UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estrutura, propriedades magnéticas, ópticas lineares e
não lineares de ferrofluidos: efeito do tamanho das
nanopartículas**

Eduardo Sell Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Dissertação de mestrado apresentada ao Ins-
tituto de Física para a obtenção do título de
Mestre em Ciências

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (Orientador), IFUSP

Prof. Dr. André de Pinho Vieira, IFUSP

Prof. Dr. Leonardo de Boni, IFSC - USP

São Paulo

2015

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Gonçalves, Eduardo Sell

Estrutura, propriedades magnéticas, ópticas lineares e não lineares de ferrofluidos: efeito do tamanho das nanopartículas. São Paulo, 2015.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. Física Experimental.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Área de Concentração: Física.

Unitermos: 1. Flúidos complexos; 2. Nanopartículas; 3. Óptica não linear; 4. Nanomagnetismo; 5. Varredura Z.

USP/IF/SBI-080/2015

*Aos meus pais, que muito me apoiaram e
incentivaram.*

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por todo o apoio e encorajamento que me foi dado, bem como pelo incentivo à curiosidade desde cedo.

Ao Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto pela orientação, pelas discussões, ensinamentos e pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Ao Daniel H.G. Espinosa pelo trabalho em conjunto no laboratório, pelas sugestões, discussões e ensinamentos.

Agradeço à Thais H. Stump pelo suporte e companhia durante todo esse tempo, sem a qual não seria possível a realização desse trabalho, bem como pela paciência na convivência mesmo nos momentos turbulentos.

Aos amigos do Grupo de Fluidos Complexos, André, Arnaldo, Cassio, Celso, Daniel, Dennys, Eva, Fernando, Luiz, Renata, pelas conversas, discussões e momentos de descontração.

Aos funcionários do Grupo, sempre dispostos a ajudar.

Aos amigos do período da graduação, Bruna, Daniel, Santista, Panda, Felipe, André, Layla e Paulo, pelas conversas, encontros sempre alegres e inúmeros momentos de diversão.

Ao Prof. Dr. Cristiano L. P. Oliveira, pelos ensinamentos e auxílio na compreensão de dados de espalhamento de raios X.

Ao Prof. Dr. Daniel R. Cornejo e Prof. Dr. Marcelo Knobel pelos ensinamentos a cerca dos processos magnéticos nos materiais estudados.

À FAPESP, pelo apoio financeiro, processo 2013/13384-1, e às demais agências, CNPq, CAPES e ao INCT-FCx.

Enfim, agradeço a todos aqueles que contribuíram para a realização desse trabalho.

Resumo

Nanofluidos magnéticos formados por partículas de ferrite de manganês eletricamente carregadas foram estudados sob o ponto de vista estrutural, magnético e óptico. Características estruturais foram analisadas por meio da técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS), que permitiu a determinação da distribuição de diâmetros de nanopartículas em solução. Assim, foi possível determinar o comportamento lognormal da distribuição de tamanhos nas amostras, bem como o diâmetro médio das soluções estudadas, Mn3, Mn4 e Mn6, como $2.8nm$, $3.4nm$ e $6.2nm$, respectivamente. Ademais, foi investigada a magnetização das diferentes soluções em função da temperatura sob o protocolo ZFC/FC, permitindo a determinação da distribuição de temperaturas de bloqueio, grandeza que depende do volume das partículas. Ao comparar as distribuições obtidas, foi constatado que aquela determinada por medidas magnéticas era mais estreita do que a por SAXS, indicando interações dipolares entre partículas. Essa hipótese foi corroborada por medidas de suscetibilidade ac, que resultaram em tempos de relaxação muito curtos, incompatíveis com modelos de partículas únicas, levando à conclusão da existência de um comprimento de correlação Λ , com N partículas interagindo no volume de correlação Λ^3 . Tais grupos de partículas não correspondem a aglomerados físicos, uma vez que alterações de densidade eletrônica não foram verificadas nas curvas de espalhamento de raios X, mas sim a *clusters* magnéticos, que respondem ao campo externo em conjunto. A análise dos resultados de magnetização ac e dc, simultaneamente, evidenciou ainda alterações na anisotropia das partículas, efeitos de superfície devido à redução de tamanho do cristal. O estudo de propriedades ópticas lineares permitiu a determinação do espectro de absorção em função da concentração de nanopartículas em solução. Desse modo, foi verificada a validade da lei de Beer-Lambert em uma região do espectro, para $300nm \leq \lambda \leq 600nm$. O *gap* óptico foi determinado para as transições diretas e indiretas como $E_{gap}^{Dir} = 3.07 \pm 0.15eV$ e $E_{gap}^{Ind} = 2.06 \pm 0.11eV$, respectivamente. Por fim, propriedades ópticas não lineares foram estudadas por meio da técnica de *z-scan* na escala de femto-segundo, a fim de estudar efeitos de origem eletrônica. Curvas foram obtidas e, por meio de ajustes de equações teóricas, foi possível a determinação dos parâmetros não lineares. Contudo, estudos adicionais evidenciaram que tais sinais não eram de origem eletrônica, mas sim térmica, como formação de lente térmica e termodifusão. Assim, os coeficientes não lineares dos ferrofluidos não puderam ser determinados com precisão, de maneira que apenas valores máximos desses coeficientes foram obtidos independentemente do tamanho das nanopartículas, sendo $\beta_{max} = 3.9 \times 10^{-2}cm/GW$ o valor máximo para o coeficiente de absorção de dois fótons e $|n_{2max}| = 5.3 \times 10^{-16}cm^2/W$, para o índice de refração não linear.

