

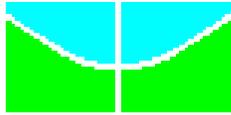
**UnB** – Universidade de Brasília  
**IF** – Instituto de Física



**DESORDEM DE SPINS, ANISOTROPIA MAGNÉTICA E MAGNETO-  
ÓTICA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA**

**EDUARDO CARVALHO SOUSA**

**BRASÍLIA – DF  
2007**



**UnB** – Universidade de Brasília  
**IF** – Instituto de Física



**TESE DE DOUTORADO EM CO-TUTELA ENTRE A  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA E A UNIVERSITÉ PARIS VI**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

APRESENTADA POR:  
**EDUARDO CARVALHO SOUSA**

**DESORDEM DE SPINS, ANISOTROPIA MAGNÉTICA E MAGNETO-  
ÓTICA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA**

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT	(ORIENTADOR – UNB – BRASIL)
PROFa. DRa. RÉGINE PERZYNSKI	(ORIENTADORA – UPMC – FRANÇA)
PROF. DR. PEDRO LICINIO	(MEMBRO – UFMG – BRASIL)
PROF. DR. YURIY RAIKHER	(MEMBRO – UPMC – FRANÇA)
PROF. DR. FRANCISCO TOURINHO	(MEMBRO – UNB – BRASIL)
PROF. DR. FABRICE COUSIN	(MEMBRO – LLB – FRANÇA)



**UnB** – Universidade de Brasília

**IF** – Instituto de Física

THÈSE de DOCTORAT en COTUTELLE entre  
l'UNIVERSITÉ PARIS VI et l'UNIVERSIDADE de BRASÍLIA

Spécialité :

Physique de la Particule au Solide, Modèles et Expériences

présentée par

**Eduardo CARVALHO SOUSA**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS VI

DOCTEUR de l'UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Sujet de la thèse :

**DESORDRE DE SPINS, ANISOTROPIE MAGNETIQUE ET  
MAGNETO-OPTIQUE DE NANOPARTICULES DE FERRITES**

Date de Soutenance : 26 novembre 2007

devant le jury composé de :

M. RAIKHER Yuriy L.

Rapporteur

M. LICINIO Pedro

Rapporteur

M. COUSIN Fabrice

Examineur

M. TOURINHO Francisco A.

Examineur

M. DEPEYROT Jérôme

Directeur de thèse

Mme. PERZYNSKI Régine

Directeur de thèse

*Aleluia!*

*Louvem, servos de Javé,  
louvem o nome de Javé!  
Seja bendito o nome de Javé,  
desde agora e para sempre.  
Do nascer do sol até o poente,  
louvado seja o nome de Javé!*

*Javé se eleva sobre todos os povos,  
sua glória está acima do céu!  
Quem é igual a Javé nosso Deus,  
que se eleva em seu trono,  
e se abaixa para olhar,  
pelo céu e pela terra?*

*Ele ergue da poeira o fraco  
e tira do lixo o indigente,  
fazendo-o sentar-se com os príncipes,  
ao lado dos príncipes do seu povo.  
Ele faz a estéril sentar-se em sua casa,  
como alegre mãe de seus filhos.  
Aleluia!*

**Salmo 113 – O grande mistério de Deus**

*“On ne voit bien qu'avec le coeur. L'essentiel est invisible pour les yeux”*

**Le Petit Prince**

*“Vê-se bem apenas com o coração. O mais importante é invisível para os olhos”*

**O Pequeno Príncipe**

**À minha Mãe *Natail* e ao meu Pai *José de Ribamar*  
Aos meus irmãos *Darlene, Marlene e Paulo***

**A minha querida *Marcia***

**A todos os meus familiares**

**Aos meus orientadores:**

*Jérôme Depeyrot*  
e  
*Régine Perzynski*

**Ao amigo *Cleilton*, por suportar em conjunto todo o sofrimento deste trabalho.**

**A amiga *Renata Aquino* pela grande ajuda principalmente estruturação deste trabalho.**

**Aos amigos de Laboratório de Fluidos Complexos *Alex, Fábio Balboa, Juliano, Rafael e Uilton*.**

# AGRADECIMENTOS

- Ao Magnífico Reitor da Universidade de Brasília Senhor **Timothy Mulholland** pelo apoio dado durante esse trabalho e, principalmente, pelo seu empenho pela concretização do acordo de co-tutela entre o Brasil e a França.
- Ao professor Francisco Augusto Tourinho da Universidade de Brasília, pelas discussões e explicações e pela ajuda nos primeiros dias em Paris.
- Ao Professor *Otil Lara*, que hoje considero muito mais que um professor mais também um amigo, pois sem a ajuda do mesmo esse projeto não teria nem sido iniciado.
- A Professora **Emmanuelle Dubois** pelas discussões importantes e pela ajuda na obtenção das curvas de magnetização deste trabalho.
- Aos amigos do LI2C, pelo apoio na adaptação ao novo laboratório e as frutíferas e pacientes discussões que me ajudaram no aprendizado da língua francesa como no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos professores e funcionários do Instituto de Física por todo o auxílio prestado.
- A CAPES e ao COFECUB pelo apoio financeiro dentro do programa CAPES/PROCAD que proporcionou o trabalho em colaboração com o **Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées** da Universidade Pierre et Marie Curie.

# RESUMO

Investigamos neste trabalho a desordem de spins, a anisotropia magnética e magneto-ótica de nanopartículas de ferrita utilizadas na elaboração de líquidos magnéticos. As nanopartículas de ferrita obtidas por síntese química hidrotérmica em meio alcalino são peptizadas em meio aquoso ácido graças a uma estratégia do tipo núcleo-superfície, que previne a dissolução das partículas. Entretanto a sua composição química não é homogênea e pode ser descrita como um núcleo de ferrita estequiométrica envolto por uma camada de superfície de composição média  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A fração volumétrica em partículas e a espessura da camada superficial foram determinadas a partir das dosagens químicas. Medidas a temperatura ambiente de magnetização, birrefringência magneto-ótica e rotação Faraday foram utilizadas para caracterizar a distribuição em tamanhos das partículas. Medidas de magnetização em função da temperatura permitiram distinguir entre o núcleo monodomínio magneticamente organizado e uma camada superficial cujos spins congelam a muito baixa temperatura em uma estrutura do tipo vidro de spin. Medidas de espectroscopia Mössbauer em presença de campo aplicado mostraram, pela primeira vez na literatura, a evolução da estrutura núcleo-superfície em função do valor do campo aplicado. A anisotropia magnéticas das nanopartículas foi investigada por magnetometria estática e dinâmica e espectroscopia Mössbauer em função da temperatura e por birrefringência magneto-ótica em campo cruzado. Os resultados indicam uma forte contribuição de superfície associada a uma desordem dos spins superficiais, fracamente acoplados aos do núcleo.

# RÉSUMÉ

Notre travail vise l'étude du désordre de spins et de l'anisotropie magnétique et magnéto-optique de nanoparticules de ferrites synthétisées pour l'élaboration de liquides magnétiques. Ces nanograins, obtenus par une méthode de chimie douce, sont dispersés en milieu acide grâce à une stratégie coeur/couronne qui permet de protéger les particules de leur dissolution. Leur composition chimique n'est donc plus homogène et celles-ci sont mieux décrites par un coeur de ferrite stoechiométrique et une couche surfacique de composition chimique moyenne  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les dosages chimiques permettent de déterminer la fraction volumique en nanoparticules ainsi que l'épaisseur de la couche. Les solutions diluées sont étudiées par des mesures à température ambiante d'aimantation, de biréfringence magnéto-induite et de rotation Faraday qui permettent entre autres de caractériser les distributions de tailles de particules. Des mesures de d'aimantation réalisées en fonction de la température permettent de distinguer le coeur monodomaine magnétiquement ordonné, de la couronne, dont les spins congèlent aux basses températures dans une structure du type verre de spins. Des expériences de spectroscopie Mössbauer en champ appliqué montrent pour la première fois l'évolution du modèle coeur-couronne en fonction d'un champ externe. L'anisotropie magnétique des nanoparticules est étudiée par mesures statiques et dynamiques de magnétométrie, de spectroscopie Mössbauer en fonction de la température et de biréfringence en champs croisés. Les résultats indiquent une très forte contribution de surface due aux spins désordonnés de la couronne, faiblement couplés à ceux du coeur.

# ABSTRACT

Spins disorder, magnetic and magneto-optical anisotropies are investigated in ferrite nanoparticles synthesized in order to obtain magnetic liquids. Nanograins prepared by a soft chemistry method are dispersed in acidic medium thanks to a core-shell strategy that prevents the particles from dissolution. Their chemical composition is no longer homogeneous and they can be described as a core of stoichiometric ferrite surrounded by a surface layer with a mean composition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  type. Chemical titrations allow to determine the volume fraction of particles and the thickness of the surface layer. Diluted solutions are investigated at room temperature by measurements of magnetization, magneto-optical birefringence and Faraday rotation to characterize the size distribution of particles. Magnetization measurements performed as a function of the temperature allow to distinguish the monodomain core magnetically ordered from the surface shell whose spins freeze at low temperatures in a spin-glass like structure. In-field Mössbauer spectroscopy measurements show, for the first time, the evolution of the core-shell structure as a function of the external field. The magnetic anisotropy of the nanoparticles is investigated by static and dynamic magnetometry, Mössbauer spectroscopy as a function of the temperature and birefringence in crossed fields. The results indicate a strong surface contribution due to disordered surface spins, weakly coupled with those of the core (weak pinning limit).

<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	1
-------------------------------	---

## **CAPÍTULO I: FLUIDOS MAGNÉTICOS: DA DISPERSÃO À NANOPARTÍCULA.**

1. INTRODUÇÃO .....	10
2. DISPERSÕES COLOIDAIS MAGNÉTICAS DO TIPO EDL - MF .....	11
2.1. O QUE É UM LÍQUIDO MAGNÉTICO? .....	11
2.2. ESTABILIDADE COLOIDAL: .....	13
2.2.1. <i>Forças Interpartículas.</i> .....	13
2.2.2. <i>Potencial de Interação de Par.</i> .....	17
2.3. DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA .....	18
2.3.1. <i>Modelo de interface superfície/dispersão em EDL-MF</i> .....	18
2.3.2. <i>Dependência da densidade superficial de carga com o tamanho</i> .....	19
3. A SÍNTESE DE FLUIDOS MAGNÉTICOS DO TIPO EDL .....	21
3.1. COMO OBTER UM LÍQUIDO MAGNÉTICO ? .....	22
3.2. ETAPA 1: OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS VIA COPRECIPITAÇÃO HIDROTÉRMICA .....	24
3.2.1. <i>Coprecipitação hidrotérmica.</i> .....	24
3.2.2. <i>Identificação da estrutura cristalina dos produtos após a etapa 1</i> .....	25
3.2.3. <i>Controle do tamanho por coprecipitação em condições variáveis</i> .....	27
3.3. SEPARAÇÃO DE TAMANHO E REDUÇÃO DA POLIDISPERSÃO .....	28
3.4. ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA DAS NANOPARTÍCULAS. ....	30
3.4.1. <i>Enriquecimento com Ferro da Superfície das Nanopartículas.</i> .....	30
3.4.2. <i>Modelo núcleo-superfície de composição química.</i> .....	33
3.4.3. <i>Densidade das nanopartículas.</i> .....	36
4. AS FERRITAS MACIÇAS E A REDUÇÃO DO TAMANHO EM NANOESCALA .....	37
4.1. OS MATERIAIS MACIÇOS .....	38
4.1.1. <i>Estrutura cristalina do tipo espinélio.</i> .....	38
4.1.2. <i>Propriedades magnéticas das ferritas.</i> .....	40
4.2. OS NANOMATERIAIS. ....	41
4.2.1. <i>O superparamagnetismo de Néel.</i> .....	41
4.2.2. <i>Desordem superficial de spin e efeito de tamanho finito.</i> .....	42
4.2.3. <i>Redistribuição Catiônica.</i> .....	44
5. CONCLUSÃO .....	46
6. BIBLIOGRAFIA .....	47

**CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS  
POR MEDIDAS MAGNÉTICAS E MAGNETO-ÓTICAS**

1.	INTRODUÇÃO .....	53
2.	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FERROFLUIDOS .....	53
2.1.	RELAXAÇÃO DO MOMENTO MAGNÉTICO EM FLUIDOS MAGNÉTICOS .....	53
2.2.	MODELO DE LANGEVIN DA MAGNETIZAÇÃO .....	55
2.3.	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE .....	57
2.3.1.	<i>Curvas de Magnetização à temperatura ambiente</i> .....	57
2.3.2.	<i>Susceptibilidade magnética: estudo do parâmetro de interação dipolar</i> .....	58
2.3.3.	<i>Análise das Curvas de Magnetização</i> .....	60
3.	AS PROPRIEDADES MAGNETO-ÓTICAS DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS .....	64
3.1.	A BIRREFRINGÊNCIA DE FLUIDOS MAGNÉTICOS .....	66
3.1.1.	<i>Arranjo experimental</i> .....	67
	<i>Figura II.9: Disposição dos componentes da montagem ótica</i> .....	68
3.1.2.	<i>Análise das Curvas de Birrefringência</i> .....	70
3.2.	BIRREFRINGÊNCIA DINÂMICA: ESTADO DA DISPERSÃO COLOIDAL .....	73
3.2.1.	<i>Medidas de Birrefringência Dinâmica</i> .....	74
4.	ROTAÇÃO FARADAY .....	76
4.1.	INTRODUÇÃO .....	76
4.2.	EFEITOS MAGNETO-ÓTICOS EM FERROFLUIDOS E AUTOESTADOS DE POLARIZAÇÃO .....	78
4.3.	TÉCNICA DE MEDIDA DA INCLINAÇÃO $\gamma$ DE UMA VIBRAÇÃO ELÍPTICA.....	79
4.4.	MODELO DE LANGEVIN DA ROTAÇÃO FARADAY .....	80
4.5.	ROTAÇÃO FARADAY DOS FERROFLUIDOS INVESTIGADOS .....	82
5.	CONCLUSÃO .....	87
6.	BIBLIOGRAFIA.....	89

**CAPÍTULO III: EFEITOS DE CONFINAMENTO EM NANOESCALA E DESORDEM  
MAGNÉTICA**

1.	INTRODUÇÃO .....	93
2.	DESORDEM SUPERFICIAL DE <i>SPINS</i> EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS .....	94
3.	DEPENDÊNCIA TÉRMICA DA MAGNETIZAÇÃO DE COLÓIDES MAGNÉTICOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	97
3.1.	EXCITAÇÕES TÉRMICAS DOS MÁGNONS – LEI DE BLOCH .....	98
3.2.	EFEITO DO CONFINAMENTO ESPACIAL EM NANOESCALA.....	99
3.3.	DEPENDÊNCIA TÉRMICA DA MAGNETIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	100
3.4.	LEI DE BLOCH EFETIVA .....	102
3.5.	CONGELAMENTO DE SPINS DE SUPERFÍCIE .....	104
4.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	106
4.1.	EFEITOS DE RELAXAÇÃO .....	108
a)	<i>1ª Situação: sistema paramagnético</i> .....	109
b)	<i>2ª Situação: sistema ferromagnético</i> .....	110
c)	<i>3ª Situação: sistema superparamagnético</i> .....	110
d)	<i>Caso das nanopartículas de ferrita de níquel</i> .....	112
4.2.	COMPORTAMENTO TÍPICO DOS ESPECTROS EM PRESENÇA DE UM CAMPO APLICADO: ASPECTOS GERAIS E TEÓRICOS .....	113
4.3.	AJUSTES DOS ESPECTROS MÖSSBAUER OBTIDOS EM PRESENÇA DE UM CAMPO EXTERNO: PROCEDIMENTOS E RESULTADOS.....	115
4.4.	MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE .....	120
5.	CONCLUSÃO .....	122
6.	BIBLIOGRAFIA.....	123

## CAPÍTULO IV:

### ORIGEM DA ANISOTROPIA EM NANOPARTÍCULAS DE FERRITA

<b>1. INTRODUÇÃO:</b> .....	<b>128</b>
<b>2. RELAXAÇÃO SUPERPARAMAGNÉTICA – CASO IDEAL</b> .....	<b>130</b>
2.1. ANÁLISE ENERGÉTICA .....	130
2.2. ANÁLISE DINÂMICA E TEMPERATURA DE BLOQUEIO .....	132
<b>3. ANISOTROPIA MAGNÉTICA.</b> .....	<b>133</b>
3.1. ANISOTROPIA MAGNETO-CRISTALINA .....	134
3.2. ANISOTROPIA DE FORMA .....	135
3.3. ANISOTROPIA DE SUPERFÍCIE .....	136
3.4. ANISOTROPIA DA ENERGIA DE INTERAÇÃO DIPOLAR .....	137
3.5. ANISOTROPIA MAGNETO-ELÁSTICA .....	139
3.6. ANISOTROPIA RESULTANTE – LEIS DE ESCALA .....	139
<b>4. PROPRIEDADES MAGNETO-DINÂMICAS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA.</b> .....	<b>141</b>
4.1. TEMPERATURA DE BLOQUEIO .....	142
4.2. CAMPO DE IRREVERSIBILIDADE .....	144
4.3. SUSCEPTIBILIDADE AC .....	145
<b>5. INVESTIGAÇÃO DA ANISOTROPIA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> POR MEDIDAS MAGNETO-ÓTICAS DINÂMICAS.</b> .....	<b>148</b>
5.1. MODELO TEÓRICO .....	148
5.2. ARRANJO EXPERIMENTAL DE BIRREFRINGÊNCIA DINÂMICA EM CAMPO CRUZADO .....	152
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	154
5.3.1. <i>Diagramas de Argand</i> .....	154
5.3.2. <i>Determinação do tempo característico e da energia de anisotropia.</i> .....	156
<b>6. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER</b> .....	<b>159</b>
6.1. MODELO DE EXCITAÇÕES MAGNÉTICAS COLETIVAS .....	159
6.2. AJUSTES DOS ESPECTROS EXPERIMENTAIS .....	161
6.3. ANISOTROPIA DE SUPERFÍCIE .....	163
6.4. COMPARAÇÃO COM AS DIVERSAS DETERMINAÇÕES. ....	166
<b>7. CONCLUSÃO</b> .....	<b>167</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>168</b>
<b>CONCLUSÃO GERAL</b> .....	<b>172</b>

O século XXI trouxe consigo o desenvolvimento e a consolidação da Nanociência e da Nanotecnologia. Nessas últimas décadas, técnicas de crescimento de materiais, como a epitaxia por feixe molecular, e técnicas de caracterização como a microscopia eletrônica de alta resolução, a luz síncrotron e as microscopias de tunelamento, estenderam extraordinariamente a capacidade humana de manipular e ver a matéria em escala atômica. Conhecer mais intimamente átomos e moléculas, os alicerces da engenharia do universo que nos cerca, vem acarretando importantes impactos sobre a economia mundial: poupam-se matérias-primas, reduz-se sensivelmente o consumo energético de importantes processos industriais, o meio ambiente é menos agredido, entre outros. Atualmente, a Nanotecnologia não é uma mera promessa para o futuro, ela já está presente no mercado mundial e revela-se sob a forma de produtos tecnologicamente sofisticados, desde microprocessadores de última geração até produtos muito corriqueiros como as tintas que usamos em nossas impressoras.

Dentro desse cenário promissor, uma categoria de nanomateriais inteligentes vem ganhando importante destaque nas últimas décadas: os fluidos magnéticos, genericamente chamados de ferrofluidos. Os ferrofluidos se tratam de dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas à base, principalmente, de compostos de óxidos metálicos (ferritas) em um meio líquido. As partículas sintetizadas apresentam, geralmente, estrutura cristalina do tipo mineral espinélio e constituem monodomínios magnéticos com momento resultante da ordem de  $10^4 \mu_B$ . Por associarem o magnetismo, característico de sólidos, a uma matriz líquida, os fluidos magnéticos constituem uma classe interessantíssima de novos materiais com inúmeras aplicações apreciáveis em diversos setores tecnológicos. Devido à dimensão nanométrica das partículas que compõem os ferrofluidos, atualmente eles também têm sido designados como colóides magnéticos.

Os ferrofluidos foram desenvolvidos na década de 60 por *Stephen Pappell* na Agência Espacial Norte Americana (NASA) objetivando-se otimizar o controle de fluxo de líquidos no espaço<sup>i</sup>. As primeiras dispersões eram constituídas de partículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) preparadas por um método de moagem do material maciço até dimensões nanométricas<sup>ii</sup> (método de dispersão). Nos anos 70, foi proposto um procedimento químico de preparação das partículas<sup>iii</sup> (método de condensação), que tornou a produção de fluidos magnéticos mais rápida e barata.

O grande desafio na preparação de um fluido magnético é se obter um compromisso ótimo entre, por um lado se produzirem partículas com dimensões suficientemente reduzidas

para que possam permanecer suspensas e, por outro, combinar parâmetros físico-químicos que contrabalançam as interações atrativas e repulsivas entre partículas, objetivando-se o alcance da estabilidade coloidal. Cálculos hidrodinâmicos<sup>iv</sup> prevêm que o diâmetro médio  $d$  para que uma partícula esférica fique dispersa num líquido carreador depende da viscosidade do solvente  $\eta$ , da diferença de densidade entre as fases sólida e líquida  $\Delta\rho$  e da densidade da fase sólida  $\rho_s$ . No caso de partículas de ferrita dispersas em meio aquoso, o valor de  $d$  situa-se em torno de 10 nm, o que se enquadra perfeitamente na ordem de grandeza do tamanho médio das partículas dos ferrofluidos. No entanto, esta condição não é suficiente para garantir a estabilização (peptização) das nanopartículas em um líquido carreador específico. Devido às interações interpartícula atrativas de curto alcance do tipo *van der Waals* e dipolar magnética, é necessário introduzir entre partículas forças de caráter repulsivo de modo a evitar fenômenos de agregação. Conforme a natureza dessa interação repulsiva, estérica ou eletrostática, podem-se peptizar as partículas em líquidos polares ou apolares, o que, em linhas gerais, determina o tipo de ferrofluido que será produzido.

Nas primeiras sínteses, os fluidos magnéticos foram preparados pela técnica de surfactação (S-MF). O mecanismo de elaboração baseia-se na quimiosorção de moléculas de cadeias longas, agentes surfactantes, à superfície das partículas. Os grupos polares dessas moléculas ligam-se à superfície, e suas longas cadeias, interagindo com o seio da dispersão e com outras extensas cadeias de partículas vizinhas, criam um impedimento espacial à aglomeração. Evidentemente, os agentes surfactantes devem ser escolhidos de forma que suas propriedades sejam similares às da matriz do fluido ou do líquido carreador. Geralmente, as partículas dos S-MF são peptizadas em fluidos de baixa polaridade como ácido oléico, graxas e outros.

*Massart* e colaboradores<sup>v</sup>, no início dos anos 80, propuseram um método de peptização das partículas em meio aquoso, por meio da criação de uma densidade superficial de carga. A formação da dupla camada elétrica em volta das nanopartículas é resultado direto das propriedades ácido-base de suas superfícies. Diversos aprimoramentos<sup>vi,vii</sup> no procedimento de obtenção dessa categoria de ferrofluidos permitem, atualmente, a preparação de materiais baseados em ferritas de diversos metais da primeira série de transição como cobalto<sup>viii</sup>, manganês<sup>viii</sup>, zinco<sup>ix</sup>, níquel<sup>ix</sup> e cobre<sup>ix</sup>. Tratam-se de fluidos ultra-estáveis que podem ser sintetizados a concentrações em material magnético  $\phi^*$  até da ordem de 30%. Esses

---

\* Por definição, a fração volumétrica  $\phi$  de um ferrofluido é a razão entre o volume das nanopartículas e o volume total da dispersão coloidal magnética.

ferrofluidos (*Electric Double Layered Magnetic Fluids*<sup>x</sup> - EDL-MF), por se apresentarem em meio aquoso, são bem mais versáteis do ponto de vista econômico e de aplicações, quando comparados aos surfactados.

A evolução da produção dos colóides magnéticos em meio aquoso permitiu o desenvolvimento paralelo de fluidos magnéticos biocompatíveis (B-MF). Trata-se de materiais cujas partículas magnéticas têm sua superfície funcionalizada por biomoléculas, tais como proteínas ou anticorpos, por meio de ligantes-ponte (*cross-linking agents*), como o ácido dimercapto-succínico (DMSA). As biomoléculas são escolhidas segundo critérios de afinidade química, de maneira que possam ser reconhecidas por células-alvo. A biocompatibilidade das nanopartículas exige um rigoroso controle de parâmetros físico-químicos como pH, força iônica e toxicidade<sup>xi</sup>.

A extensa rede de aplicações possíveis é que determinam a variedade de fluidos magnéticos que se pode obter. Inicialmente, a NASA usou os ferrofluidos como selos magnéticos para eixos rotatórios em satélites. Com propósito similar, atualmente ainda se empregam os ferrofluidos numa larga escala de máquinas e dispositivos eletrônicos, desde centrífugas até discos rígidos de computadores<sup>xii,xiii</sup>.

A aplicação mais recente e notória dos ferrofluidos reside na área biomédica<sup>xiv</sup>. O isolamento de compostos biologicamente ativos é um dos maiores problemas na pesquisa biocientífica. Nesse sentido, isolamentos magnéticos com ferrofluidos têm sido usados<sup>xv</sup>, pois são normalmente mais rápidos que procedimentos padrão de cromatografia líquida, aliando-se a vantagem de que as moléculas designadas podem ser separadas de amostras que contêm impurezas. Diversos problemas associados à administração sistêmica de drogas podem ser resolvidos com os ferrofluidos. Utilizados como vetores magnéticos<sup>xvi</sup>, permitem uma localização precisa no tecido-alvo superior a 70% da dose aplicada, com mínima interação e toxicidade às células normais.

Do ponto de vista da terapêutica oncológica, esses materiais têm se mostrado uma ferramenta promissora. Pode-se fazer um tratamento localizado de alguns tipos de câncer por hipertermia<sup>xvii</sup>, onde o tecido-alvo é aquecido a temperaturas entre 42 e 46 °C, o que reduz significativamente a proliferação e a eficiência das células cancerosas. Os fluidos magnéticos também podem ser empregados como agentes de contraste em imagens de ressonância magnética<sup>xviii</sup> (MRI): administram-se ao paciente nanopartículas magnéticas associadas geralmente ao *dextran* para alterar a taxa com que os prótons decaem de seu estado excitado. Como resultado, regiões contendo o contraste magnético aparecem mais escuras na imagem da ressonância comparada às regiões livres do mesmo. Recentemente, tem-se sugerido uma

nova classe de portadores magnéticos com propriedades radioativas<sup>xix,xx</sup>. O objetivo é ampliar a resposta das técnicas de diagnóstico conhecidas, como a MRI ou a sintilografia (imagem por detecção de fótons  $\gamma$ ), e até mesmo na terapia localizada com radionuclídeos.

No que tange as propriedades ópticas, os fluidos magnéticos exibem birrefringência perante a aplicação de um campo magnético externo. Essa característica permite que sejam empregados em sistemas de modulação de intensidade luminosa ou detecção de campo magnético<sup>xi</sup>. Ainda com relação às aplicações biomédicas, o estudo das propriedades magneto-ópticas permite o monitoramento da quimiosorção de agentes biológicos à superfície das nanopartículas no processo de preparação de biofluidos magnéticos<sup>xxi</sup>.

As inúmeras e atraentes aplicações dos ferrofluidos, como as que acabamos de descrever somadas a outras possíveis futuras utilizações e adaptações desses sistemas, estão intimamente correlacionadas às propriedades gerais dos nanomateriais, que decorrem diretamente do comportamento intrínseco das partículas bem como das interações entre elas. Neste contexto, um controle detalhado destas propriedades é de grande interesse para as diferentes aplicações tecnológicas. De um ponto de vista mais fundamental, a redução do tamanho das partículas até a escala nanométrica, ressalta efeitos de tamanho finito e de interface<sup>xxii</sup>. Estes efeitos modificam o comportamento magnético de nanopartículas quando comparado com o material maciço e aumentam com a diminuição do tamanho, já que a relação superfície/volume se torna maior.

Dentro dessa perspectiva, o primeiro capítulo desta tese apresenta inicialmente o método de síntese química das nanopartículas e os mecanismos físicos-químicos que permitem a estabilização coloidal dos Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica (EDL-MF). Em particular, mostramos que a investigação da interface, entre a superfície das nanopartículas e a dispersão, indica a presença de efeitos característicos do confinamento espacial na escala nanométrica. Em seguida, os nanomateriais são investigados por medidas de caracterização estrutural, como a microscopia eletrônica e a difração de raios X, combinadas com dosagens químicas dos cátions metálicos. Mostramos que o tratamento superficial modifica a composição química das nanopartículas através de uma investigação das concentrações metálicas durante cada etapa de síntese. Esse método permite elaborar um modelo do tipo “núcleo-superfície” para levar em conta a não homogeneidade de composição química dos nanogrãos de ferrofluido e determinar a fração volumétrica de partículas. Finalmente, apresentamos os detalhes das propriedades estruturais e magnéticas das ferritas maciças destacando efeitos de redução do tamanho destes materiais à nanoescala, tais como: efeitos de confinamento espacial, desordem de superfície e fenômenos de redistribuição

catiônica que, entre outros, modificam o comportamento da magnetização de saturação das amostras estudadas.

O segundo capítulo apresenta o estudo da distribuição em tamanhos dos fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobre e de níquel, a partir da investigação de suas propriedades magnéticas e magneto-ópticas à temperatura ambiente e em regime diluído. Neste sentido, foram realizadas medidas estáticas de magnetização, medidas estáticas e dinâmicas de birrefringência magneto-ótica e medidas de rotação Faraday. Para cada técnica, os resultados são analisados, utilizando contribuições individuais, que seguem um modelo de Langevin, ponderadas por uma distribuição do tipo log-normal de tamanho de partículas.

No capítulo 3, tratamos inicialmente da desordem de *spins* em nanopartículas magnéticas, apresentando, de forma sucinta, quais principais evidências experimentais assim como o modelo “núcleo-superfície” (*core-shell*) magnético, que considera um núcleo magneticamente ordenado circundado por uma camada superficial desordenada. Em seguida apresentamos investigações da dependência térmica da magnetização, analisadas considerando efeitos de tamanho finito e interface. Na quarta seção do capítulo 3 tratamos dos resultados de espectroscopia Mössbauer obtidos em presença de um campo magnético aplicado em nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (pó). Do nosso conhecimento, esses resultados representam a primeira investigação da evolução da estrutura núcleo-superfície em função de um campo externo.

Finalmente, o quarto capítulo se dedica a um estudo experimental da barreira de anisotropia associada às nanopartículas. Esse estudo é baseado em medidas magnéticas estáticas e dinâmicas, em medidas magneto-ópticas e em medidas de espectroscopia Mössbauer. Resultados de magnetometria com medidas estáticas (ciclo de Histerese) e medidas dinâmicas (susceptibilidade AC, temperatura de bloqueio) efetuadas com o pó obtido após evaporação do líquido carreador, são apresentados e apontam sem ambigüidade para existência de uma forte contribuição de superfície para a energia de anisotropia das nanopartículas. Ainda, uma investigação das soluções coloidais diluídas utilizando-se a técnica de birrefringência em presença de um campo estático e um campo alternado cruzado é utilizada nesse trabalho para investigar, de forma original, a anisotropia de nanopartículas de ferrita de níquel. Enfim apresentamos a investigação da anisotropia de nanopartículas utilizando-se medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura. Nesse caso, a variação térmica do campo hiperfino é bem descrita pelo modelo de excitações magnéticas coletivas e permite a determinação da energia de anisotropia de partículas individuais.

# CAPÍTULO I

## *FLUIDOS MAGNÉTICOS: DA DISPERSÃO À NANOPARTÍCULA.*

1.	INTRODUÇÃO.....	23
2.	DISPERSÕES COLOIDAIS MAGNÉTICAS DO TIPO EDL - MF.....	24
2.1.	O QUE É UM LÍQUIDO MAGNÉTICO?.....	24
2.2.	ESTABILIDADE COLOIDAL:.....	26
2.2.1.	<i>Forças Interpartículas.....</i>	26
2.2.2.	<i>Potencial de Interação de Par.....</i>	29
2.3.	DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA.....	30
2.3.1.	<i>Modelo de interface superfície/dispersão em EDL-MF.....</i>	30
2.3.2.	<i>Dependência da densidade superficial de carga com o tamanho.....</i>	31
3.	A SÍNTESE DE FLUIDOS MAGNÉTICOS DO TIPO EDL.....	34
3.1.	COMO OBTER UM LÍQUIDO MAGNÉTICO ?.....	34
3.2.	ETAPA 1: OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS VIA COPRECIPITAÇÃO HIDROTÉRMICA.....	36
3.2.1.	<i>Coprecipitação hidrotérmica.....</i>	36
3.2.2.	<i>Identificação da estrutura cristalina dos produtos após a etapa 1.....</i>	37
3.2.3.	<i>Controle do tamanho por coprecipitação em condições variáveis.....</i>	39
3.3.	SEPARAÇÃO DE TAMANHO E REDUÇÃO DA POLIDISPERSÃO.....	40
3.4.	ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA DAS NANOPARTÍCULAS.....	42
3.4.1.	<i>Enriquecimento com Ferro da Superfície das Nanopartículas.....</i>	42
3.4.2.	<i>Modelo núcleo-superfície de composição química.....</i>	45
3.4.3.	<i>Densidade das nanopartículas.....</i>	47
4.	AS FERRITAS MACIÇAS E A REDUÇÃO DO TAMANHO EM NANOESCALA.....	49
4.1.	OS MATERIAIS MACIÇOS.....	50
4.1.1.	<i>Estrutura cristalina do tipo espinélio.....</i>	50
4.1.2.	<i>Propriedades magnéticas das ferritas.....</i>	51
4.2.	OS NANOMATERIAIS.....	53
4.2.1.	<i>O superparamagnetismo de Néel.....</i>	53
4.2.2.	<i>Desordem superficial de spin e efeito de tamanho finito.....</i>	54
4.2.3.	<i>Redistribuição Catiônica.....</i>	55
5.	CONCLUSÃO.....	57
6.	BIBLIOGRAFIA.....	175



## 1. Introdução

Atualmente a nanociência e a nanotecnologia não são mais promessas para o futuro, elas já estão presentes no mercado mundial sob a forma de produtos tecnologicamente sofisticados e principalmente no desenvolvimento de novos fármacos. A Fundação Nacional de Ciências Norte-Americana estima que o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados na nanotecnologia irá gerar cerca de 1 trilhão de dólares em 2015. Do ponto de vista da produção de conhecimento a pesquisa mundial em nanociência e nanotecnologia é responsável pela publicação de aproximadamente 20.000 artigos científicos em revistas internacionais nos últimos 07 (sete) anos, segundo o portal *ISI Web of Knowledge*.

Dentro desse cenário promissor, uma categoria de nanomateriais inteligentes vem ganhando importante destaque nas últimas décadas: os Fluidos Magnéticos, genericamente chamados de Ferrofluidos. Esses novos materiais apresentam uma grande versatilidade, pois unem propriedades dos materiais no estado líquido com propriedades magnéticas só presentes em sólidos metálicos. Algumas das utilizações dos ferrofluidos incluem, por exemplo, a Biomedicina, onde os mesmos podem ser usados como vetores de drogas.

Gerar um líquido fortemente magnético não é, de fato, tão simples quanto apenas fundir um ímã, já que os mesmos perdem suas propriedades magnéticas acima da temperatura de *Curie*, cujo valor é bem inferior aos dos pontos de fusão desses materiais. Os ferrofluidos são dispersões de partículas magnéticas de tamanho nanométrico, principalmente à base de compostos de óxidos metálicos (ferritas), em um meio líquido. Nesse sentido, eles também têm sido designados como colóides magnéticos. As nanopartículas sintetizadas apresentam, geralmente, estrutura cristalina do tipo mineral espinélio e constituem monodomínios magnéticos com momento resultante da ordem de  $10^4 \mu_B$ . Por associarem o magnetismo, característico de sólidos, a uma matriz líquida, os fluidos magnéticos constituem uma classe interessantíssima de novos materiais com inúmeras aplicações apreciáveis em diversos setores tecnológicos. O objetivo desse primeiro capítulo é de propor uma descrição detalhada dos sistemas investigados nesse trabalho de Tese. Todas as amostras de líquidos magnéticos objeto desse trabalho foram elaboradas seja no laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília, em Brasília, Brasil, seja no laboratoire des Liquides Ioniques et Interfaces Chargées da Université Pierre et Marie Curie, em Paris, França. Tratam-se de ferrofluidos à base de nanopartículas de ferritas de níquel, e cobre, de tamanho médio variando tipicamente entre 4 e 12 nm.

Dentro desta perspectiva, apresentamos inicialmente os mecanismos físicos químicos que permitem a estabilização coloidal dos Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica (EDL-MF). Em particular, mostramos que a investigação da interface, entre a superfície das nanopartículas e a dispersão, indica a presença de efeitos característicos do confinamento espacial na escala nanométrica. A segunda seção do capítulo trata da síntese química dos materiais investigados e dos resultados de medidas de caracterização estrutural, como a microscopia eletrônica e a difração de raios X, combinadas com dosagens químicas dos cátions metálicos. As etapas do processo escolhido para elaborar os fluidos magnéticos investigados são detalhadas, em particular a obtenção das nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica, o condicionamento químico de superfície que permite proteger as partículas contra a dissolução em meio ácido e sua posterior peptização para obter um colóide magnético estável. Mostraremos também de que maneira o tratamento superficial afeta a composição química das nanopartículas através de uma investigação das concentrações metálicas durante cada etapa de síntese. Esse método permite elaborar um modelo do tipo “núcleo-superfície” para descrever a não homogeneidade de composição química dos nanogrãos de ferrofluido. Finalmente, apresentamos os detalhes das propriedades estruturais e magnéticas das ferritas maciças destacando efeitos de redução do tamanho destes materiais à nanoescala, tais como: efeitos de confinamento espacial, desordem de superfície e fenômenos de redistribuição catiônica que, entre outros, modificam o comportamento da magnetização de saturação das amostras estudadas.

## **2. Dispersões Coloidais Magnéticas do tipo EDL - MF.**

### **2.1.O que é um Líquido Magnético?**

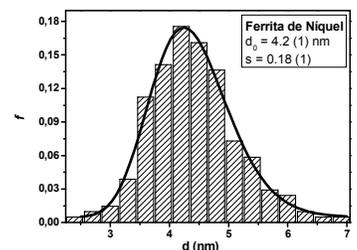
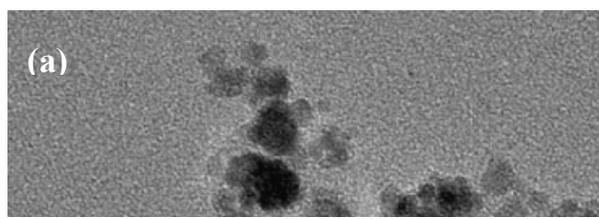
Historicamente, os FM foram desenvolvidos na década de 60 pela NASA, com o objetivo de possibilitar o transporte de combustíveis na ausência de gravidade<sup>xxiii</sup>. Esses eram constituídos de partículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ), obtidas por moagem do material maciço até dimensões coloidais, estabilizadas em líquidos apolares pelo uso de surfactantes<sup>xxiv</sup>. Na década de 70, com a introdução do método químico para obtenção das partículas<sup>xxv</sup>, o processo de produção de fluidos magnéticos se tornou mais barato e rápido. No entanto, ainda se tratavam de fluidos magnéticos surfactados (S-MF) obtidos em meio apolar ou polar (dupla surfactação).

No início dos anos 80, foi proposto<sup>xxvi</sup> um método de estabilização em meio aquoso que utiliza a criação de uma densidade de carga ajustável na superfície das nanopartículas e a conseqüente formação de uma dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluids<sup>xxvii</sup>, EDL-MF). Inicialmente à base partículas de magnetita sintética, esses fluidos tinham um tempo de estabilidade limitado devido à oxidação da magnetita em maguemita ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Entretanto, um processo de oxidação forçado efetuado antes das partículas serem pepitizadas permitiu a obtenção de sois estáveis<sup>xxviii</sup>. O aprimoramento da síntese química<sup>xxix</sup>, resultou na elaboração de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferritas do tipo  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , a base de metais M do tipo *d-block* (M = Mn, Co, Zn, Cu e Ni)<sup>xxx,xxxi</sup>.

A Figura I.1a exibe uma micrografia típica para uma amostra de EDL-MF à base de ferrita de níquel obtida com a utilização de um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 100 CX2, que permite a visualização de imagens diretas das nanopartículas. Esta micrografia indica que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e, de fato, apresentam certa polidispersão em tamanho. A dedução da distribuição em tamanho é feita calculando-se o perímetro de aproximadamente 500 nanopartículas, escolhidas em diferentes micrografias da mesma amostra. Esse processamento é efetuado com o auxílio de um “software” de análise semi-automática de imagens. A Figura I.1b apresenta o histograma de tamanhos correspondente às partículas da micrografia ao lado. A função que melhor ajusta o histograma é uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

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

onde  $d_0$  é o diâmetro característico ( $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$ ) e  $s$  é a largura característica da polidispersão relacionada à distribuição. O diâmetro mais provável associado a esta distribuição é dado por  $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$  e o diâmetro médio  $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$ . De modo geral, essa análise mostra que a polidispersão em tamanhos das nanopartícula é tipicamente da ordem de 0,4 após a síntese e os parâmetros da distribuição em tamanho, obtidos pela análise de microscopia, podem ser comparados com os tamanhos determinados a partir de medidas de difração de raios x utilizando a relação  $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$  (ver Tabela2, seção 2.2.3)<sup>xxxii</sup>.



(b)

**Figura I.1** – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM): a) micrografia para uma amostra de ferrita de níquel; b) distribuição em tamanho a partir dos dados de TEM, onde a linha sólida representa o ajuste com uma curva do tipo log-normal e c) HRTEM de uma das nanopartículas de (a) mostrando os planos cristalinos – a linha sólida corresponde a um tamanho de 4,2 nm.

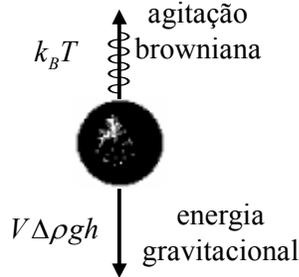
A Figura I.1c permite visualizar em alta resolução a imagem de uma só partícula. Essa imagem mostra uma família de planos reticulares e atesta a boa qualidade da cristalinidade das partículas sintetizadas. Ainda, é possível determinar a distância entre os planos é de 2,94 Å e associá-la aos índices de Miller [220].

## **2.2. Estabilidade Coloidal:**

### **2.2.1. Forças Interpartículas.**

A dispersão das partículas nanométricas em um solvente permite a formação de uma solução macroscopicamente homogênea ainda que microscopicamente bifásica – a solução coloidal<sup>xxxiii</sup> aqui chamada de ferrofluido em razão das propriedades magnéticas das partículas. Os parâmetros que influenciam a estabilidade da dispersão são: a dimensão e a morfologia das nanopartículas; o estado químico da sua superfície; e as interações partícula-partícula e partícula-solvente. Uma particularidade comum a este tipo de dispersão é a grande relação superfície/volume dos grãos que implica em uma grande interface entre a fase dispersa e o meio de dispersão. Nesta interface pode se produzir diversos fenômenos, dos quais as reações do tipo ácido-base ou a adsorção de espécies químicas (íons, moléculas, polímeros). Os fenômenos que se produzem na interface são determinantes para estabilidade da solução coloidal uma vez que elas controlam as repulsões entre as partículas. Nos

ferrofluidos, como em outras suspensões coloidais, a estabilidade depende das energias atrativas (desestabilizantes) e repulsivas (estabilizantes). Em primeiro lugar, para evitar a sedimentação do colóide o tamanho das partículas deve ser tal que a energia de agitação Browniana seja superior a energia gravitacional (ver Figura I.2).



**Figura I.2** – Representação esquemática para uma partícula isolada da competição entre a força gravitacional e a agitação térmica de uma partícula magnética dispersa

Se  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade entre o material magnético e o líquido carreador,  $h$  é a altura do grão de volume  $V$  no campo gravitacional de aceleração  $g$ , se supõem partículas esféricas ( $V = \frac{\pi d^3}{6}$ ), pode se deduzir o diâmetro máximo que as partículas magnéticas devem

ter para não sedimentarem sob a ação de um campo gravitacional:  $d_{\max} < \left( \frac{6k_B T}{\pi \Delta\rho gh} \right)^{\frac{1}{3}}$ . No caso dos líquidos magnéticos, dado a elevada densidade da partícula, seria necessário um diâmetro em torno de 10 a 15 nm para contra balancear o efeito gravitacional pela agitação térmica<sup>xxxiv</sup>.

Por outro lado, as partículas são submetidas, como em todas as soluções coloidais, às interações de van der Waals, sempre atrativas entre duas partículas de mesma natureza. A energia de interação de van der Waals entre duas partículas esféricas idênticas de diâmetro  $d$  e onde a distância centro a centro é  $r$ , normalizada pela energia de agitação térmica  $k_B T$ , é dada pela relação<sup>xxxiii</sup>:

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

onde  $\alpha = \frac{2r}{d}$  e  $A$  é a constante de Hamaker da ordem de  $10^{-19}$  J para as ferritas do tipo espinélio utilizadas na elaboração dos FM estudados neste trabalho<sup>xxxv</sup>.

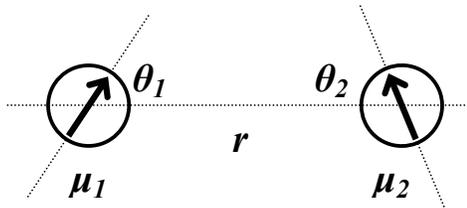
No caso dos ferrofluidos, contrariamente as soluções coloidais convencionais, existem interações dipolares magnéticas uma vez que cada partícula pode ser considerada como um

pequeno dipolo permanente portando um momento magnético  $\mu = m_S V$ , onde  $m_S$  é a magnetização de saturação da nanopartícula. Estas interações dipolares magnéticas apresentam a particularidade de serem de longa distância e dependentes da orientação respectiva dos momentos.

Se considerarmos duas partículas esféricas idênticas, portando os dipolos  $\mu_1$  e  $\mu_2$  separadas por uma distância  $r$  (ver Figura I.3), o potencial de interação dipolar magnético normalizado pela energia de agitação térmica  $k_B T$  será dado por<sup>xxxvi</sup>:

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma}{4\pi} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi), \quad (I.3)$$

onde  $\varphi$  é o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos e  $\gamma = \frac{\mu_0}{k_B T} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$  é o parâmetro que caracteriza o acoplamento magnético, e  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo.



**Figura I.3** – Representação esquemática para uma partícula isolada da interação entre os momentos magnéticos de duas partículas separadas por uma distância  $r$ .

Calculando-se a média global da interação dipolar em todas as direções no espaço, encontram-se as expressões seguintes, nos casos limites de acoplamento magnético<sup>xxxvii</sup>:

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2} \quad \text{para um acoplamento magnético fraco } (\gamma/4\pi \ll 1),$$

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma}{2\pi}, \quad \text{para um acoplamento magnético forte } (\gamma/4\pi \gg 1).$$

Estas interações são em média atrativas e fortemente dependentes do tamanho das partículas caso o parâmetro  $\gamma$  varia com  $\mu^2$ , ou seja,  $d^6$ .

Para obter uma solução coloidal estável, é necessário contrabalançar as atrações que acabamos de descrever, adicionando uma componente repulsiva. Os colóides magnéticos utilizados neste trabalho são estabilizados pela introdução de uma repulsão eletrostática que resulta da densidade superficial de carga elétrica presente nas nanopartículas. Assim, os grãos portadores de cargas são considerados como macro-íons e a natureza da força repulsiva

eletrostática depende da distribuição de cargas em torno das partículas. Para calcular o potencial, é necessário resolver a equação de Poisson-Boltzmann que é linearizada para simplificar, conduzindo para objetos de tamanho finito, a expressão<sup>xxxviii</sup>:

$$\frac{U_{Elec}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T \kappa^2 r} \exp \kappa(d-r), \quad (I.4)$$

onde  $r$  é a distância centro a centro entre as partículas,  $\sigma$  é a densidade superficial de cargas da partícula,  $\varepsilon_0 \varepsilon_r$  a permissividade dielétrica do solvente e  $\kappa^{-1}$  é o comprimento de Debye, ou

seja, a espessura da dupla camada difusa. Este comprimento é dado por  $\kappa^{-1} = \left( \frac{e^2 \sum_i c_i z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}}$ ,

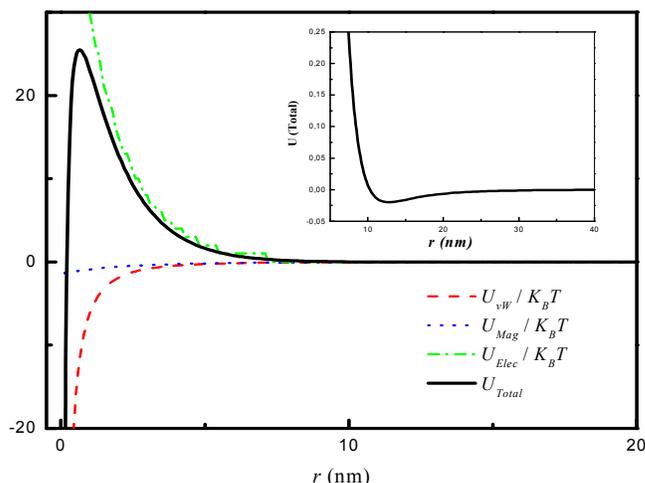
onde  $c_i$  é o número de íons  $i$  (pontuais) de cargas  $z^i$  por unidade de volume.

