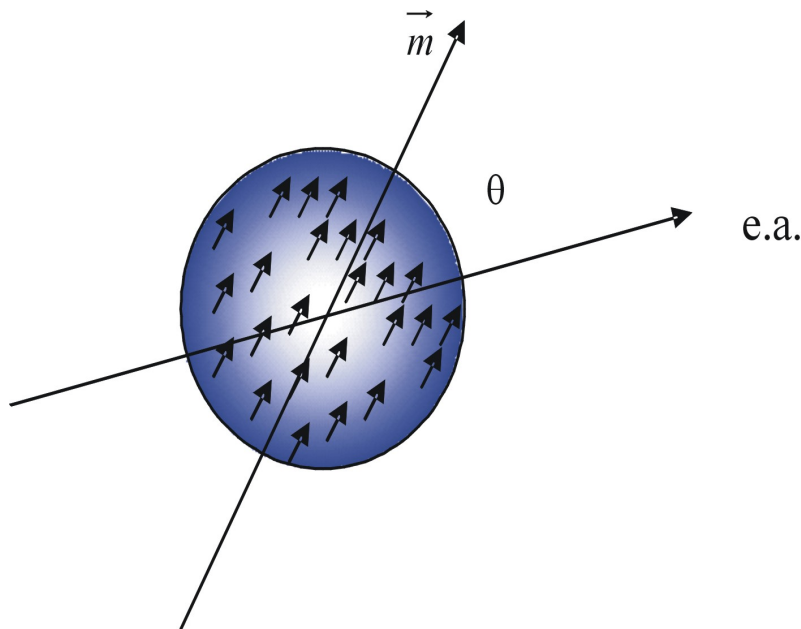


Figura 3.29: Orientação das nanopartículas de ferrita de cádmio na presença de um campo magnético externo. O eixo de anisotropia provocado pelo campo externo é *e.a.* e \vec{m} é a direção de magnetização

Nestas condições e também nas condições de ressonância teremos (conforme a equação 3.52):

$$H_r = \frac{\omega r}{\gamma} - H_x - H_a.$$

Para amostras congeladas sob campos externos teremos H_a (campo de anisotropia efetivo) dependendo de θ enquanto H_x é independente. Segundo Callen (CALLEN; CALLEN, 1966) o campo de anisotropia efetivo pode ser expandido em termos de harmônicos esféricos:

$$H_a = \sum_l H_{kl} P_l^m(\cos \theta) \exp(im\varphi), \quad (3.58)$$

onde $P_l^m(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre e H_{kl} são os coeficientes do campo de anisotropia efetivo. Para nanopartículas esféricas ($m = 0$) com simetria uniaxial ($l = 2$) a expressão de H_a pode ser escrita como:

$$H_a = \frac{1}{2} H_{k2} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (3.59)$$

Para partículas esféricas ($m = 0$) com simetria cúbica ($l = 4$) (multiaxialidade):

$$H_A = \frac{1}{2} H_{k2} (3 \cos^2 \theta - 1) - \frac{1}{4} H_{k4} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3). \quad (3.60)$$

O primeiro termo da expansão se refere a uma simetria uniaxial e o segundo se refere a uma simetria cúbica. O coeficiente H_{k2} pode ser escrito como a combinação linear de uma componente volumétrica H_V e uma superficial H_S :

$$H_{k2} = H_V + H_S, \quad (3.61)$$

onde H_V se refere ao campo de anisotropia “bulk” e por isso depende somente da temperatura T . H_S depende da temperatura T e dos parâmetros de tamanho da partícula. H_S pode ser descrito em termos do campo de anisotropia da superfície (h_s) vezes a razão superfície-volume ($\frac{S}{V}$). Portanto, para nanopartículas esféricas $H(S) = (\frac{6}{D})h_s$, onde D é o diâmetro das partículas, então:

$$H_{k2} = H_V + \left(\frac{6}{D} h_s \right). \quad (3.62)$$

O campo de anisotropia de troca H_x é escrito como

$$H_x = \frac{4C\nu^2}{M_S D^\beta}, \quad (3.63)$$

ou seja, não depende da orientação θ da amostra. O campo de ressonância H_r pode, então, ser escrito em forma de uma componente independente da orientação e de uma outra dependente:

$$H_r = H_{R1}(D, T) + H_{kl}(D, T, \theta). \quad (3.64)$$

Se $m = 0$ e $l = 2$ o modelo será:

$$H_r = H_{R1} + \frac{1}{2}H_{k2} (3 \cos^2(\theta + \varphi) - 1), \quad (3.65)$$

onde φ é uma fase introduzida sugerindo a presença de uma anisotropia mista (CULTITY, 1972), com a anisotropia magnética efetiva tendo contribuições magnetoestática, magnetoelástica e outras.

Para $m = 0$ e $l = 4$ o modelo será descrito como:

$$H_r = H_{R1} + \frac{1}{2}H_{k2}(3 \cos^2(\theta + \varphi) - 1) + \frac{1}{8}H_{k4}(35 \cos^4(\theta + \varphi) - 30 \cos^2(\theta + \varphi) + 3). \quad (3.66)$$

3.3.4 Efeitos no campo de ressonância (resultados experimentais e discussão)

Efeitos da temperatura Os experimentos para o estudo do comportamento do campo de ressonância com a temperatura foram feitos seguindo o seguinte roteiro: para a amostra 1:1, foram colocados $10\mu L$ de fluido magnético dentro de um capilar que foi colocado dentro de uma cavidade ressonante. Primeiramente congelou-se a amostra a 100 K sem a aplicação de um campo magnético externo para a orientação da amostra. Variou-se a temperatura de 100 K até 300 K de 10 K em 10 K. No segundo momento aplica-se um campo magnético externo de 1,5 T para a orientação da amostra. A amostra é então congelada a 100 K. Varia-se a temperatura de 100 K até 300 K, de 10 K em 10 K. Para a amostra 1:10 repete-se o procedimento anterior. Veja as figuras de 3.30 a 3.33.

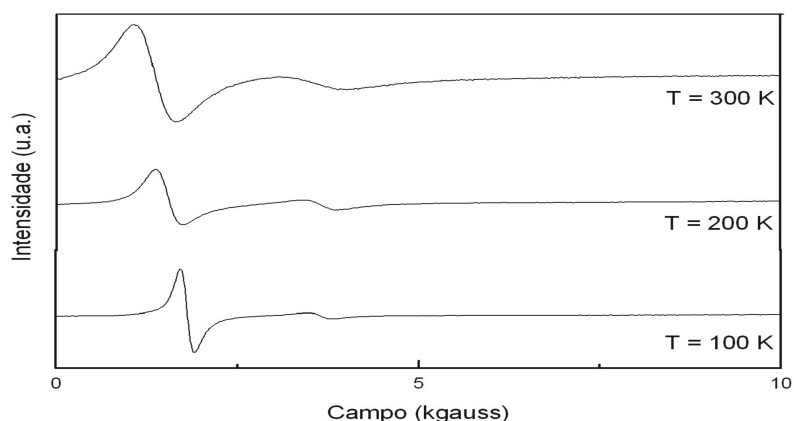


Figura 3.30: Espectros de ressonância para a amostra 1:1 em três temperaturas, sem aplicação de campo magnético externo, para orientação da amostra.

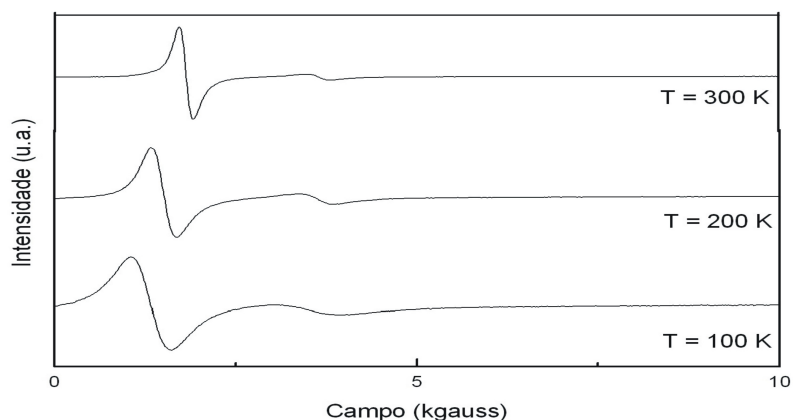


Figura 3.31: Espectros de ressonância para a amostra 1:1 em três temperaturas, com aplicação de campo externo para orientação da amostra (antes do congelamento a 1,5 T).

As figuras de 3.34 a 3.39 mostram os ajustes usando a expressão $H_r = B_2 + A_2T$ para as amostras com concentrações 1:1 e 1:10, com e sem campo magnético externo aplicado. Os valores dos parâmetros de ajuste A_2 e B_2 estão nas tabelas 3.4 e 3.5.

Os valores para as linhas de ressonância HF e LF sugerem a existência de um diâmetro crítico D_C associado às ferritas de cádmio. As linhas HF estão associadas às partículas com

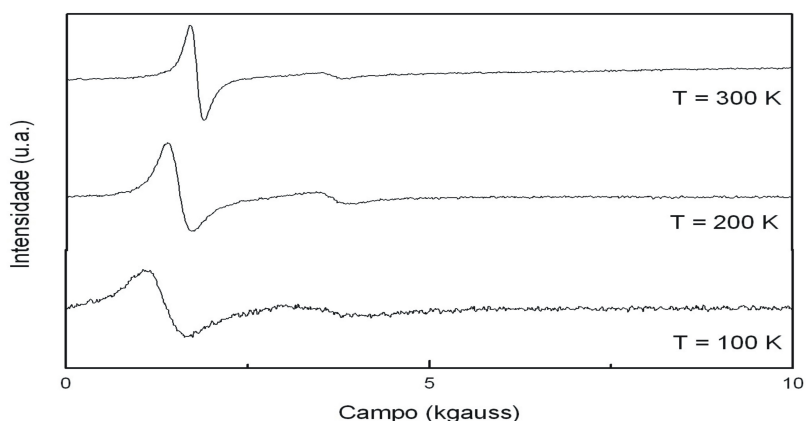


Figura 3.32: Espectros de ressonância para a amostra 1:10 em três temperaturas, com aplicação de campo externo, para orientação da amostra (antes do congelamento a 1,5 T).

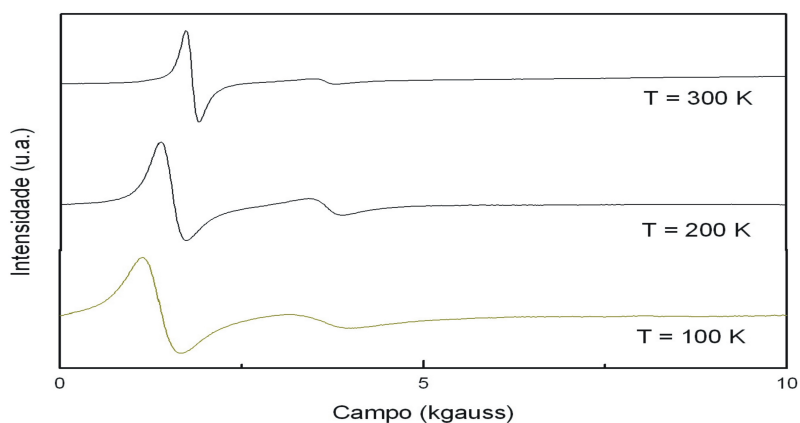


Figura 3.33: Espectros de ressonância para a amostra 1:1 em três temperatura, sem aplicação de campo magnético externo

diâmetro $D > D_C$, enquanto as partículas com $D < D_C$ correspondem à linha LF. A análise numérica dos resultados da microscopia eletrônica de transmissão (MET) dá uma distribuição bimodal de diâmetros das nanopartículas (veja a figura 3.40).

Na distribuição bimodal os diâmetros calculados foram $D_S = 4,8$ nm e $D_L = 7,4$ nm e polidispersividade $\sigma = 0,26$. As tabelas 3.4 e 3.5 mostram os valores dos parâmetros A_2 e B_2

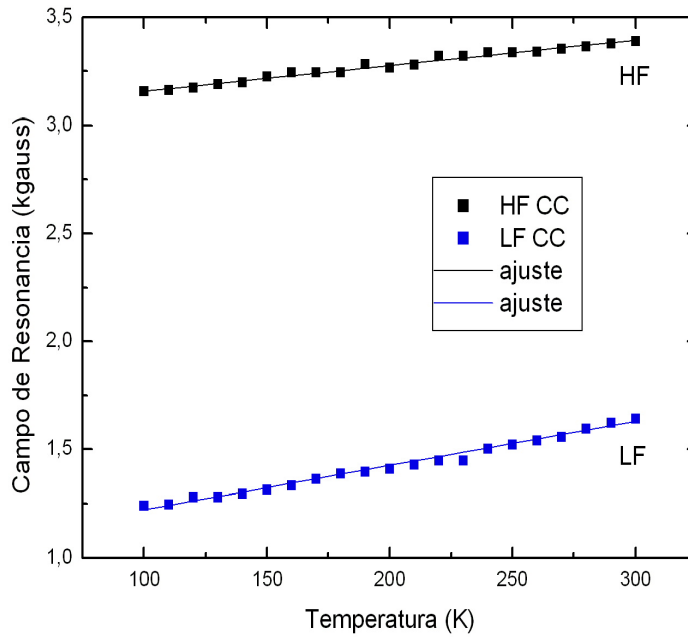


Figura 3.34: Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:1, congelada com campo magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.