Abstract

Magnetic nanofluids formed by electrically charged manganese ferrite particles were studied under the structural, magnetic and optical point of view. Structural characteristics were analyzed by small angle X-rays scattering (SAXS) technique, which allowed determining the nanoparticles' size distribution. Thus, it was possible to determine the lognormal behavior of the size distribution, as well as the particles' mean diameter of the studied solutions, Mn3, Mn4 and Mn6, as $2.8nm$, $3.4nm$ and $6.2nm$, respectively. Also, the magnetization of the different solutions was investigated as a function of the temperature under the ZFC/FC protocol, allowing the determination of the blocking temperature distribution, quantity that depends on the nanoparticles' volume. Comparing the distributions obtained it was noted that the obtained by magnetic measurements was narrower than the one obtained by SAXS, which indicates dipolar interactions between nanoparticles. This hypothesis was supported by ac susceptibility measurements, which resulted in very short relaxation times, incompatible with single particles models, leading to the conclusion of the existence of a correlation length Λ with N interaction particles in the correlation volume Λ^3 . Those particles groups do not correspond to physical clusters, since electron density changes were not observed in X-rays scattering curves, but to magnetic clusters that responds collectively to the external field. The simultaneous analysis of ac and dc magnetization results showed changes in the anisotropy of the particles, surface effects due to reduction of crystal size. The study of linear optical properties allowed the determination of the absorption spectrum as a function of the nanoparticles' concentration in solution. Thus, the validity of the Beer-Lambert law was verified for the wavelength range $300nm \leq \lambda \leq 600nm$. The optical gap was determined for direct and indirect transitions as $E_{gap}^{Dir} = 3.07 \pm 0.15eV$ and $E_{gap}^{Ind} = 2.06 \pm 0.11eV$, respectively. Finally, nonlinear optical properties were studied by the z-scan technique in the femto-second time scale. Curves were obtained and, by means of theoretical equations adjustments to the data, it was possible to determine nonlinear parameters. However, additional studies have shown that such effects were not of electronic origin, but thermal, as thermal lens and thermodiffusion. Thus, the nonlinear coefficient of ferrofluids could not be determined accurately, only maximum values of these coefficients were obtained regardless of the size of the nanoparticles, as $\beta_{max} = 3.9 \times 10^{-2}cm/GW$ the maximum value of the two photon absorption coefficient and $|n_{2max}| = 5.3 \times 10^{-16}cm^2/W$ for the nonlinear refraction index.