Nos ferrofluidos do tipo EDL, as atrações dependem do material constituinte das partículas ao passo que as repulsões dependem, das condições físico-químicas da solução: o pH modifica a carga da superfície influenciando o equilíbrio ácido-base existente entre a superfície e a solução, a força iônica é importante para a natureza e a disposição da dupla camada elétrica em torno da partícula. O controle destes dois parâmetros permite uma repulsão eficaz, para contrabalançar as atrações e termos uma solução coloidal estável.

### 2.2.2. Potencial de Interação de Par.

A abordagem que, comumente, é empregada na caracterização e na compreensão da estabilidade de colóides carregados convencionais foi desenvolvida há mais de 50 anos por *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*<sup>xxxix,xl,xli</sup> (Teoria DLVO). Essa teoria avalia as interações entre partículas por meio de um potencial de par que inclui as interações repulsiva eletrostática, resultante da superposição das duplas camadas elétricas difusas das partículas e atrativa de *van der Waals*. Dessa forma, o potencial repulsivo está fortemente relacionado ao comprimento de *Debye* ( $D_L$ ), que delimita a extensão da parte difusa da dupla camada elétrica. No sentido de descrever a estabilidade de um ferrofluido EDL se adiciona à teoria DLVO um acoplamento magnético fraco obtendo assim um perfil típico de potencial total de interação de par calculado e representado na Figura I.4. 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 (visível no inserte da Figura 4).



**Figura I.4** – Representação do potencial de interação de par calculado para o caso de um ferrofluido a base de nanopartículas de ferrita de cobre. O pH da solução é igual a 2 (densidade superficial de carga máxima)

A existência de uma barreira de potencial suficientemente alta é necessária para a obtenção de sóis estáveis. De fato, desde que a altura da barreira se torne da ordem de alguns  $k_B T$ , as flutuações térmicas são suficientes para vencer a barreira e desestabilizar o colóide que coalesce no mínimo primário. Essa altura depende de vários parâmetros: no que concerne a interação eletrostática, é o pH que fixa o valor do potencial de superfície e a força iônica que controla a “blindagem” deste potencial, mais ainda é necessário levar em conta as interações atrativas que dependem dentre outros do tamanho e do material. Nos ferrofluidos usuais, o pH é fixado entre 2 e 2,5, a força iônica é inferior a  $10^{-2}$  mol/L. Essas condições garantem geralmente uma altura de barreira máxima<sup>xlii</sup>, as superfícies das partículas sendo saturadas em carga e a blindagem suficientemente pequena para garantir uma repulsão eficaz.

## 2.3. Densidade Superficial de Carga

### 2.3.1. Modelo de interface superfície/dispersão em EDL-MF

Sóis estáveis de um EDL-MF podem ser convenientemente obtidos apenas em meios ácido ou básico. Em regiões próximas a neutralidade ou nas imediações de pH neutro, a dispersão coloidal transita à fase de coágulo, tornando-se instável. Essas observações

empíricas revelam a pH-dependência da densidade superficial de carga. Pode-se assumir que as seguintes reações de hidrólise<sup>xlii, xliii</sup>:



onde Me representa os sítios superficiais das partículas ocupados por cátions de metais de transição, são responsáveis pela geração da carga superficial. Nesse modelo, referido na literatura como *Two-pK Model*<sup>xliv</sup>, a superfície comporta-se como um ácido fraco diprótico de Brønsted, em que  $pK_1$  e  $pK_2$  ( $pK = -\log K$ ) são as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios e dependem, fundamentalmente, da natureza da superfície das partículas. Nesse sentido, a superfície da partícula é formada por três tipos de sítios, cuja maioria é composta por  $\equiv MeOH_2^+$  em meio fortemente ácido, um anfotérico  $\equiv MeOH$  em região de neutralidade e outro  $\equiv MeO^-$  em meio fortemente básico. A análise dos equilíbrios químicos I.5a e I.5b permite escrever-se a densidade superficial de carga em função do  $pH$  da solução:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V \left( \frac{10^{-2pH} - K_1 K_2}{10^{-2pH} + K_1 10^{-pH} + K_1 K_2} \right) C_T, \quad (I.6)$$

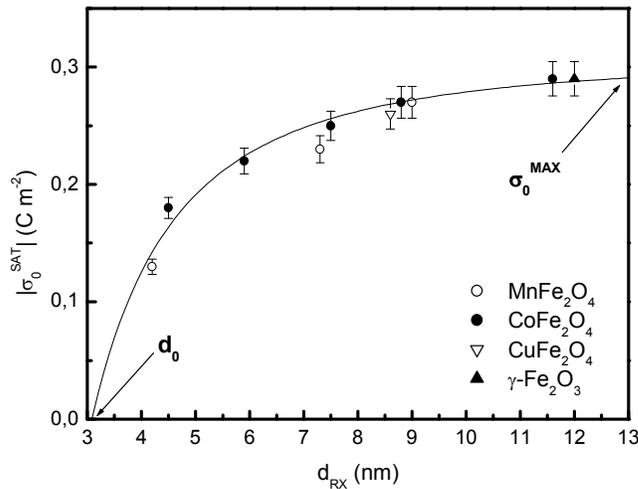
onde  $F$  é a constante de Faraday,  $A$  é a área total da superfície de todas as partículas em suspensão,  $V$  é o volume da dispersão,  $C_T$  é a concentração total de sítios superficiais,  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de equilíbrio termodinâmico relativas aos equilíbrios I.5a e I.5b respectivamente. Recentemente, medidas eletroquímicas<sup>xlv</sup>, desenvolvidas dentro do Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília, permitiram investigar a estabilidade coloidal de EDL-MF à base de partículas de diferentes ferritas com diâmetros entre 3 e 12 nm. Em particular, a análise das curvas obtidas permitiu acessar experimentalmente os valores de  $C_T$ ,  $K_1$  e  $K_2$  e conseqüentemente a variação da densidade superficial de carga em função do pH. No caso de nanopartículas em torno de 10 nm tipicamente, a densidade máxima ( $pH < 3,5$  e  $pH > 10,5$ ) encontrada é aproximadamente igual a  $0,3 \text{ Cm}^{-2}$ , um valor que corresponde a uma superfície completamente saturada<sup>15</sup>.

### 2.3.2. Dependência da densidade superficial de carga com o tamanho

De modo geral, em colóides convencionais carregados, baseados em objetos de tamanho mínimo com até uma ordem de grandeza maior quando comparada com as nanopartículas de ferrofluidos, o valor de saturação da densidade superficial de carga estrutural é constante. No caso de EDL-MF, os pontos experimentais representados na Figura I.5, correspondentes a nanopartículas de várias ferritas, indicam claramente uma dependência do valor de saturação da densidade superficial de carga em função do tamanho. Ainda essa dependência experimental é bem ajustada pela seguinte equação:

$$\sigma_0^{SAT}(d) = \sigma_0^{MAX} \left[ 1 - \left( \frac{d_l}{d} \right)^2 \right], \quad (I.7)$$

onde  $|\sigma_0^{MAX}|$  e  $d_l$  são parâmetros ajustáveis que têm dimensões de uma densidade superficial de carga e um diâmetro, respectivamente.



**Figura I.5** – Módulo do valor de saturação da densidade superficial de carga  $|\sigma_0^{SAT}|$  em função do diâmetro médio para todas as amostras investigadas. A linha sólida representa o ajuste dos pontos por meio da expressão 07

Os valores de densidade superficial de carga máxima determinados colapsam em uma mesma curva reforçando a idéia de uma camada superficial idêntica para todas as partículas.

Veremos mais adiante (seção 2.4.2) que esse resultado é coerente com o modelo núcleo/superfície de composição química. Ainda, a partir do ajuste apresentado na Figura I.5, foi possível deduzir o valor máximo de densidade superficial de carga  $\sigma_0^{MAX} = 0,30 \text{ C m}^{-2}$  e do diâmetro limite  $d_l = 3.1 \text{ nm}$ . O significado desses dois parâmetros pode ser entendido a partir da análise da expressão anterior (equação I.7), que permite definir dois limites:

- $d \gg d_l$ : nesse caso,  $\sigma_0^{SAT} \rightarrow \sigma_0^{MAX}$ . Para partículas grandes, o valor de saturação da densidade de carga tende a um valor máximo  $\sigma_0^{MAX}$ . Este resultado corresponde ao valor de densidade superficial de carga esperado no caso de uma superfície totalmente ionizada<sup>xxxviii,xlvi</sup>. Essa situação reproduz também o comportamento esperado para os colóides convencionais, nos quais a densidade superficial de carga estrutural é constante.
- $d \rightarrow d_l$ : nesse caso,  $\sigma_0^{SAT} \rightarrow 0$ . O modelo implica a existência de um diâmetro mínimo  $d_l$  para o processo de carregamento da superfície da partícula, abaixo do qual os grupos superficiais não podem mais portar carga. É a redução do tamanho à escala nanométrica que é responsável pela existência desse diâmetro limite.

Por um lado, a redução do tamanho da partícula na escala nanométrica implica um aumento drástico da razão superfície/volume, de forma que o número de átomos na superfície torna-se preponderante comparado à quantidade de átomos no núcleo da partícula. Portanto, o comportamento de propriedades decorrentes do ambiente de superfície, como a densidade superficial de carga, deve ser fortemente influenciado pela estrutura local dos átomos de superfície. A existência da interface e de um número pequeno de átomos em interação (tamanho finito) implica em ligações químicas rompidas, em coordenação reduzida, em desordem estrutural, efeitos que diminuem o número de sítios ativos. Nesse sentido, a redução da densidade de carga à medida que o tamanho das nanopartículas diminui, que apresenta uma dependência linear em  $\left(\frac{1}{d^2}\right)$ , parece constituir uma marca dos efeitos de superfície.

Por outro lado, a equação (I.7) só tem validade para  $d \geq d_l$ . A baixo de  $d_l$ , diâmetro limite, é impossível gerar carga superficial. De acordo com o modelo, partículas com diâmetro inferior a  $d_l$  não apresentam um número de sítios metálicos superficiais ativos à carga, de modo que a dupla camada elétrica não pode ser estabelecida, tornando-se impossível ao sistema o alcance da estabilidade coloidal. Essa última observação mostra que, na literatura de fluidos magnéticos, não é surpreendente não se encontrarem trabalhos envolvendo sóis estáveis de EDL-MF compostos de partículas ultrafinas com diâmetros inferiores a  $3,0 \text{ nm}$ <sup>xlvii</sup>.

### 3. A síntese de Fluidos Magnéticos do tipo EDL.

O processo de elaboração dos EDL-MF estudados neste trabalho compreende três fases, a saber, a obtenção das nanopartículas, o tratamento químico da superfície e a peptização no meio portador. Nessa seção, após abordar alguns aspectos gerais sobre cada etapa apresentamos os principais detalhes a respeito das duas primeiras etapas, como controle do tamanho, redução da polidispersão e efeito do tratamento químico de superfície na composição química das nanopartículas sintetizadas.

#### 3.1. Como obter um líquido magnético ?

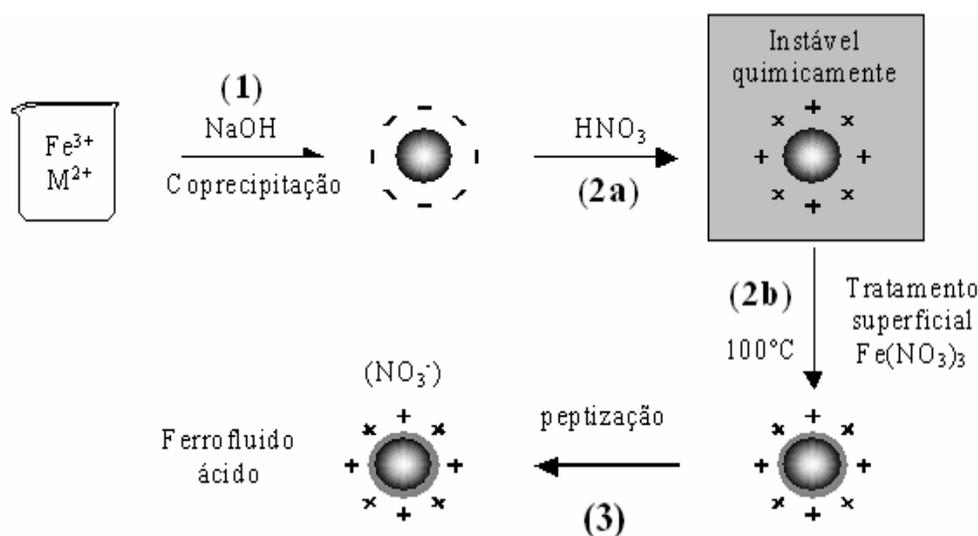
A Figura I.6 apresenta o diagrama esquemático de elaboração de ferrofluidos do tipo EDL-MF em meio ácido.

A primeira etapa é a obtenção de nanopartículas utilizando-se um método baseado em uma reação de policondensação que envolve a coprecipitação de íons metálicos em meio alcalino. Esse procedimento químico de síntese, denominado como do tipo *bottom-up*, oferece vantagens essenciais em relação ao método de dispersão. Primeiramente, trata-se de um procedimento mais rápido e que proporciona a obtenção de um material pouco polidisperso<sup>xlviii</sup>. Somando-se a isso, pode ser implementado à base industrial uma vez que é passível de ser automatizado e mecanizado<sup>xlix</sup>. Ainda, apresenta uma eficiência superior a aproximadamente duas ordens de magnitude comparada aos métodos de moagem, chamados *top-down*, o que acarreta uma redução significativa no custo de produção dos ferrofluidos. Este fato tem propiciado a exploração dos colóides magnéticos do ponto de vista comercial em uma ampla variedade de aplicações.

Em relação ao método de coprecipitação, o monitoramento de alguns parâmetros de síntese como velocidade de adição dos reagentes, velocidade de agitação do meio, natureza da base adicionada, tempo e temperatura de preparação, permite o controle de várias propriedades das partículas elaboradas tais como, diâmetro, polidispersão em tamanho e reatividade química da superfície. Consequentemente, algumas propriedades do fluido resultantes como a magnetização de saturação e a anisotropia óptica (birrefringência), também

podem ser monitoradas, uma vez que são governadas pelas características estruturais e morfológicas das nanopartículas sintetizadas.

Em decorrência do processo de preparação, as nanopartículas de um EDL-MF são formadas em meio fortemente alcalino. No entanto, sua estabilização ainda não é possível nesse estágio. 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. Não obstante, a presença de um excesso de íons polarizantes (como cátions de sódio  $\text{Na}^+$ , quando a síntese é feita em  $\text{NaOH}$ ), impossibilitam a peptização das partículas devido à possibilidade de adsorção<sup>xlii</sup>. Nesse sentido, torna-se necessário remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio, o que é feito por meio de uma lavagem das partículas com água reduzindo-se ao máximo o volume de sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )  $2 \text{ mol L}^{-1}$  e deixado em repouso por 12 horas (*etapa 2a*), em média. Esse procedimento empírico promove a dissolução de alguns produtos secundários que são formados durante o processo de síntese, cuja composição estequiométrica é diferente daquela das ferritas<sup>1</sup>. Concluído esse repouso, novamente as partículas são lavadas com água para se retirar o excesso de ácido adicionado.



**Figura 1.6** – Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo Electric Double Layer – Magnetic Fluid (EDL-MF) sintetizados no Laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília.

Contudo, as partículas dispersas em meio ácido são termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se espontaneamente com o tempo. Esta evolução dá-se por um processo de dissolução das nanopartículas favorecido em pH's baixos. As taxas de dissolução das

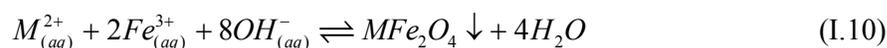
partículas em meio ácido variam dependendo principalmente do diâmetro das mesmas, do pH do meio e da natureza da partícula sintetizada, reflexo das estabilidades termodinâmicas de cada ferrita<sup>li</sup>. A prevenção contra o ataque ácido das nanopartículas é alcançada por meio de um método empírico (*etapa 2b*), no qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100 °C na presença de uma solução de nitrato férrico (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), por aproximadamente 15 minutos. Esse tratamento térmico será analisado com mais detalhes na seção 2.4.

Após a etapa 2b, a força iônica é muito grande para permitir a peptização das partículas. Para obtermos soluções coloidais estáveis, realizamos 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 dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 2. Esse procedimento corresponde à etapa 3 da Figura I.6. O princípio de peptização em meio ácido e/ou básico já foi detalhado através do modelo de interface partícula/solução exposto na seção 1.3 desse capítulo.

### **3.2. Etapa 1: obtenção das nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica**

#### **3.2.1. Coprecipitação hidrotérmica**

As nanopartículas de ferritas do tipo espinélio de fórmula geral MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, são obtidas a partir da condensação química de uma mistura de cátions divalentes (M<sup>+2</sup> = Co<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> e Zn<sup>+2</sup>) e de Fe<sup>+3</sup> em meio alcalino. Trata-se de uma coprecipitação (*etapa 1* - Figura I.6) cuja equação global é a seguinte:



A reação acima não revela as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica. Durante essas etapas é que se pode controlar, dependendo da natureza e das condições físico-químicas do meio de síntese (pH, concentração, temperatura, etc), a composição do nanomaterial, seu tamanho e sua morfologia. Vale ressaltar uma diferença essencial entre o íon Fe<sup>2+</sup> e os outros metais divalentes: a coprecipitação de soluções de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> (partículas de magnetita) ocorre a temperatura ambiente enquanto no caso de soluções de outros metais divalentes, as nanopartículas de ferrita são obtidas após ebulição.

Como resultado das reações de condensação<sup>lii</sup>, num processo de polimerização, temos a formação de precipitados (óxido cristalino do metal) particulados, envolvendo processos de nucleação e crescimento cristalino. Neste mecanismo de condensação, a etapa de nucleação, ou seja, a formação dos germes cristalinos é crucial para o controle do tamanho e polidispersão das espécies obtidas que crescem a seguir pelo processo de crescimento cristalino. A nucleação é iniciada uma vez que a supersaturação das espécies iniciais é atingida, e cessa quando a concentração destas espécies se torna muito pequena, neste momento o crescimento cristalino torna-se o fenômeno dominante.

Estes mecanismos de nucleação e crescimento cristalino podem ocorrer ao mesmo tempo. Se a nucleação é o processo predominante, temos a formação de um precipitado de partículas de pequenos tamanhos, se o inverso ocorre, e o crescimento cristalino é predominante temos a formação de partículas de diâmetros maiores. O monitoramento desses dois processos permite o controle de várias propriedades das partículas elaboradas, tais como morfologia e distribuição geométrica.

O primeiro processo escolhido para a variação do tamanho dos nanogrãos nas ferritas estudadas nesse trabalho foi a monitoração da velocidade de adição dos íons metálicos durante esse processo de coprecipitação (ver capítulo I, seção 2.2.3).

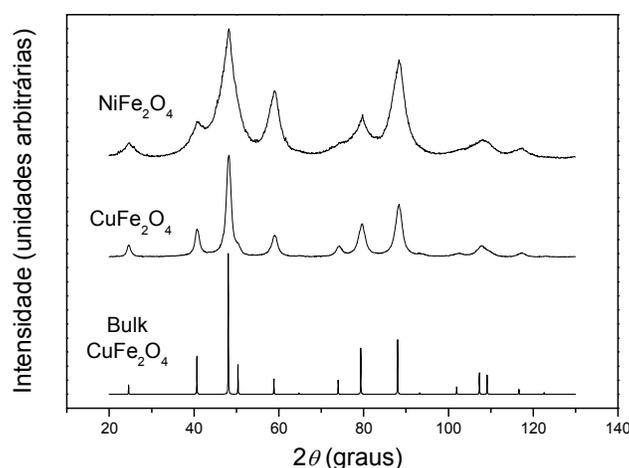
### 3.2.2. Identificação da estrutura cristalina dos produtos após a etapa 1

Neste trabalho, as características relacionadas ao tamanho e à estrutura cristalina das partículas elaboradas foram determinadas utilizando-se difratogramas de raios X obtidos a partir do pó de amostras de EDL-MF após a evaporação do líquido. A difração de Raios X é baseada na interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina, cujas dimensões características são comparáveis com os comprimentos de onda da radiação. A periodicidade da rede cristalina induz a existência de um feixe difratado (interferência construtiva) dentro de certas direções do espaço e essas direções são características do edifício cristalino. A relação entre o ângulo de difração  $2\theta$ , o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação x e as distâncias interplanares da estrutura  $d_{hkl}$  é dada pela lei de Bragg<sup>liii</sup>:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{I.11})$$

onde  $n$  é a ordem da interferência. Uma primeira análise consiste em calcular as distâncias inter-reticulares pela equação 11, avaliar a intensidade relativa dos picos de difração e

comparar seus valores àqueles das fichas ASTM (*American Society for Testing Materials*) para cada material. Esse método permite a indexação dos picos característicos associados às famílias de plano (*hkl*) da estrutura cristalina. Para estruturas de simetria cúbica como o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-reticular está relacionada de maneira simples com os índices de Miller,  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ , equação que permite deduzir, uma vez o difratograma indexado, o parâmetro de malha cúbico *a* e comparar seu valor aos valores de referência dados pelas fichas ASTM.



**Figura I.7**– Figura de difração de raios x Síncrotron, para algumas amostras estudadas nesse trabalho. No caso dos nanomateriais, os espectros são obtidos após a etapa 1. Já o espectro do bulk (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) foi retirado da referência <sup>liv</sup>. A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento, 2θ, em graus. (Radiação utilizada: λ = 2,0633 Å).

A Figura I.7 mostra difratogramas típicos, de nanopartículas de ferritas de cobre e níquel, obtidos após a etapa 1 de síntese química. A indexação é efetuada utilizando a equação I.11 e por comparação às fichas ASTM, podemos concluir que todos os espectros correspondem à estrutura do tipo espinélio. Os valores experimentais obtidos para o parâmetro de malha *a*, em cada caso, estão em bom acordo com os Tabelados pela ASTM (ver Tabela I.1).

Material	$a_{ASTM}$ (Å)	$a_{experimental}$ (Å)
----------	-------------------	---------------------------

Ferrita de níquel	8,34	8,32
Ferrita de cobre	8,35	8,37

**Tabela I.1** – Parâmetros de malha calculados e Tabelados pela ASTM para algumas amostras estudadas.

### 3.2.3. Controle do tamanho por coprecipitação em condições variáveis

Como já mencionado, a modificação dos parâmetros experimentais durante a etapa da coprecipitação pode mudar as características das nanopartículas obtidas. Nesse trabalho, variamos a velocidade de adição das soluções de íons metálicos dentro do meio reacional a fim de mudar a concentração dos reativos em solução, de maneira a agir sobre a nucleação e assim poder obter partículas de tamanhos variados. Nesse sentido, a velocidade de adição é progressivamente aumentada desde a gota-a-gota até uma mistura efetuada de forma bastante rápida, os outros parâmetros sendo mantidos constantes (temperatura, agitação, concentração). Esperamos pequenas partículas para uma adição rápida, que mantém uma concentração elevada de íons metálicos, privilegiando assim a nucleação em detrimento do crescimento cristalino e, ao contrário, maiores partículas para uma adição lenta que favorece o crescimento cristalino em detrimento da nucleação<sup>xxxiii</sup>. Todavia, apesar desse método ser efetivo para a variação do tamanho dos nanogrãos, ele não permite uma fina variação desse tamanho e, sobretudo, as amostras apresentam uma polidispersão elevada, após a síntese<sup>lv</sup>. Neste contexto e no sentido de reduzir a polidispersão em tamanhos algumas amostras são centrifugadas a 4000 rpm durante 30 minutos.

O alargamento das linhas de difração decorre principalmente da dimensão finita do cristal. Isso é perfeitamente ilustrado pela Figura I.7, onde o espectro associado ao material maciço apresenta linhas de difração extremamente finas enquanto os espectros relativos aos nanomateriais mostram picos alargados. Outras fontes, oriundas do arranjo experimental e dos erros de instrumentação, são descontadas usando-se um monocristal padrão. Deste modo, utilizando-se a fórmula de *Scherrer*<sup>31, lvi</sup>, que relaciona a dimensão de nanocristais com a largura do feixe difratado, é possível deduzir o tamanho médio das nanopartículas:

$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (\text{I.12})$$

onde  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de difração e  $k$  vale  $0,89^{lv}$ . A Tabela I.2 mostra, para as nanopartículas de ferritas de níquel e cobre obtidas, a influência da taxa de adição da solução de íons metálicos dentro do meio reacional sobre o valor do diâmetro cristalino médio. Ainda na Tabela I.2 estão apresentados os parâmetros característicos da distribuição em tamanhos deduzidos do ajuste do histograma obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica.

<i>Amostra</i>	<i>dV/dt (mL/s)</i>	<i>d<sub>RX</sub> (nm)</i>	<i>d<sub>0</sub><sup>TEM</sup> (nm)</i>	<i>s</i>
M20	0,5	8,9	8,3	0,17
M17	3,0	7,7	6,7	0,23
M19	10,0	5,9	5,4	0,18
M21	125,0	4,3	-	-

**Tabela I.2** – Taxa de adição das soluções de íons metálicos de níquel dentro do meio reacional e os valores dos diâmetros médios das nanopartículas de ferrita obtidas.

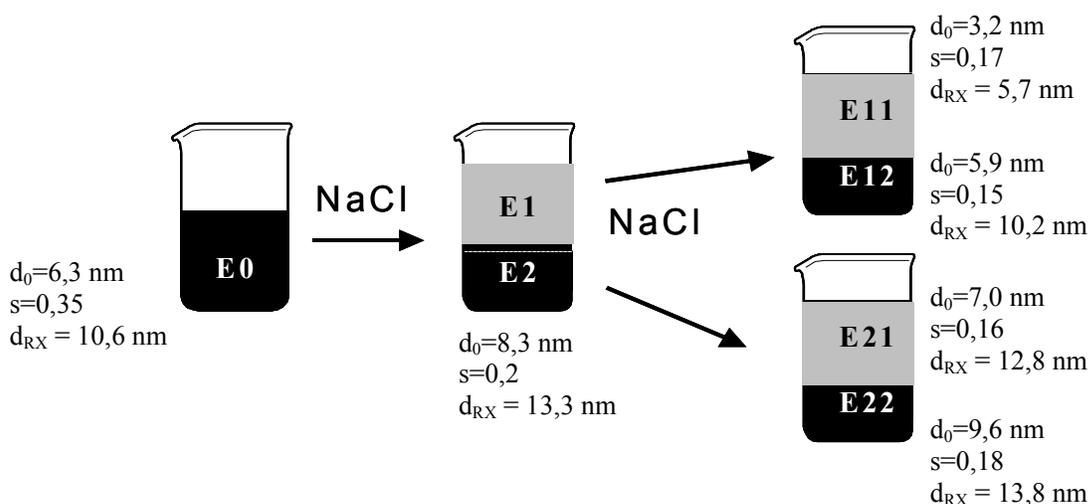
Vemos claramente que as partículas são menores à medida que a velocidade de adição dos metais é mais rápida. Essa série de sínteses químicas mostra que podemos controlar o tamanho médio das nanopartículas modificando-se o equilíbrio entre nucleação e crescimento cristalino.

### 3.3.Separação de tamanho e redução da polidispersão

Um segundo método desenvolvido para se reduzir a polidispersão é baseado nas propriedades coloidais de transição de fase<sup>lvii</sup>, e efetuado após a síntese dos ferrofluidos. Essas transições podem ser induzidas pelo aumento da força iônica, diminuição da temperatura ou aplicação de um campo magnético, o que aumenta a relação atração/repulsão entre as interações inter-partículas. Em conseqüência, o sistema se separa em uma fase diluída, do tipo “gás” e uma fase concentrada, do tipo “líquido”. De fato, os sistemas coloidais, que podemos descrever como gases de partículas dentro de um meio contínuo são análogos aos sistemas

atômicos, e as transições observadas aqui são equivalentes às transições gás-líquido dos sistemas atômicos. Elas dependem do tamanho dos nanogrãos. Assim, dentro de um sistema polidisperso, a fase gás é mais rica em pequenas partículas enquanto a fase líquida é mais rica em partículas maiores.

Experimentalmente, as separações são aqui induzidas pelo aumento da força iônica. Após várias separações sucessivas, obtemos frações de tamanho médio diferentes e com polidispersão reduzida. Para aumentar a força iônica é utilizado um método pouco agressivo que consiste em adicionar NaCl como eletrólito em ferrofluidos à base de partículas quimicamente modificadas, os ferrofluidos citratados<sup>lviii</sup>. De fato, para modificar o comportamento ácido-básico da superfície das partículas de um ferrofluido convencional, é possível adsorver moléculas poli-funcionalizadas, por exemplo, o citrato de sódio. O citrato se adsorve nas partículas por complexação dos átomos de ferro superficiais, conferindo as partículas uma carga negativa sobre uma gama de pH ( $3,5 < \text{pH} < 8,5$ ) no qual é possível se obter ferrofluidos estáveis.



**Figura I.8** – Esquema do processo de separação de tamanhos efetuado para um ferrofluido à base de nanopartículas de cobre<sup>lix</sup> e as características deduzidas da microscopia eletrônica. A fase concentrada está sendo representada em preto e a fase diluída em cinza.

Neste trabalho, esse procedimento foi aplicado em ferrofluidos à base de ferrita de cobre e níquel. O produto foi inicialmente transformado em ferrofluido citratado (serie de amostras E0, EN00 e M35). A Figura I.8 mostra, a partir da ref<sup>lix</sup>, os resultados relativos à distribuição de tamanhos obtidos das separações sucessivas de fase efetuadas, para a amostra

inicial E0, de ferrofluido à base de ferrita de cobre. Após cada separação as duas fases são isoladas e caracterizadas: os tamanhos médios dos nanogrãos são diferentes nas duas fases, sendo que as partículas menores se encontram no sobrenadante. A polidispersão de cada uma das fases é reduzida, mas ainda permanece da ordem de 0,2 a 0,3. Uma segunda etapa é então necessária para reduzir ainda mais a distribuição em tamanho. O mesmo procedimento é então aplicado sobre cada uma das frações e conduz a amostras pouco polidispersas. Os resultados das medidas de tamanho são também reunidos na Figura I.8 e mostram a eficiência do método para mudar o tamanho médio das nanopartículas assim como para reduzir a polidispersão que passa de 0,35 antes do processo de separação, para 0,17 após a segunda etapa de preparação. A utilização de duas etapas constitui um compromisso entre a redução da polidispersão e o rendimento.

### **3.4. Estabilização química das nanopartículas.**

Nessa seção, apresentamos os efeitos em relação à estrutura cristalina e à composição química, provocados pelo tratamento térmico de superfície empregado para proteger as nanopartículas contra a dissolução em meio ácido<sup>lx</sup>.

#### **3.4.1. Enriquecimento com Ferro da Superfície das Nanopartículas**

Um conjunto de amostras de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferritas de cobre e níquel foi elaborado utilizando o procedimento descrito na seção 2.1, procurando investigar a influência do tratamento superficial na composição química das partículas. Nesse sentido, a cada etapa do processo, amostras de nanopartículas são coletadas e analisadas. As concentrações em ferro e metal divalente são determinadas por dosagens químicas clássicas e/ou por espectroscopia de absorção atômica e/ou espectroscopia por emissão de plasma. Ainda, a estrutura cristalina é investigada por difração de raios X.

A Tabela I.3 reúne os valores do tamanho do nanocristal, do parâmetro de rede, da fração molar de metal divalente e das características associadas ao modelo núcleo-superfície de composição química que será apresentado na seção que vem. Como observado, após a etapa 1, o precipitado sempre apresenta uma fração molar  $X_M$   $\left( X_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} \right)$  igual a 0,33, como esperado no caso de uma ferrita estequiométrica. Em todas as amostras, após o

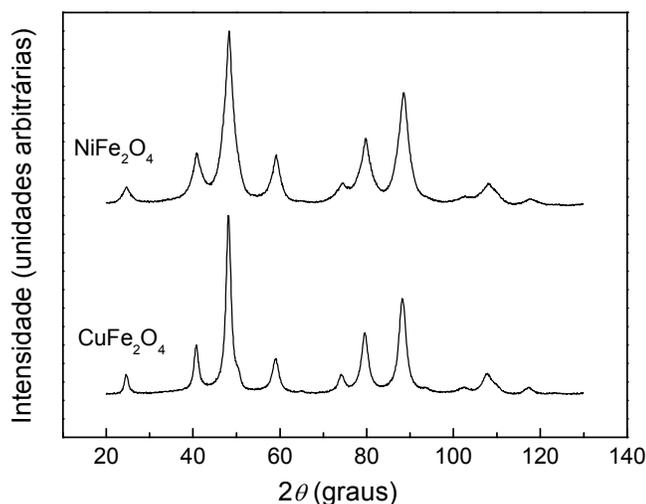
tratamento hidrotérmico com nitrato férrico,  $X_M$  decresce para valores inferiores a 0,33, indicando que o tratamento térmico efetuado produz um enriquecimento com ferro da superfície dos nanogrãos. Uma análise química, mais detalhada do precipitado e do sobrenadante<sup>39</sup>, baseada na síntese de ferrofluidos à base de nanopartículas de cobalto, mostra que, devido à condição ácida, parcial dissolução dos nanogrãos começa durante a etapa 2a e continua na etapa 2b. Entretanto, a liberação de íons  $Fe^{3+}$  e  $Co^{2+}$  não acontecem na razão estequiométrica de 2:1 como esperado a partir da fórmula da ferrita e conseqüentemente,  $X_M$  é sempre inferior a 0,33. Além disso, o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico diminui ainda mais o valor de  $X_M$  pela incorporação de íons  $Fe^{3+}$  da solução na superfície das nanopartículas, processo ficando mais eficiente em razão da temperatura. A Tabela I.3 confirma essa análise no caso das amostras à base de ferritas de cobre e níquel: logo após a etapa 2a, o enriquecimento com ferro já ocorreu e se torna maior após a etapa 2b.

Amostra / Etapa			$d_{RX}$ (nm)	$a$ (Å)	$X_M$	$\phi_s/\phi_p$	$e$ (nm)
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C1	1	7,7	8,37	0,33	0	0
	C2	2a	8,2	8,34	0,19	0,45	0,74
	C3	2b	8,0	8,34	0,15	0,57	0,98
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	N1	1	3,3	8,32	0,33	0	0
	N2	2a	5,1	8,32	0,20	0,42	0,42
	N3	2b	4,6	8,31	0,13	0,63	0,74

**Tabela I.3** – Características estrutural e química das nanopartículas durante as diversas etapas da síntese.  $d_{RX}$  é o tamanho cristalino dos grãos,  $a$  é o parâmetro de rede,  $X_M$  é a fração molar de metal divalente,  $\phi_s/\phi_p$  é a razão entre os volumes da camada superficial e da partícula e  $e$  é a espessura desta camada.

Essa proteção contra dissolução em meio ácido pode ser associada à existência, após o tratamento térmico, de uma camada superficial de óxido/hidróxido de ferro apresentando grande estabilidade química e baixa solubilidade. Com intenção de caracterizar a natureza do material compondo a camada superficial das nanopartículas, foram realizados na referência Ix, para amostras a base de ferrita de cobalto, experimentos de difração de raios X após as etapas de elaboração do ferrofluido 1, 2a e 2b, utilizando uma fonte de luz Síncrotron, devido sua alta resolução e intensidade. A análise do difratograma do precipitado obtido após a etapa 1

permite identificar somente um conjunto de linha, características da estrutura do tipo espinélio. Os resultados também mostram que não existe diferença significativa entre as intensidades difratadas por nanopartículas obtidas após a passagem pelas etapas 2a e 2b. Mais especificamente, não é detectada a presença de fases diferentes da fase espinélio e que poderia ser originada durante o tratamento de superfície. Esse resultado qualitativo é extremamente importante para poder modelar a estrutura “núcleo-superfície” das partículas, pois ele significa que a camada superficial enriquecida com ferro tem a mesma simetria e estrutura cristalográfica que o núcleo das partículas<sup>lxix</sup>. No caso das nanopartículas de ferrita de cobre e níquel, a Figura I.9 apresenta os difratogramas obtidos após a etapa 2b, similares aos da Figura I.7, confirmando assim que camada superficial e núcleo da partícula têm mesma estrutura cristalina.

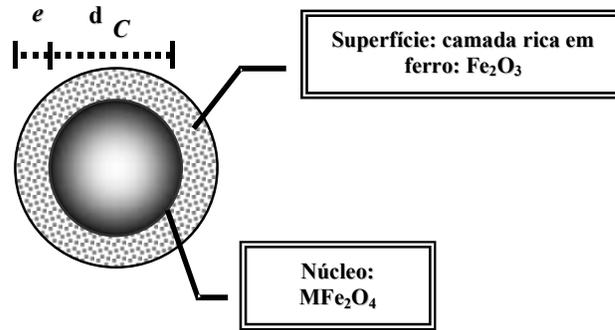


**Figura I.9** – - Figuras de difração de raios x Síncrotron para amostras à base de nanopartículas de ferritas que correspondem ao precipitado após a etapa 2b da síntese. A intensidade do feixe difratado é mostrado como função do ângulo de varredura,  $2\theta$ , em graus.  $\lambda = 2,0633 \text{ \AA}$ .

A variação do tamanho médio observado na Tabela I.3, após o tratamento de superfície, não é correlacionada com um eventual crescimento das nanopartículas devido à deposição de ferro, pois durante os tratamentos com HNO<sub>3</sub> e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, o meio ácido induz inicialmente a dissolução das partículas de menores diâmetros. Ainda, como mostrado na Tabela I.4, os parâmetros de rede determinados após as diferentes etapas de síntese são comparáveis entre si, com valores pouco inferiores após o tratamento, provavelmente em razão do raio iônico do Fe<sup>3+</sup>, menor que o raio iônico do Ni<sup>2+</sup> ou Cu<sup>2+</sup>.

### 3.4.2. Modelo núcleo-superfície de composição química.

A abordagem apresentada a seguir considera a nanopartícula como sendo formada (ver Figura I.10) por um núcleo de composição química relativa a uma ferrita estequiométrica ( $MFe_2O_4$ ), envolvido por uma camada superficial rica em ferro de composição química média  $Fe_2O_3$ .



**Figura I.10** – Modelo “núcleo-superfície” de composição química:  $e$  é a espessura da camada superficial rica em ferro e  $d_C$  é o diâmetro do núcleo de ferrita estequiométrica de modo que  $d_{RX} = d_C + 2e$ .

Nesse contexto, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas é dada por  $\phi_P = \phi_C + \phi_S$ :

$$\phi_C = [M^{2+}] V_M^C \quad (I.12a)$$

$$\phi_S = \left( [Fe^{3+}] - 2[M^{2+}] / 2 \right) V_M^S, \quad (I.12b)$$

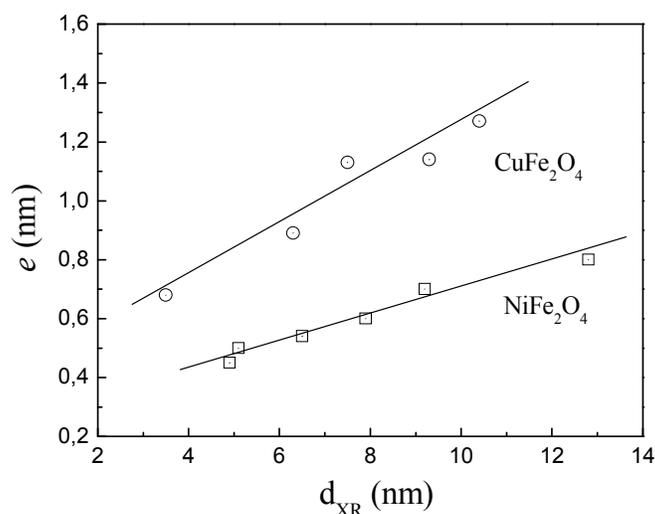
$\phi_C$  sendo a fração volumétrica de núcleo, proporcional à concentração de metal divalente  $[M^{2+}]$  e  $\phi_S$  a fração volumétrica de camada superficial, proporcional à concentração de ferro fora do núcleo de ferrita  $\left( [Fe^{3+}] - 2[M^{2+}] / 2 \right)$ . Os coeficientes de proporcionalidade são os volumes molares  $V_M^C$  e  $V_M^S$ , associados a cada material. O volume molar do material do núcleo é o volume molar da ferrita associada. No caso da camada superficial, propomos um material de composição química média  $Fe_2O_3$ , de densidade média igual a  $5 \text{ g/cm}^3$  (massa

molar equivalente  $M_M^S \sim 160$  g/mol e volume molar  $V_M^S \sim 32$  cm<sup>3</sup>/mol, correspondente à maguemita). A partir das dosagens químicas dos íons metálicos, é possível obter a proporção relativa de núcleo de ferrita e de camada superficial de óxido de ferro bem como a espessura desta, deduzida utilizando o valor médio de tamanho cristalino.

	<i>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>				<i>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>		
	M20	M17	M19	M21	<i>da ref. lx</i>		
$d_{RX}$	8,9	7,7	5,9	4,3	9,7	8,3	5,8
$X_M$	0,19	0,18	0,17	0,17	0,19	0,15	0,12
$\frac{\phi_s}{\phi_p}$	0,45	0,49	0,51	0,51	0,45	0,57	0,66
$e$ (nm)	0,80	0,77	0,63	0,46	0,88	1,02	0,87

**Tabela I.4** – Fração volumétrica da superfície normalizada pela fração de partícula,  $X_M$  fração molar em metal divalente e o valor da espessura da camada rica em ferro para as amostras de ferrita de níquel da Tabela 2 e de amostras de ferrita de cobre obtidas de modo semelhante.

Os valores calculados de  $\phi_s/\phi_p$  e  $e$  são reunidos na Tabela I.4 no caso das amostras de nanopartículas de ferritas de níquel e cobre, de vários tamanhos, obtidas por coprecipitação em condições variáveis. Podemos observar que a camada superficial, cuja espessura varia, nessas Tabelas, entre 0,46 e 1,02 nm, representa uma proporção significativa do volume total das partículas, entre 40 % e 60 % aproximadamente. A proporção relativa de camada de óxido de ferro, que somente depende da fração molar de metal divalente, aumenta com a diminuição do tamanho. Esse resultado pode ser atribuído a um comportamento típico de nanoescala já que a razão superfície/volume é maior para partículas menores. A Tabela I.3 mostra que logo após a etapa 2a, a proporção relativa dessa camada já é importante, um resultado indicando que a maior parte desta não é proveniente de uma camada depositada sobre a superfície da partícula durante a etapa 2b.



**Figura I.11** – Dependência da espessura da camada de óxido de ferro em função do tamanho cristalino de nanopartículas de ferritas de cobre e níquel.

Os valores encontrados para a espessura da camada de óxido de ferro são sempre da ordem de uma malha cristalina da estrutura espinélio, dependem da natureza química da ferrita e não apresentam variação significativa com o tamanho das nanopartículas. Entretanto, o mesmo modelo, aplicado no caso das amostras de séries EN00 e M35, amostras elaboradas a partir de um processo de separação de tamanhos e redução da polidispersão (ver seção 2.3), conduz a uma clara dependência da espessura dessa camada em função do tamanho cristalino. A Figura I.11 ilustra esse resultado com valores de espessura de camada de óxido de ferro entre 0,6 nm e 1,3 nm no caso de nanopartículas a base de ferrita de cobre e entre 0,4 nm e 0,7 nm no caso de nanopartículas a base de ferrita de níquel. Em amostras obtidas de várias sínteses, como é o caso da Tabela I.4, essa dependência é mascarada pela grande variabilidade de  $e$  de uma síntese para outra.

### 3.4.3. Densidade das nanopartículas.

Por um lado, a densidade das partículas  $\rho_P$  pode ser experimentalmente determinada a partir de medidas de densidade de ferrofluido  $d_{FF}$  em função da fração volumétrica de partículas. A densidade da solução de ferrofluido escreve-se:

$$\rho_{FF} = \rho_P \phi_P + \rho_{agua} (1 - \phi_P), \quad (I.13)$$

$\rho_{agua}$  sendo a densidade do meio carreador, igual a 0,998 no nosso caso. Portanto, a inclinação de uma representação linear  $\rho_{FF}$  versus  $\phi_P$  permite a determinação da densidade das nanopartículas.

Por outro lado, a densidade das partículas pode ser calculada no modelo núcleo-superfície, utilizando a expressão geral da densidade de um material heterogêneo que contém  $n$  fases:

$$\rho = \frac{\sum_i \chi_i M_M^i}{\sum_i \chi_i V_M^i}, \quad (I.14)$$

onde  $\chi_i$  é a fração molar  $\left( \sum_{i=1}^n \chi_i = 1 \right)$ ,  $M_M^i$  a massa molar e  $V_M^i$  o volume molar associado a cada fase  $i$ . No caso de nossas nanopartículas as frações molares de cada fase, núcleo de ferrita e camada superficial de maguemita, podem ser expressas em função da fração molar de metal divalente  $X_M$ .

Desta forma, a densidade das partículas escreve-se:

$$\rho_P = \frac{(1 - 3\chi_M) M_M^S + 2\chi_M M_M^C}{(1 - 3\chi_M) V_M^S + 2\chi_M V_M^C} \quad (I.15)$$

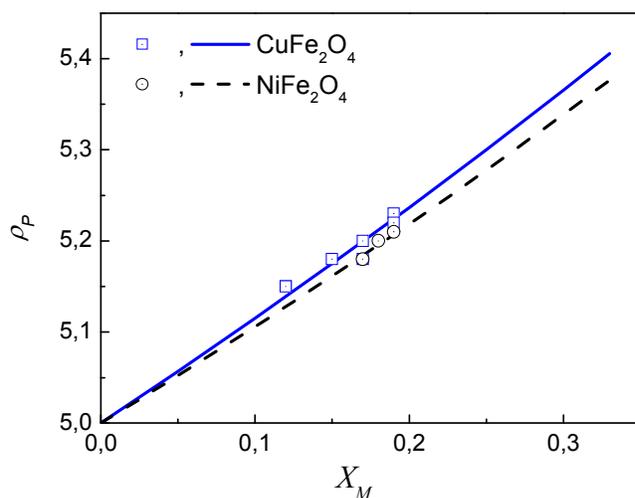
Onde:

$$\chi_C = \frac{2\chi_M}{1 - \chi_M}$$

$$\chi_S = \frac{1 - 3\chi_M}{1 - \chi_M}$$

Nesse sentido, as duas determinações da densidade do nanomaterial fornecem um critério de avaliação de nossa abordagem.

A Figura I.12 apresenta a variação da densidade das partículas em função da fração molar de metal divalente: os símbolos abertos são associados a valores obtidos a partir da medida da densidade do colóide magnético e as linhas contínuas e tracejadas correspondendo a valores calculados utilizando a equação I.15. O melhor acordo entre as duas determinações é obtido com uma massa molar relativa à camada de óxido de ferro  $M_M^S = 162$  g/mol e um volume molar  $V_M^S = 32,4$  cm<sup>3</sup>/mol, valores próximos aos da maguemita. Esse resultado indica que o modelo “núcleo-superfície” de composição química que considera um núcleo de ferrita estequiométrica e uma camada superficial de óxido de ferro, descreve de forma satisfatória as heterogeneidades de composição química induzidas pelo tratamento hidrotérmico de superfície.



**Figura I.12** – Variação da densidade das partículas, no caso dos ferrofluidos aqui investigados, calculada utilizando a equação I.13 (linhas) e I.15 (símbolos abertos).

#### 4. As ferritas maciças e a redução do tamanho em nanoescala.

A redução do tamanho das partículas à escala nanométrica conduz a características diferentes dos materiais no estado maciço, principalmente em razão da combinação de efeito de tamanho finito, com efeito, de superfície<sup>lxii</sup>. Nessa escala, o número “relativamente pequeno” de átomos em interação (confinamento espacial do cristal) assim como a existência de uma interface no limite do cristal, influência enormemente as propriedades macroscópicas do material. Nesse sentido, apresentamos abaixo as propriedades estruturais e magnéticas das

ferritas na forma maciça seguido de uma descrição de alguns efeitos induzidos pela redução do tamanho à escala do nanocristal.

#### 4.1.Os materiais maciços.

As propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos são conferidas pelas partículas magnéticas dispersas no líquido. Para analisar o comportamento magnético de um ferrofluido em presença de um campo, é primeiramente necessário entender as características magnéticas individuais das partículas de ferrita, mais particularmente, como estas modificam-se quando se atinge a escala nanométrica.

##### 4.1.1. Estrutura cristalina do tipo espinélio.

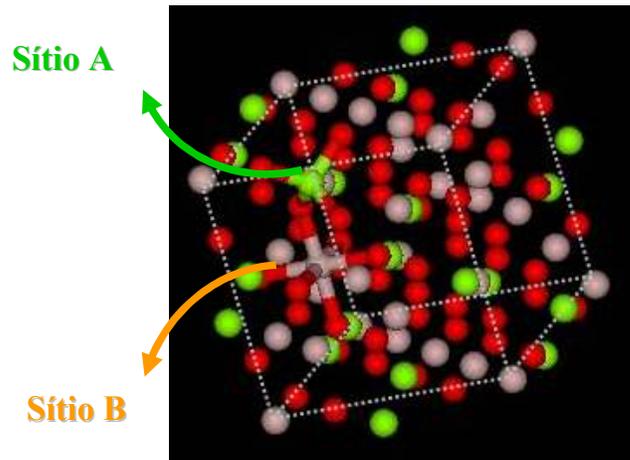
As ferritas que constituem os fluidos magnéticos estão na forma de partículas, cuja estrutura interna possui um arranjo cristalino do tipo espinélio<sup>lxiii</sup>, assim designado por ser análogo ao do “mineral espinélio” ( $MgAl_2O_4$ ). A estrutura do tipo espinélio dessas partículas é formada por um empacotamento cúbico compacto de ânions de oxigênio, de tal forma que são gerados 64 interstícios de simetria tetraédrica (A) e 32 de simetria octaédrica (B): somente 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos octaédricos são ocupados por cátions metálicos. Quando um dos cátions metálicos é o ferro trivalente, esses materiais são chamados de ferritas. As ferritas do tipo espinélio têm fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde M é um metal que no caso dos ferrofluidos é um metal de transição, geralmente do grupo do ferro ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ ). Os espinélios podem ser classificados como diretos ou inversos de acordo com a disposição dos cátions nos interstícios, de tal maneira que a fórmula química é insuficiente para representar, de forma correta, a relação entre os constituintes de um espinélio. A representação cristalográfica é mais completa e pode ser utilizada para indicar os componentes de um espinélio, bem como a distribuição destes nos interstícios:



onde  $x$  é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos.