Tabela 3.4: Parâmetros A_2 , B_2 para o ajuste do campo de ressonância em função da temperatura, para amostra na concentração 1:1. A amostra foi congeladas a 100 K.

Linha	Parâmetro A_2 ($\frac{G}{K}$)	Parâmetro B_2 (G)
HF(CC)	3039 ± 10	$1,2 \pm 0,1$
LF(CC)	1018 ± 15	$2,0 \pm 0,2$
HF(SC)	3054 ± 10	$1,3 \pm 0,1$
LF(SC)	1127 ± 15	$1,6 \pm 0,3$

para os melhores ajustes das figuras 3.34, 3.35, 3.36, 3.37 e da 3.38. Ao fazermos o cálculo da razão entre as áreas $\frac{A(LF)}{A(HF)}$ encontramos o valor aproximado de 1,3. Quando comparamos esses valores com a razão entre os diâmetros ($\frac{D_L}{D_S} = 1,5$) obtidos a partir dos dados de MET verificamos uma concordância razoável, ou seja, os diâmetros das partículas estariam relacionados às linhas de ressonância HF e LF. Em apoio à presença de partículas magnéticas ultra finas (com g próximo de 4) encontramos que os valores de A_2 são altos e os valores de B_2 são baixos. Isso

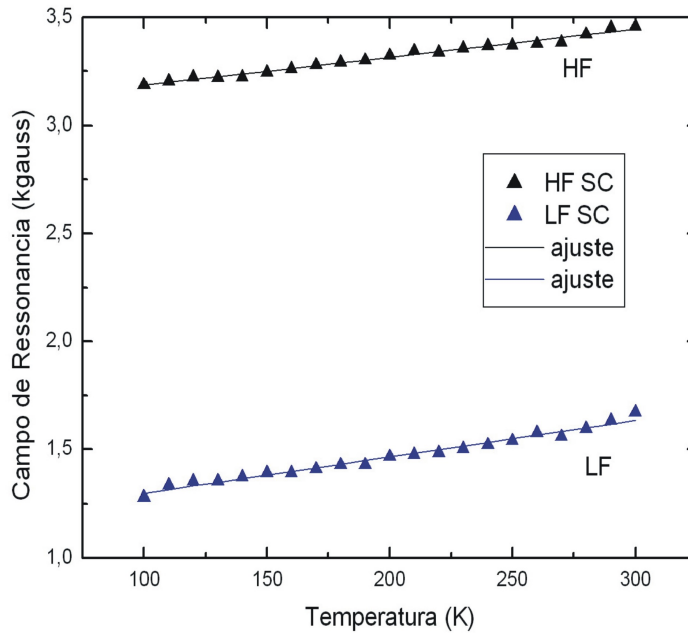


Figura 3.35: Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:1, congelada sem campo magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.

Tabela 3.5: Parâmetros A_2 , B_2 para o ajuste do campo de ressonância em função da temperatura, para amostra na concentração 1:10. A amostra foi congelada a 100 K

Linha	Parâmetro A_2 ($\frac{G}{K}$)	Parâmetro B_2 (G)
HF(CC)	3179 ± 20	$0,7 \pm 0,5$
LF (CC)	1040 ± 10	$1,9 \pm 0,5$
HF(SC)	3122 ± 10	$0,9 \pm 0,6$
LF(SC)	1058 ± 15	$1,9 \pm 0,8$

significa que a razão dos diâmetros $\frac{D_{HF(CC)}}{D_{LF(CC)}} = \frac{D_{HF(SC)}}{D_{LF(SC)}} = 1,3$ (Dados RPE) estão de acordo com os valores da razão dos diâmetros $\frac{D_L}{D_S} = 1,5$ (dados de MET). Então, de acordo com as intensidades relativas do sinal de ressonância (HF e LF) o número de partículas (dados de MET) com diâmetro médio D_L é menor que o número de partículas com diâmetros médio D_S , como mostrado na figura 3.40. Portanto, o diâmetro crítico deve estar entre 4,8 nm e 7,4 nm. A linha estreita em $g \approx 4$ é uma indicação de ions de Fe(III) em um ambiente de baixa simetria.

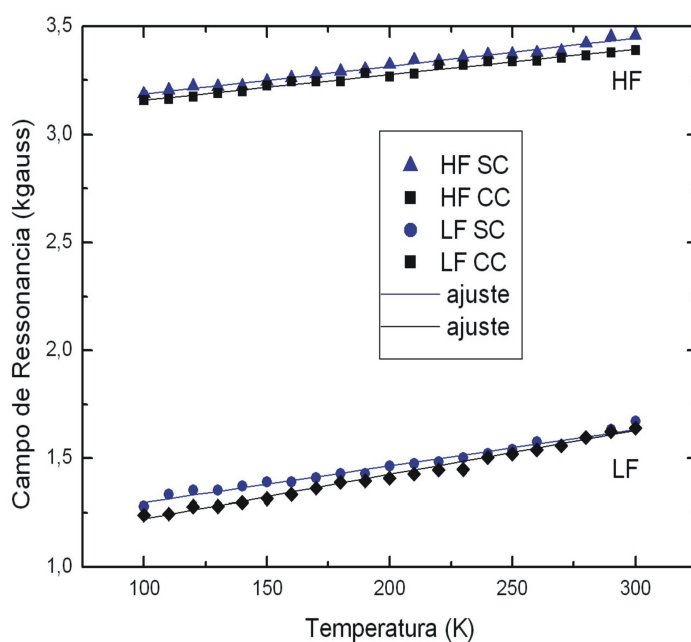


Figura 3.36: Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:1, congelada com campo e sem magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.

O alto valor de g é atribuído à presença de campos cristalinos relativamente fortes devido à falta de uma estrutura cristalina, que é típico de partículas ultra finas contendo íons de ferro (YOKOYAMA et al., 1996). Em resumo, duas estruturas foram encontradas, uma em baixo campo de ressonância (LF) e outra em alto campo de ressonância (HF). A primeira ($g \approx 4$) está associada a partículas ultra finas em ambiente de baixa simetria, a segunda ($g \approx 2$) está associada a partículas maiores, com cristalinidade bem definida.

Efeitos da variação angular Para essa fase do experimento a amostra é colocada em um capilar ($10\mu L$) e fixada a um goniômetro que permite que a amostra gire livremente em torno do eixo vertical. A amostra é, então, submetida a um campo magnético externo de 1,6 T. Ainda com o campo magnético externo atuando, a temperatura é abaixada até 100 K, para o congelamento da amostra. Após o congelamento o campo é desligado. A variação angular escolhida foi de $0^\circ - 180^\circ$, com passo de 10° em 10° , para variações de temperatura de 100 K

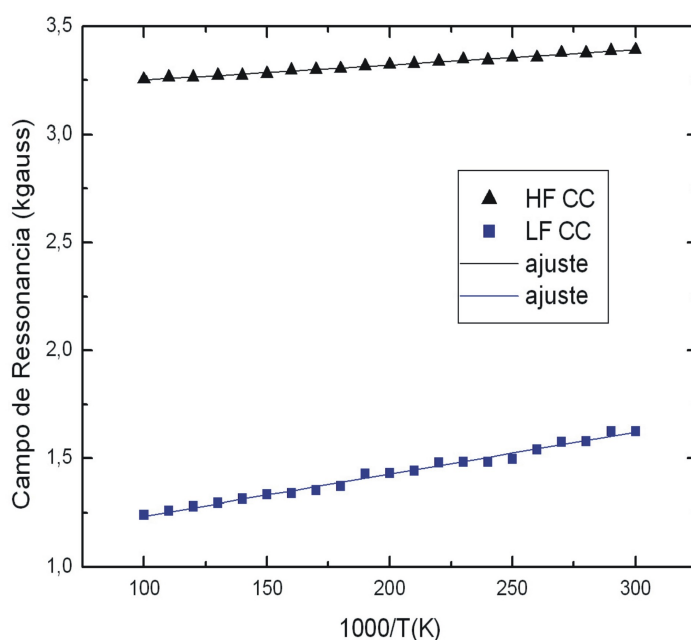


Figura 3.37: Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:10, congelada com campo magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.

- 200 K (com variações de 25 K). Só foi possível fazer variações até 200 K pois acima disso a amostra começa a girar livremente dentro do capilar e não há mais dependência angular do campo de ressonância. Estudos anteriores indicam que a ferrita de cádmio “bulk” apresenta comportamento antiferromagnético devido ao acoplamento B -B (HASTINGS; CORLISS, 1956). Em contraste com a amostra “bulk” foi relatado que nanopartículas de ferrita de cádmio exibem magnetização espontânea (YOKOYAMA et al., 1998). Essa magnetização espontânea é discutida em termos da ocupação do sítio A por Fe(III) que faria aparecer uma magnetização resultante não nula. Uma investigação mais detalhada da nanopartícula mostra duas estruturas distintas de spins (YOKOYAMA et al., 1998); na primeira é proposta uma estrutura de spin do tipo casca - núcleo com um núcleo ferrimagnético e uma casca inerte. Na segunda é sugerido um arranjo de spins não colineares sobre todo volume da partícula. Qual das duas propostas explica o comportamento magnético da partícula nanométrica de ferrita de cádmio ainda é uma questão aberta. Para tentar responder a essa pergunta vamos utilizar a variação angular, estudando o

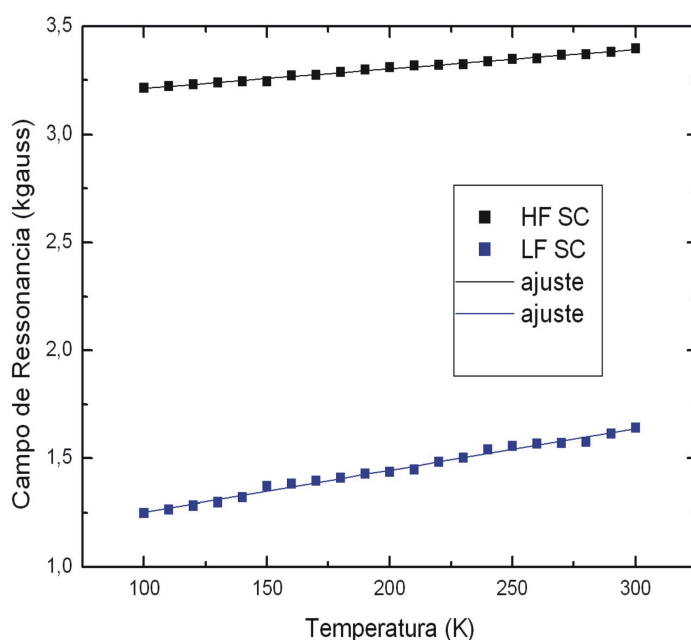


Figura 3.38: Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:10, congelada sem campo magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.

comportamento do “bulk” e das componentes da anisotropia magnética da superfície. Apresentamos a seguir alguns espectros obtidos para as amostras nas concentrações 1:1 e 1:10 (ver figuras de 3.41 a 3.46):

Para a análise dos espectros de ressonância foi usada a deconvolução da linha envoltória da primeira derivada. Para se saber a quantidade de linhas para deconvolução usamos a segunda derivada, como demonstrado nas figuras 3.47 a 3.48.

Nas figuras 3.49 a 3.51 são mostradas a deconvolução da primeira derivada das linhas de ressonância.

O modelo usado ajusta muito bem a curva envoltória para todas as temperaturas e todos os ângulos, nas duas concentrações. Nos ajustes, as linhas de ressonância que tiveram variações mensuráveis foram DL2, DG3, DL1 para amostra na concentração 1:1 (ver figuras 3.49 e 3.50) e DL2, DG2, DL1 para a amostra na concentração 1:10 (ver figura 3.51). As linhas de ressonância DL2, DG3 e DG2 estão relacionadas às linhas de ressonância em baixo campo, enquanto a linha

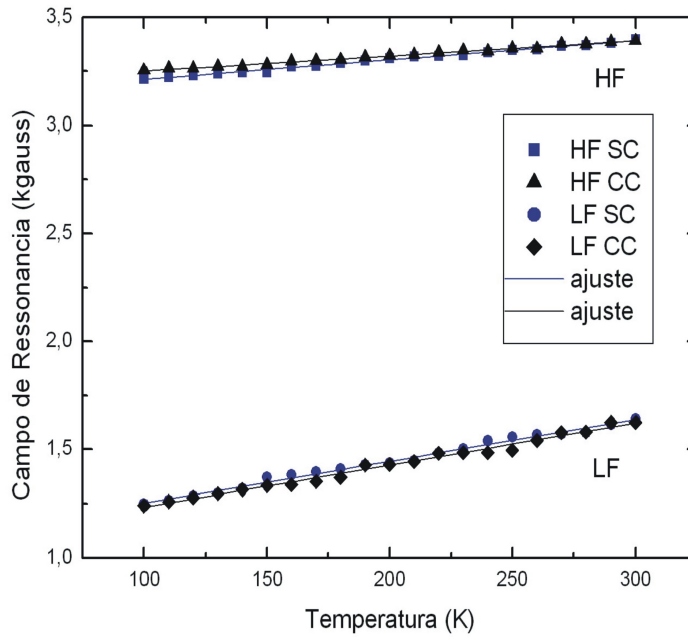


Figura 3.39: Dependência do campo de ressonância com a temperatura para amostra na concentração 1:10, congelada com e sem campo magnético externo aplicado. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.57.

DL1 esta relacionadas às linhas de ressonância em alto campo. Nenhuma dependência angular foi observada nas linhas DG2, DL1, DG3 para a faixa de temperaturas analisada. No entanto, uma forte dependência angular foi observada na linha de ressonância DL2. Separamos a análise da dependência angular da linha DL2 para as duas concetrações:

Para a amostra 1:10

Nas figuras 3.52 e 3.53 são apresentadas a dependência angular do campo de ressonância e o comportamento das componentes independente e dependente da temperatura.