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentos e Modelos Teóricos	4
2.1	Ferrofluidos	4
2.2	Distribuição Lognormal	5
2.3	Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos	6
2.4	Propriedades Magnéticas	7
2.4.1	Domínios Magnéticos	7
2.4.2	Anisotropia	8
2.4.3	Superparamagnetismo	9
2.4.4	Modelo de Stoner-Wohlfarth	10
2.4.5	Modelagem Fenomenológica	11
2.5	Propriedades Ópticas	14
2.5.1	Descrição Fenomenológica	14
	Transições Diretas	17
	Transições Indiretas	17
	Determinação do <i>Gap</i> de Energia	19
2.5.2	Propriedades Ópticas Lineares	19
	Índice de Refração Linear	19
	Absorção Linear	20
2.5.3	Propriedades Ópticas Não Lineares	21
2.5.4	Técnica de Varredura-Z	22
	Modelo de Sheik-Bahae	24
3	Amostras, Arranjos e Métodos Experimentais	25
3.1	Ferrofluidos Estudados	25
3.2	Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos	25
3.3	Propriedades Magnéticas	26

3.4	Propriedades Ópticas	26
3.4.1	Óptica Linear	26
3.4.2	Óptica Não Linear: Varredura-Z	27
	Alinhamento	28
	Porta amostras	28
	Equações de ajuste	29
4	Resultados e Discussão	30
4.1	Espalhamento de raios X a baixos ângulos	30
4.2	Propriedades Magnéticas	32
4.3	Propriedades Ópticas	37
4.3.1	Óptica Linear	37
4.3.2	Óptica Não Linear: Varredura-Z	41
5	Conclusões	60
	Bibliografia	63
A	Trabalhos publicados	68

Lista de Figuras

2.1	Função distribuição lognormal de uma variável aleatória x . As linhas verticais correspondem aos valores x_{max} (linha contínua), $\bar{x}$ (linha pontilhada) e $\langle x \rangle$ (linha tracejada), calculados conforme as equações 2.2.	6
2.2	Ilustração das linhas de campo magnético no espaço devido à magnetização de materiais com diferentes subdivisões em domínios magnéticos.	8
2.3	Nanopartícula magnética com eixo fácil alinhado ao longo do eixo z . O campo externo $\vec{H}$ aplicado tem as coordenadas esféricas descritas pelos ângulos θ_H e ϕ_H , de forma que o momento magnético $\vec{\mu}$ apresenta as coordenadas θ e ϕ	10
2.4	Energia de anisotropia em função do ângulo do vetor momento magnético com o eixo de fácil magnetização θ . (a) $H = 0$ e (b) $H \neq 0$, com $\theta_H = \pi$	11
2.5	Simulação de curvas de ZFC/FC para uma solução com distribuição lognormal de temperaturas de bloqueio T_B . (a) Parâmetro $\sigma = 0.4$ mantido constante e $\langle T_B \rangle$ sendo variado, conforme valores indicados. (b) Temperatura de bloqueio média constante $\langle T_B \rangle = 62K$ e σ sendo variado. É indicado o valor do pico da curva de ZFC, usualmente definido como o valor da temperatura de bloqueio.	14
2.6	Tipos de <i>band gap</i> de cristais semicondutores. A figura 2.6(a) apresenta um modelo de <i>band gap</i> direto, enquanto a figura 2.6(b), <i>band gap</i> indireto.	16
2.7	Ilustração de parte do arranjo experimental da técnica de varredura- z , em torno da posição de deslocamento da amostra. A configuração fechada é apresentada na figura 2.7(a), enquanto na 2.7(b) é apresentada a configuração aberta.	22
2.8	Desvio do feixe devido a autofocalização da amostra em diferentes posições ao longo do eixo z : (a) $z < 0$, (b) $z > 0$ e (c) $z = 0$	23
2.9	Simulação numérica de curvas típicas obtidas pela técnica <i>z-scan</i> . (a) Configuração fechada. A curva vermelha e sólida corresponde ao resultado da medida de uma amostra com índice de refração não linear positivo, enquanto a linha negra e tracejada, de uma amostra com índice de refração não linear negativo. (b) Curva típica obtida em uma medida na configuração aberta de uma amostra com $\beta \neq 0$	23