A Figura I.13 mostra esquematicamente uma estrutura do tipo espinélio que indica os dois tipos de sítios intersticiais. Quando existem somente os íons divalentes  $M^{2+}$  nos sítios

tetraédricos e íons  $Fe^{3+}$  nos sítios octaédricos ( $x = 0$ ), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua fórmula pode ser representada por  $(M^{2+})_A(Fe^{3+})_B O_4^{2-}$ . No caso dos íons  $Fe^{3+}$  ocuparem os sítios A bem como metade dos sítios B e os íons divalentes a outra metade dos sítios B ( $x = 1$ ), o espinélio é classificado como inverso, podendo ser representado por  $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}M^{2+})_B O_4^{2-}$ .



**Figura I.13** – Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio.

No caso dos metais envolvidos a cristalização em uma estrutura espinélio, normal ou inversa é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino<sup>lxiv</sup>. Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente 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  $M^{2+}$  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. Dessa forma, as ferritas de níquel ( $d^8$ ) e de cobre ( $d^9$ ) cristalizam numa estrutura inversa. Ainda, as estruturas normais e inversas representam os casos extremos e existem frequentemente estruturas, onde a distribuição catiônica é intermediária, chamadas de ferritas mistas.

#### 4.1.2. Propriedades magnéticas das ferritas.

As propriedades magnéticas desses materiais dependem dos spins eletrônicos dos metais e de suas interações. Dentro de um sólido metálico, as interações de troca entre os átomos situados dentro de sítios adjacentes induzem alinhamento paralelo ou antiparalelo dos

spins eletrônicos. Entretanto, nos óxidos espinélicos, os cátions não estão em contato direto, pois eles têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho. Dessa maneira, as interações de troca dentro desses materiais só são possíveis pelo intermédio dos elétrons do oxigênio e são chamadas de interações de super-trocas<sup>li</sup>. Os íons dos sítios A, assim como os íons dos sítios B, ocupam os nós de duas sub-redes de spins com ordenamento ferro ou antiferromagnético. As interações de super-troca entre estas duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, o comportamento global é ferrimagnético, comportamento das ferritas objeto deste trabalho.

Ferrita	Estrutura	Sítios			$\mu_B/\text{malha}$	$m_S (\text{kA/m})$
		A	B		Calculado	Calculada
<b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Inversa	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	8	126
		$8x5 \mu_B$	$8x1 \mu_B$	$8x5 \mu_B$		
		→	←	←		
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Inversa	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	16	256
		$8x5 \mu_B$	$8x2 \mu_B$	$8x5 \mu_B$		
		→	←	←		

**Tabela I.5:** Momento magnético e magnetização de saturação calculados para malha elementar no caso ideal para as ferritas de cobre e de níquel

Conhecendo então a distribuição dos cátions metálicos nos sítios A e B e o momento magnético de cada íon, é possível calcular (a 0 K) o momento magnético associado a uma malha elementar no caso das ferritas maciças de cobre e de níquel. Ainda, a diferença entre os momentos magnéticos associados a cada sub-rede permite escrever a magnetização de saturação, em kA/m, somando as contribuições de todos os sítios:

$$m_S(0) = \frac{N\rho}{M_M} \left[ \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right] \mu_B, \quad (\text{I.17})$$

onde  $n_{B,i}$  é o número de magnétons de Bohr  $\mu_B$  associado ao sítio  $i$  por malha elementar,  $M_M$  a massa molar da ferrita,  $\rho$  a densidade e  $N$  é o número de Avogadro. A Tabela I.5 apresenta no caso do material maciço o preenchimento dos sítios pelos cátions metálicos, a contribuição de cada sítio para o momento magnético, a magnetização de saturação calculada utilizando a equação 17 para as ferritas investigadas neste trabalho.

## 4.2. Os nanomateriais.

De um ponto de vista mais fundamental, as possíveis aplicações dos líquidos magnéticos requerem o conhecimento de como as propriedades magnéticas das nanopartículas diferem quando comparadas com as ferritas maciças. Nesse contexto, a interpretação dos fenômenos quando o tamanho do cristal é reduzido à escala nanométrica é de fundamental importância na compreensão das propriedades desses sistemas particulados<sup>lxv</sup>.

### 4.2.1. O superparamagnetismo de Néel.

As partículas de ferrita, que compõem os ferrofluidos aqui investigados, possuem dimensões nanométricas, inferiores as dimensões típicas das paredes de Bloch, portanto podem ser consideradas monodomínios magnéticos. A cada partícula associa-se um momento magnético  $\mu = m_s V$  função de sua magnetização de saturação  $m_s$ <sup>lxvi</sup> e do volume  $V$  da partícula monodomínio<sup>lxvii</sup>. No equilíbrio termodinâmico, o momento magnético é orientado paralelamente à direção de fácil magnetização devido à barreira de anisotropia. A energia que bloqueia o momento nessa direção é dada por  $E_a = KV$ , onde  $K$  é a constante de anisotropia. O mecanismo de rotação do momento é um processo termicamente ativado, caracterizado por um tempo de relaxação que depende exponencialmente da razão entre a energia de anisotropia e a energia térmica<sup>lxviii</sup>.

O valor da energia de anisotropia indica a vigor com a qual o momento magnético é preso na direção de fácil magnetização e, portanto à partícula. Para medir esse modo de acoplamento do momento à partícula, é introduzido o parâmetro  $\sigma = E_a/k_B T$ . Se  $\sigma \gg 1$ , o momento da partícula fica fortemente bloqueado (preso) paralelamente a direção de fácil magnetização e fala-se em dipolo rígido já que o momento fica preso à partícula. Se  $\sigma \approx 1$ , fala-se em dipolo mole, pois o acoplamento momento/estrutura é fraco. Se  $\sigma \ll 1$ , o dipolo é chamado dipolo superparamagnético; nesse caso, a energia de anisotropia não é suficiente para prender a direção do momento que flutua livremente no interior da partícula sob efeito da agitação térmica. Neste caso, a caracterização dos fenômenos magnéticos depende do tempo de medida. Se a partícula é observada durante um tempo muito curto comparado com o tempo de relaxação do momento magnético, esse não flutua e o estado magnético é congelado

(análogo ao estado do material maciço). Para tempos de observação mais longos que o tempo característico de relaxação, as propriedades magnéticas resultam de uma média efetuada durante o tempo de relaxação do momento: a partícula se comporta como uma entidade paramagnética, mas associada a um momento magnético gigante (*macrospin*) igual ao da partícula: é o superparamagnetismo.

#### 4.2.2. Desordem superficial de spin e efeito de tamanho finito.

Existem atualmente evidências experimentais<sup>lxxix</sup> 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<sup>lxxx,lxxi</sup>. À medida que o tamanho dos nanocristais 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<sup>lxxxii</sup>. É a baixa temperatura que tais fenômenos podem ser evidenciados, pois a energia térmica varia de um fator 60 entre 300 K e 5 K. Isto fornece uma ferramenta essencial para sondar a energia de anisotropia que bloqueia os spins da superfície em uma direção privilegiada. Ainda, a aplicação de um campo magnético externo permite investigar o grau de orientação dos spins.

Nesse contexto, foram verificadas<sup>50</sup> anomalias espetaculares do comportamento magnético em nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Tais partículas obtidas por moagem do material maciço, de tamanho em torno de 6,5 nm, apresentam uma irreversibilidade de sua magnetização a campo alto e a baixa temperatura ( $T < 50$  K). Isto é evidenciado pela observação de um ciclo de histerese não saturado, aberto até valores de campo da ordem de  $12,8 \times 10^3$  kA/m. Por outro lado, a magnetização induzida por um campo de  $5,6 \times 10^3$  kA/m é também dependente do tempo. Os autores explicam esse comportamento, pela existência de uma camada do tipo vidro de spin, na superfície das partículas, apresentando configurações múltiplas onde uma é selecionada pelo campo aplicado. A irreversibilidade resultaria das mudanças de configuração de spins de superfície.

A redução do valor da magnetização de saturação também é uma observação experimental comum em diversos sistemas de partículas finas<sup>lxxxiii</sup>. Primeiramente, este fato foi

interpretado postulando-se a existência de uma camada magneticamente “morta”, com um comportamento paramagnético, induzindo assim, uma redução da magnetização de saturação<sup>lxxiv</sup>. Por outro lado, em partículas ultrafinas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um fenômeno de “*spin canting*” (mal alinhamento de spins) foi evidenciado por espectroscopia Mössbauer<sup>lxxv</sup> e relacionado com a competição antiferromagnética entre as sub-redes, que vem acentuar a perda de correlação, sobretudo entre os spins da superfície, diminuindo portanto a magnetização de saturação. Vários trabalhos experimentais, por exemplo, para nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>lxxvi</sup>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>lxxvii</sup> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>lxxviii</sup> descrevem as nanopartículas como um núcleo magneticamente ordenado circundado por uma superfície, onde os spins estão mal alinhados. Ainda, é importante remarcar que todos os trabalhos mostram, que essa desordem magnética, ocorre numa espessura da ordem do parâmetro de malha cúbica da estrutura do tipo espinélio.

Recentemente, investigações experimentais efetuadas em ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobre e manganês<sup>lxxix</sup> mostraram que os efeitos de confinamento espacial em nanoescala têm implicações na dependência em função da temperatura da magnetização de saturação. A baixa temperatura, a estrutura magnética das nanopartículas é bem descrita por um núcleo monodomínio ordenado e uma superfície com spins desordenados, os quais podem flutuar livremente a altas temperaturas. Uma apresentação mais detalhada desses resultados será proposta no terceiro capítulo quando trataremos dos efeitos de tamanho finito e superfície que se manifestam em nossas nanopartículas aqui sintetizadas.

#### 4.2.3. Redistribuição Catiônica.

A distribuição de cátions nos sítios da estrutura espinélio pode modificar de maneira significativa as propriedades magnéticas dos nanomateriais em referência aos materiais maciços. Contrariamente à redução da magnetização induzida pela configuração particular dos spins de superfície, uma eventual redistribuição dos cátions promove um aumento significativo do momento magnético resultante da partícula. Um exemplo é o caso da ferrita de zinco, que na forma de bulk, apresenta uma estrutura espinélio normal<sup>lxxx</sup>, com valor do parâmetro de ocupação igual a zero, todos os íons de zinco estando localizados em sítios tetraédricos e todos os íons de ferro estando localizados em sítios octaédricos. Esse material maciço apresenta uma ordem antiferromagnética abaixo de 10 K, temperatura muito baixa em comparação às outras ferritas do tipo  $MFe_2O_4$  ( $T_N \sim 500$  à  $800$  K), em razão da interação de super-troca entre os sítios B bem menor que a interação de super-troca entre os sítios A e

B<sup>lxxxii</sup>. Entretanto, no que concerne os materiais nanoestruturados, numerosos trabalhos<sup>lxxxii, lxxxiii</sup> reportam a existência de um momento magnético resultante elevado, mesmo a temperatura ambiente. Estas propriedades surpreendentes são atribuídas à existência de interação de supertroca entre os íons Fe<sup>3+</sup> das duas sub-redes, induzidas pela redistribuição catiônica<sup>lxxxiv, lxxxv</sup>. Ainda, os valores de inversão encontrados na literatura variam de 0 a 0,79.

Em nanopartículas de ferrofluidos a base de ferrita de zinco, elaborados utilizando o mesmo método de síntese, recentes medidas de absorção de raios-X (EXAFS)<sup>40</sup> permitiram determinar um valor do grau de inversão  $x = 0,36$ . Esse resultado mostra que a distribuição dos cátions é diferente da distribuição normal, com a presença de íons de Zn<sup>2+</sup> em sítios octaédricos e de íons de Fe<sup>3+</sup> em sítios tetraédricos. Experimentos realizados em partículas obtidas antes do tratamento com nitrato férrico mostram que, logo após a etapa de coprecipitação, a distribuição catiônica já não é a distribuição ideal. Nesse sentido, o modelo núcleo-superfície de composição química deve levar em conta um núcleo de ferrita estequiométrica com certo grau de inversão, independente do tamanho e da fração molar de metal divalente dos nanomateriais.

O fenômeno de redistribuição catiônica é também observado em nanopartículas a base de outras ferritas. Medidas de difração de nêutrons<sup>lxxxvi</sup>, mostram que nanopartículas de ferrita de cobalto apresentam um alto grau de inversão com cerca de 78% dos sítios tetraédricos estão ocupados pelos íons Fe<sup>3+</sup>. Por outro lado, medidas de EXAFS<sup>lxxxvi, lxxxvii</sup> (Extend X-ray Absorption Fine Structure) permitiriam, também, a observação de fenômenos de redistribuição catiônica em nanopartículas de *MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Vale ainda mencionar medidas de Espectroscopia Mössbauer associadas a medidas de magnetização<sup>lxxxviii</sup> em nanopartículas de *CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* e medidas de Espectroscopia Mössbauer combinadas com EXAFS<sup>lxxxix</sup> em nanopartículas de *NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*.

## 5. Conclusão

Apresentamos a rota de síntese de partículas magnéticas em tamanhos nanométricos, destinadas à elaboração de fluidos magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas de ferrita. Esse método de síntese oferece a vantagem de termos partículas que não são envolvidas por nenhum tipo de moléculas. A elaboração de um EDL-MF depende da qualidade das partículas sintetizadas (estrutura cristalina, polidispersão), do estado da superfície das nanopartículas como também das condições físico-químicas da solução, que condicionam uma repulsão eletrostática eficaz. Trata-se de fato de um trabalho de síntese coloidal de ponta.

Mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície”. Essa tática foi imposta pela não estabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Entretanto, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz um enriquecimento com ferro da superfície dessas, dificultando o acesso às propriedades individuais. Um modelo que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de óxido de ferro, de composição média  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético.

Ainda, foram expostas as principais características cristalográficas e magnéticas das ferritas sob a forma de material maciço, bem como vários dos fenômenos que vêm modificar essas propriedades quando as dimensões do cristal são reduzidas e atingem a escala nanométrica. Esta diminuição em tamanho ressalta as questões de ordem magnética, por um lado pela indução de um comportamento superparamagnético, mas igualmente por um aumento da contribuição dos átomos de superfície que pode originar manifestações como uma anisotropia magnética de superfície ou ainda uma modificação no valor de magnetização das nanopartículas em relação ao material maciço. Nesse último caso, o valor medido a baixa temperatura deve levar em conta uma contribuição extra devido ao congelamento dos spins de superfície em uma estrutura desordenada. Associados a essa contribuição, efeitos de confinamento espacial e redistribuição catiônica podem também se superpor e complicar a análise da magnetização.

## CAPÍTULO II

### *CARACTERIZAÇÃO DAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS POR MEDIDAS*

#### *MAGNÉTICAS E MAGNETO-ÓTICAS*

1.	INTRODUÇÃO .....	61
2.	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FERROFLUIDOS .....	61
2.1.	RELAXAÇÃO DO MOMENTO MAGNÉTICO EM FLUIDOS MAGNÉTICOS .....	61
2.2.	MODELO DE LANGEVIN DA MAGNETIZAÇÃO .....	62
2.3.	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE .....	65
2.3.1.	<i>Curvas de Magnetização à temperatura ambiente</i> .....	65
2.3.2.	<i>Susceptibilidade magnética: estudo do parâmetro de interação dipolar.</i> .....	66
2.3.3.	<i>Análise das Curvas de Magnetização</i> .....	68
3.	AS PROPRIEDADES MAGNETO-ÓTICAS DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS .....	71
3.1.	A BIRREFRINGÊNCIA DE FLUIDOS MAGNÉTICOS .....	73
3.1.1.	<i>Arranjo experimental</i> .....	74
	<i>Figura II.9: Disposição dos componentes da montagem ótica</i> .....	75
3.1.2.	<i>Análise das Curvas de Birrefringência</i> .....	77
3.2.	BIRREFRINGÊNCIA DINÂMICA: ESTADO DA DISPERSÃO COLOIDAL .....	80
3.2.1.	<i>Medidas de Birrefringência Dinâmica</i> .....	81
4.	ROTAÇÃO FARADAY .....	83
4.1.	INTRODUÇÃO .....	83
4.2.	EFEITOS MAGNETO-ÓTICOS EM FERROFLUIDOS E AUTOESTADOS DE POLARIZAÇÃO .....	85
4.3.	TÉCNICA DE MEDIDA DA INCLINAÇÃO $\gamma$ DE UMA VIBRAÇÃO ELÍPTICA .....	86
4.4.	MODELO DE LANGEVIN DA ROTAÇÃO FARADAY .....	87
4.5.	ROTAÇÃO FARADAY DOS FERROFLUIDOS INVESTIGADOS .....	88
5.	CONCLUSÃO .....	94
6.	BIBLIOGRAFIA .....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>



## 1. Introdução

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-ópticas dos FM que tem sua origem nos mesmos processos microscópicos responsáveis pelos fenômenos de magnetização.

Objetivamos neste capítulo o estudo das propriedades magnéticas e magneto-ópticas dos FM objeto deste trabalho. Neste sentido, foram realizadas e analisadas medidas estáticas de magnetização, de estáticas e dinâmicas de birrefringência magneto-ótica e medidas de rotação Faraday. Os Fluidos magnéticos à base das nanopartículas descritas no capítulo 1 são aqui investigados em regime diluído.

## 2. Propriedades Magnéticas de Ferrofluidos

### 2.1. Relaxação do Momento Magnético em Fluidos Magnéticos.

Devido a seu tamanho nanométrico as partículas de um ferrofluido são monodomínios magnéticos e possuem um momento magnético resultante  $\mu$ , da ordem de  $10^4 \mu_B$  (magnéton de Bohr). Esse momento também pode ser expresso em função da magnetização à saturação<sup>xc</sup>  $m_s$  do material maciço e do volume  $V$  da partícula segundo a relação  $\mu = m_s V$ . No interior de um monodomínio magnético (partícula) isolado, o momento magnético está orientado, segundo a direção definida pelo eixo de fácil magnetização do cristal. Esta direção é determinada pela existência de uma barreira de energia de anisotropia  $E_a$ .

Como consequência do tamanho das partículas,  $E_a$  é pequena e pode ser tornar comparável à energia térmica. Neste caso, a probabilidade de passagem de uma direção de fácil magnetização a outra não é mais nula e o sistema de spins pode relaxar com certo período  $\tau$  entre as direções de fácil magnetização. Neste contexto, o mecanismo de relaxação

do momento é um processo termicamente ativado caracterizado por um tempo de relaxação<sup>xci</sup>:  $\tau_N = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$  onde  $\tau_0$  é o tempo de relaxação de spin<sup>xcii</sup>, da ordem de  $10^{-9}$  s. A consequência sobre a caracterização dos fenômenos magnéticos depende do tempo de medida. Se a partícula é observada durante um tempo muito curto comparado com  $\tau$ , o momento magnético não flutua e o estado magnético é congelado (material maciço). Para tempos de observação mais longos que o tempo característico de relaxação, as propriedades magnéticas resultam de uma média efetuada durante o tempo de relaxação de spins: a partícula se comporta como uma entidade paramagnética, mas associada a um momento magnético gigante igual ao da partícula: é o superparamagnetismo.

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  $\tau_B$ , dado pela equação<sup>xciii</sup>:  $\tau_B = 3\eta V_H/k_B T$  onde  $\eta$  é a viscosidade do líquido portador à temperatura  $T$  e  $V_H$  é o volume hidrodinâmico da partícula. O tempo de rotação da partícula na água é da ordem de  $10^{-6}$  s.

Em presença de um campo externo, os momentos magnéticos das nanopartículas tendem a se orientar na direção do campo. No caso de um fluido magnético quando  $E_d/k_B T \gg 1$  a rotação mecânica da partícula leva junto o momento magnético e o processo de relaxação associado é do tipo *Browniano*, denominado *superparamagnetismo extrínseco*. Por outro lado quando  $E_d/k_B T \ll 1$ , a rotação do momento magnético é independente do movimento mecânico da partícula. Neste caso, o mecanismo é chamado de relaxação de *Néel* ou *superparamagnetismo intrínseco*. Esses dois mecanismos de relaxação podem ser concomitantes em um fluido magnético. O processo predominante corresponde àquele associado ao tempo de relaxação mais curto. Por outro lado, as partículas menores relaxam por um processo de Néel enquanto as maiores relaxam Brownianamente, ou seja, o processo de relaxação depende do tamanho das nanopartículas. Pode ser calculado o diâmetro limite  $D_S$  (diâmetro de Shiliomis)<sup>xciv</sup> a baixo do qual, a relaxação é do tipo *Néel*. Para partículas de  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  e  $CoFe_2O_4$  este diâmetro é de 5,9 nm e 1,7 nm, respectivamente. Como consequência, a resposta de um fluido magnético a um campo aplicado é sempre superparamagnética, com uma curva de magnetização sem remanência do tipo *Langevin*.

## 2.2. Modelo de Langevin da magnetização

Em um FM, cada partícula se comporta, em uma primeira aproximação, como um micro-imã onde o momento magnético associado é determinado pelo volume da partícula e pela magnetização do material magnético. A temperatura ambiente e na ausência de campo magnético, os momentos magnéticos das partículas estão orientados de maneira aleatória e a magnetização global do fluido é nula. Ao contrário, em presença de campo, cria-se uma direção privilegiada para a orientação dos momentos e o fluido adquire uma magnetização. Devido à competição entre a energia térmica e magnética, a direção de cada momento oscila em torno do campo em um “cone de flutuação”. Com o aumento do campo, o ângulo do cone diminui e para valores altos de campo obtêm-se a saturação da magnetização do fluido magnético  $M_S$  cada momento sendo então paralelo ao campo aplicado. Se o campo é anulado, não há histerese e a magnetização global relaxa para um valor nulo, uma vez que os momentos magnéticos das partículas estão novamente orientados aleatoriamente devido a agitação térmica. O comportamento da magnetização é, portanto reversível e o fluido apresenta sempre um paramagnetismo gigante, freqüentemente chamado de *superparamagnetismo*.

Consideramos aqui um modelo simplificado, válido a temperatura ambiente para soluções diluídas de ferrofluidos onde as interações dipolares magnéticas interpartículas são desprezíveis<sup>xv</sup>. As partículas são monodomínios magnéticos, de forma esférica, de diâmetro  $d$  idêntico e possuem um momento magnético  $\vec{\mu}$  de módulo  $m_s V$  onde  $m_s$  é a magnetização de saturação da partícula e  $V = \frac{\pi d^3}{6}$ .

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 tipo<sup>xvii</sup>:

$$\frac{\langle M \rangle}{M_S} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(-\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (\text{II.1})$$

onde  $d\Omega$  é o ângulo sólido. Portanto, a magnetização de uma solução coloidal de fração em volume  $\phi$  é dada por:

$$M = M_S L_1(\xi), \quad (\text{II.2})$$

$M_S = m_S \phi$  sendo a magnetização de saturação da solução, onde  $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$  o parâmetro de

Langevin e  $L_1(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi}$  a primeira função de Langevin.

Entretanto, este modelo não é suficiente para interpretar o comportamento magnético observado experimentalmente para os Fluidos Magnéticos, pois a polidispersão modifica a descrição simples de Langevin. Esta pode ser levada em conta introduzindo-se uma função de distribuição em tamanho  $P(d)$  do tipo log-normal<sup>xcviii</sup>, de largura  $s_d$ :

$$P(d) = \frac{1}{ds_d \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{\ln^2(d/d_0)}{2s_d^2} \right], \quad (\text{II.3})$$

onde  $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$ . A esta distribuição em tamanhos, são associados os momentos da distribuição definidos por:  $\langle d^n \rangle = \int d^n P(d) dd = d_0^n \exp n^2 s^2 / 2$  e o diâmetro mais provável,  $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ .

A magnetização da solução coloidal magnética de fração volumétrica  $\phi$  é então a soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula de tamanho  $d$  e escreve-se:

$$\frac{M}{m_S \phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, s_d)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd}. \quad (\text{II.4})$$

É interessante examinar o comportamento assintótico da magnetização para alto campo onde  $\xi \gg 1$ . Neste caso  $L_1(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi}$  e escreve-se:

$$\frac{M}{\phi} = m_S - \frac{6\mu_0 k_B T}{\pi \langle d^3 \rangle} \frac{1}{H}. \quad (\text{II.5})$$

A magnetização varia linearmente com o inverso do campo aplicado e satura a um valor constante  $m_S$ . Deste modo, uma vez que a saturação seja verificada, a partir da representação de  $M/\phi$  em função de  $1/H$ , é possível extrapolar um valor para a magnetização à saturação do nanomaterial  $m_S$ .

### 2.3. Medidas de magnetização à temperatura ambiente

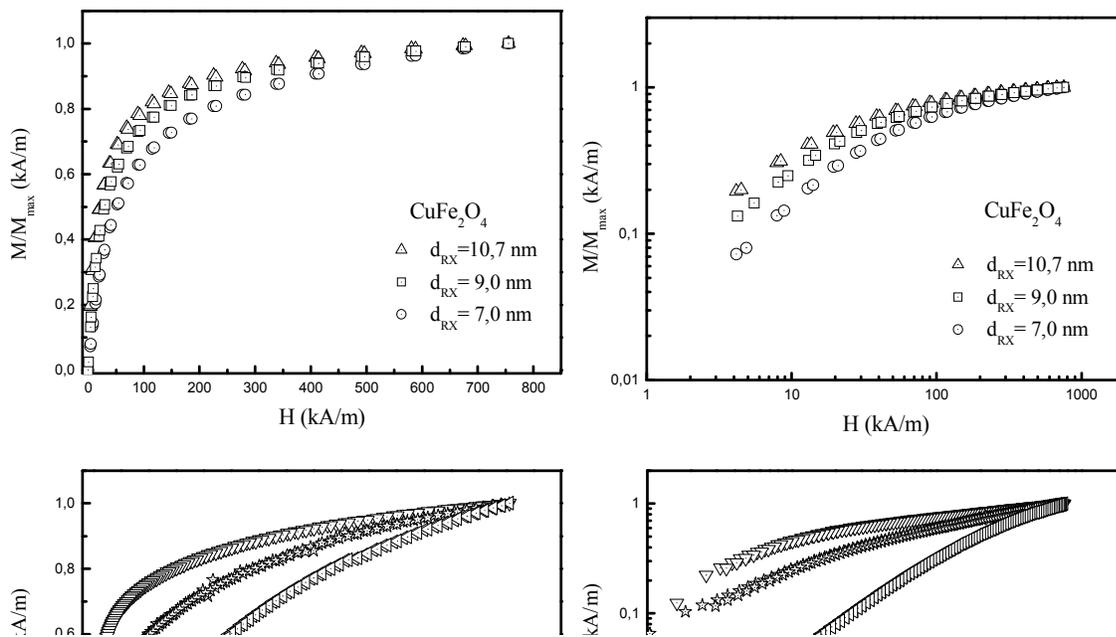
#### 2.3.1. Curvas de Magnetização à temperatura ambiente

As curvas de magnetização à temperatura ambiente foram realizadas utilizando um magnetômetro do tipo FONER instalado no *Laboratoire des Liquides Ioniques et Interfaces Chargées – LI2C* da Université Pierre et Marie Curie –Paris VI.

Uma curva típica de magnetização obtida para os ferrofluidos de diâmetros diferentes estudados neste trabalho é apresentada normalizada pelo seu valor máximo  $\frac{M}{M_{max}}$  na Figura II.1 e em função do campo magnético aplicado.

O valor da fração volumétrica  $\phi$  (ver capítulo I, seção 2.4.2) de cada amostra foi escolhido de maneira a poder desprezar as interações interpartículas. Este último ponto será particularmente verificado na seção 2.3.2 deste capítulo, através da determinação experimental do parâmetro de interação dipolar magnética. A distância média entre as partículas (superfície-superfície) é da ordem de cinco vezes o diâmetro da partícula, assim o fluido magnético pode ser considerado como um gás de partículas isoladas que contém eventualmente alguns agregados<sup>xcviii</sup>.

A análise qualitativa das curvas de magnetização mostra que em presença de um campo magnético externo, nossos Fluidos Magnéticos apresentam um comportamento superparamagnético: já que  $M$  é igual a zero a campo nulo,  $M$  é função crescente do campo aplicado, não apresenta histerese no intervalo de campo estudado. Ainda  $M$  é proporcional a fração volumétrica em material magnético justifica a utilização de um modelo de partículas independentes. De fato, quando normalizadas pela fração em volume, as curvas obtidas para várias diluições se colapsam numa curva só.



**Figura II.1** – Curvas de magnetização normalizadas por  $M_{\max}$  para fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobre e ferrita de níquel objeto de estudo neste trabalho, representação linear e logarítmica

### 2.3.2. Susceptibilidade magnética: estudo do parâmetro de interação dipolar.

Uma característica importante de um material magnético é sua capacidade de resposta a um campo pouco intenso. Considerando uma resposta linear, pode ser definido para  $\xi \ll 1$ , a susceptibilidade magnética inicial como  $\chi_0 = M/H$ . Para soluções diluídas, onde as interações entre partículas são desprezíveis e onde a magnetização pode ser descrita por um formalismo do tipo Langevin, temos, quando  $\xi \ll 1$ ,  $M = m_s \phi \xi / 3$ . A equação 4 pode então ser reescrita sob a forma:

$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\pi \mu_0 m_s}{18 k_B T} \frac{\langle d^6 \rangle}{\langle d^3 \rangle} H, \quad (\text{II.6})$$

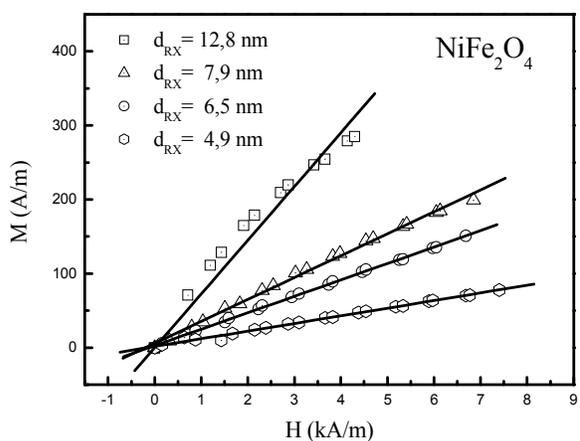
onde o termo  $\langle d^6 \rangle / \langle d^3 \rangle$  permite então definir, utilizando os momentos da distribuição, um diâmetro a baixo campo  $d_{BC} = [\langle d^6 \rangle / \langle d^3 \rangle]^{1/3} = d_0 \exp(4,5s^2)$ . Neste contexto a magnetização do fluido é linearmente proporcional ao campo aplicado e a susceptibilidade magnética pode ser escrita:

$$\chi_0 = M/H = \mu_0 m_s^2 \pi d_{BC}^3 \phi / 18 k_B T \quad (\text{II.7})$$

Podemos relacionar esta expressão ao parâmetro de interação dipolar magnético definido no capítulo I:  $\gamma = 3\chi_0$ . Em um fluido magnético de fração volumétrica  $\phi$ , a interação dipolar magnética será por definição desprezível se  $\gamma < 1$ . Uma outra característica intrínseca

das partículas é a relação  $\gamma/\phi$ , algumas vezes chamado de *parâmetro de agregação*. Para fluidos magnéticos padrões (estáveis do ponto de vista coloidal) a base de partículas de maguemita ou de ferrita de cobalto os valores de  $\gamma/\phi$  são tipicamente inferiores ou da ordem de  $50^{\text{xcix,c}}$ .

A Figura II.2 mostra exemplos de determinação da susceptibilidade inicial de amostras de fluidos magnéticos a base nanopartículas de ferrita de níquel com diâmetro diferente. A susceptibilidade magnética inicial encontrada desta maneira permite determinar o parâmetro  $\gamma$ . Os valores de  $\gamma$  e de  $\gamma/\phi$  para todas as amostras aqui estudadas constam da tabela I.2. Podemos ainda, utilizando a expressão II.7 obter um valor médio a campo baixo para o momento magnético da partícula. Os valores de  $d_{BC}$  encontrados são reunidos na tabela II.1.



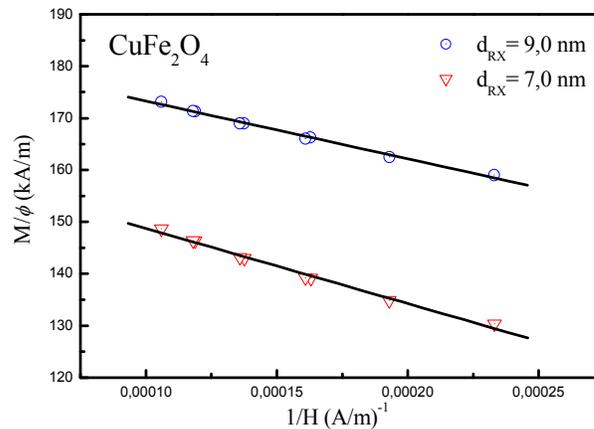
**Figura II.2** – Susceptibilidade magnética inicial de fluidos magnéticos a base de partículas de ferrita de níquel de diversos tamanhos.

Amostra	$d_{XR}$ (nm)	$\gamma$	$\gamma/\phi$	$d_{BC}$ (nm)
EN22	12,8	0,177	70,68	18,6
EN02	9,2	0,143	38,68	17,2
EN21	7,9	0,090	18,37	13,6
EN12	6,5	0,069	7,08	10,5
EN00	6,4	0,057	10,90	12,1
EN01	5,1	0,013	3,30	8,1
M35-22	10,7	0,600	19,35	17,8
M35-21	9,0	0,293	15,73	15,6
M35-12	8,4	0,315	12,40	15,0

**Tabela II.1** – Características magnéticas de nossas amostras a baixo campo.

### 2.3.3. Análise das Curvas de Magnetização

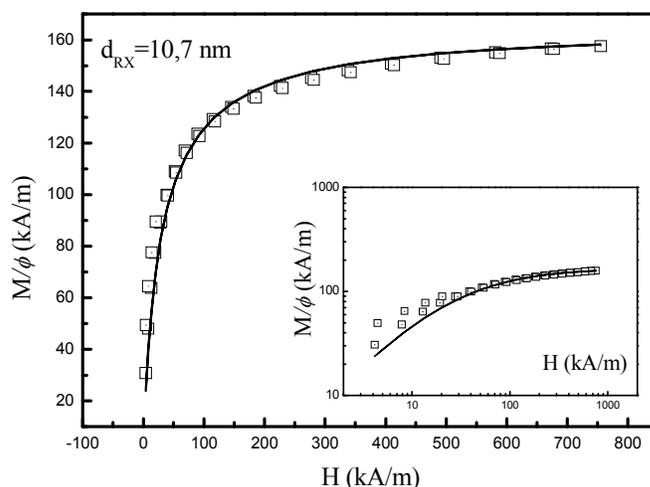
Uma análise das curvas de magnetização, apresentada na figura 1, utilizando o modelo de Langevin permite deduzir os parâmetros da distribuição em tamanhos das nanopartículas. A expressão da equação II.4 mostra que a magnetização da solução coloidal é função de três parâmetros  $m_s$ ,  $d$  e  $s_d$ . A magnetização de saturação  $m_s$  pode ser obtida da aproximação a alto campo, quando as curvas se encontram saturadas, e então a magnetização  $M(H)$  se reduz a uma função somente dos parâmetros da distribuição em tamanho. No caso das amostras à base de ferrita de cobre as curvas apresentam saturação no intervalo de campo investigado o que permitiu a determinação do valor de  $m_s$ , a Figura II.3 mostra duas curvas típicas a alto campo ajustadas pela expressão III.5, os valores de  $m_s$  encontrados para essas amostras são coletados na Tabela II.2.



**Figura II.3:** Aproximação a alto campo da magnetização para duas amostras a base de ferrita de cobre, a linha contínua corresponde ao ajuste com a expressão III.5.

A Figura II.4 apresenta um exemplo típico de curvas de magnetização para amostras a base de ferrita de cobre. O traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais

utilizando o modelo de Langevin, os parâmetros da distribuição em tamanhos obtidos do ajustes são apresentados na tabela 2.



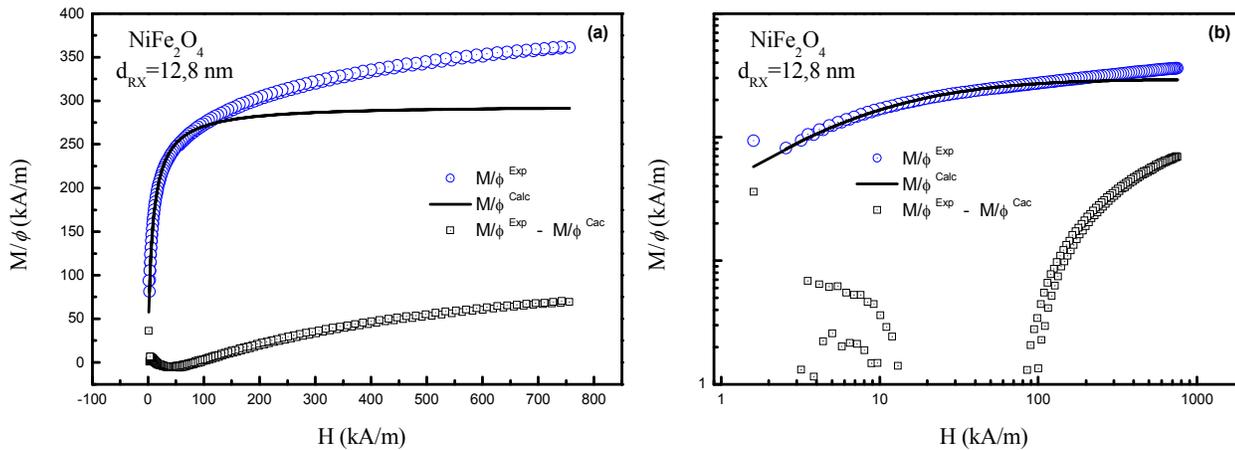
**Figura II.4** – Curva de magnetização típica para amostras à base de ferrita de cobre. O traço contínuo representa o melhor ajuste dos pontos experimentais. O inserte da figura representa o mesmo ajuste em escala log-log.

Para o caso das amostras à base de ferrita níquel nota-se na Figura I.1, que mesmo para as amostras de maiores diâmetros, não se verifica saturação da magnetização no intervalo de campo estudado. Um comportamento semelhante foi anteriormente observado para ferrofluidos à base de ferrita de níquel com diâmetro de  $4,0 \text{ nm}^{\text{ci}}$ . Esta ausência de saturação foi associada à existência de uma desordem superficial em nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Neste contexto a magnetização preserva sua homogeneidade apenas no núcleo da partícula, enquanto a superfície apresenta um comportamento do tipo *spin-glass*. De fato, sem nenhuma contribuição extra, a magnetização dos ferrofluidos no intervalo de campo onde  $\mu_{\text{núcleo}}H \gg k_B T$  deve apresentar saturação e neste caso a curva toda pode ser ajustada pela equação II.4. Por outro lado, como veremos na seção 3.1 deste capítulo, no caso dos resultados para a birrefringência ótica magneto-induzida, onde o mecanismo de orientação das partículas é o mesmo da magnetização à temperatura ambiente, a situação é diferente. O sinal de birrefringência é consequência da presença e da orientação das partículas e não depende do seu estado magnético. Deste modo a birrefringência satura assim que a magnetização do núcleo satura, e na região onde  $\mu_{\text{núcleo}}H \gg k_B T$  torna-se insensível a qualquer outra magnetização da partícula.

No sentido de reproduzir a interpretação dos dados de magnetização feita na ref ci para as amostras de ferrita de níquel estudadas neste trabalho, consideramos aqui o modelo núcleo-

superfície, onde que  $M_s = m_s \phi$  é o valor de  $M(H)$  quando  $H \approx 100$  kA/m, o que atende a condição de  $\mu_{nucleo} H \gg k_B T$ , correspondendo à saturação do núcleo magneticamente ordenado das nanopartículas. A Figura II.5a e II.5b apresentam em escala linear e log-log uma curva de magnetização típica para amostras a base de ferrita de níquel. O traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais utilizando o modelo de Langevin e o valor de  $m_s$  deduzido da extrapolação para  $M_s$  quando  $H = 100$  kA/m. A curva de  $M_{exp} - M_{calc}$  em função do campo aplicado (figura II.5 b) pode ser associada à contribuição da camada desordenada de spins para a magnetização.

A Tabela II.2 reúne os valores de  $m_s$  encontrados para as amostras de ferrita de cobre e níquel aqui investigadas, os parâmetros  $d_0^{mag}$  e  $s_d$ , obtidos pelo ajuste com o modelo de Langevin, assim como o valor médio  $\langle d \rangle = d_0^{mag} \exp(-s_d^2/2)$ . A Tabela II.2 ainda contém o diâmetro  $d_{RX}$ , que pode ser relacionado a uma média sobre a distribuição de tamanhos dada por  $d_{RX}^{calc} = d_0 \exp(2,5 S_d^2)$ . Para verificar a coerência da distribuição de diâmetros obtida a partir das curvas de magnetização ou a partir das medidas de difração de raios X, calculamos o valor  $d_{RX}^{calc}$  utilizando os parâmetros  $d_0^{mag}$  e  $s_d$ . Este valor também foi incluído na Tabela II.2.



**Figura II.5** – Curva de magnetização típica para amostras à base de ferrita de níquel. O traço contínuo representa o melhor ajuste dos pontos experimentais. A curva  $\square$  representa da diferença  $(M / \phi)^{exp} - (M / \phi)^{calc}$ .

<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$d_0^{mag}$ (nm)	$\langle d \rangle$ (nm)	$s_d$	$m_s$ (kA/m)	$d_{RX}^{Calc}$ (nm)
----------------	------------------	---------------------	-----------------------------	-------	-----------------	-------------------------

EN22	12,8	10,3	9,6	0,38	295	14,8
EN02	9,2	6,2	5,7	0,43	246	9,8
EN21	7,9	5,0	4,6	0,43	240	7,9
EN12	6,5	4,4	4,0	0,42	220	6,8
EN00	6,4	3,5	3,1	0,47	220	6,0
EN01	5,1	3,5	3,2	0,41	220	5,3
EN11	4,9	3,0	2,8	0,41	220	4,6
M35-22	10,7	8,4	7,8	0,39	165	12,3
M35-21	9,0	7,2	6,6	0,40	181	10,7
M35-12	8,4	6,4	5,8	0,45	170	10,6
M35-11	7,0	6,0	5,4	0,45	155	10,0

**Tabela II.2** – Propriedades magnéticas das amostras de fluidos magnéticos estudadas neste trabalho. Valores obtidos a campo máximo ou pela análise das curvas de magnetização com o ajuste da função de Langevin.

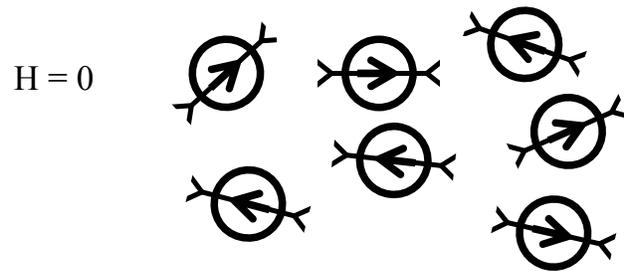
Levando-se em conta os erros experimentais e a nossa imprecisão sobre a determinação de  $m_S$ , os dois tamanhos  $d_{RX}$  e  $d_{RX}^{calc}$  se mostram próximos. Uma maneira de reduzir a imprecisão sobre o valor de  $m_S$  é a utilização de medidas de espectroscopia Mössbauer<sup>cii,ciii</sup> que permite, aplicando um campo externo, determinar a distribuição catiônica nos sítios cristalinos.

### 3. AS PROPRIEDADES MAGNETO-ÓTICAS DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS.

Uma outra propriedade importante de ferrofluidos é a birrefringência magneto-ótica induzida pela aplicação de um campo magnético relativamente intenso<sup>civ,cv</sup>. 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 líquidos<sup>17</sup>, gel<sup>cvi</sup>, cristais líquidos<sup>cvi</sup> e também recentes aplicações em biofísica<sup>cvi</sup>.

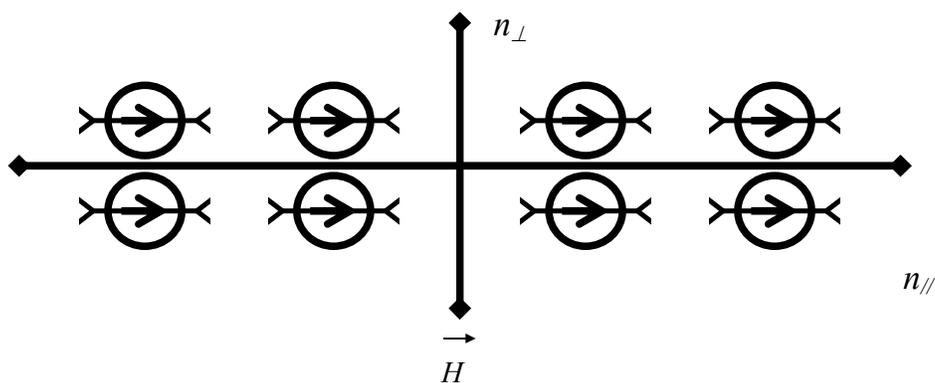
Essa propriedade macroscópica é relacionada com a anisotropia ótica microscópica da partícula e com sua orientação em presença de um campo externo<sup>cix,cx</sup>. A Figura II.6 esquematiza um ferrofluido, no equilíbrio, constituído de partículas opticamente uniaxiais. Em ausência de campo magnético, 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 II.6:** 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 fluido 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 ferrofluido adquire uma magnetização não nula. Simultaneamente, os eixos das partículas giram junto e o fluido magnético se torna opticamente anisotrópico e uniaxial (figura II.7). 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 II.7:** 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 estáveis<sup>8</sup>, nas quais a densidade de cargas superficiais das partículas é máxima e a força iônica é suficientemente fraca para garantir esta estabilidade<sup>cx1</sup>.

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<sup>cxii,cxiii</sup>. 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 partícula<sup>21</sup>. 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 zero<sup>cxiv</sup>;
- Uma anisotropia ótica interna das partículas magnéticas. Entretanto, resultados de difração de raios X mostram que a estrutura cristalina das nanopartículas, que compõe os ferrofluidos 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<sup>cxv,cxvi,cxvii</sup> de partículas de maghemita<sup>22</sup>, foram atribuídas principalmente a uma contribuição da superfície. Um estudo por RFM mostrou que a anisotropia magnética e de simetria uniaxial e relacionada com a existência de uma camada de *spins* desordenados na superfície da partícula<sup>28</sup>. Este tipo de argumento parece também se aplicar neste trabalho.

### 3.1. A Birrefringência de Fluidos Magnéticos

Similarmente a magnetização a birrefringência de ferrofluidos pode ser descrita utilizando-se um formalismo de Langevin. Consideramos, portanto as soluções magnéticas como dispersões de partículas independentes, opticamente uniaxiais e apresentando uma anisotropia ótica na direção do eixo de fácil magnetização. Assim para um Fluido Magnético composto de partículas aproximadamente esféricas polidispersas e de fração volumétrica  $\phi$ , a birrefringência induzida por um campo magnético  $H$  é dada por<sup>20</sup>:

$$\frac{\Delta n}{\delta n_0 \phi} = \frac{\int d^3 L_2[\xi(d, S_d)] P(D) dd}{\int d^3 P(d) dd} \quad (\text{II. 8})$$

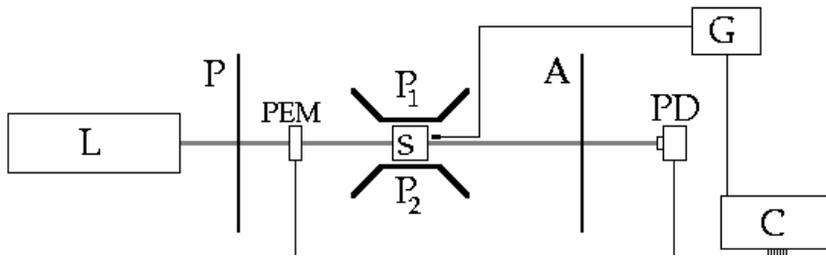
onde  $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$  é o parâmetro de Langevin e  $L_2(\xi) = 1 - \frac{3}{\xi} L_1(\xi)$  é a segunda função de Langevin e  $P(d)$  é a função de distribuição em tamanhos do tipo lod-normal. A quantidade  $\delta n_0$  corresponde a anisotropia ótica individual das partículas suposta aqui constante para toda a distribuição. Em função do valor da razão  $\sigma = \frac{E_a}{k_B T}$ ,  $E_a$  sendo a energia de anisotropia magnética, a anisotropia ótica é<sup>18,21</sup>:

- Independente de  $\sigma$  e portando também independente do tamanho das partículas, no caso de dipolos rígidos, onde a grande magnitude da energia de anisotropia magnética garante  $\sigma \gg 1$ .
- Proporcional a  $\sigma$  e logo dependente do tamanho das partículas, para o caso de um dipolo não-rígido onde a energia de anisotropia magnética associada a cada partícula é da ordem da energia térmica  $\sigma \cong 1$ .

As medidas de birrefringência magneto induzida foram realizadas utilizando o arranjo experimental descrito a seguir.