A figura 3.53 apresenta os valores dos pontos experimentais e o ajuste da variação do campo de ressonância com a temperatura, de acordo com a equação:

$$H_r = \left(\frac{\omega_r}{\gamma} - \frac{4C\nu^2}{M_s D^\beta} \right) - \frac{1}{2} H_{K2} (3 \cos^2(\theta + \varphi) - 1), \tag{3.67}$$

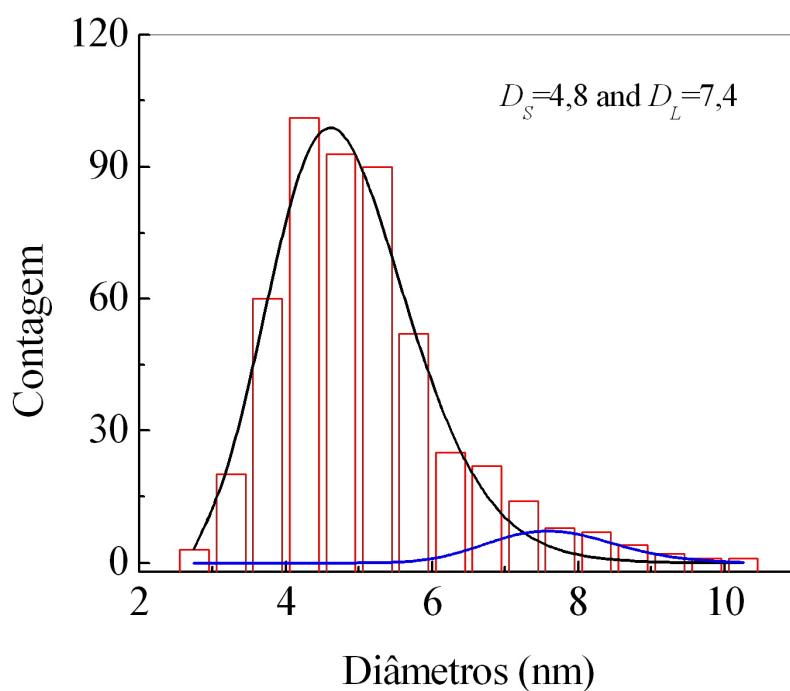


Figura 3.40: Distribuição bi-modal de partículas obtidas por TEM. As barras verticais representam os valores obtidos experimentalmente e as linhas sólidas representam o melhor ajuste para os dois diâmetros D_S e D_L .

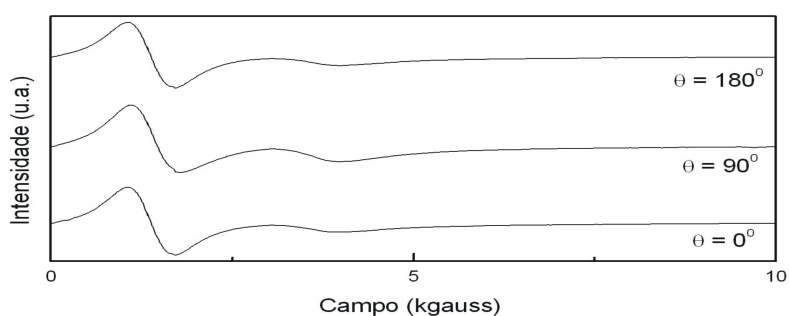


Figura 3.41: Espectros de ressonância para concentração 1:1, na temperatura de 100 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180° .

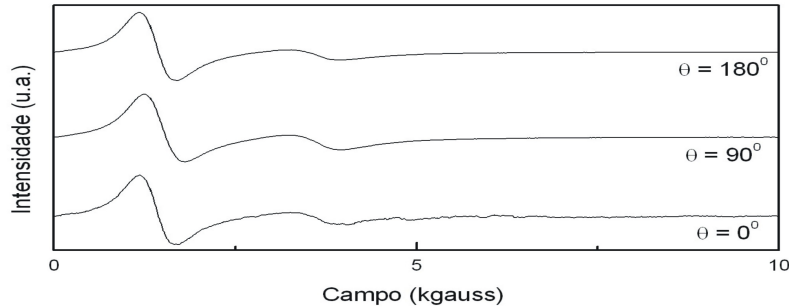


Figura 3.42: Espectros de ressonância para concentração 1:1, na temperatura de 150 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180° .

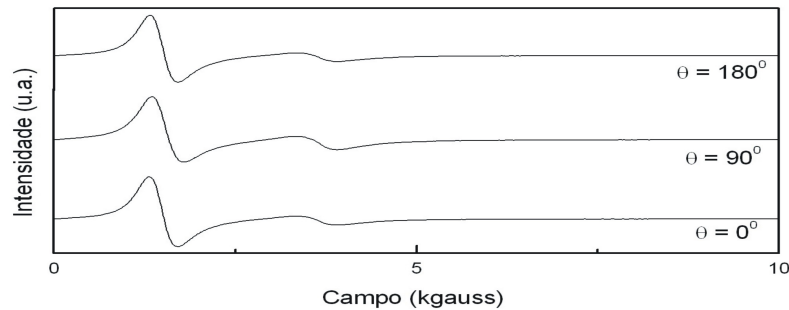


Figura 3.43: Espectros de ressonância para concentração 1:1, na temperatura de 200 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180° .

$$H_{R1} = \left(\frac{\omega_1}{\gamma} - \frac{4C\nu^2}{M_S D \beta} \right) \quad (3.68)$$

seguem os resultados das componentes H_{R1} e H_{K2} e suas variações com a temperatura.

Nota-se na tabela 3.6 que o valor da fase (φ) praticamente não muda, com uma pequena variação próximo do ponto onde a amostra começa a descongelar. A dependência da compo-

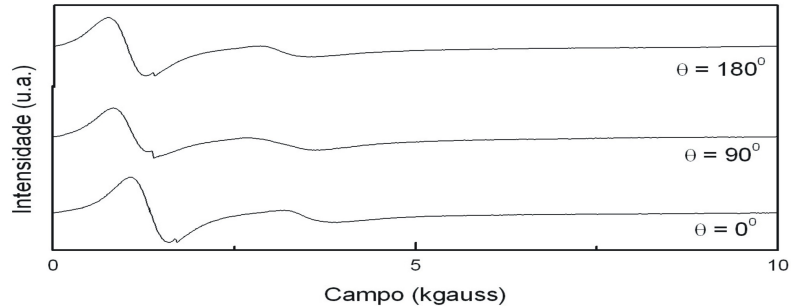


Figura 3.44: Espectros de ressonância para concentração 1:10, na temperatura de 100 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180° .

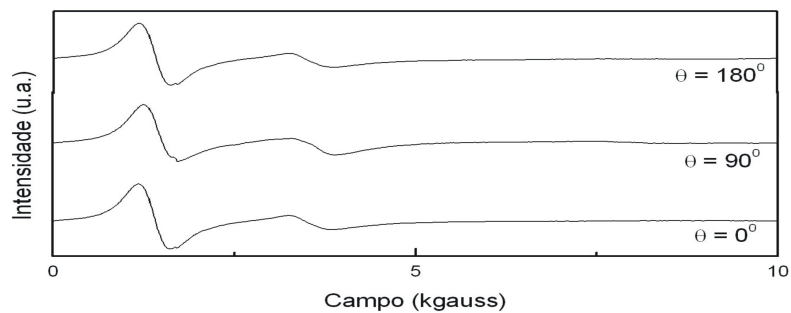


Figura 3.45: Espectros de ressonância para concentração 1:10, na temperatura de 150 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180° .

nente H_{RI} com a temperatura é principalmente devido à contribuição do campo de anisotropia de troca, em particular da dependência da magnetização de saturação (M_s) com a temperatura. Para o ajuste consideramos que

$$M_s = M_0 \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^\eta, \quad (3.69)$$

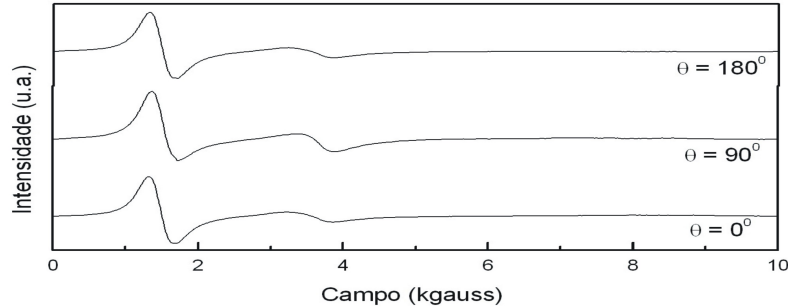


Figura 3.46: Espectros de ressonância para concentração 1:10, na temperatura de 200 K. São apresentados os espectros nas orientações 0° , 90° e 180° .

Tabela 3.6: Parâmetros dependentes e independentes do ângulo versus temperatura, para a amostra na concentração 1:10. A amostra foi congelada a 100 K

Temperatura (K)	H_{R1} (gauss)	H_{k2} (gauss)	φ (graus)
100	1263	36,57	88,24
125	1278	33,19	84,23
150	1306	26,20	87,67
175	1332	21,15	81,94
200	1358	17,80	91,68

onde M_0 é a magnetização em $T = 0$, T_0 é a temperatura de Curie e η o expoente crítico. Nos ajustes foram encontrados os seguintes valores para os parâmetros: $M_0 = 530 \pm 5(emu)$, $T_0 = 395 \pm 8(K)$, $\eta = 0,33 \pm 0,03$ que foram publicados por Silva et al (SILVA; MORAIS, 2005). Os valores de H_{K2} e sua dependência com a temperatura foram ajustados pela expressão:

$$H_{K2} = A_3 + B_3T, \quad (3.70)$$

e os valores encontrados para os parâmetros foram: $A_3 = 27,67 \pm 0,03(gauss)$ e $B_3 = -0,090 \pm 0,003(gauss/K)$, que estão dentro do esperado. Os valores de H_{R1} e $H_{K2} \times T$ são mostrados na figura 3.53. As medidas de variação angular da estrutura próxima a $g = 2$ é

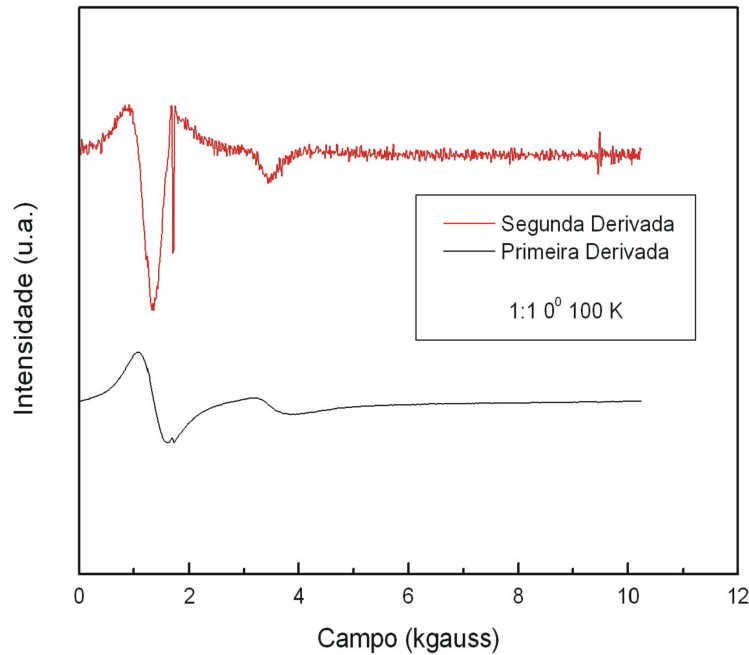


Figura 3.47: Derivadas da curva de absorção, para a amostra na concentração 1:1, com $\theta = 0^\circ$, na temperatura de 100 K. Na figura de baixo temos a primeira derivada, da curva de absorção. Na figura superior a segunda derivada com seis linhas presentes.

fracamente anisotrópica e as medidas de variação angular das estruturas próximo a $g = 4$ revelam que se tratam de duas linhas de ressonância distintas. Uma das linhas de ressonância em baixo campo é altamente anisotrópica (DL2), enquanto a outra linha, próxima a $g = 4$ mas mais próxima de $g = 2$ é fracamente anisotrópica, sob rotação, em fluidos magnéticos congelados. Os valores de $H_{K2} \times T$ revelam importantes detalhes relacionados ao arranjo dos spins em nanopartículas de ferrita de cádmio. A variação de H_{K2} , na faixa de temperatura que vai de 100K até 200 K, indica uma contribuição dominante da anisotropia de superfície. Em outras palavras, o forte pico de ressonância em torno de $g = 4$ está, mais provavelmente, relacionado à distribuição de partículas de menor diâmetro ($D_S = 4,8nm$). Portanto, os resultados para a amostra na concentração 1:10 revelam uma estrutura de spins diferente para as nanopartículas de ferrita de cádmio, ou seja, uma estrutura núcleo-casca com núcleo antiferromagnético e uma casca caracterizada por uma estrutura de spins “canting-like”, responsável pelo magnetismo espontâneo.