3.1	Desenho esquemático do experimento de espalhamento de raios X	26
3.2	Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado nas medidas de <i>z-scan</i> . L1 e L2 são lentes utilizadas para focalizar o feixe na região de deslocamento da amostra e na abertura do detector, respectivamente. D1 e D2 são os detectores utilizados para as medidas nas configurações fechada e aberta, respectivamente.	27
3.3	Trem de pulsos após a saída do laser com frequência $f = 80MHz$ (a) e após a passagem pelo seletor de pulsos, com frequência reduzida para $f = 80Hz$ (b).	27
3.4	Transmitância normalizada devido ao movimento da fenda ao longo do eixo z . Os pontos abertos representam os valores de transmitância obtidos e sua variação estatística, enquanto as linhas contínuas representam os ajustes lineares.	28
3.5	Cálculo da curva apresentada na equação 2.68 em função do número de termos utilizados na soma.	29
4.1	Intensidade de espalhamento de raios X em função do módulo do vetor de espalhamento. Círculos abertos representam dados experimentais enquanto a linha contínua, o melhor ajuste obtido: (a) Mn3, (c) Mn4 e (e) Mn6. Distribuição de raio das nanopartículas normalizado pelo número. Os círculos abertos correspondem à distribuição obtida do ajuste do modelo de Glatter e a linha vermelha ao ajuste lognormal aos dados: (b) Mn3, (d) Mn4 e (f) Mn6. . . .	31
4.2	Curvas de magnetização ZFC/FC. Susceptibilidades magnéticas sob a condição de ZFC (pontos sólidos) e FC (pontos abertos): (a) Mn3, (c) Mn4 e (e) Mn6. Distribuição da temperatura de bloqueio. Círculos abertos representam valores experimentais obtidos por $d(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})/dT$, em que χ_{ZFC} e χ_{FC} representam as susceptibilidades nas condições de ZFC e FC, respectivamente, e a linha contínua representa o melhor ajuste lognormal: (b) Mn3, (d) Mn4 e (f) Mn6.	33
4.3	Propriedades magnéticas do ferrofluido Mn4. (a) Susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para diferentes frequências de campo magnético. (b) Inverso da frequência do campo em função da temperatura de bloqueio.	35
4.4	Espectro de absorção linear das amostras Mn3 (a) e Mn6 (b) com diferentes concentrações volumétricas de nanopartículas.	37
4.5	Verificação da relação linear entre a absorbância e a concentração de nanopartículas nas soluções, lei de Beer-Lambert, para o comprimento de onda $\lambda = 400nm$	39
4.6	Processo de determinação do <i>gap</i> óptico das amostras Mn3 no caso da transição indireta (a) e direta (b).	40
4.7	<i>Gap</i> óptico em função do tamanho das partículas para a transição indireta (a) e direta (b). As linhas tracejadas correspondem ao valor médio determinado.	40