### 3.1.1. Arranjo experimental

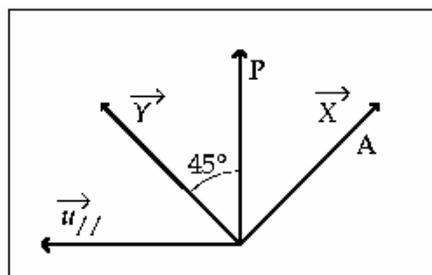
Para as medidas de birrefringência estática, o seguinte arranjo experimental foi utilizado a partir da montagem ótica descrita na Figura II.8:



**Figura II.8:** Montagem ótica utilizada para medidas de birrefringência estática.

A amostra de fluido magnético (S) de espessura  $e$  é colocada entre duas peças polares ( $P_1$  e  $P_2$ ) de um eletroímã, e iluminada por uma fonte de laser He-Ne (L) ( $\lambda = 632,8$  nm) de potência 3 mW entre um polarizador (P) e um analisador (A). Um fotodetector de silício (PC) detecta a luz transmitida e a transforma numa tensão. Um modulador fotoelástico (PEM) é interposto entre o polarizador e a amostra de ferrofluido, modulando a 50 kHz a fase do sinal entre duas direções perpendiculares. A utilização do PEM permite a possibilidade de medir sinais de pequena amplitude. Enfim, um amplificador *lock-in* (LIA) detecta o sinal elétrico da fotocela (PC) na mesma frequência que o sinal de referência dado pelo modulador.

O campo magnético é medido com uma sonda de efeito *Hall* conectada a um Gaussímetro (G). O Gaussímetro e o amplificador *lock-in* são conectados a um computador (C) que registra e armazena os dados experimentais.



**Figura II.9:** Disposição dos componentes na montagem ótica em uma montagem necessária para a observação do fenômeno da birrefringência estática em amostras de fluidos magnéticos estudadas neste trabalho.

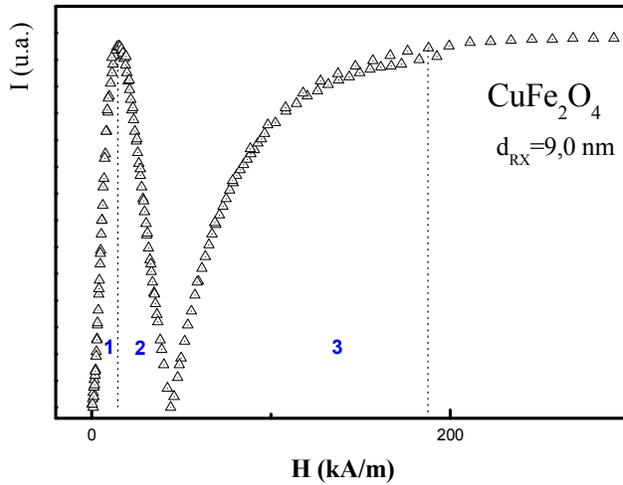
A Figura II.9 mostra as orientações relativas dos eixos óticos do modulador fotoelástico (PEM), do analisador (A) e do polarizador (P), assim como a direção do campo magnético constante ( $\vec{H} = H\vec{u}_{//}$ ).

A intensidade de luz transmitida pela amostra ou transmitância pode ser calculado, utilizando-se as matrizes óticas de cada elemento ótico:

$$I = \frac{E_0^2}{4} \left[ (t_{\perp} + t_{\parallel}) + (t_{\perp} - t_{\parallel}) J_0(a) - 4\sqrt{t_{\perp} t_{\parallel}} J_1(a) \sin \psi \sin \omega t + 2(t_{\perp} - t_{\parallel}) J_2(a) \cos 2\omega t \right]. \quad \text{II.9}$$

Esta é a soma de três termos: um termo que independe da frequência  $\omega$  de modulação; um termo que depende de  $\omega$  (primeiro harmônico) e outro termo que depende de  $2\omega$  (segundo harmônico). A metodologia consiste em deduzir as variações da birrefringência, em função do campo, a partir das medidas da transmitância de primeiro harmônico  $I_{\omega}$  proporcional a  $\sin \psi = \sin\left(\frac{2\pi e}{\lambda} \Delta n\right)$ . Por outro lado, a componente de segundo harmônico é proporcional ao dicroísmo, diferença de absorção em direções perpendiculares.

Um resultado típico das variações de  $I_{\omega}$  em função do campo aplicado ( $H$ ) é mostrado na Figura II.10, e foi obtida numa amostra de fluido magnético à base de cobre. Dependendo do produto  $e \phi$ , a curva  $I_{\omega} \times H$  apresenta vários arcos. Os valores máximos de intensidade transmitida diminuem à medida que o campo magnético aplicado aumenta, devido ao aumento de absorção da amostra.



**Figura II.10** : Gráfico típico do módulo da transmitância de primeiro harmônico, em função do campo aplicado numa amostra de ferrofluido à base de partículas de cobre.

Através do gráfico  $I_{\omega} \times H$  (Figura II.10) e dividindo-se a curva em uma série de quadrantes, levando-se em conta os máximos de cada seção, é possível obter valores para  $\Delta n$ :

$$1^{\circ} \text{ quadrante: } \Delta n = \frac{\lambda}{2\pi e} \arcsen\left(\frac{I}{I_1}\right), \quad \text{(II.10a)}$$

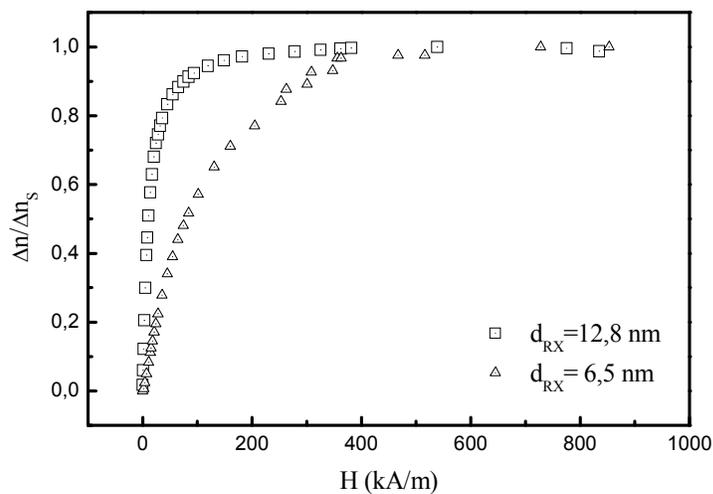
$$\text{2º quadrante: } \Delta n = \left[ \pi - \frac{\lambda}{2\pi e} \arcsen\left(\frac{I}{I_1}\right) \right], \quad (\text{II.10b})$$

$$\text{3º quadrante: } \Delta n = \left[ \pi + \frac{\lambda}{2\pi e} \arcsen\left(\frac{I}{I_2}\right) \right], \quad (\text{II.10c})$$

e assim por diante.

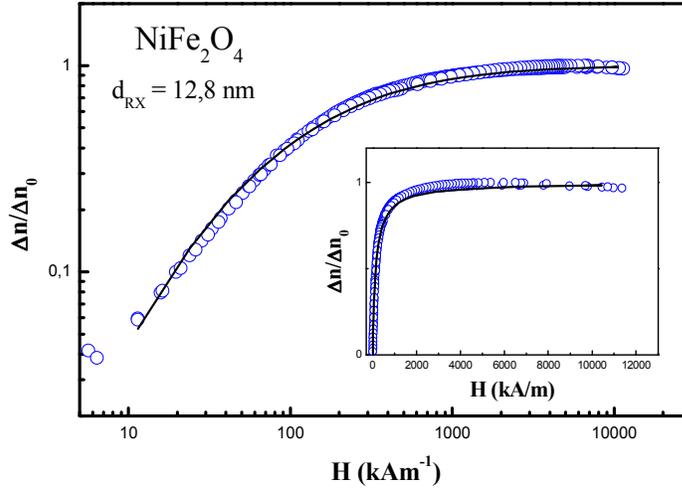
### 3.1.2. Análise das Curvas de Birrefringência.

As curvas apresentadas na Figura II.11 para as amostras de ferrita de níquel, correspondem ao comportamento típico de todos os fluidos aqui estudados, e foram normalizadas pelo valor de saturação ( $\Delta n_s = \delta n_0 \phi$ ). Observamos que a birrefringência (nula a campo zero) é uma função crescente do campo aplicado tendendo a saturação no campo máximo aplicado (900 kA/m). Ainda, na faixa de  $\phi$  utilizada, os valores de  $\Delta n$  coincidem para medidas em campos crescentes e decrescentes e verifica-se que ao serem normalizadas pela fração volumétrica ( $\phi$ ) as curvas obtidas coincidem. Isto indica, da mesma maneira que para as medidas de magnetização, que os fluidos magnéticos aqui estudados podem ser vistos como um sistema de partículas independentes.



**Figura II.11:** Curva de birrefringência estática em função do campo magnético externo aplicado para duas amostras de níquel aqui estudadas

Do ponto de vista quantitativo o ajuste das curvas experimentais com a expressão II.8, permite deduzir três parâmetros: a anisotropia ótica  $\delta n_0$ , o diâmetro associado  $d_0^{bir}$  e a distribuição destes tamanhos  $s_d^{bir}$ . Na figura II.12 apresentamos em escala linear e logarítmica uma curva típica obtida para a amostra EN22 ( $d_{RX} = 12,8$  nm), ajustada (linha contínua) utilizando a expressão II.8. Estes resultados são outra vez típicos para as amostras aqui estudados. A Tabela II.3 reúne os parâmetros deduzidos deste modo.



**Figura II.12:** Curva de birrefringência típica para os fluidos magnéticos aqui estudados, a linha contínua representa o melhor ajuste usado o formalismo de Langevin.

Amostra	$d_{RX}$ (nm)	$d_0^{bir}$ (nm)	$d_0^{mag}$ (nm)	$d_{BC}$ (nm)	$s_d^{bir}$	$\delta n_0$
EN22	12,8	15,0	10,3	18,6	0,35	$8,6 \times 10^{-2}$
EN02	9,2	14,6	6,2	17,2	0,37	$6,1 \times 10^{-2}$
EN21	7,9	12,5	5,0	13,6	0,30	$3,2 \times 10^{-2}$
EN12	6,5	10,0	4,4	10,5	0,28	$1,3 \times 10^{-2}$
EN00	6,4	11,2	3,5	12,1	0,45	$4,2 \times 10^{-2}$
EN01	5,1	15,0	3,5	8,1	0,40	$1,1 \times 10^{-2}$
EN11	4,9	7,2	3,0	17,8	0,30	$1,9 \times 10^{-2}$

<b>M35-22</b>	10,7	15,0	8,4	15,6	0,35	$5,9 \times 10^{-2}$
<b>M35-21</b>	9,0	13,0	7,2	15,0	0,30	$7,1 \times 10^{-2}$
<b>M35-12</b>	8,4	12,5	6,4	12,3	0,27	$2,5 \times 10^{-2}$
<b>M35-11</b>	7,0	10,8	6,0	18,5	0,29	$2,2 \times 10^{-2}$

**Tabela II.3:** Características magneto-ópticas obtidas do ajuste Langevin das curvas experimentais

Para analisar os resultados, lembramos que as medidas de magnetização testam a orientação do momento magnético. Diferentemente, as medidas de birrefringência são relacionadas com a orientação do eixo de anisotropia, sondam a orientação mecânica dos grãos. Assim, partículas superparamagnéticas para as quais  $E_a \ll k_B T$  não apresentam birrefringência

Por um lado, os resultados da Tabela II.3 evidenciam duas observações, a anisotropia ótica  $\delta n_0$  aumenta com o tamanho da partícula, o que já foi observado para outras ferritas do tipo dipolo não-rígido<sup>22</sup>. Os valores deduzidos dos ajustes de  $d_0^{bir}$  são muito superiores aos obtidos utilizando-se medidas de magnetização e comparáveis com aqueles provenientes da média a baixo campo (susceptibilidade inicial).

Estes altos valores de  $d_0^{bir}$  indicam que principalmente as partículas de maior tamanho da distribuição orientam-se mecanicamente contribuindo assim para propriedades magneto-ópticas do sistema fluido magnético. As partículas de maior tamanho, que apresentam por tanto uma maior anisotropia ótica se orientam mais facilmente e conseqüentemente, contribuem mais ao sinal de birrefringência. Ao contrário, para as partículas de menores tamanhos, o valor máximo da birrefringência ótica ( $\delta n_0$ ) diminui e as partículas não se orientam deixando de contribuir para o comportamento global da birrefringência ótica.

No sentido de testar a dependência da anisotropia ótica com o tamanho das nanopartículas, apresentamos para todas as amostras em representação logarítmica a variação de  $\delta n_0$  em função de  $d_{RX}$  (ver Figura II.13). Obtém-se a variação com  $d_{RX}^2$  de  $\delta n_0$  o que indica que a energia de anisotropia magnética deve ser de origem superficial. Esse resultado será confirmado no capítulo III.

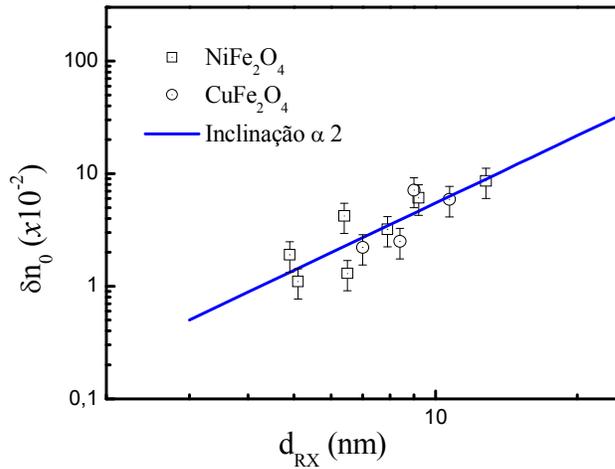


Figura II.13: Variação de  $\delta n_0$  em função de  $d_{RX}$  para nossas amostras de FM

### 3.2. Birrefringência Dinâmica: Estado da dispersão coloidal

Nesta seção estaremos interessados no estudo do comportamento ótico dinâmicos das soluções de ferrofluidos 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 ferrofluido 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-se<sup>cxviii</sup>:

$$\tau_s = \frac{\eta \pi d_h^3}{2k_B T}, \quad (\text{II.11})$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do solvente e  $d_h$  diâmetro hidrodinâmico das partículas. O princípio do experimento é medir a relaxação da birrefringência magneto induzida e então deduzir o diâmetro hidrodinâmico das partículas em um ferrofluido.

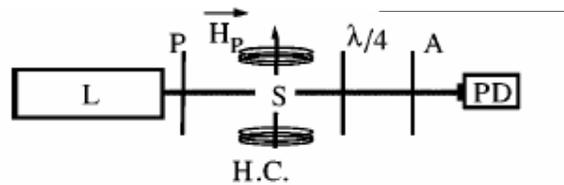
### 3.2.1. Medidas de Birrefringência Dinâmica.

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

O fluido magnético é incidido por um laser de comprimento de onda  $\lambda_0$ . A amostra se comporta como uma lamina birrefringente caracterizada por uma diferença de fase  $\varphi$  relacionada com a birrefringência  $\Delta n$ . Para uma amostra de espessura  $e$ , a diferença de fase  $\varphi$  pode ser escrita como:

$$\varphi = \frac{2\pi e \Delta n}{\lambda_0}, \quad (\text{II.12})$$

A polarização da luz transmitida pelo ferrofluido é analisada utilizando a montagem descrita na Figura II.14.



**Figura II.14:** L (laser), P(polarizador), S(amostra), A(analisador), PD(photodiodo), H( bobinas em posição de Helmholtz). (b) Princípio do experimento : um pulso de campo mgnético e a intensidade de luz correspondente medida.

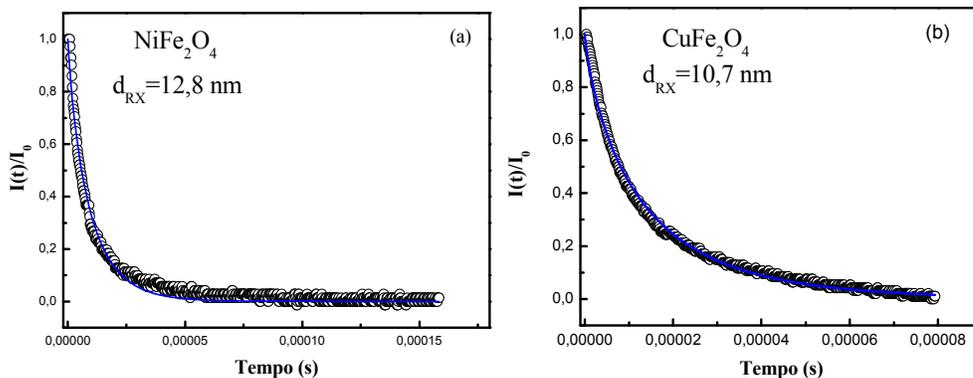
Um laser de He-Ne (L) de baixa potência ( $\sim 5$  mW) e comprimento de onda  $\lambda = 632,8$  nm passa através do sistema óptico constituído de uma polarizador (P), uma amostra (S), uma lente de quarto de onda ( $\lambda/4$ ), um analisador (A) e um fotodetector (PD). A amostra de FM é colocada em uma célula de vidro não birrefringente (espessura da ordem de  $100 \mu\text{m}$ ) 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  $45^\circ$  da direção do campo magnético

pulsado, uma lâmina  $\lambda/4$ , com eixo ótico paralelo ao polarizador e o analisador, é introduzido entre a amostra e ao analisador. Este então é girado de  $45^\circ$  para aumentar o sinal detectado. Com a presença de campo, o meio vai apresentar uma lei de fase  $\varphi$ , relacionada com a sua birrefringência e o máximo de intensidade  $I_0$ , detectado pelo fotodetector é então proporcional ao  $\varphi$ . Conseqüentemente  $I_0 \propto \Delta n$ . Para uma representação semi-logarítmica da relação  $I(t)$  do sinal para um fluido magnético e devido a distribuição em tamanho das partículas a relação não é uma exponencial simples. Para determinar o tempo característico utiliza-se uma exponencial estendida:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-(t/\tau_s)^\alpha\right] \quad (\text{II.13})$$

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

As Figuras II.15a e II.15b apresentam duas curva típica de birrefringência dinâmica obtida para as amostras estudadas neste trabalho. A linha continua representa o ajuste utilizando a expressão II.13, o que permitiu determinar o tempo característico de relaxação para cada amostra. Utilizando-se a expressão II.11 foi possível deduzir o diâmetro hidrodinâmico para as nanopartículas. Os valores encontrados para  $\tau_s$ ,  $d_h$  e  $\alpha$  são apresentados na Tabela II.4, o valor de  $I_0$  na expressão II.13 foi encontrado como sendo igual a 1 para todas as amostras. Os valores de  $\alpha$  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 maguemita<sup>cxix</sup> com  $d_{RX} = 8,0$  nm e onde o  $d_h$  encontrado é de 50 nm e o  $\alpha = 0,8$ .



**Figura II.15:** Curvas de birrefringência dinâmica para amostras de ferrita de níquel e de cobre, o traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais usando uma exponencia estendida.

<b>Amostra</b>	$d_{RX}$ <b>(nm)</b>	$d_h$ <b>(nm)</b>	$\alpha$	$\tau_s$ <b>(<math>\mu</math>s)</b>
<b>EN22</b>	12,8	35,7	0,87	8,91
<b>EN02</b>	9,2	35,1	0,87	8,46
<b>EN21</b>	7,9	32,1	0,87	6,47
<b>EN12</b>	6,5	23,1	0,80	2,43
<b>EN00</b>	6,4	31,8	0,70	6,29
<b>EN01</b>	5,1	28,2	0,75	4,40
<b>EN11</b>	4,9	26,8	0,80	3,77
<b>M35-22</b>	10,7	37,1	0,82	10,04
<b>M35-21</b>	9,0	37,0	0,97	9,98
<b>M35-12</b>	8,4	36,1	0,80	9,24
<b>M35-11</b>	7,0	35,7	0,80	8,95

**Tabela II.4:** Parâmetros deduzidos do ajuste da curva de birrefringência dinâmica.  $I_0 = 1$ .

## 4. Rotação Faraday

### 4.1. Introdução

Descobertos há mais de um século e meio, recentemente os efeitos magneto-óticos suscitaram novo interesse, conduzindo a novos progressos espetaculares em Física e a várias aplicações tecnológicas, dentre elas a gravação magneto-ótica do som e da imagem. O efeito magneto-ótico é relativo à influência direta sobre a luz do estado magnético, mais frequentemente caracterizado pela magnetização, de um material no qual esta se propaga ou sobre o qual ela reflete<sup>cxx</sup>. Esses efeitos podem se manifestar por uma modificação da direção de propagação, mais, sobretudo, da polarização e/ou da intensidade da luz. Muito recentemente, a participação dos laboratórios de radiação síncrotron, na extensão desses efeitos à propagação de raios-X, permitiu ampliar as possibilidades de técnicas de

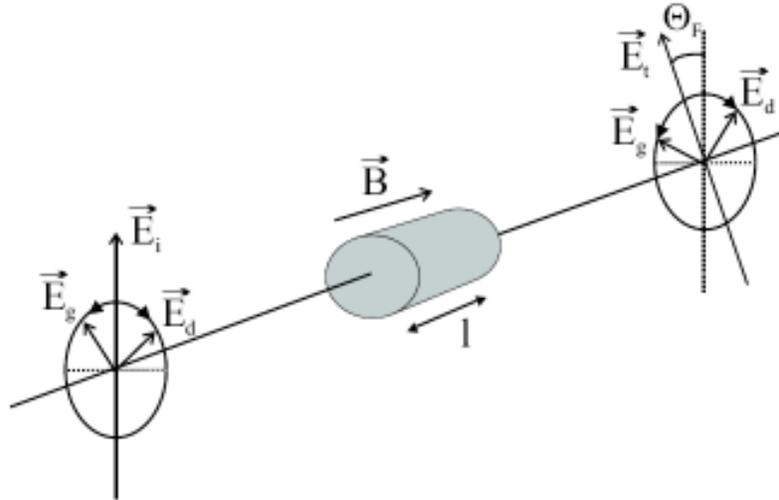
caracterização, em particular de materiais magnéticos. A terminologia convencional da magneto-ótica é ambígua. O termo linear é utilizado para significar, por um lado que o efeito diferencia em índice de refração (birrefringência) ou em absorção (dicroísmo), o comportamento dos modos próprios da luz com polarização retilínea (ou linear) e por outro lado, para indicar que o efeito varia linearmente com o campo ou a magnetização (por oposição a variação quadrática)<sup>xcvi</sup>. Nesse sentido, o efeito Cotton-Mouton deve ser qualificado de birrefringência retilínea quadrática em relação à variação em  $H^2$  da birrefringência magneto induzida de ferrofluidos a baixo campo.

O efeito Faraday foi descoberto em 1845 e consiste no fato que se um feixe de luz polarizado retilineamente se propaga paralelamente a direção  $z$  de um material em presença de um campo externo paralelo este eixo, a polarização do feixe vai girar de um ângulo  $\theta_F$ , proporcional à distância percorrida dentro do material. No caso dos materiais maciços ferro-ou ferrimagnéticos, o campo magnético monitora a repartição de domínios magnéticos caracterizados por direções diferentes de magnetização. Em geral, o estado da luz emergente não é homogêneo, um efeito que permite a observação direta dos domínios magnéticos.

A rotação Faraday é comumente descrita utilizando-se a propagação num meio dielétrico de ondas polarizadas circularmente, dextrogiro e levogiro, cada uma com índice de propagação  $v_d$  e  $v_l$  respectivamente. A projeção de uma onda polarizada retilineamente, em relação aos autoestados de propagação, corresponde a dois estados de polarização circular dextrogira e levogira de igual amplitude (ver Figura II.16). Quando essa polarização linear incide no material, as duas polarizações circulares correspondentes se propagam com velocidades diferentes. Assim, após um caminho de comprimento  $l$ , elas estão defasadas uma em relação à outra de um ângulo:

$$\psi = \frac{2\pi l \operatorname{Re}(v_l - v_d)}{\lambda}, \quad (\text{II.14})$$

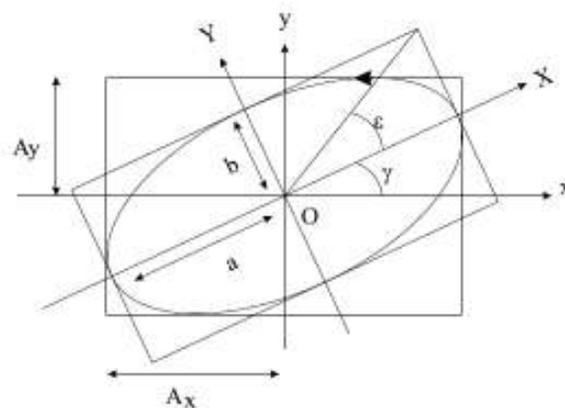
onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente. Após passagem pelo material, as duas ondas se recombinam para gerar uma vibração polarizada retilineamente que girou de um ângulo  $\theta_F = \psi/2$  em relação à direção da vibração incidente, induzido assim uma rotação do plano de polarização da luz transmitida.<sup>cxxi</sup>



**Figura II.16:** Evolução do estado de polarização de uma onda polarizada retilinearmente após passagem por um material submetido a um campo magnético longitudinal.

#### 4.2. Efeitos magneto-óticos em ferrofluidos e autoestados de polarização

Em ausência de campo magnético os líquidos magnéticos são isotrópicos, pois a repartição dos momentos magnéticos associados às partículas é aleatória devido a agitação térmica. Em presença de um campo externo, o ferrofluido se torna anisotrópico: assim uma onda incidente polarizada retilinearmente se torna elíptica após atravessar a amostra. As características dessa elipse são a inclinação  $\gamma$  e a elipticidade  $\varepsilon$  indicadas na Figura II.17.



**Figura II.17:** Elipse representando o estado geral de polarização

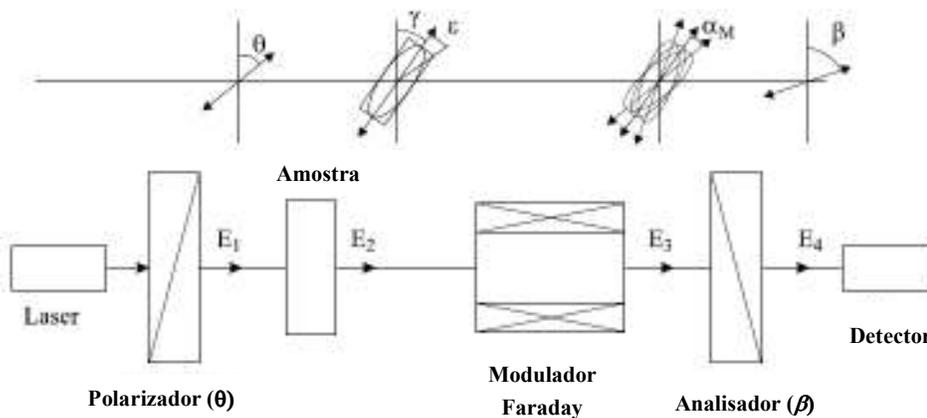
Como já mencionado, dependendo da direção do campo em relação ao vetor de onda  $\vec{k}$ , obtem-se diferentes anisotropias. Se o campo magnético aplicado é perpendicular a  $\vec{k}$ , o

ferrofluido apresenta uma anisotropia retilínea, efeito quadrático com o campo: é a birrefringência magneto-induzida que acabamos de tratar na seção 2.3. Nesse caso, os autoestados de polarização do sistema são retilíneos com direções definidas em relação aos eixos paralelo e perpendicular ao campo aplicado.<sup>cxix</sup>

Se o campo magnético aplicado é colinear com o vetor de onda  $\vec{k}$  (configuração de Faraday), o colóide magnético apresenta uma anisotropia circular, como descrito na seção anterior.<sup>cxix</sup> Nesse caso, a aplicação do campo longitudinal cria uma anisotropia circular associada a autoestados de polarização circulares levogyro e dextrogyro ( $\nu_d$  e  $\nu_l$ ). A rotação  $\gamma$  da direção de polarização é a rotação Faraday  $\theta_F$ .

### 4.3. Técnica de medida da inclinação $\gamma$ de uma vibração elíptica

A determinação da anisotropia circular passa pela análise do estado de polarização da vibração luminosa que atravessou a amostra, particularmente a determinação da inclinação da elipse. Essa medida é baseada em uma busca de anulação cujo princípio é brevemente detalhado a seguir.<sup>cxix</sup>



**Figura II.18:** Montagem óptica para determinação experimental da inclinação  $\gamma$

O esquema da montagem é representado na figura II. 18. Um feixe de luz emitido por um laser incide na amostra via um polarizador. O campo magnético externo aplicado longitudinalmente na amostra induz uma anisotropia do meio que transforma o estado retilíneo incidente em estado elíptico ( $\gamma$ ,  $\varepsilon$ ). O modulador Faraday modula com frequência  $f$  a inclinação da elipse de um ângulo  $\alpha_M$  em torno de  $\gamma$ . Em seguida, a vibração atravessa um analisador antes de ser recolhida pelo detector. Se a direção  $\beta$  do analisador não é confundida

com  $\gamma(\pm \pi/2)$ , as posições extremas da elipse, ou seja  $\gamma + \alpha_M$  e  $\gamma - \alpha_M$ , espaçadas no tempo por um meio período, produzem uma intensidade diferente. O sinal detectado na frequência fundamental é não nulo. Pelo contrário, se a direção  $\beta$  é confundida com  $\gamma(\pm\pi/2)$ , o sinal detectado é alternado com frequência  $2f$  já que inclinações extremas produzem a mesma intensidade luminosa no detector. Assim, não tem mais sinal com frequência fundamental  $f$ . O filtro do tipo *lock-in* colocado depois do detector e com referência no sinal modulando permite encontrar essa anulação. Para isso, faz-se girar a direção  $\beta$  do analisador. Quando a posição de anulação é encontrada, a inclinação da elipse é dada pela direção do analisador ( $\gamma = \beta$ ). Os dispositivos permitindo a rotação do analisador e do polarizador são motores de passo, com resolução angular de  $0,005^\circ$ . A precisão da medida é da ordem de  $0,01^\circ$ . Essa medida de rotação Faraday  $\theta_F$  é direta, pois corresponde a inclinação  $\gamma$  da elipse emergente. A busca da anulação por rotação do analisador dá diretamente seu valor.<sup>cxv</sup>

#### 4.4. Modelo de Langevin da rotação Faraday

Os efeitos magneto-óticos em nanopartículas resultam da superposição de efeitos criados individualmente por cada partícula. Não existem, nas concentrações utilizadas, efeitos devido a quaisquer agregados ou formação de cadeias. Para obter uma descrição física dos ferrofluidos, é necessário investigar as propriedades das partículas individuais. Nesse sentido, identicamente a qualquer material cristalizado, uma nanopartícula apresenta uma polarizabilidade linear em resposta a um campo elétrico. Ainda, um momento magnético é associado à partícula que exhibe, portanto, uma atividade magneto-ótica como todo material ferro e/ou ferrimagnético. Da primeira propriedade, origina-se a birrefringência retilínea detalhada na seção 2.3 e da segunda, a rotação Faraday.

Numa descrição clássica, podemos associar o efeito do campo magnético aplicado ao material sobre os elétrons submetidos ao campo elétrico alternado da onda luminosa, como uma força de Lorentz. Assim, uma oscilação criada em uma direção por uma onda incidente, ainda induz, por intermediário da força de Lorentz, outra oscilação em direção transversa e defasada de  $\pi/2$ . Essa última produz uma polarização associada assim como um campo eletromagnético transversa em relação à onda incidente. É a origem dos efeitos magneto-óticos. No tensor de permissividade dielétrica do material  $\epsilon$ , isto se traduz pela presença de termos não diagonais, que relacionam os componentes do vetor polarização no plano

transverso à direção da magnetização. Diferentemente da birrefringência, onde a simetria axial é caracterizada pelo eixo de anisotropia ótica, no caso da rotação Faraday essa é caracterizada pelo momento da partícula. Se a birrefringência depende da orientação do eixo de anisotropia, o efeito magneto-ótico é relacionado com a orientação do momento magnético  $\vec{\mu}$ .

Como introduzida na seção 2.4.1, a rotação Faraday produzida em um comprimento  $l$  é devida à diferença de fase acumulada nessa distância pelas vibrações circulares dextrógira e levógira. A equação II.14 permite deduzir  $\theta_F$  em primeira aproximação<sup>cxv</sup>:

$$\theta_F \approx \frac{\pi l \varepsilon_{xy}}{\lambda \sqrt{\varepsilon_x}} \approx \frac{\pi l \phi \varepsilon_{mo} L_1(\xi)}{\lambda \sqrt{\varepsilon_0}}, \quad (\text{II.15})$$

onde  $\varepsilon_{mo}$  é o elemento não diagonal do tensor de permissividade dielétrica da partícula e  $\varepsilon_0$  é a permissividade do líquido portador. Aplicada no caso de uma distribuição de tamanho, deduz-se a expressão da rotação Faraday:

$$\theta_F = \Gamma_S \phi^0 \frac{\int_0^\infty d^3 L_1[\xi(d)] P(d) dd}{\int_0^\infty d^3 P(d) dd}, \quad (\text{II.16})$$

onde  $\Gamma_S = \frac{\pi l \varepsilon_{mo}}{\lambda \sqrt{\varepsilon_0}}$ . Assim, a rotação Faraday  $\theta_F$  é proporcional à magnetização do material e

ao elemento de matriz não diagonal do tensor de permissividade dielétrica das partículas  $\varepsilon_{mo}$ . Utilizando a equação II.4 (seção 2.2) que expressa a magnetização da solução coloidal, as variações da rotação Faraday em função do campo aplicado são relacionadas com as variações da magnetização<sup>cxvi</sup>:

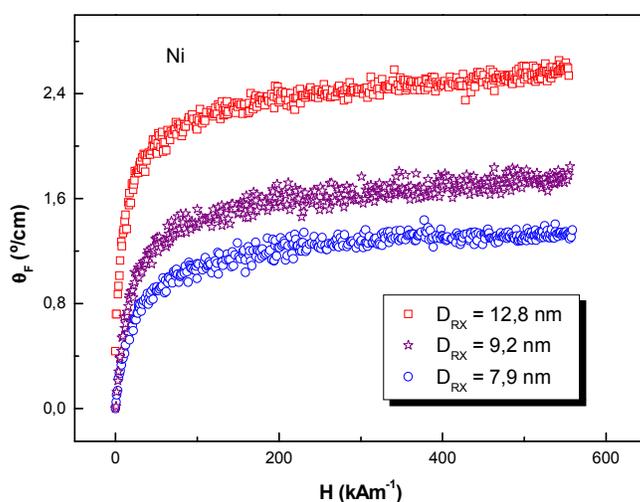
$$\theta(H) = \frac{\Gamma_S}{m_S} M(H). \quad (\text{II.17})$$

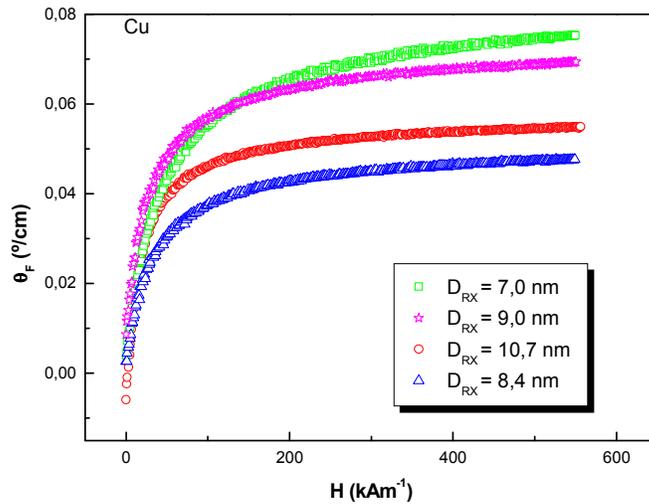
#### 4.5. Rotação Faraday dos ferrofluidos investigados

As medidas de rotação Faraday foram efetuadas no Laboratoire Dispositifs et Instrumentation en Optoélectronique et Micro-ondes da l'Université Jean Monnet em Saint Etienne, França utilizando-se o procedimento detalhado na seção 2.4.3. As amostras de soluções coloidais investigadas apresentam frações volumétricas de nanopartículas variáveis,

sempre inferiores a 0,5 %. Os resultados apresentados são todos renormalizados para uma solução a 0.2 % de nanopartículas de maneira a poder comparar os nossos valores com trabalhos anteriores em ferrofluidos a base de nanopartículas de maguemita e ferrita de cobalto<sup>exxvi,exxvii</sup>.

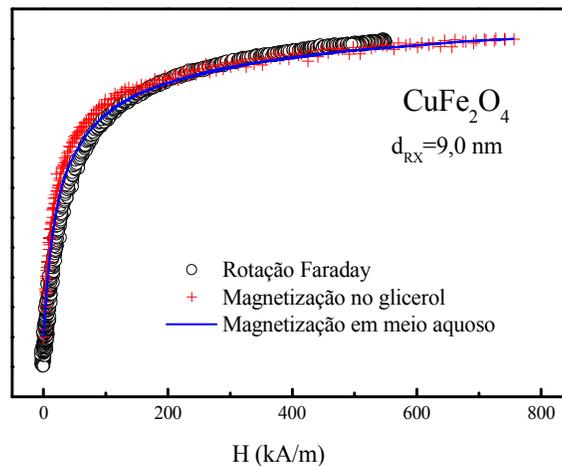
A rotação Faraday  $\theta_F$  ( $^\circ \text{ cm}^{-1}$ ) obtida a 820 nm é representada em função do campo magnético aplicado no caso de soluções colidais a base de nanopartículas de ferritas de níquel e cobre, nas Figuras II.19.a e II.19.b respectivamente. Dentre da faixa de comprimento de onda disponível, o valor de 820 nm corresponde a um dos máximos de valores de rotação. Os valores representados  $\theta_F$  correspondem à rotação de soluções obtida após subtração das contribuições do líquido portador e da célula.





**Figura II.19:** Variações da rotação Faraday de ferrofluidos em função do campo magnético aplicado. Os resultados são todos representados para uma fração volumétrica de nanopartículas de 0.2 %. a: partículas de ferrita de níquel; b: partículas de ferrita de cobre

A amplitude de rotação máxima  $\theta_{MAX}$ , extrapolada em campo infinito, é compreendida entre  $1^\circ\text{cm}^{-1}$  e  $2,6^\circ\text{cm}^{-1}$ , em nanopartículas de ferrita de níquel, valores comparáveis com os valores obtidos em nanopartículas de maguemita, da ordem de  $3^\circ\text{cm}^{-1}$  para um comprimento de onda que, nesse caso, maximiza o efeito em 633 nm. Em nanopartículas de ferrita de cobre, os valores obtidos são um pouco inferiores, entre  $0,45^\circ\text{cm}^{-1}$  e  $0,75^\circ\text{cm}^{-1}$ . Todos os valores são coletados na Tabela II.5.



**Figura II.20:** Curvas normalizadas de magnetização e rotação Faraday para a amostra M35-21.

Nos ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita de cobre, o comportamento da rotação é similar ao comportamento da magnetização, apresentado na figura II.1 da seção 2.3.1. Ainda, as curvas normalizadas de magnetização e rotação coincidem em todos os casos, como tipicamente indicado na Figura II.20. Já no caso das nanopartículas de ferrita de níquel, o comportamento da rotação não é similar ao da magnetização, em razão da presença da contribuição magnética adicional, linear com o campo aplicado (ver a análise das curvas de magnetização nesse caso). Em campo baixo, diferentemente dos efeitos transversais (birrefringência retilínea magneto-induzida), a variação da rotação é linear com o campo, caracterizada por uma inclinação que depende principalmente do tamanho, as maiores sendo mais facilmente orientáveis. Esses resultados, em bom acordo com os resultados obtidos com soluções coloidais de nanopartículas de maguemita e ferrita de cobalto, mostram, da mesma maneira que para a magnetização, que a rotação Faraday é a superposição de efeitos devidos à partículas individuais e à orientação de seus momentos magnéticos. Nesse sentido, isto justifica a utilização do modelo de Langevin apresentado na seção 4.4 para determinar as características de tamanho de partículas isoladas.

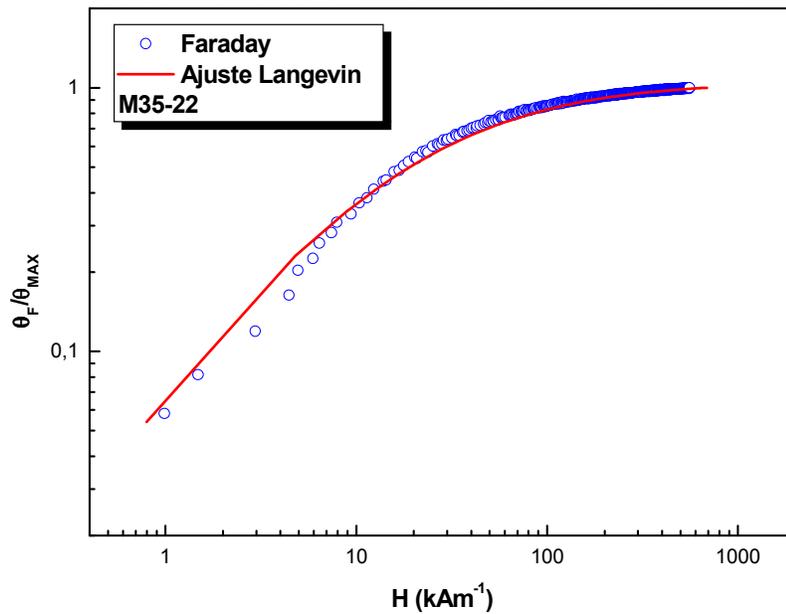
<b>Amostra</b>	$d_{RX}$ <b>(nm)</b>	$X_m$	$d_0^{Faraday}$ <b>(nm)</b>	$S_d^{Faraday}$	$\theta_{MÁX}$ <b>(°/cm) (0,2%)</b>
<b>EN22</b>	12,8	0,23	9,3	0,38	2,567
<b>EN02</b>	9,2	0,21	6,8	0,43	1,866
<b>EN21</b>	7,9	0,21	6,3	0,43	1,374
<b>EN12</b>	6,5	0,20	4,6	0,30	1,860
<b>EN00</b>	6,4	0,17	3,3	0,40	1,264
<b>EN11</b>	4,9	0,19	2,8	0,38	1,169
<b>M35-22</b>	10,70	0,13	8,0	0,45	0,550
<b>M35-21</b>	9,00	0,11	7,4	0,41	0,698
<b>M35-12</b>	8,40	0,11	6,4	0,45	0,478
<b>M35-11</b>	7,00	0,09	6,0	0,45	0,752

**Tabela II.5:** Parâmetros deduzidos do ajuste da curva de birrefringência dinâmica.  $I_0 = 1$ .

A Tabela II.5 mostra claramente que os níveis de saturação da rotação Faraday não são constantes e variam com o tamanho das nanopartículas más também com a fração molar de

metal divalente. Nesse contexto, é importante lembrar os resultados obtidos na referência cxxv. Em nanopartículas de maguemita, os níveis de saturação dependem do seu diâmetro médio, as partículas de menor tamanho induzindo um efeito mais intenso, ou seja, uma maior rotação de saturação. Nesse caso, as variações de  $\theta_{MAX}$  são interpretadas por um efeito de tamanho. Um modelo, que leva em conta a variação com o tamanho do elemento não diagonal do tensor de permissividade dielétrica da partícula  $\epsilon_{mo}$ , foi proposto,  $\epsilon_{mo}$ , sendo proporcional ao campo de anisotropia. O acordo satisfatório, obtido entre rotação calculada e rotação medida, valida a análise, indicando que a rotação Faraday depende do campo de anisotropia. Já no caso das partículas de ferrita de cobalto, o campo de anisotropia é independente do tamanho<sup>cxvii</sup>. Os níveis de saturação medidos, de uma ordem de grandeza maior que no caso das partículas de maguemita, não seguem variações monótonas em função do tamanho médio. Essas variações são atribuídas às variações de estequiometria das partículas, partículas com fração molar tendendo a 0,33 (estequiometria da ferrita) apresentando maior rotação de saturação.

No caso das soluções coloidais investigadas nesse trabalho, a base de nanopartículas de ferrita de níquel e cobre, os valores de saturação da rotação também não apresentam variações monótonas (ver tabela II.5). Recentes determinações do campo de anisotropia nesse tipo de nanomaterial mostraram que este varia com o tamanho das nanopartículas, da mesma maneira que em nanopartículas de maguemita. Nesse sentido, a variação obtida no caso das nanopartículas de ferrita de níquel parece contrária à variação obtida no caso de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Isto poderia indicar que a estequiometria das partículas também tem um papel importante no valor da rotação de saturação de nossas nanopartículas. No caso das nanopartículas de ferrita de cobre, o enriquecimento com ferro é maior e vem ainda mais perturbar a análise em função do tamanho. Esses resultados indicam que maiores investigações são necessárias para compreender o valor de saturação da rotação, em particular, um maior controle da fração molar de metal divalente.



**Figura**

**II.21** – Curva de rotação Faraday típica para amostras à base de ferrita de cobre. O traço contínuo representa o melhor ajuste dos pontos experimentais

A Figura II.21 apresenta o melhor ajuste obtido, no caso da amostra M35-22 a base de nanopartículas de ferrita de cobre, utilizando a equação II.16. A Tabela II.5 também reúne as características da distribuição de tamanho determinadas por ajuste das curvas de rotação utilizando os valores de  $m_S$  coletados na tabela II.3 da seção 2.3.3. Pode se observar um bom acordo entre os valores de diâmetro médio e índice de polidispersão determinados por medidas de rotação e magnetização.

## 5. Conclusão

A temperatura ambiente e para uma diluição tal que o parâmetro de interação dipolar  $\gamma$  seja inferior a 1, as nanopartículas que compõem os fluidos magnéticos em estudo, apresentam propriedades magnéticas características de um monodomínio, associado ao núcleo destas nanopartículas. Os resultados das medidas estáticas de magnetização à temperatura ambiente mostraram que as propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos podem ser ajustadas por um modelo de Langevin que dá acesso à distribuição de tamanhos magnéticos. No caso dos fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobre estas apresentam tamanhos magnéticos médios que variam entre 8,4 e 6,0 nm. Entretanto, para dos fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de níquel a contribuição de uma camada superficial que envolve o núcleo magneticamente ordenado das nanopartículas perturba determinação da magnetização de saturação e o ajuste das curvas de magnetização obtidas com um formalismo de Langevin. Neste caso foi necessário subtrair da curva experimental esta contribuição suplementar, significativa apenas quando  $H \approx 100$  kA/m, o que atende a condição de  $\mu_{\text{núcleo}}H \gg k_B T$ , correspondendo à saturação do núcleo magneticamente ordenado das nanopartículas. A coerência da distribuição de diâmetros obtida a partir das curvas de magnetização pode ser verificada pelo bom acordo entre o valor experimental de  $d_{RX}$  e o valor calculado  $d_{RX}^{calc} = d^0 \exp(2,5 S_d^2)$ , utilizando os parâmetros  $d_0^{mag}$  e  $s_d$  encontrados pelo ajuste com o formalismo de Langevin.

Os resultados de birrefringência magneto-ótica permitem concluir que estas nanopartículas se comportam como dipolos não rígidos onde a energia de anisotropia magnética é da mesma ordem que  $k_B T$ . Esta anisotropia varia com a superfície das partículas, conclusão que favorece uma origem superficial da anisotropia magnética. Ainda resultados de birrefringência a campo pulsado, onde a dependência temporal da intensidade transmitida está diretamente relacionada a dinâmica das partículas no meio, indicam que na diluição estudada o diâmetro hidrodinâmico obtido para as nanopartículas é característico de um sistema de partículas isoladas e não interativas.

Resultados de medidas de rotação Faraday mostraram que para os ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita de cobre, que o comportamento da rotação é similar ao comportamento da magnetização, com as curvas normalizadas de magnetização e rotação coincidindo em todos os casos. Entretanto para o caso das nanopartículas de ferrita de níquel,

o comportamento da rotação não é similar ao da magnetização, em razão da presença da contribuição magnética adicional, linear com o campo aplicado (ver a análise das curvas de magnetização nesse caso). De fato, em campo baixo, a variação da rotação Faraday é linear com o campo, caracterizada por uma inclinação que depende principalmente do tamanho, as maiores sendo mais facilmente orientáveis. Esses resultados, em bom acordo com os resultados obtidos com soluções coloidais de nanopartículas de maguemita e ferrita de cobalto, mostram, da mesma maneira que para a magnetização, que a rotação Faraday é a superposição de efeitos devidos às partículas individuais e à orientação de seus momentos magnéticos. Nesse sentido utilizamos um formalismo de Langevin para determinar as características de tamanho de partículas isoladas onde observamos um bom acordo entre os valores de diâmetro médio e índice de polidispersão determinados por medidas de rotação e magnetização.

Ainda no que diz respeito aos valores encontrados para  $\theta_{MAX}$  os níveis de saturação da rotação Faraday não são constantes e variam com o tamanho das nanopartículas, mas também com a fração molar de metal divalente. Resultados da literatura para ferrofluidos à base de maguemita mostram que a rotação Faraday depende do campo de anisotropia, e neste caso em particular do diâmetro das nanopartículas. Recentes determinações do campo de anisotropia no mesmo tipo de nanomaterial das amostras estudadas aqui mostraram que este varia com o tamanho das nanopartículas, da mesma maneira que em nanopartículas de maguemita. Entretanto os valores de saturação da rotação para nossas amostras não apresentam variações monótonas. Isto poderia indicar que a estequiometria das partículas também tem um papel importante no valor da rotação de saturação de nossas nanopartículas. No caso das nanopartículas de ferrita de cobre, o enriquecimento com ferro é maior e vem ainda mais perturbar a análise em função do tamanho. Esses resultados indicam que maiores investigações são necessárias para compreender o valor de saturação da rotação, em particular, um maior controle da fração molar de metal divalente.