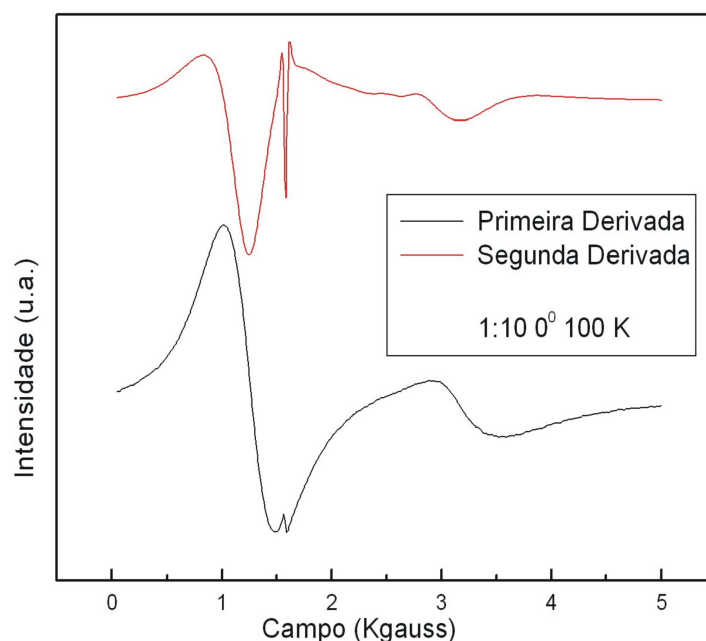


Figura 3.48: Derivadas da curva de absorção, para a amostra na concentração 1:10, com $\theta = 0^\circ$, na temperatura de 100 K. Na figura de baixo temos a primeira derivada da curva de absorção. Na figura superior a segunda derivada com seis linhas.

Para a amostra 1:1

Repetimos os procedimentos anteriores quando fizemos as medidas para a amostra 1:10. Notamos que três linhas de ressonância são as que dão uma maior contribuição: DL2, DG3 e DL1. DL2 e DG3 estão mais próximas de $g = 4$, enquanto DG3 está mais próxima de $g = 2$. A linha DL2 tem um forte sinal e grande variação com o ângulo θ , enquanto DG3 tem variação angular muito pequena. A linha DL1 praticamente não varia com a orientação da amostra. Na figura 3.54 apresentamos a variação angular, para amostra 1:1. O modelo utilizado para o ajuste considerou $m = 0$ (partículas esféricas) e $l = 4$ (simetria uniaxial e simetria cúbica). A primeira tentativa foi feita com $l = 2$, mas ficou evidente, pelas curvas, que havia uma quebra de simetria, quando comparada a $l = 4$.

Os ajustes feitos com a equação 3.66 forneceram a seguinte tabela de parâmetros (ver tabela 3.7):

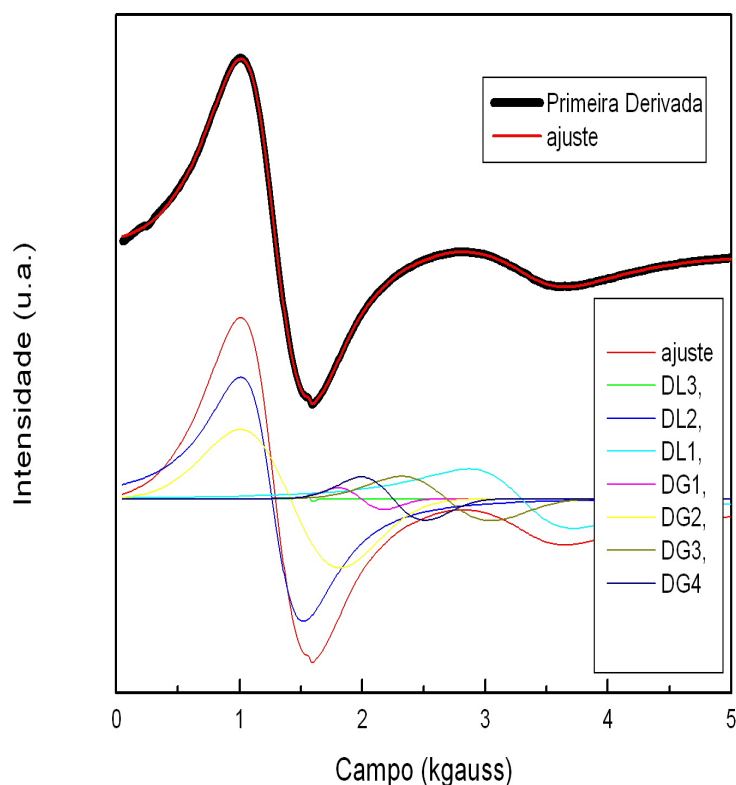


Figura 3.49: Deconvolução do espectro de ressonância para a amostra na concentração 1:1, $\theta = 0^0$ e $T = 100K$. Na parte superior podemos ver a linha envoltória correspondente a primeira derivada e o seu ajuste. Na parte inferior as componentes onde DL se refere as componentes lorentzianas e DG a gaussianas.

Tabela 3.7: Parâmetros dependentes e independentes do ângulo versus temperatura, para a amostra na concentração 1:1. A amostra foi congelada a 100 K

Temperatura (K)	H_{R1} (gauss)	H_{K2} (gauss)	H_{K4} (gauss)	φ (graus)
100	1326	76,97	11,05	53,54
125	1351	69,98	6,91	80,00
150	1364	61,72	3,31	77,92
175	1394	51,29	2,05	79,10
200	1425	43,53	0,04	79,10

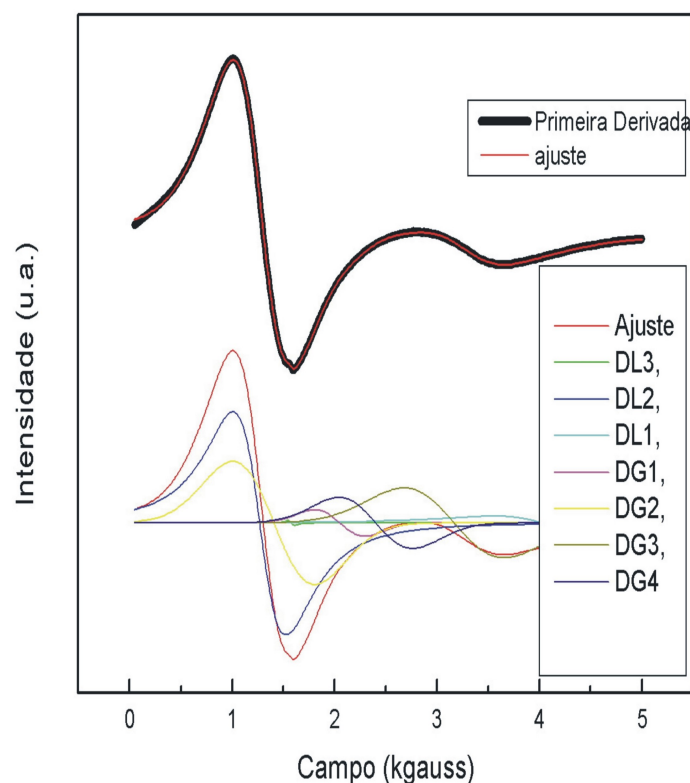


Figura 3.50: Deconvolução do espectro de ressonância para a amostra na concentração 1:1, $\theta = 180^\circ$ e $T = 100\text{K}$. Na parte superior podemos ver a linha envoltória correspondente a primeira derivada e o seu ajuste. Na parte inferior as componentes onde DL se refere as componentes lorentzianas e DG a gaussianas.

Os valores de H_{R1} , H_{K2} e H_{K4} foram ajustados pelas equações 3.68 e 3.70 e o resultado é apresentado na figura 3.55.

Quando comparamos os valores dos parâmetros ajustados para as concentrações 1:1 e 1:10 notamos que os valores de H_{K2} praticamente dobram. A diferença percentual entre o maior e o menor valor vai de 48% para 57%. Apesar da contribuição dominante ser ainda a da anisotropia de superfície, ela agora é menor pois os valores variam mais. Notamos ainda que os valores de H_{K4} são pequenos quando comparados a H_{K2} , ou seja, a maior contribuição é a das partículas com simetria uniaxial. O valor de H_{K4} , quando comparamos o menor e o maior valor, varia de 272 vezes, indicando que a maior contribuição não é a da anisotropia de superfície, mas da

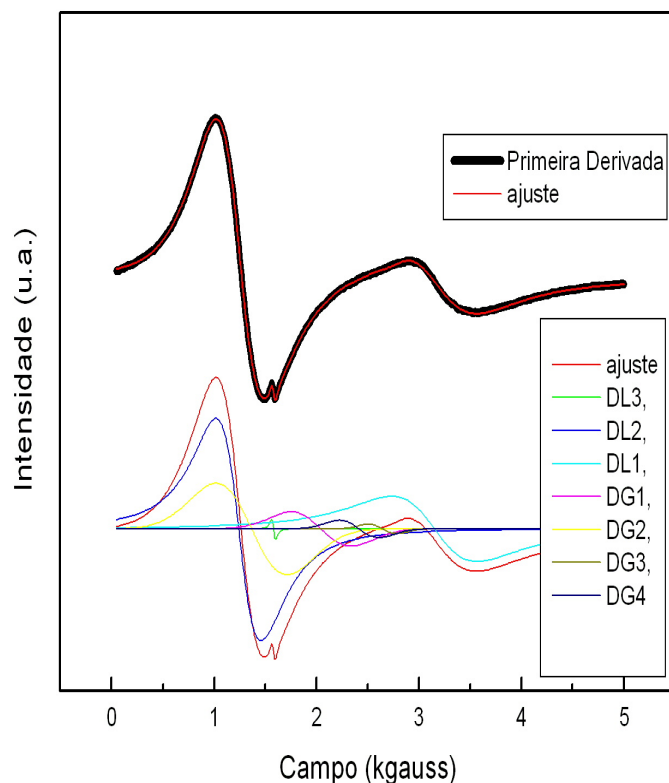


Figura 3.51: Deconvolução do espectro de ressonância para a amostra na concentração 1:10, $\theta = 0^0$ e $T = 100\text{K}$. Na parte superior podemos ver a linha envoltória correspondente a primeira derivada e o seu ajuste. Na parte inferior as componentes onde DL se refere as componentes lorentzianas e DG a gaussianas.

anisotropia "bulk".

Os valores dados pelo ajuste para H_{K2} e H_{K4} estão na tabela 3.8:

Tabela 3.8: Valores comparativos dos parâmetros para as amostras nas concentrações 1:1 e 1:10 congeladas a 100 K

Concentração	Parâmetro	H_{K2} (gauss)	H_{K4} (gauss)
1:1	A_3	$112,04 \pm 0,01$	$20,80 \pm 0,05$
	B_3	$-0,34 \pm 0,03$	$-0,11 \pm 0,01$
1:10	A_3	$27,67 \pm 0,03$	
	B_3	$-0,09 \pm 0,03$	

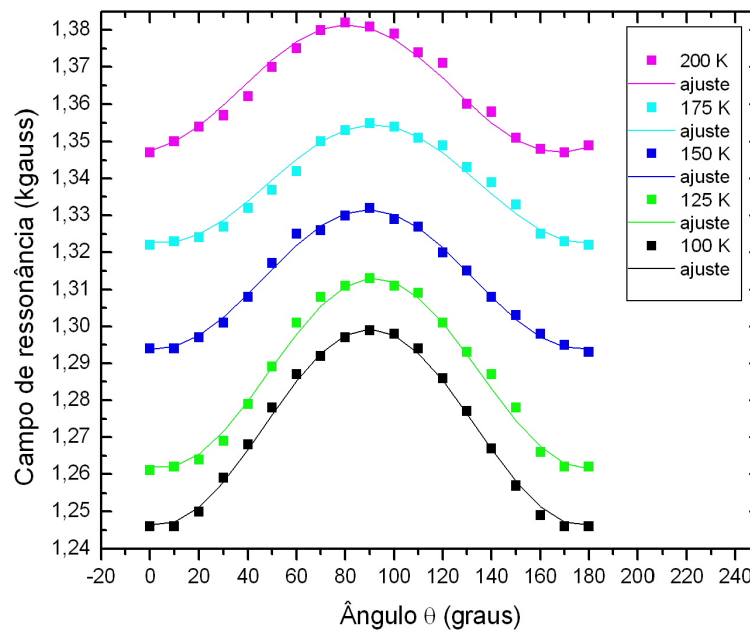


Figura 3.52: Dependência angular do campo de ressonância para a amostra 1:10. Os símbolos são os valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os ajustes segundo a equação 3.67.

O aumento da concentração (10^{16} para 10^{17}) fez o valor da contribuição uniaxial aumentar em ± 5 vezes devido à contribuição da anisotropia superficial (h_s). Outra mudança importante é na fase (φ), que no caso da concentração 1:10 é praticamente constante, mas na concentração 1:1 na temperatura de 100 K dá um salto de cerca de 20° . Ou seja, há uma mudança do valor da anisotropia provocada pela temperatura e pela concentração. Olhando para os valores encontrados nas duas concentrações notamos que os valores de H_{K2} , H_{K4} e H_{R1} mudam com a concentração e a temperatura. A contribuição da superfície à anisotropia é dada por ($H_s = \frac{6hs}{D}$) por isso valores diferentes podem estar associados a diâmetros diferentes. Quanto maior for o diâmetro menor deve ser o valor de H_{R1} .