4.8	Espectro de absorção medido e estimativa da intensidade máxima de espalhamento pelo fenômeno de espalhamento Rayleigh.	41
4.9	Medida do perfil do feixe utilizando a câmera <i>Beam profiler</i> e o <i>software</i> de aquisição <i>Coherent Beam-ViewTM USB 4.4</i> em uma posição ao longo do deslocamento da amostra.	42
4.10	Raio médio quadrático do feixe de laser em função do quadrado da posição z , para a determinação dos parâmetros geométricos w_0 e z_0 do arranjo experimental.	43
4.11	Medida da transmitância normalizada T_N em função de z , na configuração fechada, do cristal de seleneto de zinco. Flutuações devidas às imperfeições da amostra não permitiram a determinação do índice de refração não linear n_2	44
4.12	Medida de varredura- z na configuração aberta do cristal de seleneto de zinco e curva de ajusta aos dados experimentais. (a) Determinação simultânea dos melhores parâmetros z_0 e β . (b) Determinação do melhor parâmetro β com comprimento de Raileigh $z_0 = 1.7mm$, determinado independentemente.	45
4.13	Medidas da transmitância normalizada em função da posição z por meio da técnica de <i>z-scan</i> da amostra Mn3. Configuração aberta (a) e configuração fechada (b).	45
4.14	Medida de <i>z-scan</i> da amostra Mn3 com diferentes potências de radiação de fundo sem alteração na energia do pulso. Transmitância total (a) e transmitância axial (b).	46
4.15	Medidas com a técnica de <i>z-scan</i> na configuração fechada com pulsos na escala de tempo de mili-segundos da amostra Mn3 com e sem o uso do <i>shutter</i> . Dados analisados segundo a normalização de lente térmica (a) e normalização do primeiro ponto das curvas de evolução temporal (b).	47
4.16	Medida da transmitância total em função da posição para o cristal de <i>ZnSe</i> sem o obturador, pontos abertos, e acionando-o durante a medida, pontos sólidos.	49
4.17	Medida da transmitância axial em função da posição para a amostra de <i>CS₂</i> sem o obturador, pontos abertos, e acionando-o durante a medida, pontos sólidos. Ajustes realizados com comprimento de Rayleigh $z_0 = 1.7mm$ determinado independentemente.	50
4.18	Medida da transmitância total pela técnica de varredura- z para a amostra de <i>CS₂</i> sem o obturador, pontos abertos, e acionando-o durante a medida, pontos sólidos.	51
4.19	Medidas de varredura- z da amostra Mn3 com $l = 200\mu m$ de espessura na configuração fechada. Pontos abertos correspondem à medidas sem o acionamento do obturador, enquanto pontos sólidos, à medidas acionando o <i>shutter</i>	53
4.20	Medidas da transmitância total com a técnica de <i>z-scan</i> da amostra Mn3 com $l = 200\mu m$ de espessura. Pontos abertos correspondem à medidas sem o acionamento do obturador, enquanto pontos sólidos, à medidas acionando o <i>shutter</i>	54

4.21	Medidas pela técnica de <i>z-scan</i> da transmitância total (a) e transmitância axial (b) da amostra Mn6 com $l = 200\mu m$ de espessura. Pontos abertos correspondem à medidas sem o acionamento do obturador, enquanto pontos sólidos, à medidas acionando o <i>shutter</i>	55
4.22	Medidas de varredura-z na configuração de transmitância total (a) e transmitância axial (b) da amostra Mn6 com $l = 1mm$ de espessura. Pontos abertos correspondem à medidas sem o acionamento do obturador, enquanto pontos sólidos, à medidas acionando o <i>shutter</i>	56
4.23	Varredura-z na configuração fechada em função da potência de fundo da amostra Mn6 com $l = 1mm$ de espessura.	57
4.24	Evolução temporal do sinal elétrico detectado no osciloscópio devido à radiação de fundo na configuração aberta. Potência de fundo equivalente a $P_f = 3.7mW$ (a) e $P_f = 9.0mW$ (b). . .	57
4.25	Medida da amostra Mn6 pela técnica de varredura-z na configuração fechada em diferentes tempos após a abertura do obturador.	58
4.26	Variação do coeficiente termo-óptico da amostra Mn6 determinada por meio do modelo de lente térmica.	59

Lista de Tabelas

4.1	Diâmetro médio $\langle d \rangle$ das nanopartículas, determinado por espalhamento de raios X a baixos ângulos e número de partículas por volume de solução c , na concentração volumétrica de 1.0%.	32
4.2	“Diâmetro magnético” calculado a partir das distribuições de temperaturas de bloqueio, largura da distribuição de volume, obtido por saxs (σ_V), e de temperatura de bloqueio (σ_T) das nanopartículas, número de partículas interagentes (N) no comprimento de correlação (Λ), volume de correlação (Λ^3).	34
4.3	Comparação do valor experimental da barreira de energia $E_a k_B^{-1}$ e previsão teórica $K_{bulk} V_m \sqrt{N} k_B^{-1}$ e constante de anisotropia de superfície K_s das nanopartículas de diferentes diâmetros.	36

Introdução

Fluidos magnéticos ou ferrofluidos [1, 2] são dispersões coloidais formadas por nanopartículas magnéticas, com diâmetros da ordem de $10nm$, em um líquido carregador. Forças atrativas entre os grãos, como a força de van-der-Waals, fazem com que esses tendam a aglomerar e precipitar, sendo necessário introduzir forças repulsivas no sistema para garantir a estabilidade do coloide. Tipicamente, os métodos utilizados para evitar a aglomeração dos grãos são por repulsão estérica, recobrimdo a superfície das partículas com moléculas anfífilas, ou por repulsão elétrica nos casos em que as partículas passam por um tratamento de superfície sendo carregadas eletricamente.