## CAPÍTULO III

### *EFEITOS DE CONFINAMENTO EM NANOESCALA E DESORDEM MAGNÉTICA*

1.	INTRODUÇÃO .....	98
2.	DESORDEM SUPERFICIAL DE <i>SPINS</i> EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	99
3.	DEPENDÊNCIA TÉRMICA DA MAGNETIZAÇÃO DE COLÓIDES MAGNÉTICOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . .....	102
3.1.	EXCITAÇÕES TÉRMICAS DOS MÁGNONS – LEI DE BLOCH.....	103
3.2.	EFEITO DO CONFINAMENTO ESPACIAL EM NANOESCALA .....	104
3.3.	DEPENDÊNCIA TÉRMICA DA MAGNETIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	105
3.4.	LEI DE BLOCH EFETIVA .....	107
3.5.	CONGELAMENTO DE SPINS DE SUPERFÍCIE.....	109
4.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	111
4.1.	EFEITOS DE RELAXAÇÃO.....	113
a)	<i>1ª Situação: sistema paramagnético</i> .....	114
b)	<i>2ª Situação: sistema ferromagnético</i> .....	115
c)	<i>3ª Situação: sistema superparamagnético</i> .....	115
d)	<i>Caso das nanopartículas de ferrita de níquel</i> .....	116
4.2.	COMPORTAMENTO TÍPICO DOS ESPECTROS EM PRESENÇA DE UM CAMPO APLICADO: ASPECTOS GERAIS E TEÓRICOS.....	118
4.3.	AJUSTES DOS ESPECTROS MÖSSBAUER OBTIDOS EM PRESENÇA DE UM CAMPO EXTERNO: PROCEDIMENTOS E RESULTADOS .....	119
4.4.	MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE.....	124
5.	CONCLUSÃO .....	127
6.	BIBLIOGRAFIA .....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>



## 1. Introdução

A crescente sofisticação dos dispositivos magnéticos e eletrônicos a base de ferritas tem sido possível graças ao progresso teórico e experimental no *design* e na elaboração de estruturas de dimensões reduzidas na escala nanométrica, assim como graças à investigação de suas propriedades magnéticas. O comportamento magnético de nanopartículas é particularmente importante na fabricação de memórias magnéticas de alta densidade, “chips” de multicamadas e mais recentemente em aplicações biológicas. O controle detalhado de propriedades como barreira de anisotropia, campo coercivo e magnetização de saturação é de grande interesse para estas diferentes aplicações.

A redução do tamanho das partículas à escala nanométrica suscita algumas questões fundamentais em relação às propriedades magnéticas de nanopartículas que resultam da associação complexa entre dois tipos de fenômenos: efeitos de tamanho finito e superfície<sup>cxviii</sup>. Ambos os tipos de efeitos são intensificados com a redução do tamanho uma vez que a diminuição do diâmetro implica um aumento significativo da razão superfície / volume das partículas. Por um lado, o confinamento espacial provoca efeitos de tamanho finito induzidos pela redução do número de *spins* correlacionados segundo um comportamento cooperativo no interior da partícula. Por outro lado, a existência da interface implica uma quebra da simetria de translação da estrutura cristalina no limite da partícula. Os átomos de superfície, que tem vizinhos próximos de um lado e nenhum vizinho do outro lado, apresentam simetria reduzida, diminuição de coordenação e conseqüente ruptura de um grande número de interações de troca.

Dessa forma, esses efeitos conduzem a anomalias no comportamento magnético das nanopartículas, que são evidenciadas experimentalmente em baixas temperaturas, uma vez que a energia de agitação térmica  $k_B T$  diminui de um fator de 60 entre as temperaturas 300 K e 5 K. Com isso, é tanto possível se investigar a energia de anisotropia  $E_a$  interna das partículas, que bloqueia os *spins* em uma direção privilegiada, quanto sondar o grau de orientação desses *spins*.

Entretanto, a influência dos efeitos de interface e de tamanho finito não se resume somente às propriedades magnéticas e magneto-ópticas de colóides magnéticos. No capítulo 1 (ver seção 1.3), mostramos que o processo de geração de carga das nanopartículas pode ser entendido por um mecanismo de transferência de prótons entre sítios metálicos superficiais hidratados e o seio da dispersão. Nessa direção, medidas eletroquímicas simultâneas permitem evidenciar, à temperatura ambiente, os efeitos da desordem de superfície por meio da análise

do processo de carregamento das partículas dos colóides magnéticos. O estabelecimento da dependência do valor de saturação da densidade superficial de carga com o diâmetro comprova que as nanopartículas de EDL-MF apresentam distorções no que concerne seu comportamento em nível coloidal. A escala de tamanho em que as partículas se encontram somada à existência de uma interface superfície / dispersão provocam alterações significativas no ambiente de superfície, que se intensificam fortemente com a redução do diâmetro. Conseqüentemente, o valor de saturação da densidade de carga não é mais constante com o tamanho da partícula, contrariamente ao que se verifica em colóides convencionais. Conseqüentemente, propriedades reológicas e aspectos de estabilidade coloidal de amostras de EDL-MF podem sofrer sensíveis modificações em função do tamanho médio das partículas.

Nesse contexto, a próxima seção desse capítulo trata da desordem de *spins* em nanopartículas magnéticas, apresentando, de forma sucinta, quais principais evidências experimentais assim como o modelo “núcleo-superfície” (*core-shell*) magnético, que considera um núcleo magneticamente ordenado circundado por uma camada superficial desordenada. A terceira seção objetiva investigar como se manifesta a desordem superficial de spins nas medidas de magnetização. Nesse sentido, apresentamos resultados obtidos em soluções diluídas de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita de níquel. Em particular a análise da dependência térmica da magnetização é levada a cabo considerando efeitos de tamanho finito e interface. A quarta seção desse capítulo trata dos resultados de espectroscopia Mössbauer obtidos em presença de um campo magnético aplicado em nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (pó). Do nosso conhecimento, esses resultados representam a primeira investigação da evolução da estrutura núcleo-superfície em função de um campo externo.

## **2. Desordem superficial de *spins* em nanopartículas magnéticas**

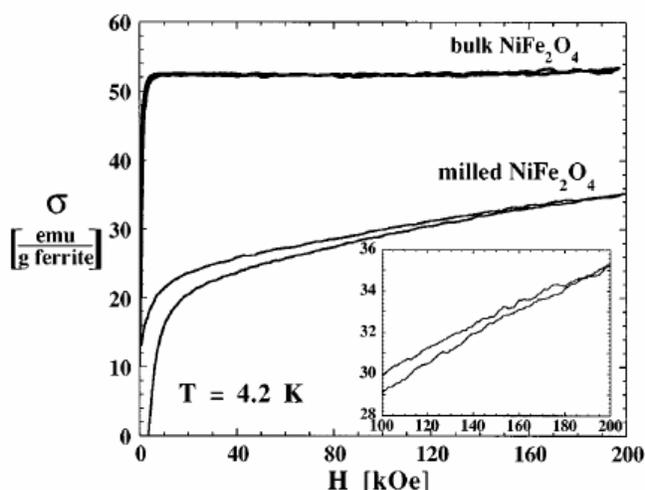
Vários trabalhos da literatura, que vamos mencionar nessa seção, indicam que nanopartículas ferro- ou ferrimagnéticas apresentam uma estrutura de *spins* não colineares, apesar da localização desses *spins* (núcleo, superfície ou ambos) estar ainda em discussão. Entretanto, existem várias razões que permitem esperar desordem de spin de superfície em nanopartículas de ferrita. Em materiais maciços, a interação de supertroca entre os cátions magnéticos das sub-redes A e B é antiferromagnética e a ordem ferrimagnética surge, pois a interação de supertroca *inter* sub-rede é maior que a interação de supertroca *intra* sub-rede.

Essa interação corresponde a um mecanismo indireto de troca onde os elétrons são compartilhados entre os orbitais  $3d$  dos íons metálicos e os orbitais  $2p$  dos íons de oxigênio. A intensidade dessa interação é proporcional ao recobrimento entre esses orbitais. Se um íon de oxigênio da superfície falta, as ligações de supertroca são rompidas já que a interação ocorre via orbitais do oxigênio. Ainda se algumas moléculas orgânicas são adsorvidas na superfície, os elétrons que participam da ligação com essa molécula não participam mais da interação de supertroca. Esses dois tipos de ligações rompidas conduzem a uma coordenação efetiva reduzida dos cátions de superfície e são capazes de induzir a desordem de *spins* de superfície. Enfim, a interação de supertroca é também fortemente dependente dos ângulos e dos comprimentos de ligação que devem sofrer modificações quando os átomos pertencem à superfície.

A redução do valor da magnetização de partículas de ferrita de níquel constitui uma das anomalias mais espetaculares de seu comportamento magnético e é um resultado frequentemente observado há mais de trinta anos<sup>cxxxix,cxxx,cxxxi,cxxxii</sup>. Inicialmente, foi proposta a existência de uma estrutura núcleo-superfície com uma camada superficial “magneticamente morta” originada pela desmagnetização dos *spins* (paramagnéticos) de superfície. Entretanto, testes implícitos e explícitos mostraram que essa redução é relacionada com a presença de uma estrutura de spins não colineares (*spin canting*). Em particular, essa desordem de spins foi primeiramente evidenciada em um trabalho pioneiro, efetuado em partículas de maguemita, utilizando espectroscopia Mössbauer, onde é observado um espectro apresentando uma polarização incompleta em presença de um campo magnético externo<sup>cxxxiii</sup>. Logo após, resultados similares foram obtidos em partículas de ferrita de níquel obtidas por moagem<sup>3,4</sup> ou por coprecipitação<sup>5</sup>.

Ainda, foi proposto mais recentemente que os spins de superfície não são mal alinhados de maneira regular, mas congelam abaixo de uma dada temperatura, da ordem de 50 K, em uma fase do tipo vidro de *spins* que recobre o núcleo uniformemente magnetizado<sup>cxxxiv,cxxxv</sup>. Em consequência, os *spins* de superfície têm múltiplas configurações para cada orientação da magnetização do núcleo. A Figura III.1, extraída da referência 7, apresenta o primeiro quadrante do ciclo de histerese da magnetização, medida a 4,2 K, de nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (6,5 nm) obtidas por moagem, em comparação com a magnetização do material maciço. O ciclo de histerese não está saturado e está aberto até valores de campo da ordem de  $2 \times 10^4 \text{ kAm}^{-1}$ , significando que alguns *spins* precisam de um campo desse valor para se alinhar paralelamente ao campo. Por outro lado, a magnetização induzida por um campo de  $8,75 \times 10^3 \text{ kAm}^{-1}$  é também dependente do tempo (uma observação

similar é também relatada na referência 9). Os autores explicam esse comportamento, pela existência dessa camada do tipo vidro de spin, na superfície das partículas, apresentando configurações múltiplas onde uma é selecionada pelo campo aplicado. A irreversibilidade resultaria das mudanças de configuração de spins de superfície. A existência dessa camada superficial desordenada do tipo vidro de spin foi também estabelecida em nanopartículas de maguemita obtidas por técnicas de estado sólido<sup>cxxxvi</sup>, através da dependência da temperatura de congelamento com o campo magnético aplicado, que segue a chamada linha de Almeida-Thouless em  $H^{2/3}$  considerada como a impressão digital de fases do tipo vidro de spins. Nessa mesma referência, são também observadas irreversibilidades entre processos efetuados após um congelamento em ausência (*Zero Field Cooling*, ZFC) ou em presença (*Field Cooling*, FC) de um campo aplicado.



**Fig. III.1:** Curva de magnetização a 4,2 K, para o material maciço e para partículas de 6,5 nm de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . O inserto mostra a zona de alto campo.

É também importante ressaltar que a existência de uma camada superficial de *spins* desordenados foi comprovada em nanopartículas de maguemita obtidas por coprecipitação, utilizando-se técnicas dinâmicas como medidas de susceptibilidade  $AC$ <sup>cxxxvii</sup>, espalhamento quase-elástico de nêutrons<sup>cxxxviii</sup> e ressonância ferromagnética<sup>cxxxix,cxl</sup>. Em nanopartículas de ferrofluidos a base de ferrita de níquel de aproximadamente 4 nm, sintetizadas pelo método apresentado no capítulo 1, a combinação de medidas de magnetização e birrefringência magneto-induzida mostrou que a fração de *spins* desordenados é da ordem de 80 %<sup>cxli</sup> e que a espessura da camada desordenada é da ordem de uma malha elementar da estrutura espinélio.

### 3. Dependência térmica da magnetização de colóides magnéticos à base de Nanopartículas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Esta seção objetiva investigar a desordem superficial de spins por medidas de magnetização efetuadas em várias temperaturas. Por um lado, experimentos de espalhamento de nêutrons realizados em ferrofluidos a base de maguemita estudaram a dinâmica de spins de superfície, mostrando como estes congelam num estado desordenado quando a temperatura diminui<sup>11</sup>. Por outro lado, resultados de magnetização em amostras similares sugerem que o comportamento do momento magnético é devido principalmente a transições entre estados de spins determinados pela competição entre as propriedades magnéticas do núcleo e da superfície da partícula<sup>cxlii</sup>. Ainda, a dependência térmica da magnetização de saturação de nanopartículas é fortemente modificada pela existência de uma contribuição adicional<sup>cxliii</sup>. Por exemplo, partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  apresentam um brusco aumento da magnetização para temperaturas tipicamente inferiores a 100 K, sendo que este efeito mais destacado no caso de partículas menores<sup>15,16</sup>. Um comportamento similar foi também observado em nanopartículas<sup>cxliv</sup> ferromagnéticas amorfas. Apesar de ter sido frequentemente observado, essa contribuição adicional só foi investigada experimentalmente de forma sistemática muito recentemente<sup>cxlv</sup>. Nesse sentido, os resultados apresentados nessa seção seguem a análise proposta na referência 18.

Por outro lado, bem abaixo da temperatura de Curie, a dependência térmica da magnetização de um sistema magneticamente ordenado (material maciço) não pode ser explicado pela teoria do campo molecular de Weiss<sup>cxlvi</sup>. Deve ser levada em conta a contribuição de ondas de spins e o resultado conduz à famosa lei de Bloch. Entretanto, no caso de nanopartículas, foi demonstrado que os efeitos de tamanho finito (confinamento espacial) induzem modificações em relação ao comportamento esperado de um ferromagnético.

Neste contexto, apresentamos aqui os resultados de medidas de magnetização efetuadas em várias temperaturas para as amostras EN22 e EN11 à base de ferrita de níquel. Inicialmente, os principais resultados da teoria de ondas de spins em cristal maciço ferromagnético são brevemente expostos assim como as modificações induzidas pelo confinamento espacial do cristal. Em seguida, as medidas efetuadas são detalhadas. Após um congelamento a campo zero, a dependência térmica da magnetização de saturação é medida e as curvas são analisadas levando em conta efeitos de tamanho finito e desordem superficial.

### 3.1. Excitações térmicas dos mágnons – Lei de Bloch

O mágnon se origina na quantização das ondas de spins, e de modo análogo ao fônon, que representa o *quantum* de vibração da rede, este é associado às oscilações das orientações relativas dos spins de uma rede<sup>18</sup>. A energia dos mágnons pode então ser quantizada e esta quantização dever ser entendida em termos de inversão de spins. O estado fundamental de um material ferromagnético possui todos os spins paralelos. O estado associado a uma onda de um spin corresponde às vibrações elementares de baixa energia de um sistema de spins. Na realidade, utilizando-se a mecânica quântica, é possível obter a relação de dispersão dos magnons, entretanto uma abordagem semiclássica também permite a derivação da relação de dispersão<sup>cxlvii</sup> no caso de um ferromagneto isotrópico:

$$\hbar\omega = 4JS(1 - \cos ka), \quad (\text{III.1})$$

onde  $J$  é a integral de troca,  $S$  o spin atômico e  $a$  o parâmetro de malha. Para vetores de onda muito pequenos, a relação é uma função quadrática de  $k$ ,  $\hbar\omega \approx Dk^2$ ,  $D$  sendo a constante de rigidez de troca dada por  $D = 2JSa^2$ . Em três dimensões, a densidade de estado é dada por  $g(k)dk \propto k^2dk$ , um resultado que conduz a  $g(\omega)d\omega \propto \omega^{1/2}d\omega$  em baixa temperatura onde somente pequenos  $k$  e pequenos  $\omega$  são importantes. As ondas de spins são quantizadas da mesma maneira que os fônons e o número de modos de magnons excitados a temperatura  $T$ ,  $n_{magnon}$ , é calculado integrando a densidade de estado de magnon sobre todas as frequências, levando em conta a distribuição de Bose-Einstein:

$$n_{magnon} = \int_0^\infty \frac{g(\omega)d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, \quad (\text{III.2})$$

$k_B$  sendo a constante de Boltzmann. Já que cada modo de magnon termicamente excitado reduz a magnetização total de  $S = 1$ , a magnetização de saturação a baixa temperatura é dada pela lei de Bloch:

$$m_s(T) = m_s(0) \left[ 1 - BT^{3/2} \right], \quad (\text{III.3})$$

onde  $m_S(0)$  é a magnetização a  $T=0$  e B, freqüentemente chamada constante de Bloch, depende das integrais de super troca entre vizinhos mais próximos<sup>cxlviii</sup>.

Geralmente, no caso de um ferromagneto não isotrópico, a relação de dispersão é dada por<sup>cxlix</sup>:

$$\hbar\omega = Dk^2 + \Delta_k \quad (\text{III.4})$$

onde  $\Delta_k$  é um “gap” induzido, por exemplo, pela existência de anisotropia cristalina e/ou de campos desmagnetizantes devido à forma do cristal. Dessa forma, obtém-se finalmente:

$$m_S(T) = m_S(0) \left[ 1 - BT^{3/2} \exp(-\Delta_k / k_B T) \right], \quad (\text{III.5})$$

expressão que se reduz a Lei de Bloch em  $T^{3/2}$  quando  $\Delta_k = 0$ .

### 3.2. Efeito do confinamento espacial em nanoescala

Considerando agora uma nanopartícula magnética, o espectro de onda de spin é quantizado devido ao tamanho finito. Uma grosseira estimativa consiste em assumir uma partícula cúbica de aresta  $a_0$ , para o qual as energias de onda de spins são dadas por<sup>22</sup>:

$$E = Dk_n^2 = D \left( \frac{n\pi}{a_0} \right)^2, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{III.6})$$

para um material isotrópico. Nesse caso, o espectro discreto resulta em um “gap” de tamanho finito da ordem de  $D\pi^2 / a_0^2$  no espectro de onda de spin. Se levarmos em conta este “gap”, uma descrição aproximada da dependência térmica da magnetização pode ser levada em conta pela equação (III.5). Esse cálculo efetuado no caso de uma partícula de ferro de tamanho em torno de 3 nm mostra que deve ser esperado um desvio importante da lei de Bloch<sup>22</sup>.

Cálculos muito mais detalhados das modificações do espectro de onda de spins pelo confinamento espacial foram efetuados no caso de pequenos “clusters” de ferro<sup>cl,cli</sup>. Os resultados mostraram que as variações da magnetização em função da temperatura podem ser ajustadas utilizando uma lei de potência, às vezes chamada lei de Bloch efetiva<sup>clii</sup>:

$$m_S(T) = m_S(0)[1 - BT^\alpha], \quad (\text{III.7})$$

onde o expoente  $\alpha$  é dependente do tamanho e independente da estrutura; a constante  $B$  depende principalmente da estrutura detalhada da nanopartícula.

Resultados teóricos<sup>25</sup> indicam que no caso de nanopartículas de ferro de 2 nm, o expoente  $\alpha$  é aproximadamente 2,0 e cai para 1,5 quando o tamanho da partícula tende ao infinito. Ainda resultados experimentais baseados em medidas de magnetização a baixa temperatura realizadas com partículas de  $Fe_{1-x}C_x$  de 4,7 nm<sup>cliii</sup> mostraram um bom acordo com a equação III.7 com valor de  $\alpha$  igual a 1,9. Enfim, investigações experimentais similares efetuadas em nanopartículas de ferrita de manganês apresentam um expoente tamanho dependente<sup>cliv</sup>.

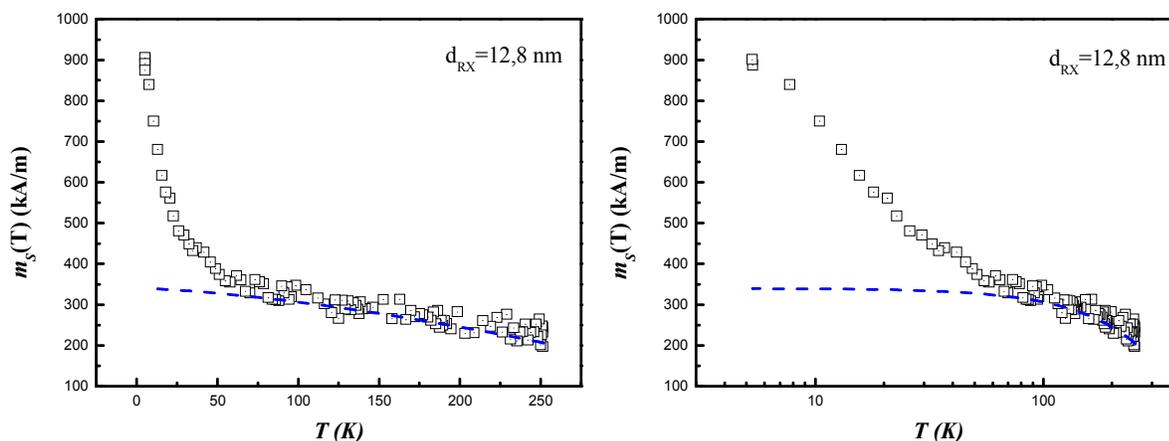
### 3.3. Dependência Térmica da Magnetização de nanopartículas de $NiFe_2O_4$

Neste trabalho, as medidas realizadas em nanopartículas de ferrita de níquel foram efetuadas utilizando um magnetômetro do tipo SQUID instalado no Service de Physique de l'Etat Condense/Département de Recherche sur l'État Condensé, les Atomes et les Molécules/ Direction des Sciences de la Matière do CEA – Saclay (França). Inicialmente, as amostras investigadas em regime diluído são resfriadas a campo zero desde a temperatura ambiente (procedimento ZFC). Esse processo de congelamento fixa os eixos de fácil magnetização das partículas orientados de modo aleatório se as interações interpartículas podem ser desprezadas.

Nesta seção a notação  $m_S$  corresponde ao valor experimental da magnetização  $M/\phi_P$  medida a campo máximo, que aqui é igual a  $4 \times 10^3 \text{ kAm}^{-1}$ . A Figura III.2a apresenta, em escala linear, as variações de  $m_S$  em função da temperatura para a amostra EN22 ( $d_{RX} = 12,8 \text{ nm}$ ). A linha cheia permite visualizar melhor as variações monótonas de  $m_S(T)$ . Essa figura indica claramente dois comportamentos diferentes entre 5 e 250 K. A curva mostra um inesperado aumento acentuado de  $m_S$  a baixa temperatura. Lembramos que na literatura, um fenômeno similar foi observado, tipicamente abaixo de 100 K, em sistemas de partículas ultrafinas e associado a uma contribuição dos spins de superfície<sup>15-17</sup>.

Essas medidas efetuadas a alto campo ( $4 \times 10^3 \text{ kAm}^{-1}$ ) mostram que é possível, a baixa temperatura distinguir, dentro da estrutura magnética de nossas nanopartículas, o núcleo monodomínio e os spins de superfície livres para flutuar a temperaturas mais altas. Mais

particularmente, veremos que um modelo que considera um simples monodomínio magnético não é suficiente para explicar todas nossas observações experimentais. A baixa temperatura, uma porção importante de spins, localizados na superfície, contribui de modo essencial para as propriedades magnéticas desses sistemas de partículas finas. A Figura III.2b apresenta a representação monolog de  $m_s(T)$  e as linhas pontilhadas correspondem à extrapolação das variações regulares evidenciando a saturação do núcleo magneticamente ordenado das nanopartículas.



**Figura III.2** – (a) dependência com a temperatura da magnetização de saturação  $m_s(T)$  da amostra EN22. (b) representação monolog de  $m_s(T)$  evidenciando a saturação do núcleo magnético. Alinha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

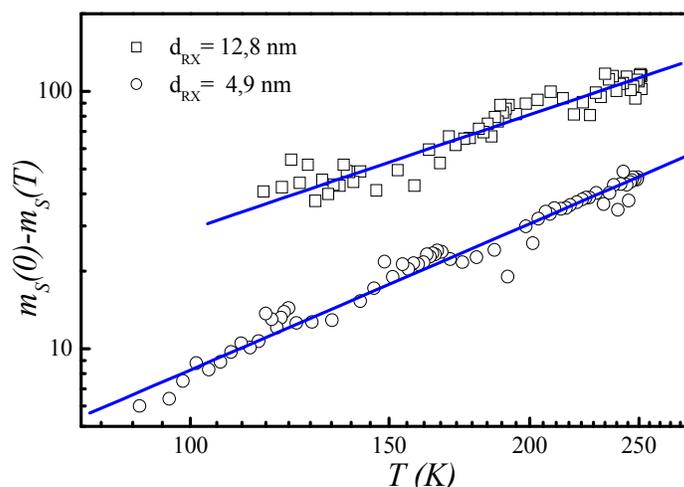
Utilizando essa extrapolação, o valor da magnetização de saturação a 0 K,  $m_s(0)$  pode ser deduzido. Os valores obtidos são reunidos na Tabela III.1 e mostram, no caso da amostra EN22 ( $d_{RX} = 12,8$  nm) um valor de magnetização superior ao valor do material maciço de  $300$  kA/m<sup>clv</sup>. Ainda, observa-se para a amostra EN11 ( $d_{RX} = 4.9$  nm) uma forte redução de  $m_s(0)$ , de  $340$  kAm<sup>-1</sup> para  $258$  kAm<sup>-1</sup>.

Esse último resultado pode ser entendido levando em conta uma redistribuição dos íons metálicos nos sítios da nanoestrutura cristalina do tipo espinélio, um efeito já evidenciado por resultados de espectroscopia Mössbauer<sup>clvi</sup> em presença de um campo externo. Os resultados mais completos dessa investigação serão detalhados na quarta seção desse capítulo. O valor obtido na referencia clvi para o parâmetro de redistribuição catiônica  $x$  é igual a  $0,9$  e conduz a um valor de magnetização de saturação calculado a 0 K de  $333$  kAm<sup>-1</sup>, aproximadamente 10% maior que o valor do bulk. Ainda vale também ressaltar que este valor é confirmado por refinamento de estrutura dos difratogramas de raios X, utilizando o método de Rietveld e o programa GSAS<sup>clvii</sup>. Por outro lado, a diminuição da magnetização  $m_s(0)$  com o tamanho da

partícula é provavelmente o resultado do confinamento espacial e não da mudança de distribuição catiônica em função do tamanho. O tamanho finito do nanocristal provoca uma restrição (um corte) na densidade de ondas de spin podendo se propagar. De fato, as ondas com comprimento de onda maior que o tamanho da partícula não podem se propagar e quanto menor é o tamanho, menor é a magnetização. Um argumento extraído da referencia 18 vem solidificar essa análise. No caso das nanopartículas de ferrita de manganês, as configurações eletrônicas do íon  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  são idênticas. Isso significa que uma eventual redistribuição catiônica não irá modificar a magnetização de saturação. Entretanto nessa mesma referência  $m_s^{eff}$  varia entre 200 kA/m ( $D_{RX} = 3,3$  nm) e 515 kA/m ( $D_{RX} = 9,0$  nm), um resultado que deve ser atribuído ao efeito de confinamento espacial.

### 3.4. Lei de Bloch efetiva

Mostramos anteriormente que o comportamento térmico da magnetização de sistemas magnéticos ordenados infinitos é devido às excitações coletivas da baixa energia, bem conhecidas como ondas de spins ou magnons, e resulta numa diminuição da magnetização espontânea com o aumento da temperatura, que segue a lei de Bloch em  $T^{3/2}$  se o *gap* induzido na relação de dispersão de onda de spin, é zero<sup>22</sup>. Mostramos também que o comportamento de pequenos conglomerados (*clusters*) de nanopartículas<sup>23,24</sup> diferem daquele de materiais maciços e a dependência da magnetização com a temperatura das nanopartículas pode ser bem descrita através da lei de potência dada pela equação III.7, onde o expoente  $\alpha$  é dependente do tamanho. Se esta lei de Bloch modificada pode ser aplicada, uma representação log-log da deflexão da magnetização  $m_s(0) - m_s(T)$  em função de  $T$ , deve apresentar um comportamento linear para temperaturas superiores à temperatura de congelamento, que determinaremos na próxima seção, e a inclinação é o respectivo expoente<sup>27</sup>  $\alpha$ .



**Figura III.3** – Representação log-log da deflexão magnética  $m_s(0) - m_s(T)$  para nossas amostras. A linha contínua corresponde ao melhor ajuste e sua inclinação fornece o valor do expoente  $\alpha$ .

Neste sentido a Figura III.3, apresenta a deflexão da magnetização em função da temperatura numa representação log-log e mostra, no caso das duas amostras, o mesmo comportamento linear. Entretanto, as inclinações das retas correspondentes são claramente diferentes, com uma inclinação maior no caso das nanopartículas de menor tamanho médio (amostra EN11). A reta traçada corresponde ao melhor ajuste linear utilizando os valores de  $m_s(0)$  da Tabela III.1, e permite determinar o valor do expoente  $\alpha$ . Como mencionado anteriormente, o confinamento em tamanho afeta fortemente o valor deste expoente principalmente para a amostra de menor tamanho médios onde encontramos  $\alpha$  igual a 1,88. Para a amostra de maior tamanho médio, o valor de  $\alpha$  encontrado converge em torno do valor do material maciço ( $\alpha = 3/2$ ).

Ainda, a tabela III.1 contém o valor de  $B$  obtido quando  $\alpha$  é aproximadamente igual a  $3/2$  e os compara com o valor de  $B$  deduzido para o material maciço a partir dos dados da referência 31 é igual a  $2,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1,5}$ . O valor aqui encontrados é sistematicamente superior ao valor do material maciço, um resultado provavelmente associado com a redistribuição de cátions observadas por espectroscopia Mössbauer. Ainda, a variação observada da constante de Bloch  $B$  pode estar relacionada com a existência de uma contribuição de spins superficiais fracamente coordenados com o núcleo da partícula<sup>27,clviii,clix</sup>. Na realidade, na interface a redução da coordenação entre os átomos implica que os spins de superfície são mais sensíveis às flutuações térmicas.

<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$m_S$ (0 K) (kAm <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$B$ (K <sup>1,5</sup> )	$B^{bulk}$ (K <sup>1,5</sup> )
EN22	12,8	340	1,48	9,93x10 <sup>-5</sup>	2,5x10 <sup>-5</sup>
EN11	4,9	258	1,88	-	

**Tabela III.1** – Magnetização de saturação, expoente calculado e constante de Bloch calculada e deduzida para o *bulk* a partir da referência 31.

### 3.5. Congelamento de spins de superfície

Analizamos a seguir o desvio da lei efetiva de Bloch observado sistematicamente a baixas temperaturas. De fato, para temperaturas a baixo de aproximadamente 70 K, um aumento da magnetização de saturação é claramente evidenciado na Figura III.2b, onde representamos em escala monolog a variação da magnetização  $m_S(T)$ . Como já mencionamos, este tipo de aumento da magnetização de saturação a baixas temperaturas já foi observado para nanopartícula de ferrita e atribuído ao mau alinhamento dos *spins* de superfície induzido pela quebra de simetria e das interações de troca no limite da partícula. Estes *spins* congelam-se progressivamente em uma estrutura desordenado a baixas temperaturas. Propomos aqui para nossas amostras, um termo aditivo  $A_{Super}(T)$  no sentido de levar em conta essa contribuição:

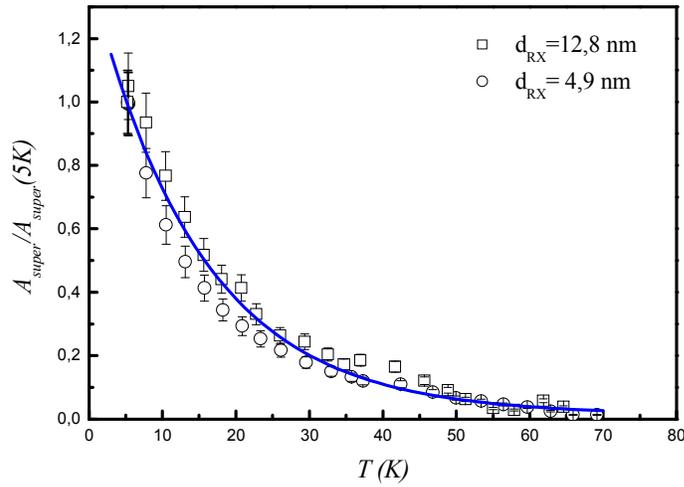
$$\frac{m_S(T)}{m_S(0)} = (1 - BT^\alpha) + A_{Super}(T). \quad \text{III.8}$$

A Figura III.4 apresenta a variação térmica do termo aditivo  $A_{Super}(T)$ , normalizado pelo seu valor a 5 K, introduzido aqui de maneira fenomenológica. Podemos ver que este é significativa apenas para temperaturas abaixo de  $T \approx 70K$ . Este comportamento é o mesmo para ambas as amostras e as representações colapsam em uma mesma curva, mostrando deste modo que o comportamento da contribuição de superfície não parece ser fortemente influenciado pela distribuição em tamanho das nossas amostras. Ainda, essa variação térmica da contribuição de superfície é bem descrita por um decaimento térmico exponencial da forma<sup>exlv</sup>:

$$A_{Super}(T) = A \exp\left(-T/T_{Freezing}\right),$$

III.9

onde  $A$  e  $T_{Freezing}$  são parâmetros ajustáveis com os resultados experimentais. Esta lei fenomenológica é similar a lei encontrada para o comportamento da largura da linha de ressonância paramagnética (EPR) no caso de material ideal do tipo “*canonical bulk spin glasses*”<sup>clx</sup>, cujo alargamento pode ser atribuído a uma distribuição de campos locais internos ou a um amortecimento da taxa de relaxação dos spins ao se aproximar da temperatura de congelamento ( $T_F$ ).



**Figura III.4** – Variação de  $A_{Super}(T)/A_{Super}(5K)$  em função  $T$ . A linha contínua corresponde ao ajuste usando a equação III.9.

Ainda, na Figura III.4 o traço contínuo representa o ajuste utilizando a expressão III.9. Podemos observar que independente do tamanho da nanopartícula a temperatura de congelamento, obtida do ajuste obtido é quase constante e seu valor médio é  $\langle T_{Freezing} \rangle = 18 \pm 5K$ . Ainda o parâmetro  $A$  é aqui dependente da amostra e seu valor é  $A = 1,3 \pm 0,1 A_{super}(5K)$ . O valor obtido para  $T_{Freezing}$  explica por que a contribuição de superfície desaparece para  $T \geq 70K$ , para uma temperatura da ordem de  $3T_{Freezing}$  ( $\approx 60K$ ), o tempo exponencial reduz-se a 5% do valor da magnetização que é o erro experimental associado à determinação do valor de  $m_S$ . Além disso obtemos uma energia  $k_B T_{Freezing} = 2,5 \pm 0,7 \times 10^{-22} J$ , da mesma ordem de magnitude que a constante de acoplamento

de supertroca do material (por exemplo, em material maciço de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ <sup>clxi</sup>,  $|J_{AB}| = 3 \times 10^{22}$  J).

Este tipo de aumento inesperado da magnetização a baixas temperaturas já foi observado e atribuído a uma superfície de *spins* desalinhados devido à quebra das interações de troca na interface. Estes *spins* estão necessariamente mais livres para flutuar a altas temperaturas do que aqueles que se encontram no núcleo ordenado da nanopartícula e se congelam progressivamente em uma estrutura desordenada<sup>7, 11, clxii</sup>. Ainda, este congelamento progressivo da superfície desordenada foi observado para o caso de nanopartículas de maguemita utilizando diversas técnicas dinâmicas, como medidas de suscetibilidade AC<sup>10</sup>, espalhamento de nêutrons<sup>11</sup>, e tem sido atribuído às flutuações dos spins de superfície que se tornam congelados a baixo campo e sem campo, em uma estrutura do tipo vidro de *spin*<sup>9, clxiii</sup>. O comportamento térmico da contribuição de superfície para as amostras investigadas aqui, que seguem a mesma lei exponencial proposta na referencia cxlv, pode ser relacionada à correspondente transição em alto campo. A energia  $k_B T_{Freezing}$  é então intrinsecamente relacionada às interações de supertroca que fixam o spin na camada desordenada congelada.

#### 4. Espectroscopia Mössbauer de Nanopartículas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Em 1957, um novo efeito de ressonância nuclear foi observado pelo cientista Rudolph L. Mössbauer e este efeito têm se transformado, hoje, em uma técnica espectroscópica perfeitamente estabelecida, chamada de espectroscopia Mössbauer. A técnica consiste na emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica, sendo, portanto uma espectroscopia “nuclear” similar à Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A espectroscopia Mössbauer fornece uma poderosa ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da materia condensada.<sup>clxiv</sup> Essencialmente, o processo ressonante consiste na emissão de radiação gama sem recuo por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico, sem perda de energia quando o emissor ou o absorvedor estão incorporados a uma matriz sólida. A explicação mais elementar e demasiada simplista consiste em afirmar que o momento de recuo é absorvido pelo sólido como um todo, cuja massa pode ser considerada infinita, resultando uma energia de recuo desprezível<sup>clxv</sup>. Para compensar eventuais diferenças de energias ou desdobramentos das linhas devido às interações quadrupolares ou magnéticas dos núcleos, o emissor é colocado

em movimento oscilatório longitudinal para que a radiação gama seja emitida com um intervalo de energia modulado através do efeito Doppler.

A partir de um espectro Mössbauer pode-se obter os seguintes parâmetros<sup>elxvi</sup>:

- **Fator-f e o Deslocamento Doppler de 2º ordem:** parâmetros relacionados com a dinâmica de vibração do reticulado cristalino;
- **Deslocamento Isomérico (Isomer-Shift):** parâmetro relacionado com o estado de oxidação ou valência dos átomos que compõe a amostra;
- **Desdobramento Quadrupolar:** parâmetro relacionado com o potencial eletrostático local dos átomos;
- **Campo Hiperfino:** parâmetro relacionado com os momentos magnéticos dos átomos envolvidos na ressonância.

O esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer é bastante simples. A fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor que executa um movimento oscilatório longitudinal. O fóton gama que é emitido pela fonte sofre uma modulação de energia por efeito Doppler dado por:

$$E(V) = E(0) \left( 1 + \frac{V}{c} \right), \quad \text{III.10}$$

onde  $V$  é a velocidade instantânea da fonte e  $c$  é a velocidade da luz. Quando esse fóton atinge a amostra contendo o elemento com núcleo idêntico ao emissor, ela pode ser absorvida ou não, dependendo das condições da ressonância. Quando o fóton não é absorvido, o fóton atravessa a amostra e atinge o detector. Quando ela é absorvida, o fóton é re-emitido não necessariamente na direção do detector. Assim quando há ressonância, a taxa de contagem de fótons lida pelo detector é sensivelmente menor do que o observado quando a amostra não absorve os fótons. Essa geometria do espectrômetro é conhecida como geometria de transmissão e é o mais utilizado na obtenção dos espectros.

Um outro ponto importante a ser destacado a cerca da espectroscopia Mössbauer é o fato dela ser sensível a todas as flutuações da magnetização devidas à relaxação superparamagnética e ao contrário das medidas de magnetização, a espectroscopia Mössbauer é uma medida local: seu resultado é a superposição de efeitos locais e não de sua média. Um espectro Mössbauer contém bastantes informações e este método de caracterização foi

amplamente utilizado para o estudo de pequenas partículas magnéticas, mais principalmente para investigar as propriedades de superfície<sup>clxvii</sup>. Entretanto, as distribuições de tamanho conduzem em geral a distribuições de campo hiperfino que interferem com as distribuições de tempo de relaxação superparamagnética na análise do espectro experimental. A análise rigorosa dos espectros é, portanto um problema complicado.

#### 4.1. Efeitos de Relaxação

As noções gerais<sup>38</sup> que vamos descrever agora são essenciais para melhor compreensão das análises dos espectros experimentais. Não se pretende neste trabalho discutir exaustivamente os modelos existentes para determinar o tempo de relaxação, mas sim, expor brevemente o comportamento dos espectros Mössbauer em regime de flutuação lenta ou rápida.

É intuitivo que um campo magnético (externo ou hiperfino) só produz efeitos mensuráveis em espectroscopia Mössbauer se a separação de duas linhas adjacentes do espectro for maior que a largura natural: esta define o limite de resolução espectral dessa técnica. Esta condição pode ser escrita, por exemplo, como:

$$\nu_2 - \nu_1 = |g_e| \mu_n B > \Gamma_{nat},$$

onde,  $g_e$  representa o fator giromagnético do elétron,  $\mu_n$  o magnéton de Bohr e  $\Gamma_{nat}$  é a largura natural da linha a meia altura.

A condição III.11 implica que campos  $B$ , aqui equivalente á indução, que não satisfaçam a essa relação são pequenos demais para serem observados. Classicamente, podemos imaginar o momento magnético do núcleo  $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ , precessionando em torno de  $\vec{B}$  com freqüência de Larmor  $\omega_L = \gamma B$ . Portanto, esta condição equivale a  $\hbar \nu = \frac{\hbar}{\tau_e}$  ou  $\omega_L \tau_e > 1$ , ou seja, o spin

nuclear deve efetuar pelo menos uma precessão completa durante o tempo de vida do nível excitado para que o núcleo “perceba” a presença do campo. Neste sentido, pode-se afirmar que o período de Larmor,  $\tau_L = (\omega_L)^{-1}$ , é o tempo de medida para a estrutura hiperfina magnética.

O que ocorre se o campo hiperfino (seu valor ou sua direção ou ambos) variar no tempo? Estamos considerando flutuações aleatórias, caracterizadas por um tempo de

relaxação  $\tau$ . Se  $\tau$  for maior que  $\tau_L$ , o núcleo “verá” um campo constante durante o tempo de medida, e a estrutura hiperfina será aquela de um campo estático. Se, ao contrário  $\tau \ll \tau_L$ , o campo visto pelo núcleo será a média temporal do campo flutuante. Diferentes situações físicas podem ocorrer, que precisam ser discutidas com bastante atenção:

**a) 1ª Situação: sistema paramagnético**

Consideremos inicialmente um composto paramagnético, por exemplo,  $Fe^{3+}$ . Os números quânticos íon livre são  $L = 0$ ,  $S = 5/2$ , e os seus autoestados são  $|S, M_S\rangle$ . O campo hiperfino pode ser escrito com  $B_{hf} = a\langle S_z \rangle$ . Para o íon livre,  $\langle S_z \rangle = M_S$  e  $B_{hf}$  pode ter os 6 valores  $\pm\frac{5}{2}a$ ,  $\pm\frac{3}{2}a$  e  $\pm\frac{1}{2}a$ . Na ausência de campo magnético aplicado, os 6 estados do íon são degenerados, e o  $B_{hf}$  médio é nulo, não havendo estrutura hiperfina magnética.

Apliquemos agora um campo  $B_{ext}$ . A degenerescência do íon é completamente quebrada, a população de cada nível é dada pela estatística de Boltzmann, e o núcleo vê um campo hiperfino médio não nulo, dado por:

$$B_{hf}(T) = a\overline{\langle S_z \rangle} + B_{ext} = a \frac{\sum_n \langle S_z \rangle_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}} + B_{ext} \quad \text{III.12}$$

Se o “*splitting*” de campo cristalino for muito pequeno, os níveis de energia são os do íon livre  $\varepsilon_n = g\mu_B M_S B_{ext}$  e  $B_{hf}(T)$  é dado pela função de Brillouin.

Podemos concluir da discussão acima que um sistema paramagnético não apresenta estrutura hiperfina magnética, exceto na presença de um campo externo que o magnetize. Essa conclusão só é válida, porém, se as flutuações do sistema entre seus diferentes estados forem mais rápidas que o tempo de medida, de tal forma que o campo visto pelo núcleo seja efetivamente uma média temporal. Os tempos característicos de íons paramagnéticos em cristais são os tempos de relaxação spin-rede ( $T_1$ ) e spin-spin ( $T_2$ ). Na grande maioria dos casos, a condição  $T_1, T_2 \ll \tau_L$  é satisfeita e o que se observa é um “espectro paramagnético”, isto é, sem estrutura hiperfina magnética. Todavia, há um certo número de compostos magneticamente diluídos de  $Fe^{3+}$  que apresentam estrutura hiperfina magnética devido a

relaxação lenta, sobre tudo a baixas temperaturas. Os espectros desse tipo são muitas vezes complexos e de análise teórica bastante trabalhosa.

### b) 2ª Situação: sistema ferromagnético

Consideremos agora sistemas magneticamente concentrados, em que as interações de troca conduzem ao surgimento de ordem magnética de longo alcance abaixo de uma temperatura crítica  $T_C$ . Para uma discussão fenomenológica, pode-se utilizar a equação III.12, com  $B_{ext} = 0$  e com os níveis de energia dados por:

$$\varepsilon_n = g\mu_B M_S B_{mol} \quad \text{III.12}$$

onde  $B_{mol} = \lambda \overline{\langle S_z \rangle}$  representa a aproximação do campo molecular.

Assim temos que o campo hiperfino varia com a temperatura de forma análoga à magnetização espontânea, tendendo a zero para  $T \rightarrow T_C$ . A baixas temperaturas, é mais correto um tratamento em termos de ondas de spins. Como as frequências de ondas de spin são elevadas ( $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ), a condição de relaxação rápida está sempre satisfeita.

### c) 3ª Situação: sistema superparamagnético

Existe, contudo, uma situação em que um material magneticamente ordenado pode produzir um espectro Mössbauer “paramagnético”. É o caso das nanopartículas magnéticas, onde podem haver flutuações na direção da magnetização, de tal forma que a média vetorial de  $B_{hf}$  se anula. Isto ocorre se a energia de anisotropia magnética (macroscópica) for suficientemente pequena para ser da ordem de  $k_B T$ . É o caso da relaxação superparamagnética.

É ainda importante ressaltar que os spins mudam de direção coletivamente, mantendo-se paralelos entre si graças à forte interação de troca. O tempo de relaxação é fortemente dependente da temperatura: ao se aquecer a amostra, o espectro pode passar de um sexteto hiperfino a uma linha única (dubleto quadrupolar) num intervalo de algumas dezenas de Kelvins.

A passagem do regime de flutuação lenta ( $\tau \gg \tau_L$ ) para o de flutuação rápida ( $\tau \ll \tau_L$ ) – isto é, de um sexteto hiperfino para um espectro de linha única – não é, evidente,

descontínua. Existem vários modelos teóricos para descrever a deformação progressiva do espectro na região de transição. A figura 01 mostra os espectros calculados para diferentes valores de  $\tau$ , com  $B_{hf} = 55 T$  (portanto  $\tau_L = 3,7 \times 10^{-9} s$ ) e supondo que o campo está flutuando entre as duas orientações, positiva e negativa, numa dada direção fixa<sup>clxviii</sup>.

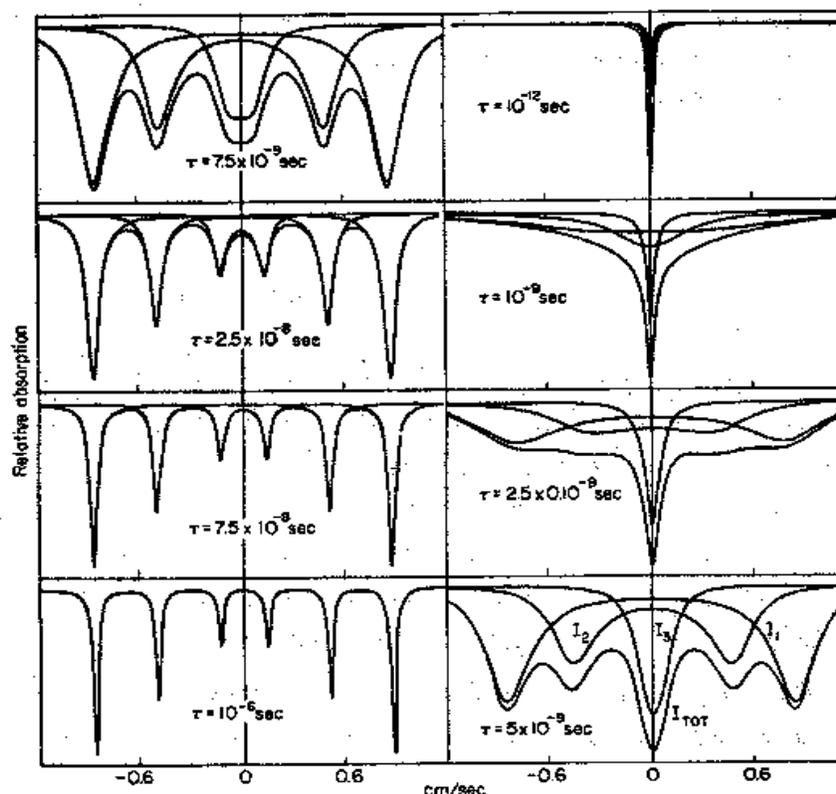
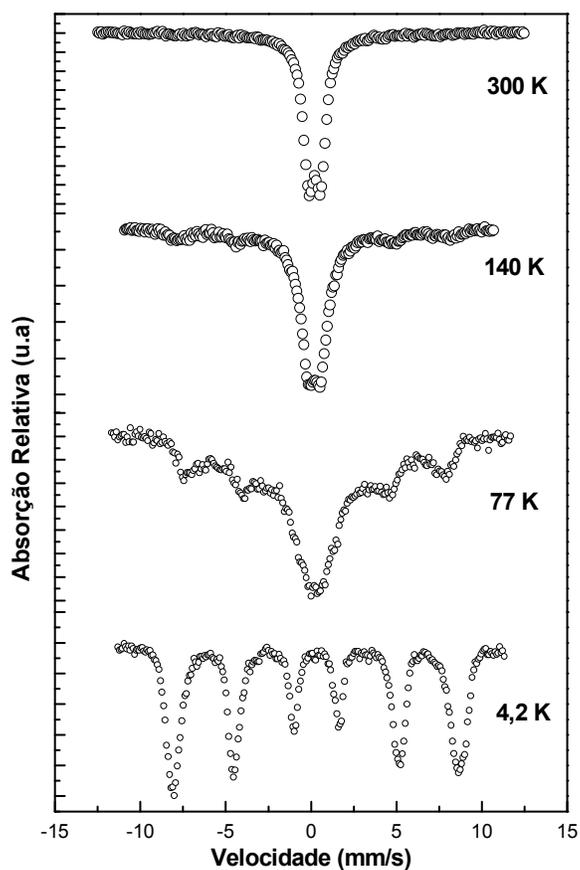


Figura III.5 – Espectros Mössbauer simulados para diferentes tempos de relaxação<sup>38</sup>.