Efeitos da concentração Neste experimento, novamente, o fluido magnético foi diluído nas seguintes concentrações: 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50 e 1:100 ou nas frações volumétricas que vão de 0,0314 a $3,14 \times 10^{-4}$ (%). Cada uma destas concentrações foi congelada a 100 K, primeiramente sem campo magnético para a orientação da amostra e depois com a aplicação

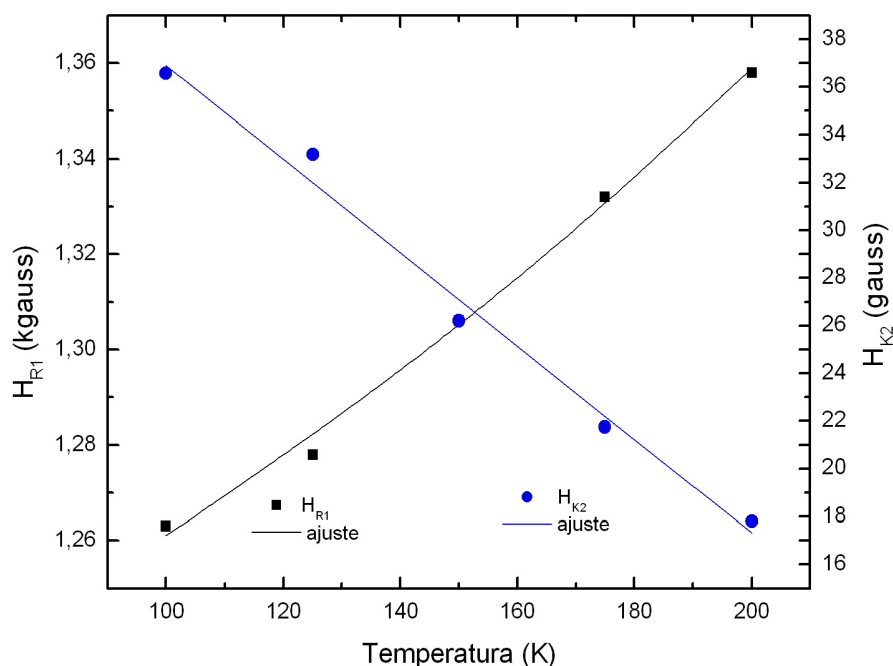


Figura 3.53: Dependência temporal das componentes independente (H_{R1}) e dependente (H_{K2}) do campo de ressonância (H_r) associado à linha DL2, para a amostra na concentração 1:10. Os símbolos são os valores de H_{R1} e H_{K2} e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo as equações 3.68 e 3.70.

de um campo de 1,5 T para criar uma direção preferencial. Para cada concentração foram medidas as larguras de linha e os campos de ressonância. A quantidade de fluido magnético, no capilar, foi sempre mantida em $10\mu L$. A temperatura foi mantida a 100 K por meio de fluxo de nitrogênio líquido passando através da cavidade ressonante. O controle da temperatura é feito por um controlador Oxford que permite a variação da temperatura de 100 K até temperaturas superiores a 350 K. Resultados típicos são mostrados nas figuras 3.21, 3.22 e 3.23. Os dados do campo de ressonância versus concentração (fração volumétrica), nas temperaturas de 100 K (com e sem campo magnético externo) e 300 K, são mostrados nas figuras 3.56, 3.57 e 3.58.

Nessas figuras pode ser visto que a posição do campo de ressonância decresce com o aumento da concentração (fração volumétrica). Esse efeito é acentuado com a aplicação de um campo externo de 1,5 T para a orientação da amostra antes do congelamento a 100 K. Isso é uma indicação de interações entre as partículas. Possivelmente, pelo comportamento da curva,

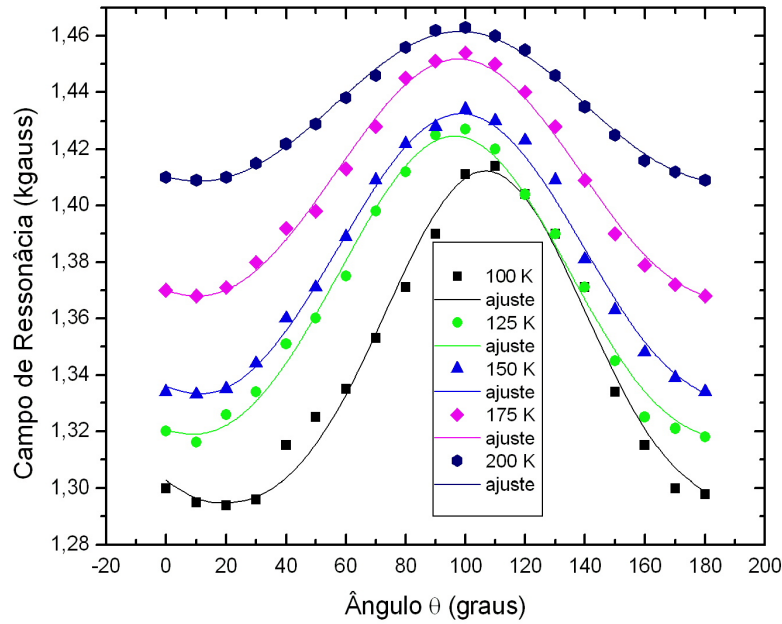


Figura 3.54: Dependência angular do campo de ressonância para a amostra 1:1. Os símbolos são os pontos Valores obtidos experimentalmente e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo a equação 3.66.

trata-se de interações dipolares. Recentemente, Bakuzis (BAKUZIS et al., 2005) apresentou uma proposta de trabalho onde são discutidos os resultados para a dependência do campo de ressonância com a concentração (fração volumétrica ϕ), para fluidos magnéticos à base de magnetita recoberta com o ácido dimercaptossucínico (DMSA) e com oleisarcosina (OLEL). Os resultados mostram que para o DMSA o incremento da fração volumétrica (ϕ) provoca uma diminuição do valor do campo de ressonância (H_r) e isso permite o cálculo da distância superfície-superfície das partículas envolvidas. Para esse cálculo considera-se que:

$$H_r = \frac{\omega}{\gamma} + \frac{4\pi M_S}{3} - \frac{2K_{ef}}{M_S} - \frac{C\mu_{kn}^2}{R^2 M_S}. \quad (3.71)$$

onde ω , γ , M_S , K_{ef} , C , R são respectivamente a frequência de microondas, a razão giromagnética, a magnetização de saturação, a anisotropia magnética efetiva, a constante de “exchange” e o raio da partícula. O segundo termo corresponde ao campo de demagnetização, o terceiro ao campo de anisotropia efetivo e o quarto ao campo devido às ondas de spin na

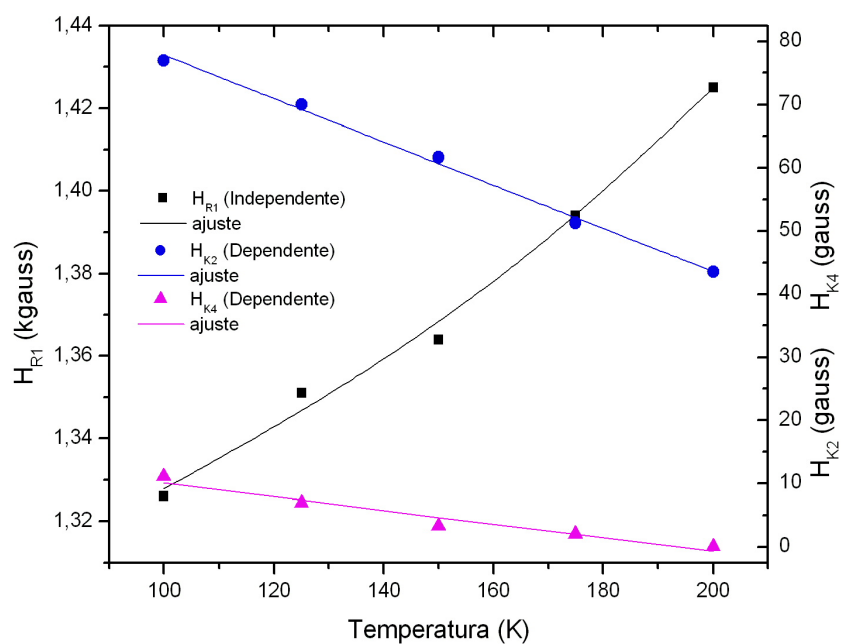


Figura 3.55: Dependência temporal das componentes independente (H_{R1}) e dependente (H_{K2}) do campo de ressonância (H_r), associado à linha DL2, para a amostra na concentração 1:1. Os símbolos são os valores de H_{R1} , H_{K2} e H_{K4} e as linhas cheias são os melhores ajustes segundo as equações 3.69 e 3.70.

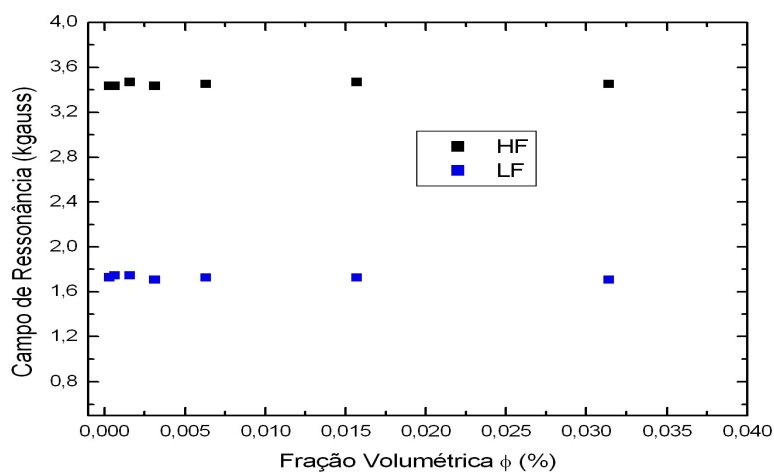


Figura 3.56: Valores obtidos experimentalmente da variação do campo de ressonância com a concentração. Temperatura 300 K.

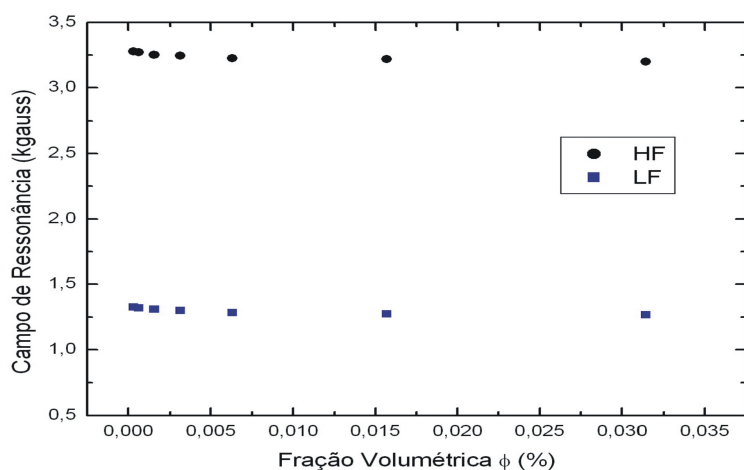


Figura 3.57: Valores obtidos experimentalmente da variação do campo de ressonância com a concentração, sem a aplicação de um campo magnético externo. Temperatura 100 K.

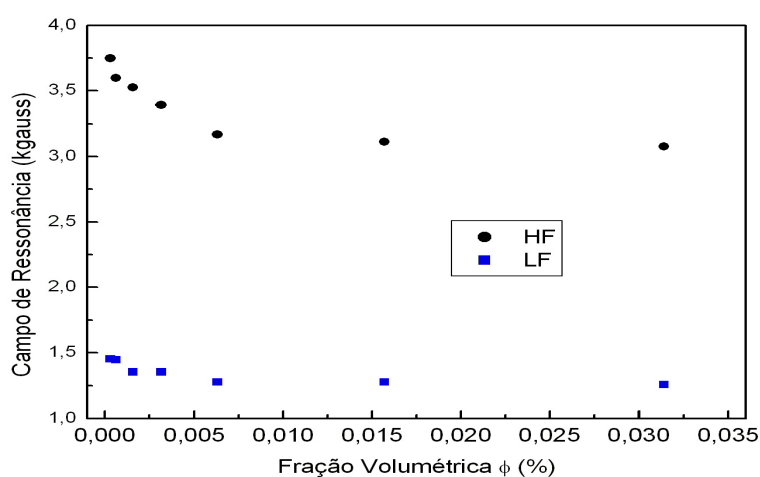


Figura 3.58: Valores obtidos experimentalmente da variação do campo de ressonância com a concentração, com a aplicação de um campo magnético externo. Temperatura 100 K.

superfície da partícula. No termo que descreve a anisotropia temos:

$$K_{ef} = K_N + \frac{6}{D}K_S, \quad (3.72)$$

onde K_N e K_S estão relacionados à anisotropia do núcleo e da superfície, respectivamente. O termo $\frac{6}{D}K_S$ aumenta muito para partículas pequenas e é o termo dominante. O campo

de demagnetização é desprezado por considerarmos as partículas como esféricas, ou seja, a contribuição seria zero. O termo de “exchange” também é desprezado pois no modo uniforme ou $n = 0$ ou $\mu = 0$ (uma aproximação feita por Aharoni e Shilov) (AHARONI, 1997; SHILOVI; RAIKHER, 1999). Esse termo poderia dar alguma contribuição para campos da ordem de 2,0 T. Para sistemas interagentes é necessário introduzir um termo a mais para que leve em conta essa interação. Assume-se a existência de dímeros (BAKUZIS et al., 2005) e que o campo de ressonância ocorre em campos magnéticos altos (cerca de 3000 G). Neste caso, existe uma orientação dos momentos magnéticos segundo esse campo. Para um dipolo puntiforme essa interação é calculada como:

$$H_{int}^{dim} = \frac{2\mu}{r_*^3}, \quad (3.73)$$

onde μ é o momento magnético da partícula e r_* é a distância centro-a-centro entre partículas vizinhas. Zhang (ZHANG; FREDKIN, 1996) calculou essa interação para a cadeia infinita de dipolos e encontrou que:

$$H_{int}^{dim} = \frac{2\xi(3)\mu}{r_*^3}, \quad (3.74)$$

onde $\xi(3)$ é a função zeta de Riemann com valor constante $\xi(3) = 1,202$. Ou seja, a interação dipolo-dipolo sempre diminui o valor do campo de ressonância com o incremento da concentração da partícula. Variando-se a concentração de partículas obtemos um gráfico mostrando essa relação (ver figura 3.59).