**d) Caso das nanopartículas de ferrita de níquel**

Os espectros, representado na figura III.6, foram obtidos do pó de nanopartículas de ferrofluido a base de ferritas de níquel (amostra M21,  $d_{RX} = 4,3 \text{ nm}$ ) para as temperaturas de 4,2 K, 77 K, 140 K e 300 K.



**Figura III.6** –Espectros Mössbauer, para partícula de 4,3 nm de ferrita de níquel (amostra M21), obtidos em várias temperaturas demonstrando o comportamento superparamagnético a altas temperaturas.

Observamos o desbloqueio progressivo das partículas à medida que a temperatura aumenta. A 4,2 K, os tempos de relaxação da quase totalidade dos momentos magnéticos são bastante elevados se comparados ao tempo de relaxação relacionado à espectroscopia Mössbauer (período de *Larmor* relacionada ao  $^{57}\text{Fe}$ , da ordem de  $10^{-9}$  s). O campo magnético local devido à magnetização das partículas não possui média igual a zero e, portanto implica em um levantamento da degenerescência dos níveis do spin nuclear do  $^{57}\text{Fe}$  pela interação hiperfina, caracterizado por um sexteto magnético. Conforme a temperatura cresce, as linhas do sexteto se alargam e aparece uma raia central constituída por um dubleto não-magnético (ver os espectros a 77 K e 140 K). Esta é devida aos momentos magnéticos que flutuam mais rapidamente que o tempo da técnica (magnetização nula). A 300 K, os efeitos de degenerescência não existem mais e o espectro de absorção Mössbauer se reduz a um dubleto central. Vale a pena ressaltar que o mesmo comportamento, é também observado nas outras

partículas objeto deste estudo. Um resultado similar foi obtido em nanopartículas de ferrita de manganês<sup>clxix</sup> e analisado considerando duas populações de partículas, uma baseada em partículas grandes que flutuam lentamente (maior energia de anisotropia) induzindo um sexteto hiperfino e outra, em partículas pequenas, de energia de anisotropia menor, com tempo de relaxação menor, induzindo um dublete quadrupolar.

#### **4.2. Comportamento típico dos espectros em presença de um campo aplicado: aspectos gerais e teóricos**

Efetuamos medidas de espectroscopia Mössbauer em ausência e presença de um campo aplicado, nas amostras de pó M21, M19, M17 e M20 a base de ferrita de níquel, descritas no capítulo 1, obtidas por coprecipitação em condições variáveis.

Em ausência de campo externo e a baixas temperaturas, o espectro de nanopartículas de ferrita é um sexteto quase simétrico (ver Figura III.6). As contribuições dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) não são resolvidas devido às diferenças extremamente pequenas que existem entre os deslocamentos isoméricos e campos hiperfinos ( $H_0$ ) associados aos dos dois sítios. Logo que se aplica um campo magnético externo ( $H_{ext}$ ), os momentos magnéticos dos átomos do sítio A se alinham paralelamente ao campo enquanto os átomos do sítio B se alinham anti-paralelamente. Quando o alinhamento é perfeito, o núcleo do sítio A “vê” o campo  $H_{ef}(A) = H_0(A) + H_{ext}$  e o núcleo do sítio B “vê” o campo  $H_{ef}(B) = H_0(B) - H_{ext}$ . Se  $H_{ext}$  for suficientemente grande, as contribuições dos sítios A e B serão bem resolvidas e pode-se determinar a razão das populações B/A a partir das áreas relativas das duas componentes. Se o campo é aplicado paralelo à direção de propagação dos raios  $\gamma$ , as linhas 2 e 5 devem desaparecer do espectro por efeito de polarização já que as regras de seleção proibem as transições  $\Delta m = 0$ <sup>6</sup>. No caso de nanopartículas, essas linhas geralmente conservam uma intensidade significativa, mesma em presença de um campo intenso<sup>3,5,6</sup>, entre  $4 \times 10^3 \text{ kAm}^{-1}$  e  $8 \times 10^3 \text{ kAm}^{-1}$ . Como já mencionado, esse efeito é relacionado com um defeito de alinhamento dos *spins*.

As áreas relativas das linhas de um espectro Mössbauer são proporcionais às probabilidades de transição. Elas dependem do spin e da paridade dos estados associados ao núcleo envolvido, da multipolaridade da transição e da direção do vetor de onda do fóton  $\gamma$  emitido (absorvido) em relação ao eixo de quantização. No caso do <sup>57</sup>Fe (transição dipolar magnética), as probabilidades de transição calculadas  $P(\theta)$  são indicadas na tabela III.2 onde

$\theta$  é o ângulo entre o campo aplicado e o campo efetivo quando o campo aplicado é paralelo à direção de propagação.

$m_{i,i}$	$m_{i,f}$	$\Delta m$	$P(\theta)$	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 54,7^\circ$
-3/2	-1/2	+1	$\frac{3}{16}(1 + \cos^2 \theta)$	3/8	3/16
-1/2	-1/2	0	$\frac{1}{4} \text{sen}^2 \theta$	0	1/4
+1/2	-1/2	-1	$\frac{1}{16}(1 + \cos^2 \theta)$	1/8	1/16
-1/2	+1/2	+1	$\frac{1}{16}(1 + \cos^2 \theta)$	1/8	1/16
+1/2	+1/2	0	$\frac{1}{4} \text{sen}^2 \theta$	0	1/4
+3/2	+1/2	-1	$\frac{3}{16}(1 + \cos^2 \theta)$	3/8	3/16

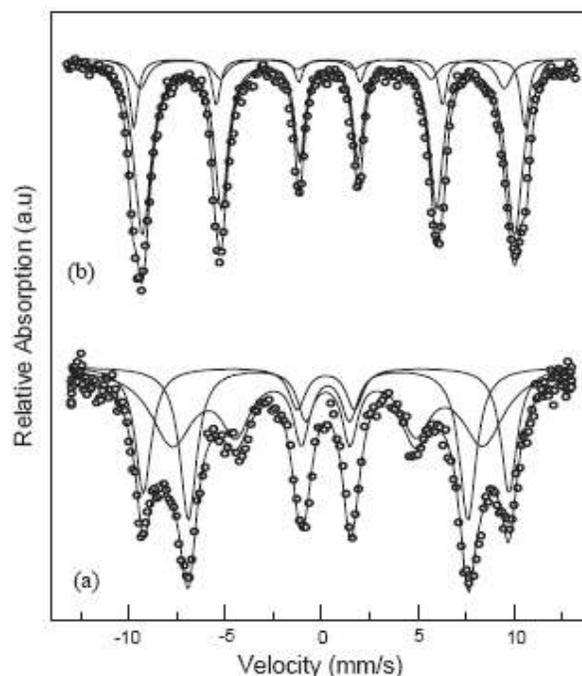
**Tabela III. 2:** Intensidades relativas de um sexteto Mössbauer em função de  $\theta$ , ângulo entre o campo efetivo e a direção de propagação do feixe  $\gamma$  (direção do campo aplicado). O valor de  $54,7^\circ$  corresponde a uma orientação equiprovável entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ .

As intensidades espectrais de cada linha de um sexteto magnético resolvido são comumente expressas na forma  $3:y:1:1:y:3$ , onde  $y$  é a intensidade das linhas 2 e 5. No caso da configuração aqui utilizada, os valores de  $y$  variam entre  $y=2$ , para uma orientação equiprovável, e  $y=0$ , para uma orientação completa paralela ao campo aplicado. Em outra forma de análise é possível observar que a razão entre a segunda e a primeira linha é relacionada com o ângulo entre o campo efetivo e a direção do campo aplicado através da relação:

$$I_{2/1} = \frac{4 \langle \sin^2 \theta \rangle}{3 (1 + \langle \cos^2 \theta \rangle)}. \quad \text{III.13}$$

### 4.3. Ajustes dos espectros Mössbauer obtidos em presença de um campo externo: procedimentos e resultados

A Figura III.7 apresenta os espectros Mössbauer obtidos a 4,2 K para a amostra M21 ( $d_{RX} = 4,3$  nm) em presença e ausência de um campo magnético externo aplicado (a e b, respectivamente). Os efeitos descritos na seção anterior são observados: por um lado, as linhas externas (1 e 6) se desdobram em duas contribuições bem resolvidas provenientes dos *spins* alinhados correspondentes aos íons de  $Fe^{3+}$  em sítios A e B da estrutura do tipo espinélio e por outro lado, a contribuição residual das linhas 2 e 5 indica que uma fração de *spins* não está alinhada paralelamente ou antiparalelamente ao campo aplicado.



**Figura III.7:** Espectros Mössbauer a 4,2 K da amostra M21 ( $d_{RX} = 4,3$  nm) em presença e ausência de um campo magnético externo aplicado (a e b, respectivamente).

Nesse contexto, os espectros da figura III.7 foram ajustados levando-se em conta três distribuições hiperfinas, onde as duas primeiras correspondem aos núcleos de  $Fe^{3+}$  em sítios A e B do núcleo das nanopartículas e a terceira, o sexteto S é associado com os *spins* da superfície da nanopartícula<sup>clxx</sup>. Para cada sexteto, a razão  $I_{2/1}$  entre as intensidades da segunda e primeira linha foi deixada livre para variar independentemente, ao contrário da razão  $I_{3/1}$  entre as intensidades da terceira e primeira linha, mantida no valor de 0,33. No caso do espectro obtido a campo zero,  $I_{2/1}$  é mantido igual para os três sextetos, o ajuste conduzindo a um valor em torno de 0,67. Ainda uma pequena distribuição de campos hiperfinos é incluída de maneira a levar em conta algumas diferenças na largura de linha observada (maior para as

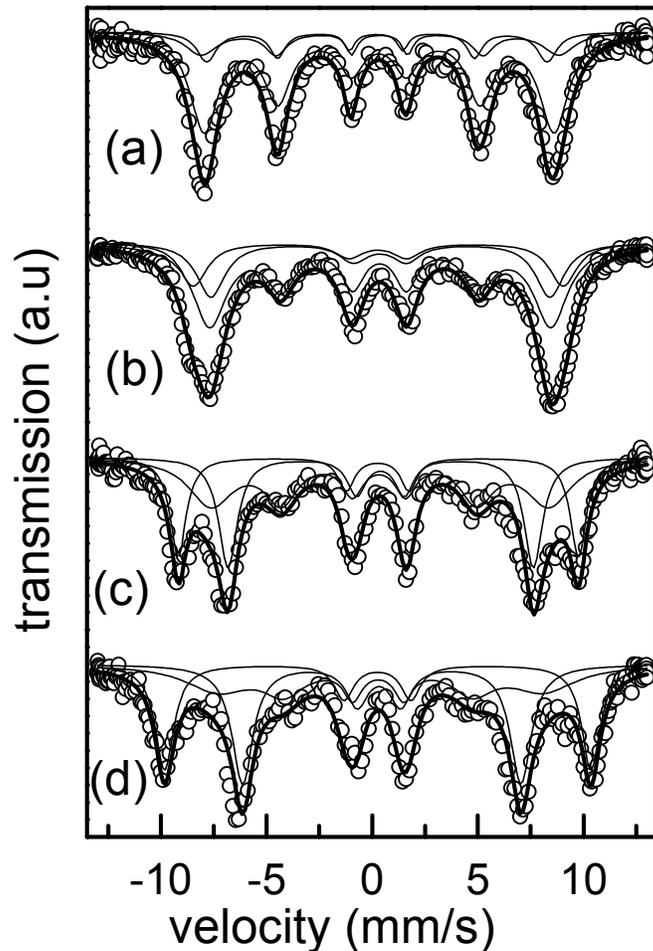
linhas mais externas) dentro de cada sexteto.

A tabela III.3 apresenta os parâmetros Mössbauer associados a cada distribuição de campo hiperfino determinados ajustando os resultados experimentais.  $IS$  representa o desvio isomérico,  $QS$  o desdobramento quadrupolar,  $B_{hff}$  o campo hiperfino magnético associado e  $I_{rel}$  a intensidade relativa de cada distribuição hiperfina. Os valores de erros aceitáveis são  $\pm 0,01$  mm/s para o desvio isomérico,  $\pm 0,02$  mm/s para o desdobramento quadrupolar e 0,1 T para o campo hiperfino magnético. O sexteto com maior campo hiperfino e maior desvio isomérico é relacionado com o íon  $Fe^{3+}$  no sítio B e o sexteto com menor desvio isomérico é associado com o  $Fe^{3+}$  no sítio A. O terceiro sexteto com o desvio isomérico intermediário, neste trabalho, é associado aos íons  $Fe^{3+}$  presentes na “superfície” das partículas. Os valores de desdobramento quadrupolar, denotam em seus valores, uma quebra de simetria dos sítios da estrutura espinélio que se tornam, prolato se  $QS$  é positivo ou oblato se  $QS$  é negativo.

$H = 0$ Tesla	$T$ (K)	Sítio	$IS$ (mm/s)	$QS$ (mm/s)	$B$ (Tesla)	$I_{rel.}$ (%)
$H = 0$ Tesla	4,2	A	0,21	-0,16	50,2	11,04
		B	0,35	0,00	54,3	13,77
		S	0,32	-0,01	51,3	75,19
$H = 08$ Tesla	$T$ (K)	Sítio	$IS$ (mm/s)	$QS$ (mm/s)	$B$ (Tesla)	$I_{rel.}$ (%)
$H = 08$ Tesla	4,2	A	0,23	0,22	58,82	28,14
		B	0,33	0,00	44,84	22,38
		S	0,32	0,05	49,00	49,48

**Tabela III.3:** Parâmetros Hiperfínos obtidos a 0 T e 8 T no caso da amostra M21 ( $d_{RX} = 4,3$  nm)

A Figura III.8 apresenta os espectros Mössbauer da amostra M19 ( $d_{RX} = 5,9$  nm) obtidos para  $\mu_0 H = 0, 4, 8,$  e 12 T. Os espectros apresentam qualitativamente as mesmas características no caso das três outras amostras.



**Figura III.8** - Espectros Mössbauer a 4, 2 K e em presença de um campo magnético externo de 0 T (a), 4 T (b), 8 T (c) e 12 T (d). Todos os espectros são ajustados com três sextetos magnéticos.

A Tabela III.4 corresponde aos espectros da Figura III.8 e contém os parâmetros hiperfínicos determinados pelo ajuste. A campo zero, os campos hiperfínicos encontrados para os sextetos A e B estão entorno de 50 T e 53 T, respectivamente, e não mostram uma variação significativa com a variação do tamanho das partículas; o deslocamento isomérico (*isomer shift*) do sexteto B é sempre maior em 0,10 – 0,15 mm/s que o valor encontrado para o sexteto B. Esses dois valores permitem de associar os sextetos A e B às contribuições dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio respectivamente. Para os espectros obtidos em presença de um campo, os valores encontrados dos campos hiperfínicos dos sextetos associados aos sítios A e B são  $(50 + \mu_0 H)$  T e  $(53 - \mu_0 H)$  T, respectivamente, confirmando que essas duas contribuições correspondem ao núcleo ferrimagnético ordenado

das nanopartículas.

B (T)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	I <sub>rel.</sub> (%)
0	B	0,20	0,037	49,90	14,12
	A	0,36	0,023	52,39	17,68
	S	0,32	0,011	51,27	68,21
B (T)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	I <sub>rel.</sub> (%)
04	B	0,37	0,023	49,67	18,55
	A	0,28	0,014	54,18	23,90
	S	0,37	0,031	49,98	57,55
B (T)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	I <sub>rel.</sub> (%)
08	B	0,30	0,019	44,77	24,01
	A	0,19	0,026	58,66	30,02
	S	0,35	0,046	49,53	45,97
B (T)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	I <sub>rel.</sub> (%)
12	B	0,38	0,120	40,80	28,40
	A	0,25	0,011	62,52	36,33
	S	0,34	0,111	47,78	35,26

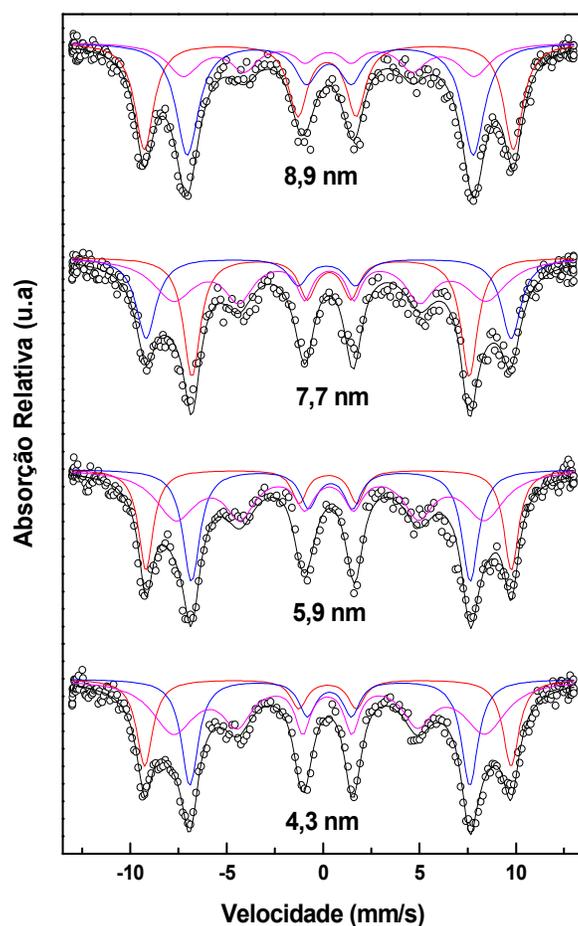
**Tabela III.4** - Parâmetros Hiperfinos obtidos em presença de campo magnético externo (0 T a 12 T) para a amostra de ferrita de níquel M19 ( $d_{RX} = 5,9$  nm)

A razão entre as áreas obtidas através do ajuste das intensidades dos subspectra dos sítios A e B é surpreendentemente constante para todas as amostras estudadas com  $I_B/I_A = 1.25 \pm 0.05$ . Este resultado indica uma estrutura espinélio parcialmente invertida com 11% dos íons de  $Ni^{2+}$  localizados na sub-rede A (isto é, um grau de inversão  $x = 0,89$ ). Resultados similares com valor  $x = 0,86$  são reportados na referência<sup>clxxi</sup> para nanopartículas de  $NiFe_2O_4$  sintetizadas utilizando-se outro método.

Como já mencionado, a intensidade residual da segunda linha do espectro total corresponde à terceira componente espectral, ou seja o sexteto S, que descreve os *spins* desordenados da camada superficial das nanopartículas. O valor ajustado do campo hiperfino desta distribuição apresenta, de práxis, um valor intermediário entre os valores obtidos para os sextetos A e B com uma distribuição um pouco maior e é menos sensível ao campo aplicado. Como consequência, a distinção entre os *spins* do Fe nos sítios tetraédricos e octaédricos não é possível para esse componente do espectro total.

A Figura III.9 apresenta os espectros Mössbauer das amostras M21, M19, M17 e M20

obtidos em presença de um campo magnético externo aplicado de 8 T na temperatura de 4,2 K. É importante observar que a contribuição associada ao terceiro sub-espectro aumenta com a redução do tamanho das nanopartículas. Mais uma vez, esse comportamento indica uma maior contribuição dos *spins* desalinhados de superfície a medida que o tamanho diminui. Na seção seguinte, apresentamos uma análise quantitativa, efetuada considerando o modelo núcleo-superfície.



**Figura III.9** –Espectros Mössbauer, para amostras apresentando diversos tamanhos medidos em presença de um campo magnético externo aplicado de 08 Tesla para a ferrita de níquel a temperatura de 4,2 K.

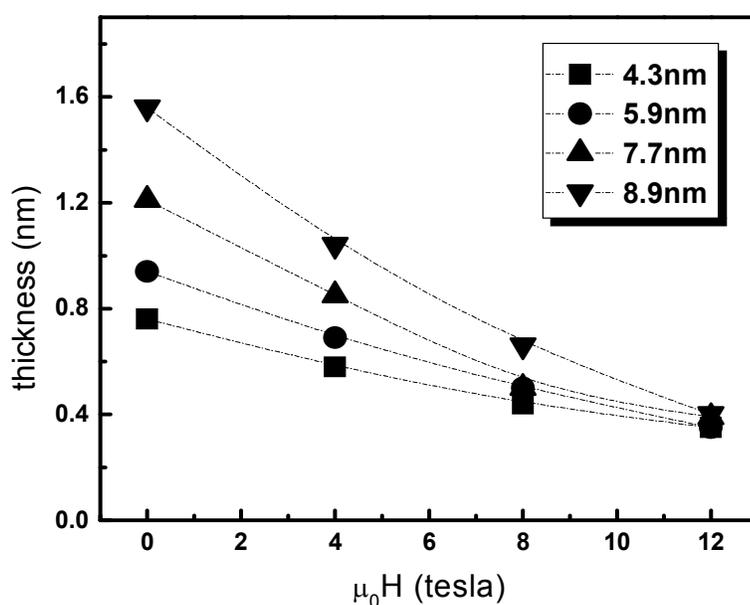
#### 4.4. Modelo núcleo-superfície

Para a análise dos resultados obtidos, utilizamos o modelo no qual partículas esféricas são divididas em duas partes: um núcleo bem ordenado magneticamente e uma camada

superficial de *spins* desordenados, de espessura  $e$  relacionada com a intensidade do espectro associado a partir da seguinte expressão:

$$q = 1 - \left(1 - \frac{2e}{d}\right)^3, \quad \text{III.14}$$

onde  $q = I_S / (I_A + I_B + I_S)$  representa a fração de *spins* desordenados deduzidas das áreas espectrais ajustadas e  $d$  representa o diâmetro da partícula.

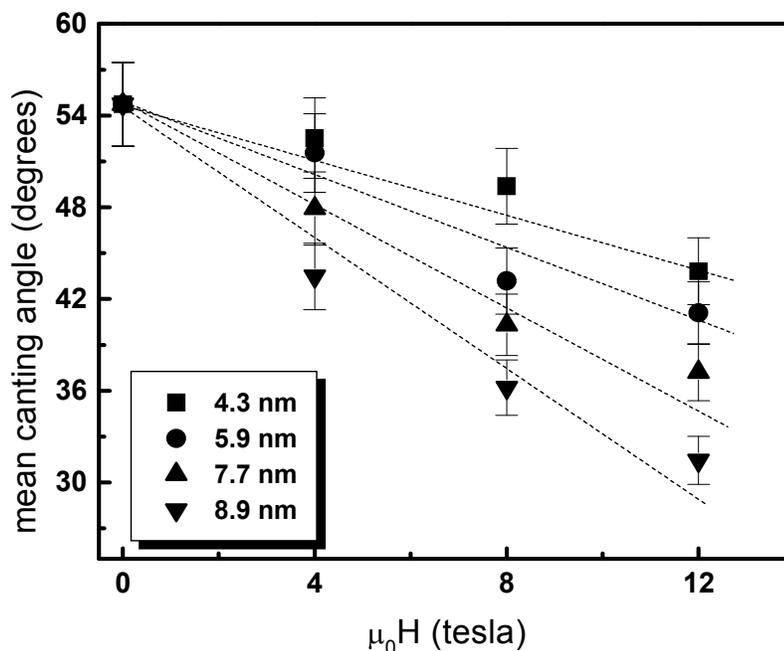


**Figura III.10** - Espessura  $e$  da camada de *spins* desordenados (equação III.14) em função do campo magnético aplicado

Os valores de  $e$  calculados são representados em função do campo aplicado na figura III.10. Podemos observar que, em campo zero, a espessura da camada superficial é aproximadamente uma fração constante ( $0.33 \pm 0.02$ ) do raio da partícula. Com o aumento do campo aplicado, a fração de *spins* desordenados diminui, indicando um alinhamento progressivo dos *spins* na interface com o núcleo ferrimagnético. Ainda a taxa de redução é menor para partículas menores, sugerindo, nesse caso, uma maior anisotropia de superfície e/ou maior frustração de ligação de supertroca. A medida que o campo aumenta de intensidade até valores muito elevados (12 T), o comportamento geral sugere que  $e$  tende a

saturação em um valor comum, em torno de 0,40 nm, isto é, cerca da metade do parâmetro da malha elementar cúbica.

Ainda a partir dos resultados obtidos é possível a determinação do ângulo médio dos spins desordenados de superfície através da expressão



**Figura III. 11:** Ângulo médio dos *spins* desordenados da camada superficial (definido pela equação III.13) em função do campo aplicado.

Uma outra informação importante fornecida pela análise da intensidade da segunda linha associada ao sexteto  $S$  é o ângulo entre os *spins* desordenados e o campo aplicado deduzido da equação III.13. Os resultados são mostrados na figura III.11 e indicam que o ângulo dos *spins* desordenados da camada superficial de tipo vidro de *spin* diminui a medida que o campo aumenta, com uma taxa de variação menor que a taxa observada para a espessura dessa camada. Para cada amostra, podemos observar uma dependência com o campo aproximadamente linear. A partir da inclinação inicial, é possível estimar que o alinhamento completo dos spins de superfície necessitaria um campo de 26 T para partículas de tamanho médio  $d_{RX} = 8,9$  nm e 76 T para partículas com  $d_{RX} = 4,3$  nm.

Nossos experimentos revelaram que um campo magnético aplicado a nanopartículas magnéticas dois efeitos se tornam pronunciado, o efeito da diminuição da espessura da camada de spins desordenados de superfície e do ângulo dos spins desordenados com o campo aplicado. Ambos efeitos sugerem a presença de um sutil balanço entre interação de supertroca e anisotropia local na interface entre o núcleo e a superfície. A generalização das

simulações descritas na referência 7, incluindo o efeito de um campo magnético externo intenso, poderia provavelmente permitir a elaboração de um modelo teórico para consolidar a nossa análise.

## 5. Conclusão

Efetuamos um estudo da desordem superficial de *spins* em nanopartículas de ferrita de níquel utilizando técnicas de magnetometria e espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas e campo intenso. Graças ao um método bem controlado de síntese coloidal, a investigação sistemática em função do tamanho médio das nanopartículas. monitorando a razão superfície/volume, permite distinguir o núcleo monodomínio, magneticamente ordenado, dos *spins* de superfície que congelam em baixa temperatura em uma estrutura do tipo vidro de *spin* e flutuam livremente em temperatura mais elevada.

As medidas de magnetização em baixas temperaturas mostraram que o comportamento termodinâmico das nanopartículas investigadas ressalta a combinação de efeitos de tamanho finito e interface (superfície). No caso das partículas de menor tamanho médio, a dependência térmica da magnetização é seriamente modificada em relação à lei de Bloch em  $T^{3/2}$ . Um expoente efetivo, em torno de 2, é encontrado no lugar do valor esperado igual a 1,5. Para as partículas de maior tamanho médio, o comportamento é similar a um ferromagneto infinito. Em temperaturas menores que 70 -100 K, uma contribuição adicional é observada e associada aos *spins* de superfície, mal alinhados com os *spins* do núcleo, que congelam em uma estrutura desordenada (tipo vidro de *spin*). Abaixo de 70 K, essa contribuição apresenta uma variação exponencial em função da temperatura, proporcional a  $\exp(-T/T_{Freezing})$ , onde a energia  $k_B T_{Freezing} \approx 3 \times 10^{-22}$  J é da mesma ordem de grandeza que a constante de supertroca do material associado.

Os experimentos de espectroscopia Mössbauer revelam que um campo magnético aplicado induz um duplo efeito sobre a camada superficial de spins desordenados de nanopartículas ferrimagnéticas: o ângulo entre o campo efetivo (direção do spin) e o campo aplicado (*canting* angle) diminui lentamente e, mais significativa é a redução da espessura dessa camada. Ambos efeitos sugerem a presença de um sutil balanço entre interação de supertroca e anisotropia local na interface entre o núcleo ordenado e a superfície magneticamente desordenada.

## CAPÍTULO IV

### ORIGEM DA ANISOTROPIA EM NANOPARTÍCULAS DE FERRITA

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO:</b>	<b>129</b>
<b>2.</b>	<b>RELAXAÇÃO SUPERPARAMAGNÉTICA – CASO IDEAL</b>	<b>130</b>
2.1.	ANÁLISE ENERGÉTICA.....	131
2.2.	ANÁLISE DINÂMICA E TEMPERATURA DE BLOQUEIO.....	133
<b>3.</b>	<b>ANISOTROPIA MAGNÉTICA.</b>	<b>134</b>
3.1.	ANISOTROPIA MAGNETO-CRISTALINA.....	134
3.2.	ANISOTROPIA DE FORMA.....	136
3.3.	ANISOTROPIA DE SUPERFÍCIE.....	136
3.4.	ANISOTROPIA DA ENERGIA DE INTERAÇÃO DIPOLAR.....	138
3.5.	ANISOTROPIA MAGNETO-ELÁSTICA.....	139
3.6.	ANISOTROPIA RESULTANTE – LEIS DE ESCALA.....	140
<b>4.</b>	<b>PROPRIEDADES MAGNETO-DINÂMICAS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA.</b>	<b>141</b>
4.1.	TEMPERATURA DE BLOQUEIO.....	142
4.2.	CAMPO DE IRREVERSIBILIDADE.....	144
4.3.	SUSCEPTIBILIDADE AC.....	146
<b>5.</b>	<b>INVESTIGAÇÃO DA ANISOTROPIA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE NIFE<sub>2</sub>O<sub>4</sub> POR MEDIDAS MAGNETO-ÓTICAS DINÂMICAS</b>	<b>148</b>
5.1.	MODELO TEÓRICO.....	148
5.2.	ARRANJO EXPERIMENTAL DE BIRREFRINGÊNCIA DINÂMICA EM CAMPO CRUZADO.....	153
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	154
5.3.1.	<i>Diagramas de Argand</i> .....	155
5.3.2.	<i>Determinação do tempo característico e da energia de anisotropia</i> .....	156
<b>6.</b>	<b>MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER</b>	<b>160</b>
6.1.	MODELO DE EXCITAÇÕES MAGNÉTICAS COLETIVAS.....	160
6.2.	AJUSTES DOS ESPECTROS EXPERIMENTAIS.....	161
6.3.	ANISOTROPIA DE SUPERFÍCIE.....	164
6.4.	COMPARAÇÃO COM AS DIVERSAS DETERMINAÇÕES.....	166
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>168</b>
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

## 1. Introdução:

Em 1949, Louis Néel<sup>clxxii</sup> mostrou que partículas magnéticas extremamente pequenas podem apresentar um estado magnético peculiar. Este, chamado mais tarde superparamagnetismo<sup>clxxiii</sup>, pode ser descrito de modo bastante simples<sup>clxxiv</sup>. Considera-se uma partícula magnética monodomínio. Devido às interações de troca (ou supertroca), os *spins* se orientam em uma direção e dependendo do número de sub-redes e do sinal dessas interações, o estado é ferromagnético, ferrimagnético ou antiferromagnético. Quando o meio ainda é anisotrópico em relação à energia magnetocristalina, todos os *spins* se orientam paralelamente em uma das direções de fácil magnetização. A passagem de uma das direções de fácil magnetização para outra é efetuada fornecendo uma energia, chamada energia de barreira. Em razão do tamanho das partículas, essa energia é muito pequena e pode se tornar comparável com a energia térmica  $k_B T$ . Nesse caso, a probabilidade dos *spins* passar de uma direção de fácil magnetização para outra não é mais nula ou seja, o sistema de *spins* vai relaxar com um certo período  $\tau$  entre as direções de fácil magnetização. A consequência em relação às medidas dos fenômenos magnéticos vai depender do tempo associado à medida  $\tau_m$ . Se  $\tau_m \ll \tau$ , a relaxação é despercebida e o estado magnético é o estado do material maciço. Ao contrário, se  $\tau_m \gg \tau$ , as propriedades magnéticas resultam de uma média no tempo dos movimentos dos *spins*. Esses relaxam entre as direções de fácil magnetização e o estado apresentado é aparentemente desordenado, análogo do paramagnetismo. Entretanto, o tempo de relaxação associado é bem maior, o movimento dos *spins* é síncrono e ocorre entre as diferentes direções de fácil magnetização.

As propriedades magnéticas de partículas finas assim como o estudo do fenômeno de superparamagnetismo são objetos de numerosos trabalhos há mais de cinquenta anos<sup>3</sup>. Recentemente, o desenvolvimento da nanociência com aplicações em (nano)tecnologia e (nano)biotecnologia, abriu novos horizontes para o estudo dos materiais em nanoescala. Como já mencionado no capítulo anterior, devido às dimensões nanométricas destas partículas, suas propriedades magnéticas associam efeitos de tamanho e efeitos relacionados a superfície, já que a relação área volume aumenta fortemente com a redução do tamanho<sup>clxxv</sup>. Os colóides magnéticos suficientemente diluídos podem ser considerados um sistema de partículas isoladas, não interativas, se tornando assim bastante interessante para o estudo experimental das propriedades magnéticas intrínsecas de nanopartículas<sup>clxxvi</sup>. Mais particularmente e em relação com o tema abordado nesse capítulo, é importante realçar

investigações teóricas e experimentais do efeito da anisotropia de superfície sobre as propriedades de ressonância de ferropartículas nanométricas<sup>clxxvii</sup>.

É nesse contexto que apresentamos, nesse capítulo, um estudo experimental da barreira de anisotropia associada às nanopartículas apresentadas no capítulo 1. Esse estudo é baseado em medidas magnéticas estáticas e dinâmicas, em medidas magneto-ópticas e em medidas de espectroscopia Mössbauer. Nesse sentido, a próxima seção trata da análise energética e dinâmica da relaxação superparamagnética no caso ideal de uma partícula de simetria uniaxial. Em seguida, são discutidos os diversos termos de anisotropia que podem fornecer uma contribuição para a energia total de anisotropia de nanopartículas magnéticas. Em particular, as leis de escala em função do diâmetro são brevemente descritas em um modelo simples que considera duas contribuições aditivas, uma de volume (caso dos materiais maciços) e outra de superfície. A quarta seção apresenta resultados de magnetometria com medidas estáticas (ciclo de Histerese) e medidas dinâmicas (susceptibilidade AC, temperatura de bloqueio) efetuadas com o pó de ferrofluido obtido após evaporação do líquido portador. Se a análise deduzida da temperatura de bloqueio é dificultada pela existência da distribuição de tamanho que induz uma distribuição de temperatura de bloqueio, veremos que a dependência em função do tamanho do campo de irreversibilidade aponta sem ambigüidade para existência de uma forte contribuição de superfície. A quinta seção 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 maguemita<sup>clxxviii</sup> e é utilizada nesse trabalho para investigar, de forma original, a anisotropia de nanopartículas de ferrita de níquel. Enfim a sexta seção concerne a investigação da anisotropia de nanopartículas utilizando-se medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura realizadas a partir do pó obtidos do ferrofluido. Nesse caso, a variação térmica do campo hiperfino é bem descrita pelo modelo de excitações magnéticas coletivas e permite a determinação da energia de anisotropia de partículas individuais.

## **2. Relaxação Superparamagnética – Caso Ideal**

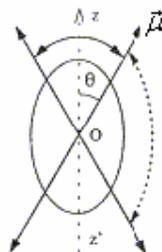
Para melhor compreensão do fenômeno de relaxação superparamagnética, primeiramente consideremos um sistema ideal constituído por uma nanopartícula isolada, considerada modomínio magnético, com simetria uniaxial, perfeitamente bloqueada em uma matriz sólida não-magnética. A energia de anisotropia constitui uma barreira de energia que dificulta a rotação livre do momento magnético associado à partícula sob ação das flutuações térmicas ou de um campo externo aplicado. O processo que permite que o momento possa vencer essa barreira é termicamente ativado, o tempo de relaxação do sistema sendo dado por uma distribuição de Néel-Boltzmann<sup>1, clxxx</sup>. Desta forma, podemos fazer uma análise do fenômeno de relaxação superparamagnética a partir de duas abordagens: uma análise energética e uma análise dinâmica do comportamento da energia de anisotropia em cada caso.

## 2.1. Análise energética

No caso simples de uma partícula uniaxial (figura IV.1) e em presença de um campo magnético  $H$  aplicado paralelamente a direção do eixo de fácil magnetização, a energia da partícula se escreve:

$$E = E_a \text{sen}^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos \theta, \quad (\text{IV.1})$$

$\theta$  sendo o ângulo entre o momento magnético  $\vec{\mu}$  e o campo magnético aplicado (coincidente com a direção de fácil magnetização).



**Figura IV.1** – Representação esquemática das flutuações do momento magnético de uma partícula uniaxial com eixo de fácil magnetização paralelo a  $z'Oz$ .(relaxação superparamagnética).

A evolução de  $E(\theta)$  com  $H$  é representado na figura IV.2 e pode ser discutida introduzindo-se o campo de anisotropia, paralelo ao eixo de fácil magnetização e de módulo<sup>clxxx</sup>:

$$H_a = \frac{2E_a}{\mu_0\mu}. \quad (\text{IV.2})$$

- $H \ll H_A$ :  $E(\theta)$  apresenta dois mínimos em  $\theta = 0$  e em  $\theta = \pi$  assim como um máximo em  $\theta = \pi/2$ . A altura da barreira  $\Delta E$ , neste caso, é igual a  $E_a$ . Em ausência de campo aplicado as duas orientações  $\theta=0$  ou  $\pi$  são equivalentes.
- $H \gg H_A$ :  $E(\theta)$  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  $\Delta E$ , depende do sentido de rotação do momento. Quando a rotação ocorre de  $0$  para  $\pi$ ,

$$\Delta E^+ = E_a \left(1 + \frac{H}{H_a}\right)^2 \quad (\text{IV.3})$$

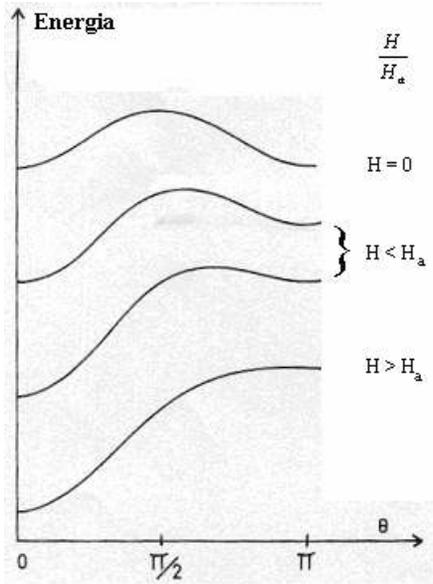
e quando esta ocorre de  $\pi$  para  $0$ ,

$$\Delta E^- = E_a \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2$$

(IV.4)

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

Neste modelo simples que considera uma partícula única, o fenômeno de histerese que aparece para valores menores 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  $H < H_a$ . A histerese desaparece com a barreira quando  $H > H_a$ .



**Figura IV.2** –Dependência da energia total de uma partícula uniaxial em presença de um campo magnético externo em função do ângulo  $\theta$  entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização (direção do campo aplicado).

## 2.2. Análise Dinâmica e temperatura de bloqueio

Em um sistema de dois níveis como este aqui descrito, o tempo necessário para passar de um mínimo de energia a outro se expressa em função das variáveis sem dimensão

$$\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \text{ e } \sigma = \frac{E_a}{k_B T} \text{ e escreve-se}^{\text{clxxxi}}:$$

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp \left[ -\sigma \left( 1 + \left( \frac{\xi}{2\sigma} \right)^2 \right) \right] \cosh \xi, \quad (\text{IV.5})$$

onde  $\tau_0$  é da ordem de  $10^{-9}$  segundos, essa expressão sendo válida para  $H < H_a$  e  $\sigma \gg 1$ .

Se  $\sigma$  pode ser considerado pequeno, as flutuações térmicas são muito mais importantes que a altura da barreira energética e o sistema se torna superparamagnético. O comportamento magnético da partícula depende do tempo de relaxação  $\tau$  comparado com o tempo característico  $\tau_m$  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  $\tau_m \ll \tau$ , os momentos magnéticos não tem tempo de relaxar e o sistema apresenta o fenômeno de histerese.

Para pequenas amplitudes de campo magnético ( $\xi \ll 1 \ll \sigma$ ), o tempo de relaxação  $\tau$  é dado simplesmente por:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\sigma). \quad (\text{IV.6})$$

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

$$\begin{aligned} \tau_m^{-1} &= \tau_0^{-1} \exp(-\sigma_N) \quad \text{ou} \\ \sigma_N &= \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \end{aligned} \quad (\text{IV.7})$$

Cada medida efetuada para caracterizar o comportamento magnético é associada a uma escala de tempo característica. A espectroscopia Mössbauer é uma técnica apropriada para sondar as propriedades dinâmicas numa escala de tempo em torno de  $10^{-8}$ s. As técnicas de magnetometria permitem uma investigação dos fenômenos durante um tempo típico da ordem de 100 s.

### 3. Anisotropia Magnética.

O tamanho médio das nanopartículas investigadas neste trabalho varia entre 4 nm a 12 nm e neste sentido elas podem ser consideradas monodomínios magnéticos. A cada uma delas é associado um momento magnético que varia a 300 K de  $1 \times 10^3 \mu_B$  a  $10 \times 10^3 \mu_B$ . A rotação desses momentos envolve o “salto” termicamente ativado da barreira de energia de anisotropia. Nesta seção apresentaremos de forma sucinta a origem e a natureza das principais interações magnéticas anisotrópicas relevantes para o nosso trabalho.

#### 3.1. Anisotropia Magneto-Cristalina

A ordem magnética observada em um cristal ferromagnético 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, uma 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 associado<sup>clxxxii</sup>. 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 material*”) 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:

$$E_{crist} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots, \quad (IV.8)$$

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.

A competição entre a energia de troca e a energia de anisotropia magneto-cristalina determina a espessura das paredes de Bloch em uma configuração magnética multidomínios. A rotação progressiva dos  $spins$  para acomodar a diferença de orientação entre dois domínios magnéticos impõe um excesso de energia de anisotropia magneto-cristalina que limita a extensão da região onde pode ocorrer a rotação. A grandeza  $\sqrt{J/K}$ , onde  $J$  é a integral de troca, fornece em unidades de parâmetros de malha, uma estimativa da “espessura” da parede que separa dois domínios. Uma vez que o tamanho das partículas é inferior ou da ordem da

“espessura” da parede (cerca de 20 nm para a maguemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), a configuração mais provável energeticamente é um arranjo monodomínio de *spins*.

### 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:

$$E = \frac{V}{2} (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2), \quad (\text{IV.9})$$

onde  $V$  é o volume da partícula e  $N_{x,y,z}$  representam os fatores de campo desmagnetizante. Os coeficientes de campo desmagnetizante obedecem a 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.

No caso de uma nanopartícula de maguemita, o valor da magnetização a saturação é  $M_s \approx 415 \text{ emu/cm}^3$  clxxxiii e a densidade de energia magneto-estática para uma esfera é  $\frac{E}{V} = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} M_s^2 \approx 3,6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ . Comparado à densidade de energia de anisotropia magneto-cristalina do material maciço ( $K_1 \approx -4,6 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ ), este valor é importante. Basta uma fuga da esfericidade, da ordem de 0,1, para obter-se uma densidade de anisotropia de forma comparável à densidade de anisotropia magneto-cristalina.

### 3.3. 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<sup>12</sup>, 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 superfície. 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 perfeita<sup>12, clxxxiv</sup>. 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:

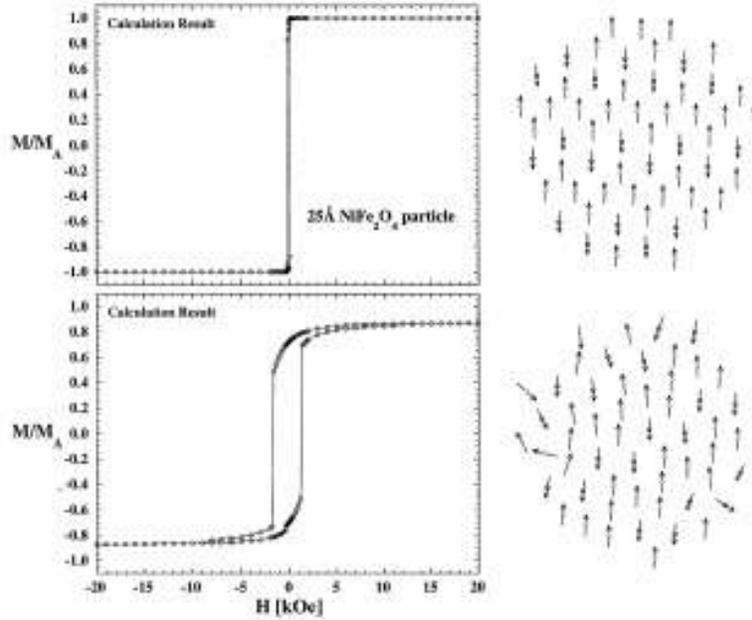
$$K_S = \frac{4}{15} e^2 K_{SR}, \quad (\text{IV.10})$$

onde  $e$  representa a excentricidade do elipsóide de revolução e  $K_{SR}$  varia entre  $0,1$  e  $1 \text{ erg/cm}^2$ .

Entretanto, uma 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 posição<sup>clxxxv, clxxxvi</sup> ambos conduzem à diminuição do grau de simetria da camada superficial.

Por outro lado, a desordem superficial de *spins* deve também contribuir à anisotropia total de superfície<sup>clxxxvii, clxxxviii</sup>. Um modelo numérico que descreve os efeitos combinados de coordenação reduzida dos íons de superfície assim como de anisotropia superficial foi proposto<sup>clxxxix</sup> onde a distribuição dos *spins* de superfície é determinada em nanopartículas de ferrita de níquel considerando uma densidade de ligações de troca rompidas na superfície. Em ausência de ligações rompidas, a contribuição superficial à anisotropia é em média nula, um resultado que se manifesta, no ciclo de histerese calculado, por um valor muito pequeno, quase zero, do campo coercivo (ver figura IV.4). De fato, parece intuitivamente claro que se todos os *spins* superficiais são alinhados, o efeito médio da anisotropia local associada aos íons dos sítios superficiais, de simetria radial, será nulo. Ao contrário, quando a desordem superficial de *spins* é levada em conta, aparecem simultaneamente no ciclo de histerese calculado duas características diferentes: um forte aumento do campo coercivo (1800 Oe no

exemplo da figura IV.3) e a presença de irreversibilidade até valores de campo da ordem de 10 kOe, ambos associados à anisotropia de superfície induzida pela desordem superficial<sup>exc</sup>.



**Figura IV.3:** Ciclos de histerese calculados para uma nanopartícula de ferrita de níquel com diâmetro de 2,5 nm, na presença de uma anisotropia de superfície de 4 k<sub>B</sub>/spin. (a) partícula sem efeitos de desordem de spins e (b) partícula com uma desordem de superfície significante (retirada da referência 20)

### 3.4. 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:

$$E_D = -\vec{\mu}_1 \vec{B}_{12} = -\vec{\mu}_2 \vec{B}_{21} = -\frac{(\vec{\mu}_1 \vec{B}_{12} + \vec{\mu}_2 \vec{B}_{21})}{2}, \quad (\text{IV.11})$$

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  $\vec{H}_{ij} = \vec{B}_{ij} / \mu_0$ ,  $\mu_0$  sendo a permissividade no vácuo). Utilizando a expressão da interação magnética criada a grande distância<sup>exc</sup>, a equação acima se escreve no caso de duas partículas esféricas idênticas separadas de uma distância  $r$  (distância centro a centro):

$$E_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{\bar{\mu}_1 \bar{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\bar{\mu}_1 \cdot \bar{r})(\bar{\mu}_2 \cdot \bar{r})}{r^5} \right] \quad (\text{IV.12})$$

e a energia é frequentemente expressa em função do parâmetro de interação dipolar  $\gamma$ , definido no capítulo 2, que representa a razão entre a energia de interação dipolar e a energia térmica no caso de dois dipolos alinhados<sup>cxcii</sup>, caracterizando assim o acoplamento magnético entre eles<sup>cxciiii</sup>.

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 relaxação<sup>3, cxciiv</sup>.

O efeito das interações dipolar na dinâmica de nanopartículas de maguemita foi experimentalmente investigado utilizando-se a técnica de espectroscopia Mössbauer e os resultados mostram que as interações interpartículas provocam um aumento da energia de barreira, fortemente dominado por um termo de superfície<sup>cxcv, cxcvi</sup>. Investigações recentes ainda corroboram este resultado controverso<sup>cxcvii</sup> concluindo que as propriedades estáticas e dinâmicas de nanopartículas de maguemita, em forma de pó, são governadas pelas interações que provocam um congelamento coletivo dos momentos das partículas numa certa temperatura  $T_g$  da ordem de 30 K, e pelos efeitos de superfície para temperaturas menores<sup>cxcvi</sup>. Enfim, se as partículas são suficientemente próximas umas das outras, interações de troca entre spins localizados em superfícies vizinhas podem ainda ser estabelecidas<sup>cxcv</sup>. Neste caso, a estrutura atômica da superfície e da interface pode ser um fator determinante. Esse envolvimento da superfície da partícula ocorrendo a baixas temperaturas, nas interações dipolares, através interações de troca interpartículas (na realidade, super-troca via os grupos hidroxos da superfície) foi também sugerido na referência 26.

### 3.5. Anisotropia Magneto-Elastica

Se uma partícula magnética está submetida a tensões externas, surge então uma densidade de energia de anisotropia magneto-elástica. Essas tensões podem ser de origem residual, por exemplo, durante medidas a baixas temperaturas de partículas incorporadas a uma matriz, apresentando coeficientes de dilatação muito diferentes com os das partículas. Entretanto, as tensões somente relacionadas com a magnetização das partículas (magnetostricção) são em geral pequenas e a anisotropia correspondente pode ser desprezada<sup>cxviii</sup>.

### 3.6. 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, podemos comparar as ordens de grandeza relativas às interações aqui descritas. Neste sentido, apresentamos na figura IV. 3 uma coleção de valores estimados para as diferentes contribuições obtidas no caso de partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maguemita),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) e  $\alpha\text{-Fe}$ <sup>3, 13</sup>. Esses 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. No caso dos dois óxidos, a anisotropia de superfície pode ser significativa mesmo para tamanhos da ordem de 20 nm<sup>cxviii</sup>.

Uma questão importante é ainda conhecer a simetria da energia de anisotropia. Nesse sentido, a análise de todas as contribuições que acabamos de apresentar justifica que podemos considerar a anisotropia total com uniaxial. Salientamos ainda que, investigações experimentais, utilizando a técnica de ressonância ferromagnética, efetuadas em fluidos magnéticos a base de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , indicam que a dinâmica do momento associado à partícula é sensível a um campo efetivo essencialmente criado pela superfície, que se manifesta por uma contribuição unidirecional ao campo de ressonância<sup>clxxxvii</sup>. Portanto, parece razoável considerarmos neste trabalho que a anisotropia apresenta uma simetria uniaxial.

Enfim, parece-nos importante lembrar que, se vários autores na literatura constatarem um aumento de energia de anisotropia com a diminuição do volume<sup>cxci</sup>, 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 superfície<sup>cc</sup>,

$$E_a = E_a^{bulk} + E_a^{superficie} . \quad (IV.13)$$

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

$$E_a^{bulk} = \frac{\pi K_V d^3}{6} , \quad E_a^{superficie} = \pi K_S d^2 . \quad (IV.14)$$

Explicitando-se a equação IV.13 a partir de IV.14, é possível determinar uma anisotropia efetiva por unidade de volume caracterizada por uma constante efetiva  $K_{ef}$ <sup>6, cxcix-cci</sup>:

$$K_{ef} = K_V + \frac{6}{d} K_S . \quad (IV.15)$$

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

$$H_a^{ef} = \frac{2K_V}{m_S} + \frac{12K_S}{m_S d} . \quad (IV.16)$$

O trabalho apresentado nesse capítulo objetiva investigar a energia de anisotropia de nanopartículas de ferrita em função do tamanho.

#### **4. Propriedades Magneto-Dinâmicas de Nanopartículas de Ferrita.**

Sistemas compostos de nanopartículas magnéticas de ferrita têm sido empregados, cada vez mais, como materiais promissores em diversos setores tecnológicos<sup>ccii,cciii</sup> bem como no desenvolvimento de precursores para fins biológicos<sup>cciv,ccv</sup>. De um ponto de vista mais fundamental, as possíveis aplicações a que esses sistemas se destinam requerem o

conhecimento de como as propriedades magnéticas desses materiais em sua forma maciça diferem quando seu tamanho é reduzido à escala nanométrica. De fato, o confinamento geométrico de materiais na forma maciça à escala nanométrica implica um aumento significativo da razão superfície / volume, de forma que a fração volumétrica de átomos na superfície torna-se preponderante comparada ao número total de átomos da partícula. Em decorrência, um sensível número de propriedades do sistema passa a ser governado predominantemente pela superfície das partículas.

No que tange os colóides magnéticos, as propriedades magnéticas e magneto-ópticas são profundamente afetadas pela competição complexa de efeitos de interface e efeitos de tamanho finito, cuja importância é reforçada com a redução do diâmetro das nanopartículas<sup>ccvi</sup>. Por um lado, os efeitos de tamanho finito decorrem da redução do tamanho da partícula à escala nanométrica, o que acarreta a diminuição do número de *spins* correlacionados entre si, segundo um comportamento cooperativo. Por outro lado, os efeitos de interface resultam da quebra de simetria de translação no limite da partícula. Isso induz à ruptura de um grande número de interações de troca dos átomos superficiais o que pode, deste modo, resultar em fenômenos de frustração e desordem de *spins*<sup>ccvii</sup>. Enfim, a origem de ambos os tipos de efeitos fundamenta-se no diferente comportamento magnético da superfície em relação ao núcleo da partícula correspondente<sup>ccviii</sup>: existem diferenças na coordenação dos átomos, na composição estequiométrica e na quantidade e natureza de defeitos presentes nas duas fases. Dessa forma, esses efeitos conduzem a anomalias no comportamento magnético das nanopartículas, que podem ser evidenciadas e caracterizadas a baixas temperaturas, uma vez que a energia de agitação térmica  $k_B T$  diminui de um fator de 60 entre as temperaturas 300 K e 5 K. Com isso, é tanto possível se investigar a energia de anisotropia  $E_a$  interna das partículas, que bloqueia os *spins* dos monodomínios em uma direção privilegiada, quanto sondar o grau de orientação desses *spins*.

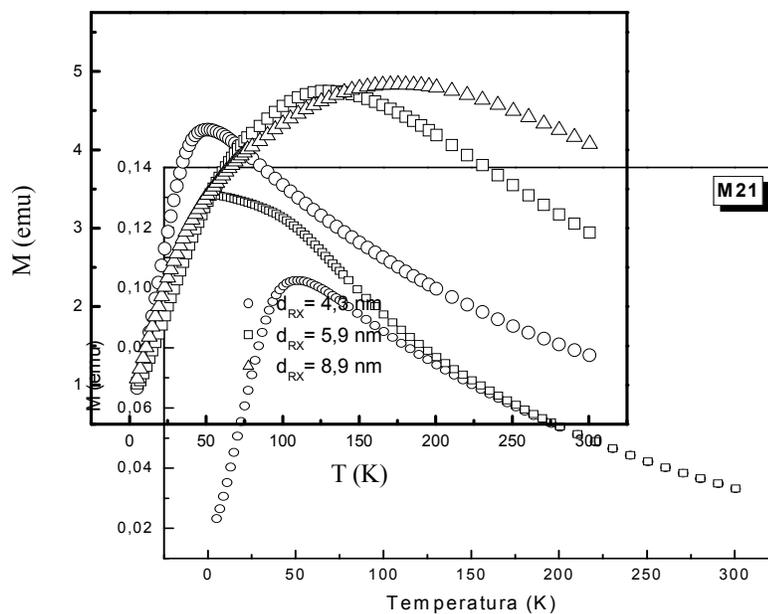
Neste contexto, apresentamos resultados recentemente obtidos envolvendo o estudo de propriedades magnéticas a baixas temperaturas relacionadas à caracterização da manifestação de efeitos de interface e de tamanho finito nas nanopartículas investigadas neste trabalho.

#### **4.1. Temperatura de bloqueio**

Quando o sistema é resfriado sem campo (*Zero Field Cooling -ZFC*), não existe orientação preferencial dos momentos magnéticos associados às partículas. Se um campo magnético de pequeno valor, insuficiente para vencer a barreira de anisotropia ( $H \ll H_a$ ) é aplicado após o

resfriamento, os momentos continuam orientados em direções aleatórias, conseqüentemente a magnetização é pequena. Entretanto, um pequeno aumento da temperatura permite que os momentos associados às partículas de menor tamanho, ou seja, com tempos de relaxação de Néel  $\tau_N$  mais curtos, comecem a se desbloquear graças às flutuações térmicas, tendendo então a se alinhar de maneira paralela ao campo aplicado. Com o aumento cada vez maior da temperatura, os momentos magnéticos das partículas de maiores diâmetros também tendem a se alinhar com o campo aplicado. Este processo se traduz por um aumento da magnetização à baixa temperatura. Por outro lado, a partir de uma dada temperatura, tamanho dependente, a agitação térmica induz flutuações do momento e provoca uma diminuição da magnetização do ferrofluido, tendendo a zero para altas temperaturas. A presença de um máximo neste tipo de curva é relacionada com a temperatura de bloqueio de Néel  $T_B$ , associada à evolução de um comportamento de partícula bloqueada para um comportamento superparamagnético. Entretanto, em nossos sistemas, a distribuição das energias de anisotropia associadas à polidispersão em tamanho das partículas resulta em uma distribuição de temperaturas de bloqueio.

A figura IV.4 apresenta a variação térmica da magnetização ZFC típica para os fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de níquel (cuja síntese foi descrita no capítulo 1). Essas curvas foram obtidas após resfriamento a campo zero e em seguida, aplicação de um campo pequeno da ordem de 8 kA/m. Ainda a figura IV.5 mostra a evolução da temperatura de bloqueio para três amostras de diferente tamanho médio e como esperado, que  $T_B$  aumenta com o tamanho. A partir da determinação desta temperatura, é possível calcular a energia de anisotropia utilizando a equação  $\sigma = E_a/k_B T_B$  com o valor de  $\sigma \sim 25$ , para o caso de medidas de magnetometria<sup>ccix</sup>.



**Figura IV.4:** Curva ZFC para três amostras de ferrita de níquel obtidas sob a aplicação de um campo externo de 8 kA/m.

A tabela IV.1 apresenta os valores encontrados de temperatura  $T_B$  de bloqueio, assim como a energia de anisotropia  $E_a$  deduzida a partir do valor de  $T_B$ , as constantes de anisotropia calculadas para duas hipóteses de origem, de volume  $K_V$  e de superfície  $K_S$ .

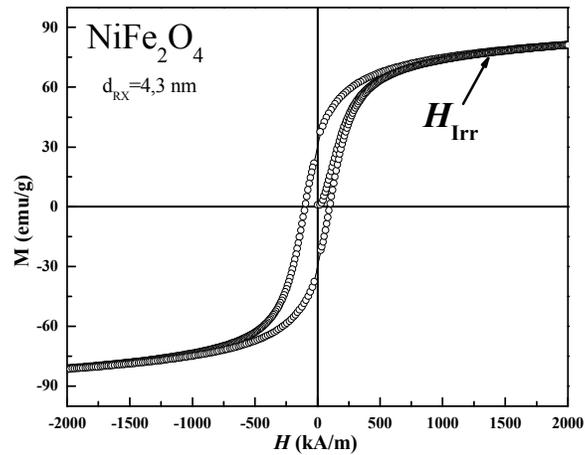
<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$T_B$ (K)	$E_a$ ( $\times 10^{-20}$ J)	$K_V$ ( $\times 10^{-5}$ J/m <sup>3</sup> )	$K_S$ ( $\times 10^{-4}$ J/m <sup>2</sup> )
<b>M21</b>	4,3	51,0	1,76	3,95	3,12
<b>M19</b>	5,9	132,3	4,50	4,18	4,12
<b>M17</b>	7,7	195,5	6,74	2,82	3,62
<b>M20</b>	8,9	175,5	6,05	1,64	2,42

**Tabela IV.1:** Característica das amostras de ferrita de níquel deduzidas das curvas de ZFC medidas a 8 kA/m para as diferentes amostras estudadas.

Uma análise rápida da tabela nos permite inferir que em uma hipótese de anisotropia de volume, os valores da constante  $K_V$  aumentam à medida que o diâmetro médio das partículas diminui, indicando a existência de uma contribuição superficial. Entretanto, os valores obtidos para  $E_a$  e  $K$  não são conclusivos devido, por um lado a efeitos associados à polidispersão em tamanho que induzem uma dispersão de tempos de relaxação, e consequentemente de temperatura de bloqueio. Por outro lado a efeitos relacionados às interações dipolares interpartículas, uma vez que as amostras analisadas estão sob a forma de pó, que provocam um aumento de temperatura  $T_B$  Erro! Indicador não definido..

## 4.2. Campo de irreversibilidade

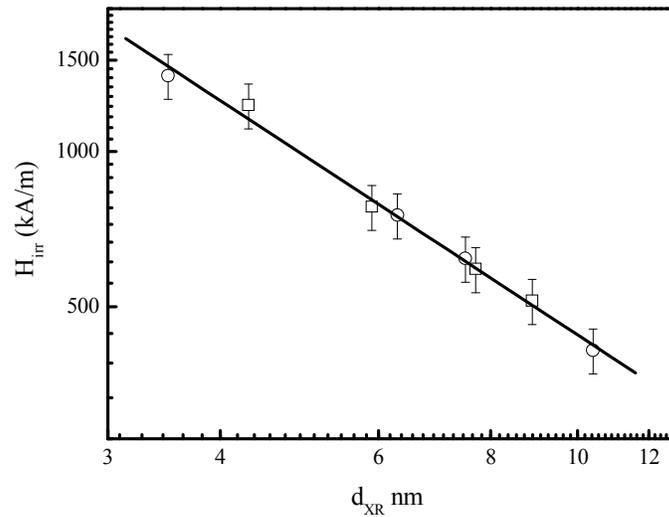
Apresentamos aqui medidas de magnetometria efetuadas em nanopartículas de ferritas de cobre e níquel, obtidas a partir da evaporação do líquido portador. As amostras foram resfriadas da temperatura ambiente até 5 K, na ausência de campo magnético externo ZFC – *Zero Field Cooling*), em seguida ciclos de histerese foram obtidos usando-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) com campo máximo igual a 7.200 kA/m.



**Figura IV.5:** Ciclo de histerese a 5 K para nanopartícula de ferrita de Níquel, típico para todas as amostras estudadas.

A figura IV.5 apresenta um ciclo de histerese típico, obtido para uma amostra à base de ferrita de níquel. A partir dos ciclos foram determinados os valores do campo de irreversibilidade  $H_{irr}$ , acima do qual o ciclo de histerese é reversível, para cada amostra, que estão “plotados” em escala bi-log na figura IV.7 em função do diâmetro das partículas. Como se pode evidenciar, os valores obtidos para ambos os tipos de amostras, compostas de nanopartículas de ferritas distintas, variam em uma mesma curva mestre<sup>ccx</sup>. Esse resultado sugere a existência de uma superfície de estrutura comum às nanopartículas, independentemente da natureza da ferrita, o que pode ser relacionado ao tratamento hidrotérmico efetuado durante o processo de preparação.

Ainda, usando-se uma lei de potência, os pontos da figura IV.6 são ajustados e fornecem uma declividade igual a -1, mostrando que  $H_{irr}$  é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Este resultado revela, sem ambigüidade, a presença de fenômenos de superfície. De fato, como  $H_{irr}$  pode ser comparado ao campo de anisotropia<sup>cxvii</sup>, o campo de irreversibilidade somente pode variar com  $d^{-1}$ , segundo as leis de escala, se anisotropia magnética é originada de uma contribuição preponderantemente superficial.



**Figura IV.6** – Dependência do campo de irreversibilidade  $H_{irr}$  com o diâmetro das nanopartículas. □: ferrita de níquel, ○: ferrita de cobre. A linha sólida representa o melhor ajuste encontrado ( $\alpha = -1$ )

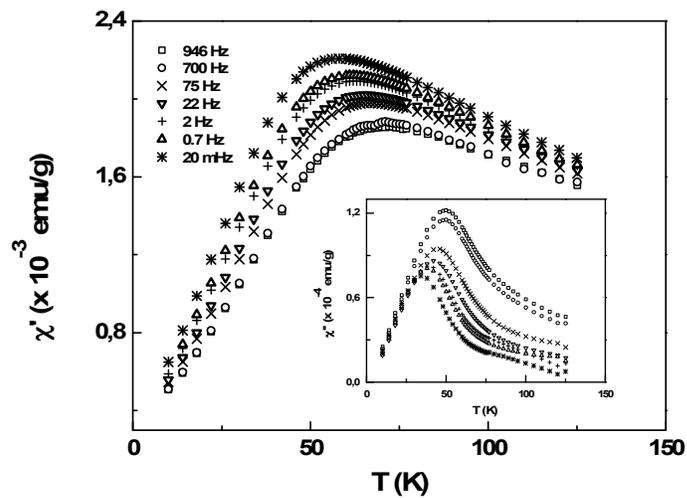
### 4.3. Susceptibilidade AC

Medidas de Susceptibilidade AC consistem na aplicação de um campo magnético alternado e a sua resposta magnética é medida em função da temperatura. Medidas de Susceptibilidade AC fornecem informações sobre a dinâmica da magnetização que não são obtidas nas medidas em campo contínuo.

No modelo de Néel Brown, a temperatura de bloqueio é definida pela equação IV.7. O tempo de medida para experimentos DC é da ordem de 1-100 segundos e é o inverso deste valor para medidas AC. Uma análise mais fina que a análise apresentada na seção anterior consiste em investigar o deslocamento da temperatura de bloqueio em função da frequência do campo alternado<sup>ccxi, ccxii</sup>.

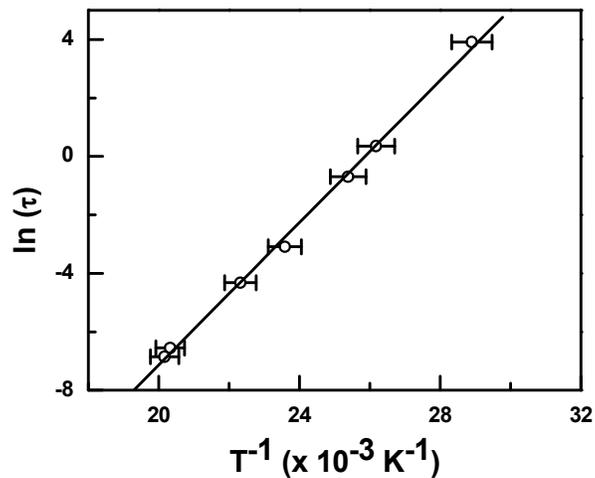
Nesse sentido, a Figura IV.7 mostra a dependência com a temperatura da parte real  $\chi'(T)$  e da parte imaginária  $\chi''(T)$  da susceptibilidade magnética obtida para a amostra de nanopartícula de ferrita de níquel com  $d_{RX} = 4,3$  nm. O intervalo de frequência investigada é entre 20 mHz e 1 kHz para um modulo de campo externo aplicado de 100 Oe. Os resultados obtidos para as componentes  $\chi'(T)$  e  $\chi''(T)$  exibem o comportamento previsto para sistemas superparamagnéticos, isto é, a ocorrência de um máximo para a temperatura de

bloqueio, tanto para as componentes de  $\chi'(T)$  e  $\chi''(T)$ , que se deslocam para valores mais elevados com o aumento da frequência.



**Figura IV.7:** Dependência térmica das partes real e imaginária da susceptibilidade magnética de nanopartícula de ferrita de níquel de  $d_{RX} = 4,3$  nm.

A dependência linear de  $\ln(\tau)$  vs  $1/T_B$  é observada na figura IV.8 e indica que o seu comportamento está de acordo com o modelo de Néel.



**Figura IV.8:** Variação de  $\ln \tau$  em função da temperatura de bloqueio para a amostra da figura IV.8.

O ajuste linear dessas variações permite determinar a energia de anisotropia e os valores obtidos para os diversos diâmetros estudados são reunidos na tabela IV.2.

<i>Amostra</i>	<i>d<sub>RX</sub> (nm)</i>	<i>E<sub>a</sub> (× 10<sup>-20</sup> J)</i>	<i>K<sub>ef</sub> (× 10<sup>4</sup> J/m<sup>3</sup>)</i>
<b>M21</b>	4,3	1,68	11,1
<b>M19</b>	5,9	3,41	8,69
<b>M17</b>	7,7	7,27	8,34

**Tabela IV.2:** Valores de energia de anisotropia deduzidos para as diferentes amostras de medidas de susceptibilidade magnética

A tabela IV.2 indica que o valor da constante de anisotropia  $K_{ef}$  encontrado para nossas partículas é sempre maior que o valor associado ao material maciço ( $1,07 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ) e que a medida que o volume da partícula diminui, a constante  $K_{ef}$  aumenta sugerindo um forte contribuição de superfície.

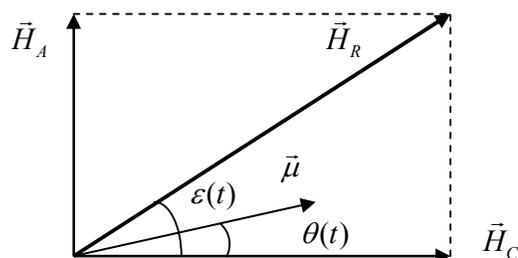
## 5. Investigação da anisotropia de nanopartículas de ferrita de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ por medidas magneto-ópticas dinâmicas

Como já apresentado no capítulo 2, as propriedades magneto-ópticas 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-ópticas dinâmicas das nanopartículas através de medidas de birrefringência dinâmica em campos magnéticos cruzados.

### 5.1. Modelo Teórico

As nanopartículas magnéticas de um ferrofluido são monodomínios opticamente uniaxiais; estas, em solução, são submetidas a dois campos magnéticos cruzados: um intenso e estático  $H_C$  e um segundo  $H_A$  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, relacionadas respectivamente com o superparamagnetismo extrínseco e intrínseco (ver capítulo 2, seção 2.1). 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 ferrofluido 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 IV.9:** Orientação dos campos magnéticos em relação ao momento magnético  $\mu$  da nanopartícula. Os ângulos  $\theta$  e  $\varepsilon$  estão definidos no texto.

Assumindo primeiramente que o momento magnético da partícula é rígido na direção de seu eixo ótico, 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 com o campo alternado  $H_A$  e escreve-se (ver figura IV.9):

$$\vec{H}_R = \vec{H}_C + \vec{H}_A \quad (\text{IV.17})$$

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

$$H_R \approx H_C \left( 1 + \frac{H_A^2}{2H_C^2} \cos(\omega t) \right). \quad (\text{IV.18})$$

O ângulo  $\varepsilon(t) = (\vec{H}_C, \vec{H}_R)$  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  $\theta(t)$ :

$$J \frac{d^2 \theta}{dt^2} + 6\eta V_h \frac{d\theta}{dt} + \mu_0 \mu H_A \cos \omega t = \mu_0 \mu H_A \cos \theta \cos \omega t \quad (\text{IV.19})$$

onde  $\eta$  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:

$$6\eta V_h \frac{d\theta}{dt} + \mu_0 \mu H_C \theta = \mu_0 \mu H_A \cos \omega t. \quad (\text{IV.20})$$

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  $\tau_H$  de  $\tau$  é dado por:

$$\tau_H = \frac{6\eta V_H}{\mu_0 \mu H_C} \quad (\text{IV.21})$$

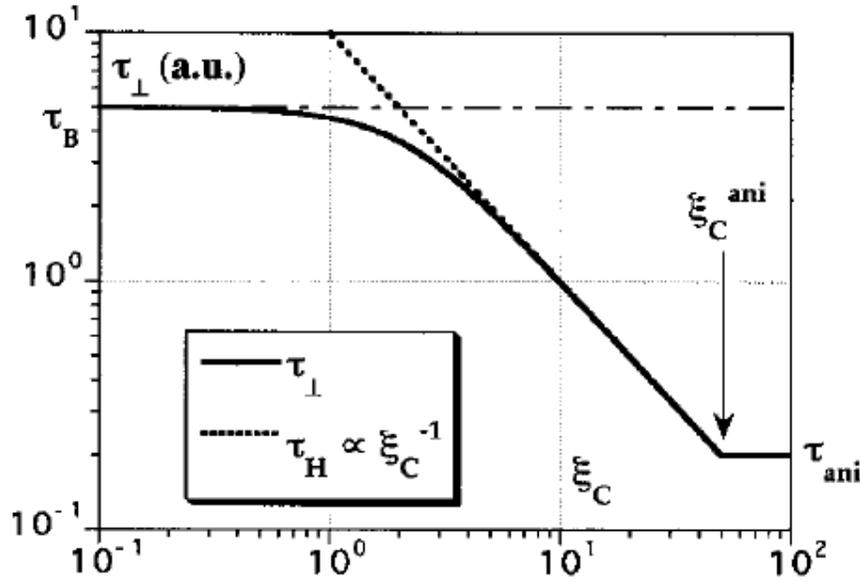
Note que, como o momento magnético  $\mu$  é proporcional ao volume da partícula,  $\tau_H$  é em primeira aproximação, independente do tamanho da partícula. Se o termo de agitação térmica for, agora, levada em consideração, a expressão do tempo característico  $\tau$  torna-se

$$\tau_{\perp} = \frac{2\tau_B L_1(\xi_C)}{\xi_C - L_1(\xi_C)} \quad (\text{IV.22})$$

onde  $\tau_B$  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 IV.11 retirada da referência ccxiv apresenta a dependência de  $\tau_{\perp}$  com o campo aplicado, no caso de nanopartículas apresentando um valor de  $\sigma$  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  $\tau_{\perp}$  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  $\tau_{\perp}$  decai como  $\tau_H \propto \xi_C^{-1}$ .



**Figura IV.10:** Representação teórica do tempo característico  $\tau_{\perp}$  (em unidades arbitrárias) em função do parâmetro de Langevin  $\xi_C$  para  $\sigma=0,25$ . Para  $\xi_C = 0$   $\tau_{\perp} = \tau_B$ , e para  $\xi_C > \xi_C^a$ ,  $\tau_{\perp} = \tau_a$ .

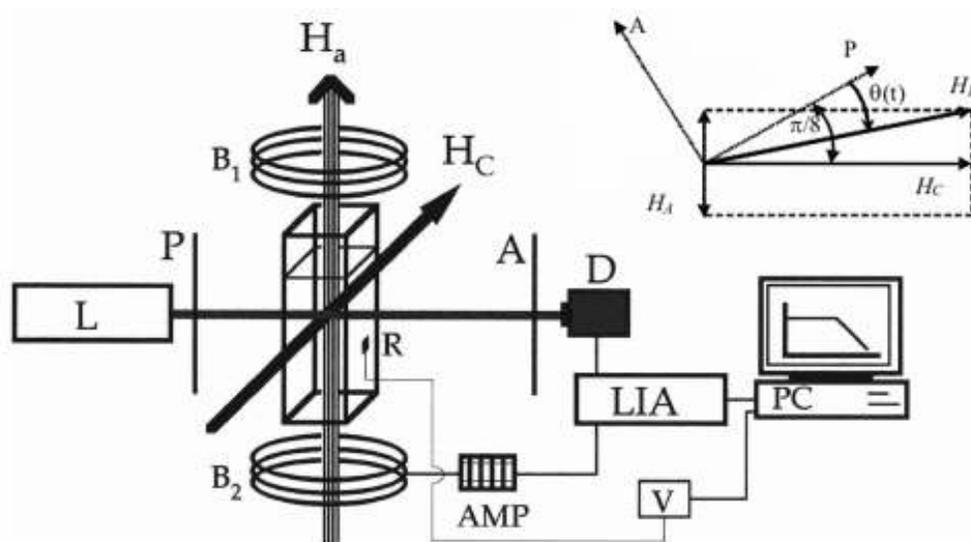
No caso das partículas que compõe os ferrofluidos estudados neste trabalho, a energia de anisotropia magnética é uniaxial, não é infinita quando comparada à energia térmica. Neste caso o movimento da partícula não se reduz mais apenas ao movimento do seu momento magnético. Podemos distinguir aqui dois 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 relaxação<sup>ccxv</sup>, o campo de anisotropia relacionado à energia de anisotropia  $E_a = \mu_0 \mu H_a / 2$  (ver capítulo IV, seção 2.1). 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  $H_C \gg H_a$  esta força interna domina<sup>ccxv</sup> e a relaxação ocorrerá com um tempo característico  $\tau = \tau_a$  onde:

$$\tau_a = 6\eta V_H / \mu_0 \mu H_a = \tau_B / \sigma. \quad (IV.23)$$

Devido a esse processo, o limite em alto campo para o tempo característico de relaxação não é mais igual a zero, mas igual a  $\tau_a$ . 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  $\sigma \gg 1$ .

## 5.2. Arranjo experimental de birrefringência dinâmica em campo cruzado.

O arranjo experimental utilizado é apresentado na Figura IV.11. 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 colocada 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 ( $\varphi$ ). 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 IV.11:** Arranjo experimental, o diagrama no canto superior esquerdo representa a orientação dos diferentes dispositivos óticos.

Utilizamos neste trabalho um arranjo ótico modificado em relação às experiências realizadas anteriormente<sup>ccxiv, ccxvi</sup>, 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 IV.12. O campo transmitido por um meio birrefringente, cuja birrefringência é dada como a amplitude complexa  $\rho(H) = e^{-i\varphi}$ , inclinado de um ângulo  $\theta$  em relação aos polarizadores, é calculado utilizando o formalismo das matrizes de Jones:

$$E(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \rho \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.24})$$

$$= \frac{1}{2} \sin(2\theta)(\rho - 1)$$

Deste modo a intensidade torna-se:

$$I(\theta) = E \cdot E^* = \frac{1}{4} \sin^2(2\theta)(e^{i\varphi} - 1)(e^{-i\varphi} - 1) = \frac{1}{2} \sin^2(2\theta)(1 - \cos(\varphi)); \quad (\text{IV.24})$$

$$I\left(\frac{\pi}{8} + \theta(t)\right) = \frac{1}{4}(1 - \sin(4\theta))(1 - \cos(\varphi)) \approx (1 - \cos(\varphi))\left(\frac{1}{4} - \theta(t)\right). \quad (\text{IV.25})$$

Na equação IV.25, a variável  $\theta$  foi redefinida para considerar modulações periódicas de  $\theta$  em relação a  $\pi/8$ . Deste modo a equação IV.25 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.

### 5.3. Resultados e discussão

As medidas foram realizadas em amostras à base de ferrita de níquel, obtidas após separação de tamanhos via transição de fase, diluídas em glicerol com frações volumétricas  $\phi_p$  entre 0,023% e 0,045%. O tempo de relaxação Browniana  $\tau_B$  da rotação de nanopartículas em glicerol é cerca de 1 ms 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 1kHz. 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  $\psi$  em relação a uma referencia e a dependência em frequência da amplitude  $A$  e da fase  $\psi$  é linear com  $\theta$ .

### 5.3.1. Diagramas de Argand

Um diagrama de Argand é a representação da parte imaginaria 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  $\psi$ , 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

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

(IV.26)

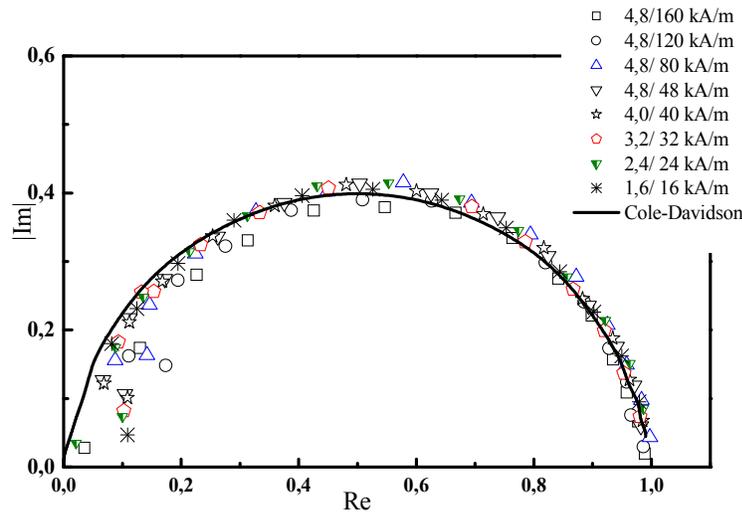
e corresponde a um tempo de relaxação definido por uma exponencial do tipo  $\exp(-t/\tau)$ . No caso de um sistema polidisperso e complexo, pode-se utilizar o formalismo associado à funcional de Cole-Davisson<sup>ccxvii</sup>, relacionado com um decaimento do tipo exponencial estirada [ $\exp(-(t/\tau)^\alpha)$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

$$A^* = A e^{i\psi} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (\text{IV.27})$$

que corresponde às partes real e imaginária dadas por:

$$\operatorname{Re}(A^*) = \frac{1 + x(\omega\tau)^\alpha}{1 + 2x(\omega\tau)^\alpha + (\omega\tau)^{2\alpha}}; \quad \operatorname{Im}(A^*) = \frac{y(\omega\tau)^\alpha}{1 + 2x(\omega\tau)^\alpha + (\omega\tau)^{2\alpha}}, \quad (\text{IV.28})$$

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



**Figura IV.12:** Diagrama de Argand para a amostra EN21 com  $d_{RX} = 7,9$  nm.

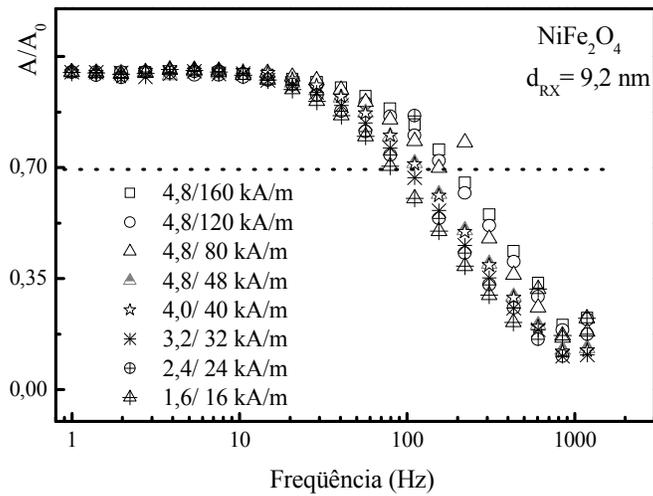
A Figura IV.12 apresenta um diagrama de Argand típico para nossas amostras à base de ferrita de níquel para diferentes pares ( $H_A$ ,  $H_C$ ) com  $H_A/H_C \leq 0,1$ . O traço continua representa uma curva mãe para todas as amostras, independentemente dos valores de  $H_A$  e  $H_C$ . O ajuste com o formalismo de Cole-Davisson foi efetuado utilizando-se um parâmetro  $\alpha = 0,88 \pm 0,05$ .

### 5.3.2. Determinação do tempo característico e da energia de anisotropia.

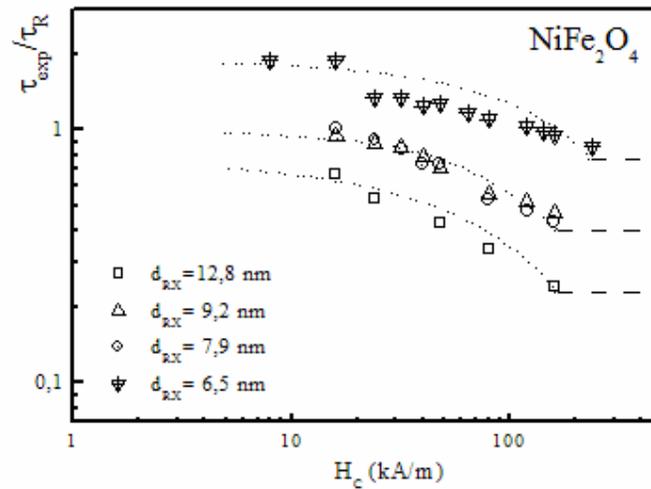
A Figura IV.14 apresenta no caso da amostra EN02 ( $d_{RX} = 9,2$  nm) uma curva típica da amplitude normalizada obtida para um máximo da parte imaginária da resposta correspondendo a  $\omega\tau = 1$ . Nesse caso, o modelo de Debye e uma detecção linear conduzem<sup>35</sup>

a  $A/A_0 = 0,7$ , um valor que permite determinar o tempo característico de relaxação  $\tau_{\perp}$ , aqui denominado tempo experimental de relaxação  $\tau_{exp}$ , a partir das curvas de  $A/A_0$  em função da frequência. O valor de  $\tau_{exp}$  foi encontrado para amostras com quatro diâmetros diferentes e para todos os valores de  $(H_A, H_C)$ .

Os tempos característicos experimentais  $\tau_{exp}$  encontrados para nossas amostras em glicerol, são apresentados na Figura IV.15 normalizados pelo tempo de relaxação  $\tau_R$  encontrado por birrefringência dinâmica a campo pulsado (ver capítulo II, seção 3.2). O tempo de relaxação  $\tau_R$  é relacionado com o tempo de relaxação Browniano<sup>ccxviii</sup>  $\tau_R = \tau_B/3$ , o que permite compara a curva experimental obtida ao modelo apresentado na Figura IV.10.

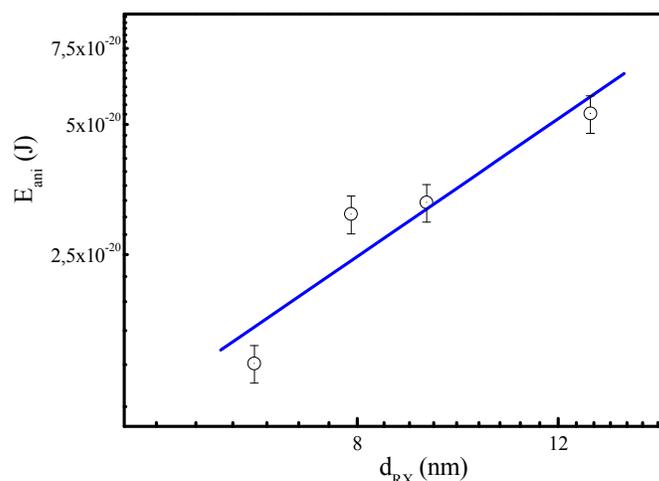


**Figura IV.13:** Amplitude normalizada obtida para diversos pares  $(H_A, H_C)$  no caso da amostra EN02.



**Figura IV.14:** Tempos característicos experimentais normalizados pelo tempo de relaxação  $\tau_R$ . A linha pontilhada é somente uma guia de olhos.

Neste contexto o limite de  $\tau_{\text{exp}}/\tau_R$  a campo alto campo permite determinar  $\tau_a$ , e no caso da representação normalizada por  $\tau_R$  tempos que  $\tau_a = 3/\sigma$ . Conhecendo-se então o valor de  $\tau_a$  foi possível determinar a energia de anisotropia magneto-ótica ( $E_a$ ) no caso das nanopartículas de ferrita de níquel. A Figura IV.15 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 obtido 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. Estes resultados serão confrontados mais adiante neste capítulo com os valores obtidos a partir das análises de espectroscopia Mössbauer.



**Figura IV.15:** Variação da energia de anisotropia em função do diâmetros das nanopartículas. A linha contínua possui inclinação igual a aproximadamente 2..

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, o valor médio deduzido para a constante de anisotropia superficial é  $K_S = 11,3 \times 10^{-5} \pm 0,2 \text{ J/m}^2$ .

Na equação IV.10, a constante  $K_{sr}$  é uma característica do material da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-4} \text{ J/m}^2$ . Considerando uma fuga de esfericidade de 10%, ou seja,  $e = 0,4$  (aproximação compatível com estudos de microscopia eletrônica) o  $K_S$  deve portanto variar entre  $4 \times 10^{-6}$  a  $4 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ . O nosso resultado está, portanto, em bom acordo com estas predições.

Entretanto, outro modelo proposto por Aharoni<sup>ccxix</sup>, 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 maguemita<sup>18</sup>. 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 troca<sup>6</sup>. 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 referência <sup>ccxx</sup>, 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 nanopartículas<sup>ccxxi</sup>. 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, como foi apresentado no capítulo III seção 3.

## 6. Medidas de Espectroscopia Mössbauer

Apresentamos nessa seção a determinação da energia de anisotropia de nanopartículas de ferrita de níquel efetuada utilizando-se medidas de espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas e em ausência de campo externo.

### 6.1. Modelo de Excitações magnéticas Coletivas

Abaixo da temperatura de bloqueio, a probabilidade de relaxação do momento magnético se torna desprezível e este é usualmente fixo em  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ . Contudo, os espectros Mössbauer apresentam, quase que sistematicamente, um alargamento assimétrico das raias. Isto foi atribuído às flutuações rápidas do momento magnético em torno das direções de fácil magnetização. Este efeito constitui a origem do modelo de excitações magnéticas coletivas<sup>ccxxii,ccxxiii,ccxxiv,ccxxv</sup>, que permite determinar a energia de anisotropia, utilizando a variação térmica do campo hiperfino. A amplitude das flutuações do momento aumenta com a temperatura conduzindo a uma redução progressiva do campo hiperfino, função do tamanho da partícula.

Assumindo uma simetria uniaxial utilizando a estatística de Boltzmann, a probabilidade que o vetor magnetização faça um ângulo compreendido entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  com a direção de fácil magnetização, escreve-se:

$$p(\theta)d\theta = \frac{\exp\left(-\frac{E(\theta)}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp\left(-\frac{E(\theta)}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta}, \quad (\text{IV.29})$$

onde  $E(\theta)$  é definido na equação IV.1 com  $H = 0$ . Se as flutuações são rápidas em comparação com o período de precessão de Larmor, o campo hiperfino observado é o campo médio determinado por:

$$H_{obs} = H_0 \langle \cos\theta \rangle_T, \quad (\text{IV.30})$$

onde  $\langle \cos\theta \rangle_T = \int_0^{\pi/2} p(\theta) \cos\theta d\theta$  e  $H_0$  é o campo hiperfino à temperatura  $T$  na ausência de flutuações, quando  $\sigma \gg 1$ <sup>ccxxv</sup>:

$$\langle \cos\theta \rangle_T \sim 1 - 0,5\sigma^{-1}. \quad (\text{IV.31})$$

Portanto se não levarmos em conta a influência do termo de ondas de spins (*Lei de Bloch*) associado ao nanomaterial e supondo que  $H_0$  é independente do volume  $V$  da partícula, o campo hiperfino observado é dado por<sup>ccxcv</sup>:

$$\langle H_{obs} \rangle = H_0 \left[ 1 - \frac{k_B T}{2E_a} \right]. \quad (\text{IV.32})$$

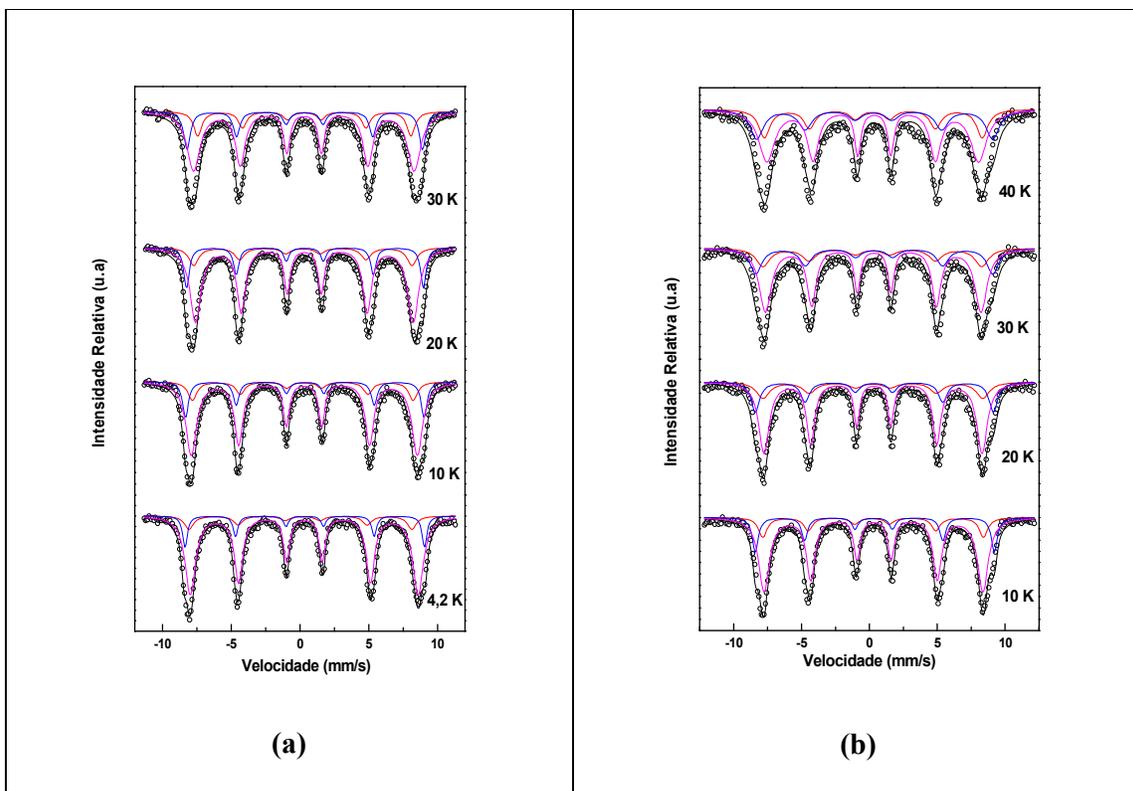
Este modelo de análise dos espectros só é válido quando a relaxação superparamagnética pode ser considerada desprezível. Isto corresponde a valores do parâmetro  $\sigma$  superiores a 5 e nessas condições, a uma redução do campo hiperfino devido às excitações coletivas que não deve exceder 15%<sup>ccxcv</sup>.

## 6.2. Ajustes dos Espectros Experimentais

As figuras IV. 16 (a e b) apresentam os espectros obtidos entre 4,2 K e 40 K para apenas duas das amostras estudadas ( $D_{RX} = 4,3$  e  $8,9$  nm) e os ajustes realizados utilizando três distribuições de campo hiperfino. É importante lembrar a importância dos experimentos descritos no Capítulo 3, efetuados em presença de um campo externo, que permitiram provar que são necessários três sextetos, um correspondendo à camada superficial de spins desordenados, e dois outros ao núcleo magneticamente ordenado com íons de ferro em sítios A e B da estrutura do tipo espinélio.

Para as temperaturas investigadas aqui, os efeitos de relaxação superparamagnética são desprezíveis ( $\sigma \gg 1$ ) e, portanto há uma redução do campo hiperfino médio (sítios A e B) que depende do tamanho das partículas (ver também Tabelas IV.2, a e b). A polidispersão de tamanhos induz uma distribuição de campo que conduz a um alargamento não simétrico das linhas. Isto é bem evidenciado nas figuras IV.17 (a e b) onde são observadas linhas assimetricamente alargadas que se tornam mais finas quando a temperatura diminui. A pequena dessimetria nas intensidades das raias é devida a uma pequena diferença dos parâmetros hiperfinos dos átomos de ferro presentes nos sítios tetraédricos e octaédricos.

As tabelas IV.2 (a e b) apresentam os parâmetros Mössbauer associados a cada distribuição de campo hiperfino determinados ajustando os resultados experimentais.  $IS$  representa o desvio isomérico,  $QS$  o desdobramento quadrupolar,  $B_{hff}$  o campo hiperfino magnético associado e  $I_{rel}$  a intensidade relativa de cada distribuição hiperfina. Os valores de erros aceitáveis são para o desvio isomérico de  $\pm 0,01$  mm/s, para o desdobramento quadrupolar de  $\pm 0,02$  mm/s e para o campo hiperfino magnético de  $0,1$  T.



**Figura IV.16:** Dependência térmica dos espectros Mössbauer na ausência de campo magnético externo aplicado ajustados para os diâmetros de raios X (a) 4,3nm, (b) 8,9 nm.

O sexteto com maior campo hiperfino e maior desvio isomérico é relacionado com o íon  $Fe^{3+}$  no sítio B e o sexteto com menor desvio isomérico é associado com o  $Fe^{3+}$  no sítio A. O terceiro sexteto apresenta o desvio isomérico intermediário e neste trabalho ele é associado aos íons  $Fe^{3+}$  presentes na “superfície” das partículas. Os valores de desdobramento quadrupolar denotam em seus valores, uma quebra de simetria dos sítios da estrutura espinélio que se tornam, prolato se QS é positivo ou oblato se QS é negativo.

$\frac{I_{rel}}{I_{total}} \times 100$	T (K)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	$I_{rel.}$ (%)
--	-------	-------	-----------	-----------	-----------	----------------

	4,2	A	0,21	-0,16	50,2	11,04
		B	0,35	0,00	54,3	13,77
		S	0,32	-0,01	51,3	75,19
	10	A	0,26	-0,09	49,7	14,20
		B	0,36	-0,02	53,7	17,66
		S	0,31	0,02	50,9	68,14
	20	A	0,21	0,00	49,1	14,39
		B	0,36	0,01	53,2	18,02
		S	0,31	0,01	49,8	67,59
30	A	0,31	0,01	48,9	15,91	
	B	0,34	0,01	52,4	19,87	
	S	0,29	0,01	49,4	64,22	

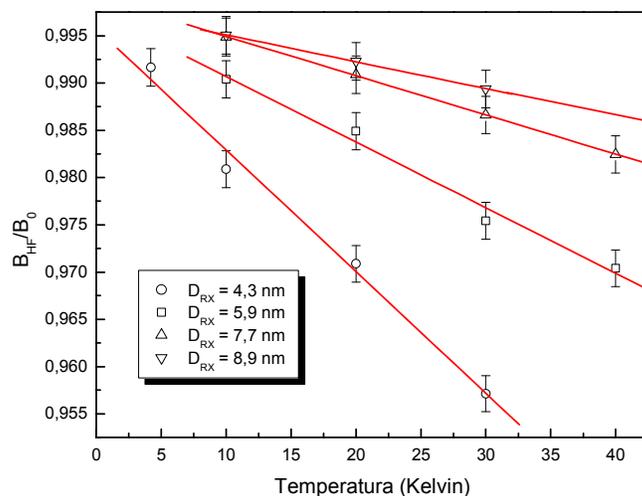
<i>M</i> 20 ( <i>d</i> <sub>RX</sub> = 8,9 nm)	T (K)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (Tesla)	<i>I</i> <sub>rel.</sub> (%)
	10	A	0,24	0,01	50,3	14,87
		B	0,34	0,02	54,5	18,16
		S	0,31	0,02	51,2	66,97
	20	A	0,27	0,00	50,2	16,86
		B	0,35	0,02	54,4	20,82
		S	0,30	0,02	50,6	62,32
	30	A	0,23	0,00	50,1	17,60
		B	0,34	0,01	54,2	21,74
		S	0,32	0,02	49,8	60,66

Tabela IV.2: Parâmetros Hiperfinos obtidos para as amostras estudadas

### 6.3. Anisotropia de Superfície.

A variação térmica do campo hiperfino médio é representada na figura IV.18 e evidencia, dentro da precisão da determinação, um comportamento linear para todas as amostras. É também importante observar que a inclinação aumenta quando o tamanho das partículas diminui. Ainda, no intervalo de temperatura investigado, a diminuição do campo hiperfino em relação aos valores de campos hiperfinos do material maciço<sup>ccxxvi</sup> (50,6 T para o

sítio A e 54,8 T para o sítio B) a 4,2 K, é inferior a 3%. Isto valida a utilização do modelo de excitações magnéticas coletivas.