Extrapolando os valores dos gráficos da 3.57 e 3.58 podemos determinar o valor de $H_r(\phi = 0)$. Subtraindo esses valores de $H_r(\phi \neq 0)$, temos a seguinte expressão:

$$H_r(\phi = 0) - H_r(\phi \neq 0) = H_{int}, \quad (3.75)$$

Com isso chegamos a uma expressão para o cálculo da distância partícula-partícula,

$$r_* = \left[\frac{\pi M_S}{3(H_r(\phi = 0) - H_r(\phi))} \right]^{\frac{1}{3}} D. \quad (3.76)$$

No entanto, a aproximação de dipolo pontual não é adequada quando as partículas estão muito próximas. Se levarmos em conta as dimensões das partículas a forma para o campo de

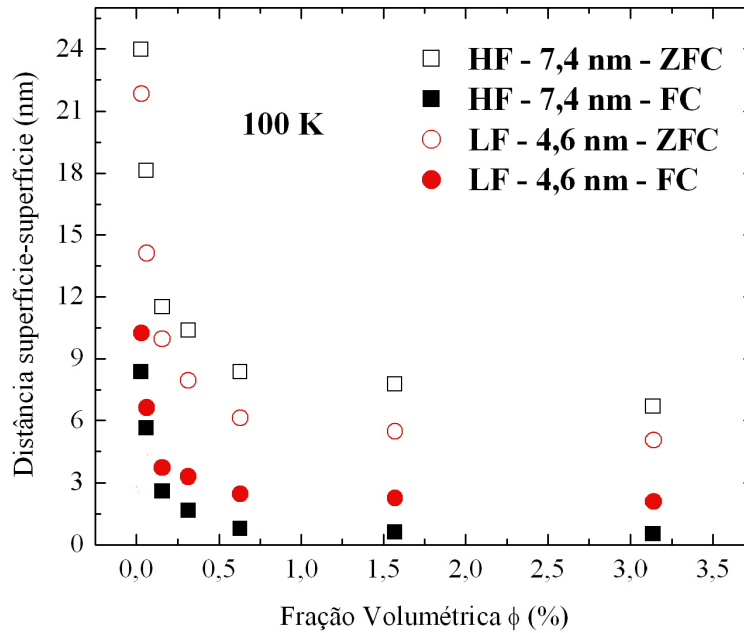


Figura 3.59: Gráfico mostrando a variação da distância superfície-superfície entre partículas no dímero com a concentração das partículas (fração volumétrica). Os pontos ZFC são os sem aplicação de campo magnético externo para a orientação da partícula, quando congeladas a 100 K. Os pontos FC referen-se as congeladas a 100 K com a aplicação de um campo externo de 1,5 T.

interação deve ser (BAKUZIS et al., 2005),

$$H_{int}^{dip} = \frac{2\mu r}{\left[r^2 - \frac{D^2}{4}\right]^2}, \quad (3.77)$$

onde r é a distância centro-a-centro correta para um dímero. Para essa amostra a magnetização de saturação a 100 K foi calculada numericamente e seu valor é $M_S = 480,85$ gauss. Foram calculadas, para essa amostra, a distância superfície-superfície para as partículas com linhas de ressonância em alto (HF) e baixo campo (LF). Os resultados foram apresentados como fração volumétrica ϕ versus a distância superfície-superfície (ver figura 3.59). Os resultados das distâncias superfície-superfície são apresentados nas tabelas 3.9 e 3.10.

A análise dos valores encontrados revela que a distância superfície-superfície muda com a variação da concentração e com a aplicação de um campo magnético externo para a orientação

Tabela 3.9: Fração volumétrica versus distância superfície-superfície. Amostra congelada a 100K com aplicação de um campo externo de 1.5 T para orientação da amostra. FCHF é o valor das distâncias superfície-superfície para partículas com linha de ressonância em alto campo e FCLF é para as partículas em baixo campo

Fração Volumétrica ϕ	Distância (nm)	Distância (nm)
(%)	FCHF	FCLF
0,0314	0,51	2,08
0,0157	0,6	2,26
0,0063	0,76	2,47
0,00314	1,65	3,28
0,00157	2,58	3,71
0,0006299	5,61	6,62
0,000314	8,36	10,24

Tabela 3.10: Fração volumétrica versus distância superfície-superfície. Amostra congelada a 100K sem aplicação de um campo externo para orientação da amostra. ZFCHF é o valor das distâncias superfície-superfície para partículas com linha de ressonância em alto campo e ZFCLF é para as partículas em baixo campo

Fração Volumétrica ϕ	Distância (nm)	Distância (nm)
(%)	ZFCHF	ZFCLF
0,0314	6,68	5,04
0,0157	7,74	5,46
0,0063	8,34	6,13
0,00314	10,37	7,93
0,00157	11,49	9,96
0,0006299	18,13	14,12
0,000314	23,97	21,82

da amostra. As tabelas 3.9 e 3.10 mostram as distâncias superfície-superfície nas concentrações 0,16 % e 3,1 %, para nanopartículas com linhas de ressonância em baixo campo (LF) e alto campo (HF), com campo magnético externo aplicado (FC) e sem campo magnético aplicado (ZFC). Para as nanopartículas em baixo campo (LF) os valores na concentração 0,16 % mudam de 3,71 (9,96)nm para 2,08 (5,04)nm na concentração 3,1 % . Para as nanopartículas em alto campo (HF) os valores mudam, na concentração 0,16 %, de 2,58 (11,49)nm para 0,51 (6,68)nm na concentração 3,1 %. Os valores entre parenteses são os valores sem campo magnético aplicado. Esses resultados confirmam a formação de aglomerados quando a nanopartículas está sob a ação de um campo magnético externo. Isso explica a alta birrefringência desse fluido magnético quando comparado aos fluidos magnéticos tradicionais.

Capítulo 4

Conclusões e perspectivas

4.1 Síntese e caracterização

- Conseguimos sintetizar, pela primeira vez, um fluido magnético iônico de ferrita de cádmio. O fluido apresenta dois sinais de ressonância magnética, um em campo baixo (LF) e outro em campo alto (HF). O pequeno diâmetro das nanopartículas e uma leve estequiometria permitem que esse fluido tenha comportamento magnético.
- O fluido, quando visto por MET, apresenta uma distribuição bi-modal de partículas, com diâmetros, respectivamente, 7,4 nm e 4,6 nm. Essa polidispersão tem 93 % de partículas com diâmetro médio de 4,8 nm e 7 % com diâmetro médio de 7,4 nm.
- O difratograma de pó dessa ferrita apresenta uma estrutura amorfa, enquanto na literatura é descrita uma estrutura do tipo espinélio. A estrutura tende a resolver à medida que aquecemos o pó. Esse aquecimento provoca a sinterização do material melhorando a cristalinidade das nanopartículas.
- As ferritas de $CdFe_2O_4$ são classificadas na literatura como antiferromagnéticas. Porém, as nanopartículas da ferrita quando são muito pequenas ($\sim 5 - 9nm$), exibem comportamento ferrimagnético. Esse comportamento é atribuído a uma vacância no sítio A ou no sítio B, na estrutura espinélio. Essa vacância se deve a um pequeno desvio da estequiometria o que provoca um arranjo não colinear dos spins, e a efeitos de superfície. Para as ferritas com diâmetro maior esses spins se cancelam e o comportamento ferrimagnético

anula-se.

- A curva de birrefringência é bem explicada desde que os parâmetros da poldispersividade, a dependência da permeabilidade magnética e da formação de cadeias estejam incluídas no modelo de birrefringência. Quando isso acontece o modelo e os dados experimentais têm ótima concordância. Neste experimento, ao contrário de investigações anteriores, não há contribuição relevante de monômeros. Os dados de birrefringência são dominados por cadeias de nanopartículas magnéticas que incluem dímeros e tetrâmeros.
- A transmissividade (TR) da amostra de fluido magnético de ferritas de cádmio mostra que, mesmo em altas concentrações, os valores são altos quando comparados a outros fluidos magnéticos. Esse resultado se deve à formação de longas cadeias de partículas que aparecem com a aplicação de um campo magnético externo.

4.2 Ressonância magnética

- Os espectros de ressonância magnética mostram duas curvas de absorção: uma em alto campo (HF) e outra em baixo campo (LF). Associamos a curva de absorção em LF às partículas menores (4,6nm), pois o campo de ressonância dessas partículas está em $g \approx 4$, o que é característico de curvas de absorção de ferro F3(III) em sítios desordenados, de baixa simetria. O sinal é mais intenso pois ele é devido a um maior número de partículas ($\approx 93\%$). O segundo sinal, em campo de ressonância mais alto (HF), está em $g \approx 2$ que é característico da partículas com melhor simetria. O sinal é menos intenso pois as partículas representam apenas 7% do total. Isso explica o resultado do difratograma de pó, pois o sinal da difração de raios-X está na região característica de estrutura espinélio, mas está mascarado pelo sinal da grande maioria das partículas sem simetria definida, ou amorfas.
- Na variação da largura de linha com a temperatura notamos que a constante B, relacionada à barreira de energia, tem um significativo aumento, tanto com a temperatura como com a concentração. Mas ela é mais sensível à variação de temperatura em altas concentrações que favorece o aparecimentos de dímeros e cadeias, quando um campo magnético

externo é aplicado. A constante A está relacionada à distância entre as partículas e uma maior concentração que favorece o aparecimento de dímeros e cadeias. Ao contrário, a baixa concentração pode favorecer o aparecimento de uma segregação de fase, com a formação de gotas. A formação dessas gotas seria mais evidente na baixa concentração, pois as forças de interações entre as partículas seriam menores. A teria um raio efetivo maior do que o da partícula e seria "vista" pela ressonância como uma partícula de raio maior e portanto, com um alargamento da linha de ressonância.

- Na variação da largura de linha com a concentração, os efeitos só são observados nas linhas em alto campo de ressonância (HF) formada pelas partículas maiores e em baixa temperatura. Sob o efeito da baixa temperatura, a constante C , que representa as outras interações, é muito pequena, ou seja, só prevalecem os efeitos das contribuições dipolares. Essas contribuições são muito maiores quando aplicamos um campo magnético externo. Em baixas concentrações, as interações entre as partículas maiores, que estão em menor número, é menor, o que favorece o alinhamento das partículas quando da aplicação de um campo magnético.
- Na variação do campo de ressonância com a temperatura notamos que os dados obtidos via MET concordam com os dados obtidos via ressonância. A razão entre as áreas dos sinais de ressonância em alto e baixo campo, e a razão entre os valores dos dois diâmetros das duas distribuições (dados de MET e do ajuste da curva de distribuição pela log-normal), são praticamente iguais. Isso reforça a idéia que o sinal em baixo campo de ressonância (LF) é devido às partículas menores (com baixa simetria) e o sinal em alto campo (HF) é devido as partículas maiores (com melhor simetria).
- Os efeitos da variação angular do campo de ressonância foram estudados em duas concentrações (1:1 e 1:10). Quando comparamos os resultados notamos que a constante de anisotropia passa a ter um termo biaxial, além do termo uniaxial. O termo biaxial, ou de quadrupolo (H_{K4}), ocorre na concentração mais alta onde é possível a formação de aglomerados e cadeias. Os valores do termo uniaxial (H_{K2}) dobram quando aumentamos a concentração, devido aos efeitos de superfície. O aumento do termo biaxial seria explicado pelo aumento dos efeitos "bulk".

- O valor da fase (φ) para a amostra mais concentrada é bastante sensível à temperatura, indicando uma mudança da orientação dos spins da superfície quando a temperatura muda de 100 K para 120 K. Esse efeito só é causado na amostra mais concentrada, indicando uma dependência com a concentração. Ou seja, a proximidade das partículas afeta a orientação dos spins na superfície da partícula. Essa mudança é notada quando fazemos o gráfico do campo de ressonância pela variação angular, pois a linha dá um salto de aproximadamente 20 graus quando comparada com a amostra menos concentrada.
- O efeito da formação de dímeros e cadeias, devido à concentração, nos possibilitou o cálculo das distâncias superfície-superfície para cada uma das situações. Os valores encontrados mostram maiores valores para dímeros com ou sem a aplicação de um campo magnético externo. Nessas cadeias, a ação dos vizinhos mantém as partículas mais próximas uma das outras, diminuindo a distância superfície-superfície.

4.3 Perspectivas

Considerando os resultados apresentados neste trabalho recomendamos como temas para futuras investigações:

- Aprimorar a síntese para um melhor controle dos diâmetros das partículas.
- Melhorar a cobertura das partículas para, conseqüentemente, melhorar a estabilidade coloidal.
- Sintetizar fluidos mais concentrados para o estudo da magnetização e das forças de interações partícula-partícula.
- Identificar as porcentagens das espécies que formam o fluido magnético, para uma maior clareza na identificação dos sinais obtidos.
- Sintetizar o fluido magnético de ferrita de cádmio surfactado, para o estudo sobre a cobertura das partículas.
- Fazer o estudo da variação do campo de ressonância e da largura de linha em temperaturas próximas a 0 K, para um melhor entendimento das dependências do sinal com a temperatura.