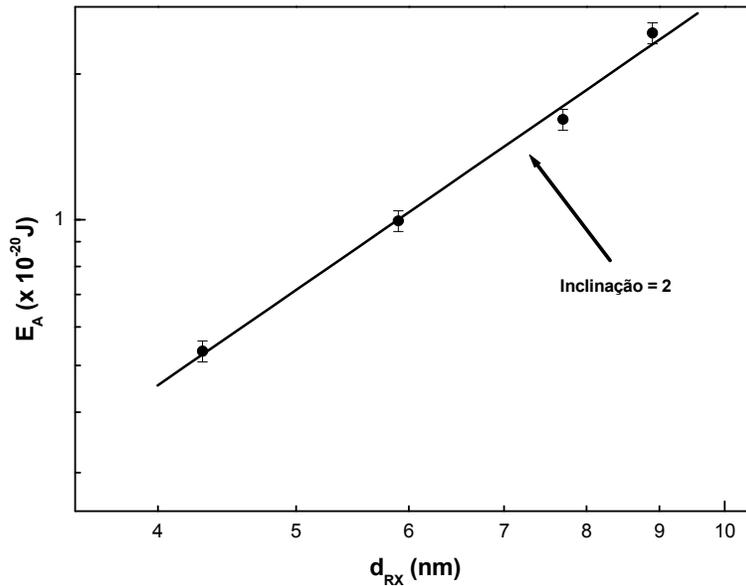
**Figura IV.17:** Variação térmica do campo hiperfino médio  $B_{HF}$  para as diferentes amostras

A tabela IV.3 contém os valores da energia de anisotropia deduzida do modelo de excitações coletivas e da constante  $K_{ef}$  definida pela equação IV.15. Esses resultados mostram que o valor encontrado para nossas partículas, sempre maior que o valor associado ao material maciço ( $1,07 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ) e que a medida que o volume da partícula diminui, a constante  $K_{ef}$  aumenta sugerindo<sup>clxxxvii, exc, cxevi, excix</sup> a existência de uma forte contribuição de superfície.

<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$E_a$ ( $\times 10^{-21}$ J)	$K_{ef}$ ( $\times 10^4 \text{ J/m}^3$ )
<b>M21</b>	<b>4,3</b>	<b>5,35</b>	<b>12,0</b>
<b>M19</b>	<b>5,9</b>	<b>9,94</b>	<b>9,24</b>
<b>M17</b>	<b>7,7</b>	<b>16,10</b>	<b>6,74</b>
<b>M20</b>	<b>8,9</b>	<b>24,30</b>	<b>6,58</b>

**Tabela IV.3:** Valores de energia de anisotropia obtidos para as diferentes amostras

A figura IV.18 mostra que a lei de escala que relaciona a energia de anisotropia com diâmetro  $D_{RX}$  das nanopartículas é uma lei em  $D_{RX}^2$ . Portanto esse resultado mostra sem ambigüidade que a anisotropia magnética de nossas partículas origina-se na superfície destas.

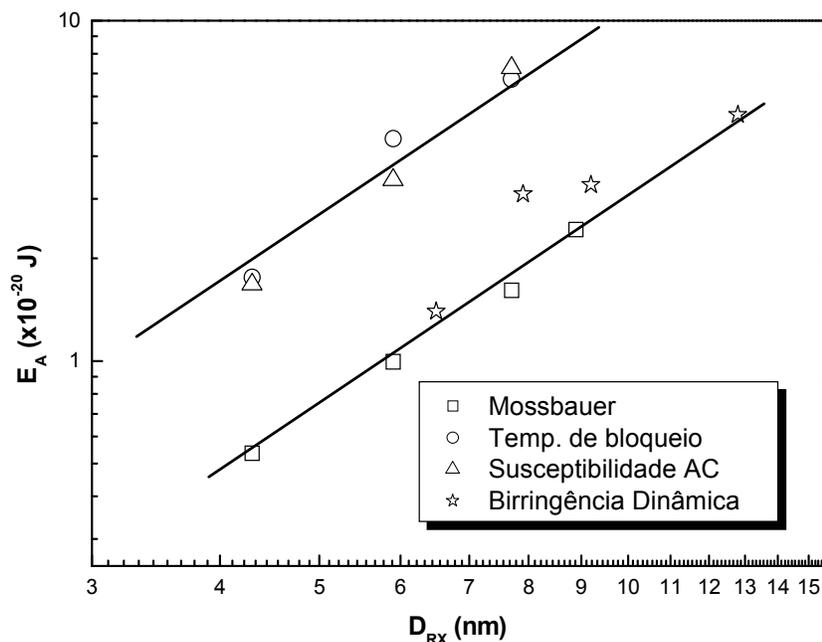


**Figura IV.18:** Dependência da Energia de Anisotropia determinada via Espectroscopia Mössbauer em relação ao diâmetro de raios X

Escrevendo aqui a superfície da partícula como  $S = \pi d_{RX}^2$ , o valor médio deduzido para a constante de anisotropia superficial  $K_S$  é  $9,1 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ . No caso de nanopartículas de ferrita de níquel obtidas por moagem do material maciço, o valor encontrado na energia de anisotropia <sup>clxxxix</sup> é de  $4 \times 10^{-21} \text{ J}$ , valor comparável com os valores aqui determinados. Ainda valores da constante superficial  $K_S$  são encontrados utilizando diversas técnicas <sup>cxc, clxxxiv</sup> para a partícula de maguemitita tipicamente entre  $2,5 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$  e  $7 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ . Enfim, muito recentemente, medidas de magnetização remanente e campo coercivo em soluções coloidais diluídas permitiram analisar a transição dinâmica das nanopartículas uniaxiais em função da temperatura <sup>ccxxvii</sup> e concluir em favor de uma anisotropia de superfície. No caso dos ferrofluidos a base das partículas aqui investigadas, os resultados conduzem a uma constante superficial de  $2,7 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ . O nosso valor parece, portanto perfeitamente compatível com esses valores publicados. Ainda considerando um desvio da forma esférica de 10% ( $e = 0,4$ ) e utilizando a equação IV.10, a constante  $K_{SR}$  deduzida é de  $2,1 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$  em excelente acordo com os valores deduzidos por Néel entre  $10^{-3}$  e  $10^{-5} \text{ J/m}^2$ .

#### 6.4. Comparação com as diversas determinações.

É importante agora poder comparar as diversas determinações experimentais da anisotropia de nanopartículas de ferrita de níquel. Nesse sentido, a Figura IV.20 apresenta em escala log-log as variações de  $E_a$  em função do tamanho médio das nanopartículas determinados por difração de raios-X.



**Figura IV.19:** Representação em escala log-log da energia de anisotropia em função do tamanho médio de nanopartículas de ferrita de níquel. As linhas contínuas correspondem ao melhor ajuste utilizando uma lei de potência e apresentam inclinação igual a 2.

A Figura IV.19 indica que todas as técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho apontam para uma lei de escala em  $d^2$ , indicando a existência de uma intensa contribuição superficial para a anisotropia das partículas investigadas. É a existência de *spins* fracamente ancorados na superfície que perturbam a dinâmica dos *spins* do núcleo magneticamente ordenado e conduz a observação dessa lei de escala<sup>6</sup>.

Ainda a Figura IV.20 mostra dois grupos de resultados, com quase uma ordem de grandeza de diferença entre as determinações correspondentes. Em particular, os valores deduzidos da aplicação do modelo de excitações magnéticas coletivas às medidas de espectroscopia Mössbauer, efetuadas em pó, se comparam muito bem com os valores obtidos das medidas magneto-ópticas, efetuadas em soluções coloidais diluídas. Este resultado prova, portanto, que a medida que utiliza a variação térmica do campo hiperfino não é sensível às

interações magnéticas dipolares entre as partículas. Ao contrário, as determinações que utilizam a temperatura de bloqueio ou seu deslocamento com a frequência do campo aplicada em medidas de susceptibilidade magnética indicam uma energia de anisotropia bem maior. Esse resultado é atribuído às interações magnéticas que contribuem para o aumento da temperatura de bloqueio<sup>13,16,26</sup>.

## 7. Conclusão

Apresentamos um estudo experimental da anisotropia magnética em nanopartículas de ferrita de ferrofluidos. As conclusões obtidas resultam de medidas efetuadas a baixas temperaturas utilizando técnicas estáticas e dinâmicas de magnetometria e espectroscopia Mössbauer, assim como medidas de birrefringência em campos cruzados efetuadas a temperatura ambiente.

A monitoração do tamanho das nanopartículas permitiu investigar a relaxação do momento magnético dentro de um intervalo entre 4 nm e 13 nm. Todos os resultados obtidos, utilizando vários tipos de análise, apontam em uma direção extremamente clara: o comportamento do campo de anisotropia e da energia de anisotropia segue uma lei de potência em função do diâmetro médio do tipo  $H_a \propto d_{RX}^{-1}$  e  $E_a \propto d_{RX}^{-2}$  que permite concluir sem ambigüidade a favor de uma origem superficial da energia de anisotropia. Devemos, portanto entender a origem da anisotropia em nossas partículas na existência de *spins* ancorados na superfície e mal correlacionados com o núcleo magneticamente ordenado das nanopartículas. 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 em altas temperaturas tanto quanto ao sofrerem um processo de congelamento em baixas temperaturas.

Dois grupos de valores experimentais da energia de anisotropia se comportam em  $d^2$ , entretanto com quase uma ordem de grandeza de diferença entre as determinações correspondentes. Os valores deduzidos das medidas de espectroscopia Mössbauer, efetuadas em pó, se comparam muito bem com os valores obtidos das medidas de birrefringência efetuadas em soluções coloidais diluídas. Ao contrário, as determinações que utilizam a temperatura de bloqueio indicam uma energia de anisotropia bem maior. Esse resultado é atribuído às interações magnéticas que contribuem para o aumento da temperatura de bloqueio.

A constante de anisotropia associada a este termo de superfície, no caso de uma partícula isolada, é  $K_S = 9 \times 10^{-5} \text{ Jm}^{-2}$ , um valor comparável aos valores encontradas utilizando técnicas diferentes para partículas de maguemita.

As propriedades magnéticas de nanopartículas a base de ferritas despertam, por si só, um grande interesse do ponto de vista das aplicações tecnológicas, como por exemplo, em dispositivos de memórias magnéticas. Mais destacado ainda é a utilização, com sucesso, de fluidos magnéticos visando aplicações biomédicas. Do ponto de vista teórico a redução do tamanho das partículas na escala nanométrica modifica consideravelmente as propriedades conhecidas para o material maciço. Os Fluidos Magnéticos, que são dispersões coloidais estáveis destas nanopartículas, representam um sistema bastante interessante por permitir o estudo destas partículas em sistema não interativo.

Neste sentido apresentamos no capítulo I a rota de síntese de partículas magnéticas em tamanhos nanométricos, destinadas à elaboração de fluidos magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas de ferrita. Esse método de síntese oferece a vantagem de termos partículas que não são envolvidas por nenhum tipo de moléculas. A elaboração de um EDL-MF depende da qualidade das partículas sintetizadas (estrutura cristalina, polidispersão), do estado da superfície das nanopartículas como também das condições físico-químicas da solução, que condicionam uma repulsão eletrostática eficaz. Trata-se de fato de um trabalho de síntese coloidal de ponta.

Mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície”. Entretanto, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz um enriquecimento com ferro da superfície dessas, dificultando o acesso às propriedades individuais. Um modelo que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de óxido de ferro, de composição média  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético.

Ainda, foram expostas as principais características cristalográficas e magnéticas das ferritas sob a forma de material maciço, bem como vários dos fenômenos que modificam essas propriedades quando as dimensões do cristal são reduzidas e atingem a escala nanométrica. Esta redução do tamanho induz, por um lado a existência de uma configuração monodomínio estável e, por outro lado um aumento da contribuição de superfície que pode resultar em manifestações tais como uma anisotropia magnética particular ou ainda a diminuição da magnetização das partículas em relação ao material maciço.

Neste sentido, no capítulo II investigamos as propriedades magnéticas e magneto-óticas das nanopartículas a temperatura ambiente e para uma diluição tal que o parâmetro de interação dipolar  $\gamma$  seja inferior a 1. Os resultados das medidas estáticas de magnetização à temperatura ambiente mostraram que as propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos a base de ferrita de cobre podem ser ajustadas por um modelo de Langevin que dá acesso à distribuição de tamanhos magnéticos, que variam entre 8,4 e 6,0 nm. Entretanto, para dos fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de níquel a contribuição de uma camada superficial que envolve o núcleo magneticamente ordenado das nanopartículas perturba a determinação da magnetização de saturação e o ajuste das curvas de magnetização obtidas com um formalismo de Langevin. Neste caso foi necessário subtrair da curva experimental esta contribuição suplementar, significativa apenas quando  $H \approx 100$  kA/m, o que atende a condição de  $\mu_{\text{núcleo}}H \gg k_B T$ , correspondendo à saturação do núcleo magneticamente ordenado das nanopartículas.

Os resultados de birrefringência magneto-ótica permitem concluir que estas nanopartículas se comportam como dipolos não rígidos onde a energia de anisotropia magnética é da mesma ordem que  $k_B T$ . Esta anisotropia varia com a superfície das partículas, conclusão que favorece uma origem superficial da anisotropia magnética. Ainda resultados de birrefringência a campo pulsado, onde a dependência temporal da intensidade transmitida está diretamente relacionada à dinâmica das partículas no meio, indicam que na diluição estudada o diâmetro hidrodinâmico obtido para as nanopartículas é característico de um sistema de partículas isoladas e não interativas.

Resultados de medidas de rotação Faraday mostraram que para os ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita de cobre, o comportamento da rotação é similar ao comportamento da magnetização, com as curvas normalizadas de magnetização e rotação coincidindo em todos os casos. Entretanto para o caso das nanopartículas de ferrita de níquel, o comportamento da rotação não é similar ao da magnetização, em razão da presença da contribuição magnética adicional, linear com o campo aplicado (ver a análise das curvas de magnetização nesse caso). De fato, em campo baixo, a variação da rotação Faraday é linear com o campo, caracterizada por uma inclinação que depende principalmente do tamanho, as maiores sendo mais facilmente orientáveis. Esses resultados, em bom acordo com os resultados obtidos com soluções coloidais de nanopartículas de maguemita e ferrita de cobalto, mostram, da mesma maneira que para a magnetização, que a rotação Faraday é a superposição de efeitos devidos às partículas individuais e à orientação de seus momentos

magnéticos. Nesse sentido utilizamos um formalismo de Langevin para determinar as características de tamanho de partículas isoladas onde observamos um bom acordo entre os valores de diâmetro médio e índice de polidispersão determinados por medidas de rotação e magnetização.

Ainda no que diz respeito aos valores encontrados para  $\theta_{MAX}$  os níveis de saturação da rotação Faraday não são constantes e variam com o tamanho das nanopartículas mas também com a fração molar de metal divalente. Resultados da literatura para ferrofluidos à base de maguemita mostram que a rotação Faraday depende do campo de anisotropia, e neste caso em particular do diâmetro das nanopartículas. Recentes determinações do campo de anisotropia no mesmo tipo de nanomaterial das amostras estudadas aqui mostraram que este varia com o tamanho das nanopartículas, da mesma maneira que em nanopartículas de maguemita. Entretanto os valores de saturação da rotação para nossas amostras não apresentam variações monótonas. Isto poderia indicar que a estequiometria das partículas também tem um papel importante no valor da rotação de saturação de nossas nanopartículas. No caso das nanopartículas de ferrita de cobre, o enriquecimento com ferro é maior e vem ainda mais perturbar a análise em função do tamanho. Esses resultados indicam que maiores investigações são necessárias para compreender o valor de saturação da rotação, em particular, um maior controle da fração molar de metal divalente.

Os efeitos de tamanho finito e superfície conduzem a anomalias no comportamento magnético das nanopartículas, que são evidenciadas experimentalmente em baixas temperaturas, uma vez que a energia de agitação térmica  $k_B T$  diminui de um fator de 60 entre as temperaturas 300 K e 5 K. Com isso, é tanto possível se investigar a energia de anisotropia  $E_a$  interna das partículas, que bloqueia os *spins* em uma direção privilegiada, quanto sondar o grau de orientação desses *spins*.

Neste contexto efetuamos no capítulo III um estudo da desordem superficial de *spins* em nanopartículas de ferrita de níquel utilizando técnicas de magnetometria e espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas e campo intenso. Graças ao um método bem controlado de síntese coloidal, a investigação sistemática em função do tamanho médio das nanopartículas. monitorando a razão superfície/volume, permite distinguir o núcleo monodomínio, magneticamente ordenado, dos *spins* de superfície que congelam em baixa temperatura em uma estrutura do tipo vidro de *spin* e flutuam livremente em temperatura mais elevada.

As medidas de magnetização em baixas temperaturas mostraram que o comportamento

termodinâmico das nanopartículas investigadas ressalta a combinação de efeitos de tamanho finito e interface (superfície). No caso das partículas de menor tamanho médio, a dependência térmica da magnetização é seriamente modificada em relação à lei de Bloch em  $T^{3/2}$ . Um expoente efetivo, em torno de 2, é encontrado no lugar do valor esperado igual a 1,5. Para as partículas de maior tamanho médio, o comportamento é similar a um ferromagneto infinito. Em temperaturas menores que 70 -100 K, uma contribuição adicional é observada e associada aos *spins* de superfície, mal alinhados com os *spins* do núcleo, que congelam em uma estrutura desordenada (tipo vidro de *spin*). Abaixo de 70 K, essa contribuição apresenta uma variação exponencial em função da temperatura, proporcional a  $\exp(-T/T_{Freezing})$ , onde a energia  $k_B T_{Freezing} \approx 3 \times 10^{-22}$  J é da mesma ordem de grandeza que a constante de supertroca do material associado.

Os experimentos de espectroscopia Mössbauer revelam que um campo magnético aplicado induz um duplo efeito sobre a camada superficial de spins desordenados de nanopartículas ferrimagnéticas: o ângulo entre o campo efetivo (direção do spin) e o campo aplicado (*canting angle*) diminui lentamente e, mais significativa é a redução da espessura dessa camada. Ambos efeitos sugerem a presença de um sutil balanço entre interação de supertroca e anisotropia local na interface entre o núcleo ordenado e a superfície magneticamente desordenada.

Por fim no capítulo IV apresentamos um estudo experimental da anisotropia magnética em nanopartículas de ferrita de ferrofluidos. As conclusões obtidas resultam de medidas efetuadas a baixas temperaturas utilizando técnicas estáticas e dinâmicas de magnetometria e espectroscopia Mössbauer, assim como medidas de birrefringência em campos cruzados efetuadas a temperatura ambiente.

A monitoração do tamanho das nanopartículas permitiu investigar a relaxação do momento magnético dentro de um intervalo entre 4 nm e 13 nm. Todos os resultados obtidos, utilizando vários tipos de análise, apontam em uma direção extremamente clara: o comportamento do campo de anisotropia e da energia de anisotropia segue uma lei de potência em função do diâmetro médio do tipo  $H_a \propto d_{RX}^{-1}$  e  $E_a \propto d_{RX}^{-2}$  que permite concluir sem ambigüidade a favor de uma origem superficial da energia de anisotropia. Devemos, portanto entender a origem da anisotropia em nossas partículas na existência de *spins* ancorados na superfície e mal correlacionados com o núcleo magneticamente ordenado das nanopartículas. 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 em altas temperaturas tanto quanto ao sofrerem um processo de congelamento em baixas temperaturas.

Dois grupos de valores experimentais da energia de anisotropia se comportam em  $d^2$ , entretanto com quase uma ordem de grandeza de diferença entre as determinações correspondentes. Os valores deduzidos das medidas de espectroscopia Mössbauer, efetuadas em pó, se comparam muito bem com os valores obtidos das medidas de birrefringência efetuadas em soluções coloidais diluídas. Ao contrário, as determinações que utilizam a temperatura de bloqueio indicam uma energia de anisotropia bem maior. Esse resultado é atribuído às interações magnéticas que contribuem para o aumento da temperatura de bloqueio. A constante de anisotropia associada a este termo de superfície, no caso de uma partícula isolada, é  $K_S = 9 \times 10^{-5} \text{ Jm}^{-2}$ , um valor comparável aos valores encontradas utilizando técnicas diferentes para partículas de maguemita.

## Bibliografia

- 
- <sup>i</sup> R. Kaiser, R. E. Rosensweig, *NASA Report*, NASA CR-1407 (1969).
- <sup>ii</sup> S. Papell, *U. S. Patent* 3215572 (1965).
- <sup>iii</sup> S. E. Khalafalla, G. W. Reimers, *U. S. Patent* 3764540 (1973).
- <sup>iv</sup> Shliomis, *Sov. Phys. Usp.* **17** (1974) 153.
- <sup>v</sup> R. Massart, *IEEE Trans Magnetics* **17** (1981) 1247.
- <sup>vi</sup> F. A. Tourinho, Thèse de Doctorat D'Etat ès Sciences Physiques, Paris (1988).
- <sup>vii</sup> V. Cabuil, Thèse de Doctorat, Paris (1987).
- <sup>viii</sup> F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, R. Perzynski, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **79** (1989) 128.
- <sup>ix</sup> M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 1168.
- <sup>x</sup> F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. L. Lara, *Braz. J. of Phys.* **28** (1998) 413.
- <sup>xi</sup>] J. -C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, *La Recherche* **118** (1987) 1149.
- <sup>xii</sup>] J. Popplewell, S. Charles, *New Sci.* **87** (1980) 332.
- <sup>xiii</sup> R. E. Rosensweig, *Sci. Am.* **247** (1992) 136.
- <sup>xiv</sup> U. Häfeli, M. Zborowski, in *Proceedings of the 3rd International Conference on Scientific and Clinical Application of Magnetic Carriers*, *J. Magn. Magn. Mater.* (2001) 225.
- <sup>xv</sup> I. Safarik, M. Safariková, *Monatsh. Chem.* **133** (2002) 737.
- <sup>xvi</sup> J. M. Gallo, U. Häfeli *Cancer Res.* **57** (1997) 3063.
- <sup>xvii</sup> A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, R. Felix, *J. Magn. Magn. Mat.* **201** (1999) 413.
- <sup>xviii</sup> P. Van Hecke, G. Marchal, E. Decrop., A. L. Baert, *Invest. Radiol.* **24** (1989) 397.
- <sup>xix</sup> U. Häfeli, G. Pauer, S. Failing, G. Tapolsky, *J. Magn. Magn. Mat.* **225** (2001) 73.
- <sup>xx</sup> U. Häfeli, *Radiolabeled Magnetic Microcapsules for Magnetically Targeted Radionuclide Therapy*, (MML Series, Citus Ltda, Londres, 2000).
- <sup>xxi</sup> A. Halbreich, J. Roger, J. -N. Pons, M. F. da Silva, E. Hasmonay, M. Roudier, M. Boynard, C. Sestier, A. Amri, D. Geldweth, B. Fertil, J. -C. Bacri, D. Saborovic, *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers* (U. Häfeli, W. Schütt, J. Teller, M. Zborowski, Plenum Press, New York, 1997).
- <sup>xxii</sup> X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys D: Appl. Phys.* **35**, R15-R42 (2002)
- <sup>xxiii</sup> R. Kaiser, R. E. Rosensweig, *NASA Report*, NASA CR-1407 (1969)
- <sup>xxiv</sup> S. Papell, U. S. Patent 3215572 (1965)

- 
- <sup>xxv</sup> S. E. Khlafalla, G. W. Reimers, U. S. Patent 3764540 (1973)
- <sup>xxvi</sup> R. Massart, *IEEE Trans. Magnetics*. MAG-17 (2), 1247 (1981)
- <sup>xxvii</sup> F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara. *Braz J Phys* 28: (4) 413-427 (1998)
- <sup>xxviii</sup> V. Cabuil, Tese de Doutorado, Universidade Paris VI, (1987)
- <sup>xxix</sup> F. A. Tourinho, Tese de Doutorado de Estado, Univesidade Paris VI, (1988)
- <sup>xxx</sup> F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart and R. Perzynski, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 79, 128 (1989)
- <sup>xxxi</sup> M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 1168.
- <sup>xxxii</sup> E. Tronc and D. Bonnin. *J. Phys. Lett.* 46, L437 (1985).
- <sup>xxxiii</sup> R.J. Hunter. “*Foundations of Colloid Science*”, vol 1. Oxford University Press, Oxford (1999).
- <sup>xxxiv</sup> R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambrige University Press, New York (1985)
- <sup>xxxv</sup> P. C. Sholten, *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids dans Thermomechanics of the Magnetic Fluids*, Berkovsky Ed., Hemisphere Publishing Corporation, Bristol (1978)
- <sup>xxxvi</sup> B. M Berkovsky, V. F. Mendvedev, M. S. Krakov, *Magnetic Fluids – Engineering Applications*, Oxford Press, Oxford (1993)
- <sup>xxxvii</sup> E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski. *J. Chem. Phys.* **111**, 7147 (1999)
- <sup>xxxviii</sup> J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, Londres (1985)
- <sup>xxxix</sup> P. M. Chaikin, P. Pincus, S. Alexander, D. Hone, *J. Colloid Interface Sci.* **89**, (1982) 555.
- <sup>xl</sup> D. Hone, S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 1474.
- <sup>xli</sup> M. O. Robbins, K. Kremer, G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3286.
- <sup>xlii</sup> A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, *Eur. Phys. J. E.* **6** (2001) 29
- <sup>xliii</sup> F. A. Tourinho, A. F. C. Campos, R. Aquino, M. C. F. L. Lara, G. J. da Silva, J. Depeyrot, *Braz. J. Phys.* **32** (2002) 501.
- <sup>xliv</sup> T. Zuyi, D. Wenming, *J. Colloid Inter. Sci.* **208** (1998) 248.
- <sup>xlv</sup> A. F. C. Campos, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, (2205)
- <sup>xlvi</sup> L. A. Wilen, J. S. Wettlanfer, M. Elbaum, M. Shick, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 12426.
- <sup>xlvii</sup> R. Aquino, F. A. Tourinho, R. Itri, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **252** (2002) 23.

- 
- <sup>xlvi</sup> B. M. Berkovsky, *Thermomechanics of Magnetic Fluids – Theory and Applications*, (Hemisphere Publishing Corporation, London, 1990).
- <sup>xlix</sup> B. M. Bervovsky, V. F. Medvedev, M. S. Krakov, *Magnetic Fluids: Engineering Applications*, (Oxford University Press, Oxford, 1993).
- <sup>l</sup> R. Aquino, Dissertação de Mestrado, Brasília (1998)
- <sup>li</sup> R.M. Cornell and U. Schwertmann. “*The Iron Oxides*”. John Wiley & Sons, New York (1997).
- <sup>lii</sup> J. Inczédy, *Analytical Applications of Complex Equilibria*, Ellis Horwood Limited - John Wiley & Sons, London (1976).
- <sup>liii</sup> C. Hammond. “*The basics of Crystallography and diffraction*”, Oxford University Press. New York USA, (1997).
- <sup>liv</sup> “*Inorganic Crystal Structure Data (ICSD)*”, FindIt, version 1.3.1 (2003).
- <sup>lv</sup> E. Hasmonay, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J.-C. Bacri, R. Perzynski, Yu.L. Raikher and I. Rosenman. *J. Appl. Phys.* **88**, 6628 (2000).
- <sup>lvi</sup> H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-rays Diffraction Procedures*, (J. Wiley & Sons, New York, 1962)
- <sup>lvii</sup> R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil and E. Hasmonay. *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 1 (1995).
- <sup>lviii</sup> R. Massart, J. Roger. V. Cabuil. *Braz. J. Phys.* **25(2)**, 120 (1995).
- <sup>lix</sup> M.H. Sousa. *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6, Universidade de Brasília (2003).
- <sup>lx</sup> J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski, *J. Phys. Chem. B*, submitted (2007).
- <sup>lxi</sup> J. A. Gomes, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília e Université Pierre et Marie Curie (2007).
- <sup>lxii</sup> X. Batle and A. Labarta. *J Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 15 (2002).
- <sup>lxiii</sup> D. A. Bloss, *Crystallography and Crystal Chemistry – an Introduction*, Rinehart and Winston Inc. New York (1971)
- <sup>lxiv</sup> F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry* 2<sup>nd</sup> ed., Oxford University Press, London (1995).
- <sup>lxv</sup> C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9828.
- <sup>lxvi</sup> B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, London (1972)
- <sup>lxvii</sup> E. P. Wohlfarth, “*Ferromagnetic Materials*”. Vol 2, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1982)

- 
- lxxviii L. Néel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949); *C. R. Acad. Sci.* **228**, 664 (1949)
- lxxix X. Batle, A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 15 (2002).
- lxxx R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff and S. Foner. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 394 (1996).
- lxxxi W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard and D. Mailly. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791 (1997).
- lxxxii Yu. L. Raikher and R. Perzynski, “*Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*”, D. Fiorani, Springer, New York, (2005).
- lxxxiii J.L. Dormann and D. Fiorani. “*Magnetic properties of fine particles*”. North holland, Amsterdam (1992).
- lxxxiv A.E. Berkowitz, J.W. Shuele and P.J. Flanders. *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 (1968).
- lxxxv J.M.D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140 (1971).
- lxxxvi F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov and E. Dubois. *J Magn Magn Mater.* **186(1-2)**, 175 (1998).
- lxxxvii A.E. Berkowitz, J.A. Lahut, I.S. Jacob, L.M. Levinson and D.W. Forester. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 594 (1975).
- lxxxviii D. Lins, A.C. Nunes, C.F. Majkrzark and A.E. Berkowitz. *J. Magn. Magn. Mat.* **145**, 343 (1995).
- lxxxix R. Aquino, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, E. Dubois and R. Perzynski. *Phys. Rev. B.* **72**, 184435 (2005).
- lxxx S. A. Friedberg, D. L. Burk, *Phys. Rev.* **98**, 1200 (1955).
- lxxxii G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. Chen, W. B. Yelon, *J. Appl. Phys.* **87(11)**, 8005 (2000).
- lxxxiii T. Sato, M. Haneda, M. Seki, T. Iijima, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **A50**, 13 (1990).
- lxxxiiii S. A. Oliver, H. H. Hamdeh, J. C. Ho, *Phys. Rev. B*, **60**, 3400 (1999).
- lxxxv M. R. Anantharaman, S. Jagatheesan, K. A. Malini, S. Sindhu, A. Narayanasamy, C. N. Chinnasamy, J. P. Jacobs, S. Reijne, K. Seshan, R. H. H. Smits, H. H. Brongersma, *J. Magn. Mater.* **189**, 83 (1998).
- lxxxvi H. H. Hamdeh, J. C. Ho, S. A. Oliver, R. J. Willey, G. Oliveri, G. Busca, *J. Appl. Phys.* **81**, 185 (1997).
- lxxxvii E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, V. G. Harris, *J. Appl. Phys.* **85**, 5175 (1999).
- lxxxviii J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. L. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, *Phys. Rev. B* **54**, 9288 (1996).
- lxxxix G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. Z. Ziang, *J. Appl. Phys.* **84(2)**, 1101 (1998).

- 
- <sup>lxxxix</sup> C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, *Phys. Rev. B*, **63**, 184108 (2001).
- <sup>xc</sup> B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, London, (1972)
- <sup>xci</sup> L. Néel, *Ann. Geophys.* 5, 99 (1949); *C. R. Acad. Sci.* 228, 664 (1949)
- <sup>xcii</sup> Yu. L. Raikher, M. I. Shiliomis, *in* Relaxation phenomena in condensed matter. Ed. W. Coffey. Advances in Chemical Physical Series, Vol. 87, 595 (1994)
- <sup>xciii</sup> J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, J. Servais, *J. Physique (France)* **48**, 1385 (1987).
- <sup>xciv</sup> M. I. Shiliomis, *Sov. Phys. Usp.* 112, 153 (1974).
- <sup>xcv</sup> Magnetic Fluids and Applications – Handbook, edited by B. Berkovsky.
- <sup>xcvi</sup> É. du Trémolet de Lacheisserie, Dir., Magnétisme – I Fondements, Collection Grenoble Sciences, Grenoble, p.121 (1999).
- <sup>xcvii</sup> R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science – Vol. I.* Clarendo Press, Oxford (1989).
- <sup>xcviii</sup> E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, *J. Chem. Phys.* **111**, 7147 (1999).
- <sup>xcix</sup> F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Boué, A. Cebers, R. Perzynski, *Phys. Rev. E* **65**, 031403 (2002)
- <sup>c</sup> F. Gazeau, F. Boué, E. Dubois, R. Perzynski, *J. of Physics : Condensed Matter* (à paraître en 2003)
- <sup>ci</sup> E. Hasmonay, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J.-C. Bacri, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, I. Rosenman, *J. Appl. Phys.* **88**, 6628 (2000)
- <sup>cii</sup> E.C. Sousa, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília (2003);
- <sup>ciii</sup> C. R. Alves, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília (2003)
- <sup>civ</sup> E. Hamonay, These, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1998)
- <sup>cv</sup> J.C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, D. Salin, *J. Physique Lettres* **46**, L119 (1985)
- <sup>cvi</sup> J.C. Bacri, D. Gorse *J. Phys. France* **44** (1983) 985
- <sup>cvii</sup> V. Berejnov, J.C. Bacri, V. Cabuil, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, *Europhys. Lett.* **41**(1998) 507
- <sup>cviii</sup> C. Wilhelm, F. Gazeau, J. Roger, J.N. Pons, M.F. Salis, R. Perzynski, J.C. Bacri, *Phys. Rev. E* **65** (2002) 031404
- <sup>cix</sup> J. Ferré, G.A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 513

- 
- <sup>cx</sup> E. Hasmonay, E. Dubois, J. C. Bacri, R. Perzynski, Y.L. Raikher, V. I. Stepanov, *Eur. Phys. J. B*, **5** (1998) 859
- <sup>cx<sup>i</sup></sup> E. Dubois, *Tese de Doutorado*, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1997)
- <sup>cx<sup>ii</sup></sup> J. Ferré, G.A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 513 (1984)
- <sup>cx<sup>iii</sup></sup> E. Hasmonay, E. Dubois, J. C. Bacri, R. Perzynski, Y.L. Raikher, V. I. Stepanov, *Eur. Phys. J. B*, **5**, 859 (1998)
- <sup>cx<sup>iv</sup></sup> F. Chaput, J. P. Boilot, M. Canva, <sup>a</sup> Brun, R. Perzynski, D. Zins, *J. Non Cryst. Sol.* **160**, 177 (1993).
- <sup>cx<sup>v</sup></sup> F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, V. Stepanov, E. Dubois, *J. Magn. Magn. Matter.* **186**, 175 (1998).
- <sup>cx<sup>vi</sup></sup> E. C. Sousa, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, H. R. Rechenberg, G. F. Goya, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mat.* Submitted (2003)
- <sup>cx<sup>vii</sup></sup> D. Fiorani, A. M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, H. Romero, *Physica B* **320**, 122 (2002)
- <sup>cx<sup>viii</sup></sup> H. Benoit, *Ann. Phys. Paris*, **12**, 6 (1951).
- <sup>cx<sup>ix</sup></sup> C. Wilhelm, F. Gazeau, J. Roger, J.N. Pons, M.F. Salis, R. Perzynski, J.C. Bacri, *Phys. Rev. E* **65** (2002) 031404
- <sup>cx<sup>x</sup></sup> H.W. Davies, J.P. Lewellyn, *J. Phys.* **13**, 2327 (1980)
- <sup>cx<sup>xi</sup></sup> G. Grynberg, A. Aspect, C. Fabre. *Introduction aux lasers et à l’optique quantique*. Ellipses, Paris, 1997.
- <sup>cx<sup>xii</sup></sup> H.W. Davies et J.P. Llewellyn. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **13**, 2327, 1980.
- <sup>cx<sup>xiii</sup></sup> F. Donatini, D. Jamon, J. Monin, S. Neveu, *IEEE Trans. Magn.* **35**, 4311 (1999)
- <sup>cx<sup>xiv</sup></sup> D. Jamon, S. Robert, F. Donatini, et al., *IEEE Trans. Magn.* **37**, 3803 (2001)
- <sup>cx<sup>xv</sup></sup> F. Royer, *Tese de Doutorado*, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble (2004)
- <sup>cx<sup>xvi</sup></sup> F. Royer, D. Jamon, J.J. Rousseau, V. Cabuil, D. Zins, H. Roux, and C. Bovier, *European Physical Journal*, **22**(2), 83-87 (2003).
- <sup>cx<sup>xvii</sup></sup> F. Royer, D. Jamon, J.J. Rousseau, D. Zins, V. Cabuil, S. Neveu, H. Roux. *Progr Colloid Polym Sci* , **126**, 155- 158 (2004).
- <sup>cx<sup>xviii</sup></sup> *Surface effects in magnetic nanoparticles*, D. Fiorani (ed.), Springer Publ., New York (2005).
- <sup>cx<sup>xix</sup></sup> A. E. Berkowitz, W. J. Schuele, P. J. Flanders, *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 (1968).
- <sup>cx<sup>xx</sup></sup> A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, I. S. Jacobs, L. M. Levinson, D. W. Forester, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 594 (1975).

- 
- <sup>cxxx</sup><sub>i</sub> A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, C. E. van Buren, *IEEE Trans. Magn.* **16**, 184 (1980).
- <sup>cxxx</sup><sub>ii</sub> A. H. Morrish, K. Haneda, , *J. Appl. Phys.* **52**, 2496 (1981).
- <sup>cxxx</sup><sub>iii</sub> J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1140 – 1142 (1971).
- <sup>cxxx</sup><sub>iv</sub> R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, S. Foner, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 394-379 (1996).
- <sup>cxxx</sup><sub>v</sub> R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, S. Foner, *J. Appl. Phys.* **81**, 5552 (1997).
- <sup>cxxx</sup><sub>vi</sub> B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998).
- <sup>cxxx</sup><sub>vii</sub> J. L. Dormann, F. d’Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui, M. Nogues, *Phys. Rev. B* **53**, 14291 (1996).
- <sup>cxxx</sup><sub>viii</sub> F. Gazeau, E. Dubois, M. Hennion, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, *Europhys. Lett.* **40**, 575 (1997).
- <sup>cxxx</sup><sub>ix</sub> F. Gazeau, J-C Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, E. Dubois, *J. Magn. Magn. Matter.*, **186** (1-2) (1998).
- <sup>cx</sup><sub>l</sub> V. P. Shilov, Yu. L. Raikher, J. C. Bacri, F. Gazeau, R. Perzynski, *Phys. Rev. B* **60**, 11902 (1999).
- <sup>cx</sup><sub>li</sub> E. Hasmonay, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. C. Bacri, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, I. Rosenman, *J. Appl. Phys.* **88**, 6628 (2000).
- <sup>cx</sup><sub>lii</sub> E. Tronc, D. Fiorani, M. Nogués, A. M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, J. M. Grenèche, W. Wernsdorfer, N. Galvez, C. Chanéac, D. Mailly, J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mat.* **262**, 6-14 (2003)
- <sup>cx</sup><sub>liii</sub> H. Kachkachi, A. Ezzir, M. Nogués, E. Tronc, *Eur. Phys. J. B* **14**, 681 (2000).
- <sup>cx</sup><sub>liv</sub> E. de Biasi, C. A. Ramos, R. D. Zysler, H. Romero, *Phys Rev B* **65**, 144416-1 (2002).
- <sup>cx</sup><sub>lv</sub> R. Aquino, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, E. Dubois R. Perzynski, *Phys. Rev. B* **72**, 184435 (2005).
- <sup>cx</sup><sub>lvi</sub> C. Kittel, “*Introdução à Física da Estado Sólido*”, quinta edição, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1978).
- <sup>cx</sup><sub>lvii</sub> S. Blundell, “*Magnetism in condensed matter*”, Oxford University Press, New York (2001).
- <sup>cx</sup><sub>lviii</sub> H. Kaplan, *Phys. Rev.* **86**, 121 (1952).
- <sup>cx</sup><sub>lix</sub> R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999).
- <sup>cl</sup> P. V. Hendriksen, S. Linderoth, P. -A. Lindgard, *Phys. Rev. B* **48**, 7259 (1993).

- 
- <sup>cli</sup> P. V. Hendriksen, S. Linderoth, P.-A. Lingard, *J. Magn. Magn. Mat.* **104-107**, 1577-1579 (1992).
- <sup>clii</sup> P. V. Hendriksen, S. Linderoth, P. A. Lingard, *J. Phys. Condens. Mater.* **5**, 5675 (1993)
- <sup>cliii</sup> S. Linderoth, L. Balcells, A. Labarta, J. Tejada, P. V. Hendriksen, S. A. Sethi, *J. Magn. Magn. Mat.* **124**, 269 (1993).
- <sup>cliv</sup> J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostokas, *Phys. Rev B* **54**, 9288 (1996).
- <sup>clv</sup> Cullity B. D, “*Introduction to Magnetic Material*”, Addison-Wesley Publishing Company Inc, Massachusetts, (1972)
- <sup>clvi</sup> E.C. Sousa, M.H. Sousa, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, M.F.C.L. Lara, F.A. Tourinho and J. Depeyrot. *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, e1215 (2004).
- <sup>clvii</sup> J. A. Gomes, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília (2003).
- <sup>clviii</sup> W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncey, A. Loiseau, H. Pascard, D. Mailly, *Phys.Rev.Lett.* **78**, 1791 (1997).
- <sup>clix</sup> L. del Bianco, A. Hernando, D. Fiorani, *Phys. Stat. Sol. (a)* **189**, 533 (2002).
- <sup>clx</sup> Yu. A. Koksharov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, G. Yu. Yurkov, D. A. Pankratov, L. A. Ponomarenko, M. G. Mikheev, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, A. M. Tishin, *Phys. Rev B* **63**, 012407 (2000).
- <sup>clxi</sup> A. J. Heeger, T. W. Houston, *Phys. Rev.* **135**, A661 (1964).
- <sup>clxii</sup> J. L. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D’Orazio, L. Spinu, M. Nogues, H. Kachkachi, and J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 23 (1999).
- <sup>clxiii</sup> M. Garcia del Muro, X. Batlle, A. Labarta, *Phys. Rev B* **59**, 13584 (1999).
- <sup>clxiv</sup> Gunther K. Wertheim *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, New York (1964).
- <sup>clxv</sup> H. R. Rechenberg, *Introdução à espectroscopia Mössbauer*, Notas de curso, Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1995).
- <sup>clxvi</sup> V.G. Bhide, Tata McGraw *Mössbauer Effect and its Applications*, -Hill Publishing Co. Ltd. (1973).
- <sup>clxvii</sup> .L. Dormann, D. Fiorani (Eds) *Magnetic properties of fine particles*, North holland, Amsterdam, 1992; J.L. Dormann, E. Tronc, D. Fiorani, *Advances in Chemical Physics Series*, vol. **98** Wiley, New-York, 1997, Chap. 4 p. 283.
- <sup>clxviii</sup> H. H. Wickman e G. K. Wertheim, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, p. 582 (1968).
- <sup>clxix</sup> C. R. Alves, R. Aquino, J. Depeyrot, F. A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski, *J. Mater. Sci.* **42**, 2297 (2007).

- 
- clxx C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpadian et al, *Phys. Rev. B*, **63**, 184108 (2001)
- clxxi S. Chkoundali, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, P. Molinié, M. Danot, F. Villain and J. M. Grenèche, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 4357 (2004).
- clxxii L. Néel, *Ann. Géophys.* **5**, 99 (1949)
- clxxiii C. P. Bean, *J. Appl. Phys.* **26**, 1381 (1955).
- clxxiv J. L. Dormann, *Revue Phys. Appl.*, **16**, 275 (1981).
- clxxv X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D*, **35**, R15 (2002).
- clxxvi R. Aquino, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, E. Dubois R. Perzynski, *Phys. Rev. B* **72**, 184435 (2005).
- clxxvii Yu. L. Raikher and R. Perzynski, “*Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*”, D. Fiorani, Springer, New York, (2005).
- clxxviii E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J. C. Bacri, and R. Perzynski, *Eur. Phys. J. B* **21**, 19 (2001).
- clxxix W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncey, A. Loiseau, H. Pascard, D. Mailly, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1791.
- clxxx Magnétisme, *Sous la Direction d’Etienne du Trémolet de Lacheisserire*, Collection Grenoble Sciences, vol. 1 (1999)
- clxxxi J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, *J. Mag. Mag. Mat.*, **71**, 246 (1988)
- clxxxii Magnétisme, *sous la direction d’Etienne du Trémolet de Lacheisserire*, Collection Grenoble Sciences, vol. 2 (1999).
- clxxxiii L. Néel, *J. Phys. Radium*, **15**, 225 (1954).
- clxxxiv A. Aharoni, *Introduction to the theory of ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford (1996).
- clxxxv J. L. Dormann, D. Fiorani, *Magnetic Properties of Fine Particles*, North Holland, Amsterdam (1992)
- clxxxvi J. L. Dormann, E. Tronc, D. Fiorani, *Advances in Chemical Physical Series*, **98**, 283 Wiley, New York (1997)
- clxxxvii F. Gazeau, *Dynamiques Magnétiques et Browniennes des Nanoparticules d’un Ferrofluide*, Thèse de Doctorat de l’Université Denis Diderot (1997).
- clxxxviii F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, E. Dubois, *J. Mag. Mag. Mat.*, **186**, 175 (1998)

- 
- clxxxix R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr., S. Foner, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 394 (1996). R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B*, **59**, 6321 (1999).
- cxix R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999).
- cxci Magnétisme, *Sous la Direction d'Eienne du Trémolet de Lacheisserire*, Collection Grenoble Sciences, vol. 1 (1999).
- cxcii F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Boué, A. Cebers, R. Perzynski, *Phys. Rev. E*, **65**, 031403 (2002)
- cxciiii E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7147 (1999)
- cxciiv J. L. Dormann, *Revue Phys. Appl.*, **16**, 275 (1981).
- cxci v S. Mørup, *Hyperfine Interactions*, **60**, 959 (1990)
- cxci vi D. Fiorani, A. M. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, H. Romero, *Physica B*, **320**, 122 (2002)
- cxci vii M. F. Hansen, S. Mørup, *J. Mag. Mag. Mat.*, **184**, 262 (1998)
- cxci viii 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)
- cxci ix X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D* **35**, R15 (2002).
- cc F. Bødker, S. Mørup, S. Linderorth, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994).
- cci H. Kachkachi, A Ezzir, M. Nogues, E. Tronc, *Eur. Phys. J. B*, **14**, 681 (2000)
- ccii B. M. Berkovsky, *Magnetic Fluids and Applications – Handbook*, (Beggel House, New York, 1996).
- cciii R. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- cciv M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1999) 269.
- ccv D. G. Mitchell, *J. Magn. Reson. Imaging.* **7** (1997) 1.
- ccvi O. Iglesias, A. Labarta, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184416.
- ccvii X. Batle and A. Labarta, *J. Phys. D* **35** (2002) R15.
- ccviii R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 6321.
- ccix P. Prené, E. Tronc, J.P. Jolivet, J. Livage, R. Cherkaoui, M. Noguès, J.L. Dormann, *Hyperfine Interactions* **93**, 1409 (1994); 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**, 129 (1995).
- ccx E. C. Sousa, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. C. F. L. e Lara, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.*, **289**, 118 (2005)
- ccxi G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, M. P. Morales, *J. Appl. Phys.* **94**, 3520 (2003).

- 
- <sup>ccxii</sup> F. C. Fonseca, A. S. Ferlauto, F. Alvarez, G. F. Goya, R. F. Jardim, *J. Appl. Phys.* **97**, 044313 (2005).
- <sup>ccxiii</sup> M.A. Martsenyuk, Yu.L. Raikher, M.I. Shliomis, *Sov. Phys. JETP* **38**, 413 (1974).
- <sup>ccxiv</sup> E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J. C. Bacri, and R. Perzynski, *Eur. Phys. J. B* **21**, 19 (2001).
- <sup>ccxv</sup> E. Blums, A. Cebers, M.M. Maiorov, *Magnetic Fluids*, Walter de Gruyter, Berlin, (1997).
- <sup>ccxvi</sup> Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Hasmonay, R. Perzynski, *J. Appl. Phys.* **96**, 5226 (2004).
- <sup>ccxvii</sup> D. W. Davisson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19**,1484 (1951).
- <sup>ccxviii</sup> H. Benoit, *Ann. Phys.* **12**, 6 (1951).
- <sup>ccxix</sup> A. Aharoni, *J. Appl Phys.* **61**, 3302 (1987) ; A. Aharoni, *J. Appl Phys.* **63**, 4605 (1988).
- <sup>ccxx</sup> J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, C. G Hadjipanayis, *Phys. Rev. B* **76**, 6316 (1994).
- <sup>ccxxi</sup> J. L. Dormann, D. Fiorani (Eds) *Magnetic properties of fine particles*, North holland, Amsterdam, 1992.
- <sup>ccxxii</sup> S. Mørup, J. A. Dumesic, H. Topsøe, *Applications of Mössbauer Spectroscopy - vol II*, Academic Press New York (1980).
- <sup>ccxxiii</sup> S. Mørup, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Plenum Press New York (1987).
- <sup>ccxxiv</sup> S. Mørup, *Magnetic Properties of Fine Particles*, Delta Series Amsterdam (1992)
- <sup>ccxxv</sup> S. Mørup, *J. Mag. Mag. Mat.*, **37**, 39 (1983).
- <sup>ccxxvi</sup> J. Chappert, R. B. Frankel, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 570 (1967).
- <sup>ccxxvii</sup> M. H. Sousa, *Tese de Doutorado em cotutela*, Université Pierre et Marie Curie e Universidade de Brasília (2003).