-
- Fazer o estudo da variação do campo de ressonância com a concentração e com o ângulo de orientação, começando em temperaturas próximas a 0 K, para um melhor entendimento da dependência com o ângulo e com a concentração.

Apêndice A

A.1 Cálculo do valor de $\langle \mu \rangle$

Vamos considerar um sistema consistindo de N átomos não interagentes numa substância na temperatura absoluta T e colocada num campo externo \vec{H} , colocado ao longo do eixo z . A energia magnética de cada átomo pode ser escrito como

$$\epsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (\text{A.1})$$

Onde $\vec{\mu}$ é o momento magnético do átomo. Ele é proporcional ao momento angular total $\hbar\vec{J}$ do átomo é convenientemente escrito como

$$\vec{\mu} = g\mu_0\vec{J} \quad (\text{A.2})$$

onde

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (\text{A.3})$$

ou magneton de Bohr, m é a massa do elétron e g é o fator g do átomo.

Combinando A.1 e A.2 nos obtemos

$$\epsilon = -g\mu_0\vec{J} \cdot \vec{H} = -g\mu_0 H J_z \quad (\text{A.4})$$

se \vec{H} esta na direção z . Na descrição da mecânica quântica os valores que J_z pode assumir são discretos e e dados por

$$J_z = m$$

onde m pode ter qualquer dos valores entre $-J$ e $+J$, valores inteiros

$$m = -J, -J + 1, -J + 2, \dots, J - 1, J$$

Então há $2J+1$ possíveis valores de m correspondendo a várias possíveis projecções do vetor momento angular ao longo do eixo z . Portanto, devido a A.4, as possíveis energias magnéticas do átomo são

$$\epsilon_m = -g\mu_0 H m \quad (\text{A.5})$$

Mas a possibilidade de encontrar um átomo num determinado estado é

$$P_+ = C e^{-\beta \epsilon_+} = C e^{\beta \mu H} \quad (\text{A.6})$$

ou

$$P_- = C e^{-\beta \epsilon_-} = C e^{-\beta \mu H} \quad (\text{A.7})$$

onde $\beta = (kT)^{-1}$

então a probabilidade P_m que o átomo esteja num estado m é

$$P_m \propto e^{-\beta \epsilon_m} = e^{\beta g \mu_0 H m}$$

A componente z do momento magnético nesse estado é igual

$$\mu_z = g\mu_0 m$$

A componente z do momento magnético de um átomo é, portanto

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 H m} (g\mu_0 m)}{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 H m}} \quad (\text{A.8})$$

Se fizermos

$$Z_a = \sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 H m} \quad (\text{A.9})$$

então

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_a}{\partial H} = \sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 H m} (g\mu_0 m) \quad (\text{A.10})$$

onde Z_a é a função de partição do átomo. Portanto A.8 torna-se

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_a} \frac{\partial Z_a}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial H} \quad (\text{A.11})$$

Para facilitar os cálculos vamos substituir

$$\beta g \mu_0 H = \frac{g \mu_0 H}{kT} = \eta$$

que é um parâmetro que mede a razão da energia magnética $g \mu_0 H$, que tende a alinhar o momento magnético com a energia térmica kT , que tende a mantelo randomicamente orientado.

Então A.9 torna-se

$$Z_a = \sum_{m=-J}^J e^{\eta m} = e^{-\eta J} + e^{-\eta(J+1)} + \dots e^{\eta J}$$

que é uma série geométrica finita onde cada termo é obtido do precedente com o resultado multiplicado por e^η . Portanto

$$Z_a = \frac{e^{-\eta J} - e^{\eta(J+1)}}{1 - e^\eta}$$

Se multiplicarmos o numerador e o denominador por $e^{-\frac{\eta}{2}}$, temos

$$Z_a = \frac{e^{-\eta(J+\frac{1}{2})} - e^{\eta(J+\frac{1}{2})}}{e^{-\frac{\eta}{2}} - e^{\frac{\eta}{2}}} \quad (\text{A.12})$$

ou

$$Z_a = \frac{\sinh(J + \frac{1}{2})\eta}{\sinh(\frac{1}{2}\eta)}$$

lembrando que

$$\sinh(y) = \frac{e^y - e^{-y}}{2}$$

então

$$\ln Z_a = L n \left(\sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) \eta - \ln \left(\sinh \left(\frac{1}{2} \right) \eta \right) \right) \quad (\text{A.13})$$

Portanto

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_0 \left[\frac{(J + \frac{1}{2}) \cosh(J + \frac{1}{2})\eta}{\sinh(J + \frac{1}{2})\eta} - \frac{\frac{1}{2} \cosh(\frac{1}{2}\eta)}{\sinh(\frac{1}{2}\eta)} \right]$$

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_0 J B_J(\eta) \tag{A.14}$$

onde

$$B_j(\eta) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left(J + \frac{1}{2} \right) \eta - \frac{1}{2} \coth \frac{1}{2} \eta \right] \tag{A.15}$$

que é a equação de Brillouin.

Apêndice B

B.1 A Energia Livre

A energia livre $G(T,H)$ de 1 cm^3 de um cristal magnetizado e, para T e H constantes, uma função da orientação do vetor magnetização. Essa energia inclui o campo magnético estático, a anisotropia cristalina, a energia de demagnetização, etc. Coloquemos a direção de equilíbrio do vetor magnetização na direção ζ , e chamemos de ξ e η dois pequenos ângulos de desvio em duas direções perpendiculares. As equações de movimento são (SMIT; BELJERS, 1955):

$$\begin{aligned} -M\dot{\eta} &= \gamma \frac{\partial G}{\partial \xi} \\ M\dot{\xi} &= \gamma \frac{\partial G}{\partial \eta} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Para pequenos desvios da posição de equilíbrio podemos usar, para G , os primeiros termos de uma série de Taylor:

$$G = G_0 + \frac{1}{2} (G_{\xi\xi}\xi^2 + 2G_{\xi\eta}\xi\eta + G_{\eta\eta}\eta^2) \quad (\text{B.2})$$

Substituindo o valor de G na equação B.1 termos,

$$\begin{aligned} -M\dot{\eta} &= \gamma(G_{\xi\xi}\xi + G_{\xi\eta}\eta) \\ M\dot{\xi} &= \gamma(G_{\eta\xi}\xi + G_{\eta\eta}\eta) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Essas equações tem soluções que variam harmonicamente com o tempo se a frequência angular ω satisfazer a equação:

$$\omega_r = \left(\frac{\gamma}{M} \right) (G_{\xi\xi}G_{\eta\eta} - G_{\xi\eta}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.4})$$

B.1.1 A Freqüência de Ressonância

Para uma orientação arbitrária da posição de equilíbrio, com respeito a um sistema de coordenadas polares (ϑ, φ) nos obtemos;

$$\omega_r = \left(\frac{\gamma}{M \sinh \vartheta} \right) (G_{\vartheta\vartheta}G_{\varphi\varphi} - G_{\vartheta\varphi}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.5})$$

onde a segunda derivada é feita na posição de equilíbrio ($G_{\vartheta}=G_{\varphi}=0$).

A B.5 não é válida para $\sinh \vartheta = 0$. Podemos ver que a freqüência de ressonância depende da geometria e do efeito de forma da amostra.

Apêndice C

C.1 Cálculo da Média dos Quadrados da Frequência de Absorção

Suponhamos um campo magnético \vec{H} aplicado ao longo da direção z, e que um campo oscilante esta ao longo do eixo x. Aqui β denota o magneton de Bohr, nuclear ou eletrônico, e g é o fator de Landé correspondente (VLECK, 1948).

A matrix Hamiltoniana é:

$$H = g\beta H \sum_j S_{zj} + \sum_{k>j} A_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k + \sum_{k>j} B_{jk} \vec{S}_{zj} \cdot \vec{S}_{zk} \quad (\text{C.1})$$

$$\text{com } A_{jk} = \tilde{A}_{jk} + g^2 \beta^2 r_{jk}^{-3} \left[\frac{3}{2} \gamma_{jk}^2 - \frac{1}{2} \right], \quad B_{jk} = -3g^2 \beta^2 r_{jk}^{-3} \left[\frac{3}{2} \gamma_{jk}^2 - \frac{1}{2} \right]$$

É preciso distinguir entre os símbolos A_{jk} e \tilde{A}_{jk} . Ambos aparecem como coeficientes de um produto escalar $\vec{S}_j \cdot \vec{S}_k$, mas \tilde{A}_{jk} significa os efeitos de troca sozinho, enquanto A_{jk} contém, também, uma contribuição dipolar.

O produto escalar $\vec{S}_j \cdot \vec{S}_k$ comuta com $S_x = \sum_x S_{xj}$. portanto o segundo membro da equação C.1 não tem influência na média:

$$\overline{\langle \nu^2 \rangle} = \frac{\sum_{n,n'} \{ \nu_{n,n'}^2 |(S_x)_{n,n'}|^2 \}}{\sum_{n,n'} |(S_x)_{n,n'}|^2} \quad (\text{C.2})$$

ou seja, o troca não afeta a média dos quadrados da frequência de absorção.

O truque agora é notar que o numerador e o denominador da equação C.2, podem ser expressos como uma soma diagonal. Se usarmos Tr como o traço ou como a soma da diagonal da matrix, podemos escrever:

$$\overline{\langle \nu^2 \rangle} = -\frac{Tr[HS_x - S_xH]^2}{h^2 Tr(S_x)^2} \quad (C.3)$$

Para avaliar o Traço na equação C.3 vamos usar algumas relações de comutação e traço:

$$S_{xj}S_{yk} - S_{yk}S_{xj} = \delta_{jk}S_{zj}i, \quad TrS_{zj}^2 = \frac{1}{3}S(S+1)(2S+1)^N, \quad TrS_{zj} = 0$$

onde s é o número quântico do spin do elétron de um átomo individual. O traço sobre os diferentes átomos pode ser computado independentemente. Então:

$$TrS_{xj}S_{xk} = TrS_{xj} = TrS_{xk} = 0(j \neq k) \quad (C.4)$$

Procedendo dessa maneira, nos encontramos que

$$Tr(S_x)^2 = \frac{1}{3}NS(S+1)(2S+1)^N \quad (C.5)$$

$$HS_x - S_xH = Hg\beta i \sum_j S_{yj} + i \sum_{k>j} B_{jk}(S_{yj}S_{zk} + S_{yk}S_{zj}) \quad (C.6)$$

o que nos leva na equação:

$$-\frac{Tr(HS_x - S_xH)^2}{(2S+1)^N} = \frac{1}{3}Ng^2\beta^2H^2S(S+1) - \left(\frac{2}{9}\right)S^2(S+1)^2 \sum_{k>j} B_{jk}^2 \quad (C.7)$$

portanto, podemos escrever que o desvio da média dos quadrado da frequência de Larmor é:

$$\overline{\langle \Delta \nu^2 \rangle} = \overline{\left\langle \left(\nu - \frac{g\beta H}{h} \right)^2 \right\rangle} = \overline{\langle \nu^2 \rangle} - \frac{g^2\beta^2H^2}{h^2} = \frac{\Delta H^2 g^2\beta^2}{h^2} = \frac{1}{3}S(S+1)h^{-2} \sum_k B_{jk} \quad (C.8)$$

$$\Delta H^2 = \frac{4}{g^2\beta^2} \left[\frac{1}{3}S(S+1)^{-2} \sum_k B_{jk}^2 \right] \quad (C.9)$$

$$\therefore \Delta H_{pp} = \frac{2}{g\beta} \left[\frac{1}{3}S(S+1)^{-2} \sum_k B_{jk} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (C.10)$$

Referências Bibliográficas

- AHARONI, A. *J. Appl. Phys.*, v. 61, p. 3302, 1987.
- AHARONI, A. *J. Appl. Phys.*, v. 81, p. 830, 1997.
- AKULOV, N. *Ferromagnetism*. Moscow and Leningrado: ONTI, 1939.
- ARKAD´YEV, V. *J. Russ. Phys.-Chem. Soc. and Phys Part*, v. 44, p. 165, 1913.
- ARKAD´YEV, V. *J. Russ. Phys.-Chem.. Soc.*, v. 45, p. 103412, 1919.
- ARKAD´YEV, V. *Ann. d. Phys.*, v. 58, p. 105, 1919.
- ATKINS, P. *Physical Chemistrycs*. [S.l.]: Oxford Oxford, 1994.
- BACRI, J. et al. *J. Mag. Mag. Mat.*, v. 122, p. 399, 1993.
- BACRI, J. et al. *J. Phys.*, v. 48, p. 1385, 1987.
- BAILEY, R. *J. Mag. Mag. Mat.*, v. 39, p. 178, 1983.
- BAKUZIS, A. *J. Appl. Phys.*, v. 87, p. 2497, 2000.
- BAKUZIS, A. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 85(10), p. 7480, 1999.
- BAKUZIS, A. et al. *Submetido*, 2005.
- BAKUZIS, A. et al. *Applied Physical Letters*, v. 84, p. 2355, 2004.
- BEAN, C.; LIVINGSTON, J. *J. Appl. Phys.*, v. 80(4), p. 120S, 1959.
- BEE, A. et al. *J. Magn. Magn Mater.*, v. 149, p. 6, 1995.
- BELJERS, H. *Physica*, v. 17, p. 269, 1951.
- BENNET, A.; COOPER, B. *Phys. Rev.*, v. 3, p. 1642, 1972.
- BERGER, R. et al. *J. Magn. Magn. Matter*, v. 167, p. 129, 1997.
- BERKOVSKI, B.; BASHTOVOY, V. *Magnetics Fluids and Applications Handbook*. [S.l.]: UNESCO New York, 1996.

- BERKOVSKY, B. et al. *Magnetics Fluids: Engineering Applications*. [S.l.]: Oxford New York, 1993.
- BISSEY, R. B. and J.C. et al. *J. Phys. : Condens. Matter*, v. 10, p. 8589, 1998.
- BISSEY, R. B. and J.C. et al. *J. Magn. Magn. Mater*, v. 167, p. 129, 1997.
- BITTER, F. *Phys. Rev.*, v. 41, p. 507, 1932.
- BLOMBERGEN, N. *Proc. I.R.E.*, v. 44, p. 1259, 1956.
- BODKER, F. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 72, p. 282, 1994.
- BOZORTH, R. *Phys. Rev. Letters*, v. 1, p. 362, 1958.
- BRINKER, C.; SCHERER, G. *J. Non-Crist. Solids*, v. 70, p. 301, 1985.
- BROOKS, H. *Phys. Rev.*, v. 58, p. 909, 1940.
- BROWN, W. *Phys. Rev.*, v. 130, p. 1677, 1963.
- CABUIL, V. *Thésis*. Tese (Doutorado) — Université Pierre Marie Curie Paris, 1987.
- CALLEN, H.; CALLEN, E. *J. Phys. Solids*, v. 27, p. 1271, 1966.
- CHAPMAN, D. *Phil. Mag*, v. 25, p. 475, 1913.
- CHEN, C. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 84, p. 2184, 1998.
- CHEN, C. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 86, p. 2161, 1999.
- CHEN, W. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 71(11), p. 5579, 1992.
- COHEN, R. *Applications of Mössbauer spectroscopy*. [S.l.]: Academic Press, 1976.
- CULLITY, B. *Introduction to Magnetics Materials*. [S.l.]: Addison-Wesley New York, 1972.
- CULLITY, B. *Elements of X - Ray Diffraction*. [S.l.]: Addison-Wesley London, 1978.
- DASILVA, M. et al. *Scientific And Clinical Applications of Magnetics Carriers*. [S.l.]: Plenum Press New York, 1997.
- DAVIES, H.; LLEWELLYN, J. 1979, v. 12, p. 1357, 1979.
- DORFMAN, Y. *Zs. f. Phys.*, v. 17, p. 98, 1923.
- DORFMAN, Y. *Magnetic Properties and the Structure of Matter*. Moscow: Gostekhizdat, 1955.
- DORMANN, J. et al. *Phys Rev. B*, v. 53, p. 14291, 1996.

- DORMANN, J. et al. *J. Magn. Magn Mater.*, v. 202, p. L139, 1998.
- DORMANN, J. et al. *J. Phys. C*, v. 21, p. 2015, 1988.
- DORMANN, J. et al. *Advances in Chemical Physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1997.
- ELMORE, W. *Phys. Rev.*, v. 54, p. 309, 1938.
- FLETCHER, G. *Proc. Phys. Soc. (London)*., A67, p. 505, 1954.
- FREI, E. et al. *Phys. Rev.*, v. 106, p. 446, 1957.
- FRENKEL, J.; DORFMAN, J. *Nature*, v. 126, p. 274, 1930.
- GAJBHIYE, N. et al. *Hyperfine Interactions*, v. 156/157, p. 57, 2004.
- GANSR.; LOYARTE, R. *Ann. d. Phys.*, v. 64, p. 209, 1921.
- GAZEAU, F. et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 186, p. 175, 1998.
- GONZALEZ-SANDOVAL, M. et al. *Journal of Alloys and Compoud*, v. 369, p. 190, 2004.
- GOUY, G. *J. Phys.*, v. 9, p. 457, 1910.
- GRIFFITHS, J. *Nature*, v. 158, p. 670, 1946.
- HAMAKER, H. *Physica*, v. 4, p. 1058, 1937.
- HANEDA, K. *Can. J. Phys.*, v. 65, p. 1233, 1986.
- HANSEN, M.; MORUP, S. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 184, p. 262, 1998.
- HASTINGS, J.; CORLISS, L. *Phys. Rev.*, v. 102(6), p. 1460, 1956.
- HESSELINK, Y. et al. *J. Colloid Sci.*, v. 75, p. 2094, 1971.
- ISHII, Y.; SATO, M. *J. Appl. Phys.*, v. 58 (3), p. 880, 1986.
- ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surface Forces*. [S.l.]: Academic Press, 1992.
- JACOBS, I.; BEAN, C. *Phys. Rev.*, v. 100, p. 1060, 1955.
- JOLIVET, J.; FRUNCHART, R. M. *J. Nouv. J. Chemie*, v. 7, p. 325, 1983.
- JOLIVET, J.; TRONC, E. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 125, p. 688, 1988.
- KEPERT, D. *The Early Traditions Metals*. [S.l.: s.n.], 1972.
- KHALAFALLA, S.; REIMERS, G. [S.l.], 1973.
- KITTEL, C. *Phys. Rev.*, v. 70, p. 965, 1946.

- KITTEL, C. *Phys. Rev.*, v. 71, p. 270, 1947.
- KITTEL, C. *Phys. Rev.*, v. 71, p. 270, 1947.
- KITTEL, C. *Phys. Rev.*, v. 73, p. 155, 1948.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: Academic Press New York, 1978.
- KIYAMA, M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 47(7), p. 1646, 1974.
- KODAMA, R. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 394, 1996.
- KONDORSKII, E. *IZV. Akad. Nauk SSSR*, v. 16, p. 398, 1952.
- LAMER, V.; DINEGAR, R. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 72(11), p. 4847, 1950.
- LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. *Physik. Z. Sowjetunion*, v. 8, p. 153, 1935.
- LANGBEIN, D. *Van der Waals Attraction*. [S.l.]: Springer-Verlag Heidelberg, 1974.
- LIVAGE, J. et al. *Prog. Solid. St. Chem.*, v. 18, p. 259, 1988.
- LUTTINGER, J.; KITTEL, C. *Helv. Phys. Acta*, v. 21, p. 480, 1948.
- MACDONALD, J. *Proc. Phys. Soc.*, A 64, p. 968, 1951.
- MASSART, R. [S.l.], 1979.
- MASSART, R. *IEEE Trans Mag.*, v. 17, p. 1247, 1981.
- MASSART, R. [S.l.], 1982.
- MASSART, R. et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 149, p. 1, 1995.
- MATIJEVIC, E. *Prog. Colloid and Polymer Sci.*, v. 61, p. 24, 1976.
- MATIJEVIC, E. *Trends in Electrochemistry*. Plenum: Bockris J.O'M et al, 1977.
- MATIJEVIC, E. *Corrosion*, v. 35, p. 264, 1979.
- MATIJEVIC, E. *Pure and Appl. Chem.*, v. 50, p. 1193, 1980.
- MATIJEVIC, E. *Pure and Appl. Chem.*, v. 52, p. 1179, 1980.
- MATIJEVIC, E. *Acc. Chem. Res.*, v. 14, p. 22, 1981.
- MATIJEVIC, E. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, v. 15, p. 483, 1985.
- MATIJEVIC, E. *Langmuir*, v. 2, p. 12, 1986.
- MEIKLEJONH, A. *J. Appl. Phys.*, v. 33, p. 1328, 1962.

- MORAIS, P. et al. *Phil. Mag. Lett.*, v. 55, p. 181, 1987.
- MORAIS, P. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 79, p. 7931, 1996A.
- MORAIS, P.; QU, F. *J. Magn. Magn. Mater*, v. 252, p. 117, 2002.
- MORAIS, P. et al. *IEEE Transaction on Magnetism*, v. 3(35), p. 2639, 2003.
- MORUP, S. et al. *Journal Of Magn. Magn. Mater*, v. 68, p. 160, 1987.
- MORUP, S.; TRONC, E. *Phys Rev. Lett.*, v. 72, p. 3278, 1994.
- MÖSSBAUER, R. *Z. Phys.*, v. 151, p. 124, 1958.
- NEÈL, L. *Compt. Rend.*, v. 1949, p. 664, 1949.
- NEÈL, L. *Phys. Radium*, v. 15, p. 225, 1954.
- NETO, K. et al. *J. Appl. Phys*, v. 89, p. 3362, 2001.
- O'REILLY, W.; ANDERSON, J. *Magnetic Properties*. New York: Eds. Interscience, 1965. (Physics and Chemistry of the Organic Solid State, II).
- PAPPEL, S. *US Patent 3 215 572*. [S.l.], 1965.
- PEREIRA, A. *Caracterização Magnética de Fluidos Magnéticos À Base de Ferritas de Cobre e Níquel*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2000.
- PFANNES, H. et al. *Hyp. Inter.*, v. 113, p. 507, 1998.
- POLDER, D. *Phil. Mag.*, v. 40, p. 99, 1949.
- PORTIS, A. *Phys. Rev.*, v. 91, p. 1071, 1953.
- QU, F.; MORAIS, P. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p. 8588, 1999.
- QU, F.; MORAIS, P. *J. Chem. Phys.*, v. 111(18), p. 8588, 1999.
- QU, F.; MORAIS, P. *J. Phys. Chem. and Morais P. C.*, v. 104, p. 5232, 2000.
- RICE, O. *Phys. Rev.*, v. 31, p. 105, 1928.
- ROSENSWEIG, R. [S.l.], 1969.
- ROSENSWEIG, R. *Ferrohydrodynamics*. [S.l.]: Cambridge New York, 1985.
- ROWELL, R.; LEVIT, A. *J. Coll. Interf. Sci.*, v. 34, p. 585, 1970.
- SAPIEZKO, R.; MATIJEVIC, E. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 74, p. 405, 1980.
- SAWATZKY, G. et al. *Phys. Rev.*, v. 187, p. 747, 1969.

- SCHMICKLER, W. *Chem Rev.*, v. 96, p. 3177, 1996.
- SHAW, D. *Introdução À Química Dos Colóides e de Superfície*. [S.l.]: Edgard Blucher São Paulo, 1975.
- SHILOVI, V.; RAIKHER, Y. *Phys. Rev. Lett.*, B 60, p. 11902, 1999.
- SILVA, O. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 93(10), p. 8456, 2003.
- SILVA, O.; MORAIS, P. *J. Mag. Mag. Mater*, v. 289, p. 136, 2005.
- SMIT, J.; BELJERS, H. *Phil. Res. Rep.*, v. 10, p. 113, 1955.
- SMIT, J.; WIJN, H. *Adv. in Electr.*, v. 6, p. 70, 1954.
- SMIT, J.; WIJN, H. *Ferrites*. London: Cleaver-Hume, 1959.
- SNOEK, J. *Nature*, v. 160, p. 90, 1947.
- SNOEK, J. *Physica*, v. 14, p. 207, 1948.
- SUGIMOTO, E.; MATIJEVIC, E. *J. Coll. Interface Sci.*, v. 74, p. 227, 1980.
- SUGIMOTO, T. *AIChE Journal*, v. 24, p. 1125, 1978.
- SUGIMOTO, T. *Adv. Coll. and Interf. Sci.*, v. 28, p. 65, 1987.
- SUGIMOTO, T.; YAMAGUCHI, G. *J. Crystal Growth*, v. 34, p. 253, 1976.
- SUHL, H. *Phys. Rev.*, v. 97, p. 555, 1955.
- TARI, A. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 54, p. 3351, 1983.
- TOURINHO, F. et al. *Prog. Coll. Polym. Sci*, v. 79, p. 128, 1989B.
- TRONC, E. et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materrals*, v. 221, p. 63, 2000.
- TRONC, E.; JOLIVET, J. *Mat. Res. Bull.*, v. 17, p. 1365, 1982.
- TRONC, E.; JOLIVET, J. *Adsorption Science Tecnol.*, v. 1, p. 247, 1984.
- TRONC, E. et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, v. 80, p. 2619, 1984.
- TRONCONI, A. et al. *J. Mag. Mag. Mater.*, v. 90, p. 122, 1993.
- UPADHYAY, C.; VERMA, H. *Journal Of Applied Physics*, v. 95, p. 5746, 2004.
- VLECK, J. V. *Phys. Rev.*, v. 52, p. 1178, 1937.
- VLECK, J. V. *Phys. Rev.*, v. 74, p. 1168, 1948.
- VLECK, J. V. *Physica*, v. 17, p. 234, 1951.

- VONSOVSKII, S. *Modern Theory of Magnetism*. Moscow: Gostekhizdat, 1953.
- VONSOVSKII, S. *Ferromagnetic Resonance*. [S.l.]: Pergamon Oxford, 1966.
- WARREN, B. *X-Ray Diffraction*. [S.l.]: Dover New York, 1990.
- WOLFFARTH, E. *Phil. Mag.*, v. 8(30), p. 87, 1959.
- YOKOYAMA, M. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 80(2), p. 1015, 1996.
- YOKOYAMA, M. et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 183, p. 173, 1998.
- YOKOYAMA, M. et al. Magnetization of cadmium ferrite prepared by coprecipitation. *J. Appl. Phys.*, v. 80, p. 1015, 1996.
- ZAVOISKII, E. *J. Phys. URSS*, v. 10, p. 197, 1946.
- ZHANG, K.; FREDKIN, D. *J. Appl. Phys.*, v. 79, p. 5762, 1996.
- ZHAO, L. et al. *Materials Letters*, v. 60, p. 1, 2006.