O estudo de sistemas granulares é de grande interesse científico, devido as suas aplicações tecnológicas, como em dispositivos de armazenamento, e suas propriedades magnéticas [3, 4]. Em particular, o comportamento desses materiais na presença de campos magnéticos tem recebido grande atenção no campo de física da matéria condensada. No caso de dispositivos de armazenamento, os grãos são depositados em uma matriz sólida não magnética, de forma que apenas os momentos magnéticos daqueles respondem ao campo aplicado, uma vez que os mesmos não difundem ou giram na matriz. Nanofluidos magnéticos [1], por sua vez, além de estudos de suas propriedades fundamentais, muita atenção é direcionada a suas aplicações, como transferência de calor [5], vedação mecânica [6], bem como em campos biomédicos, incluindo tratamento de câncer por hipertermia magnética [7], transporte de fármacos para regiões específicas do corpo [8], contraste de imagem por ressonância magnética (MRI) [9], dentre outros [10]. Uma vez que as partículas estão em um meio líquido, estão livres para girar fisicamente, de forma que, na presença de um campo magnético externo, é possível que apenas o momento magnético das mesmas seja alinhado ao campo, sem a movimentação da partícula (mecanismo de Néel), bem como a partícula gire como um todo, sendo alinhada ao campo (mecanismo Browniano) [11]. Os dois mecanismos possuem tempos de resposta diferentes, que dependem de propriedades tanto da partícula, como volume e anisotropia, quando do líquido carregador, como a viscosidade do mesmo.

Dentre as técnicas experimentais para estudar propriedades magnéticas desses sistemas, a análise da magnetização sob a condição de *zero-field colling* (ZFC) e *field cooling* (FC) é amplamente utilizada, bem como

da suscetibilidade magnética ao campo alternado [12–14]. Aquela técnica permite o estudo da temperatura de bloqueio média T_B do sistema, enquanto essa, a determinação de T_B em função da frequência de campos magnéticos, assim como do tempo de relaxação. Usualmente, o estudo de materiais nanoestruturados é realizado a fim de determinar a suscetibilidade ac [15], a dependência da temperatura de bloqueio com o campo externo aplicado [16], bem como interações entre as partículas [3, 17–19] e mudanças na constante de anisotropia [17, 20]. Além disso, o estudo da magnetização permite a obtenção da distribuição de temperaturas de bloqueio, relacionada à distribuição de tamanhos das partículas [3].

A análise das medidas de magnetização ZFC/FC pode ser complementada com outras técnicas experimentais. Dentre elas, o espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) é uma das mais adequadas, uma vez que permite a investigação da distribuição de tamanhos diretamente das curvas de espalhamento [21, 22]. Assim, a partir dos dados de magnetização, é possível a determinação da existência de acoplamento magnético entre as nanopartículas, relacionando aqueles dados com os obtidos por SAXS, mesmo que as partículas não estejam fisicamente agrupadas, sem a imposição de flutuações na densidade eletrônica no meio.

Por outro lado, propriedades ópticas não lineares [23] que ocorrem em tempos curtos, da ordem de *femto*-segundos, bem como sua dependência com o tamanho das nanopartículas, ainda não foram suficientemente estudadas. Tais efeitos ocorrem quando um meio é irradiado por um feixe luminoso de intensidade suficientemente alta para que a polarização $\vec{P}$ desse não apresente um comportamento linear com o campo elétrico $\vec{E}$ da luz incidente. Essas propriedades são estudadas em materiais semicondutores devido as suas aplicações tecnológicas, como em diodos emissores de luz [24]. Além disso, cristais nanométricos são amplamente estudados do ponto de vista óptico devido aos efeitos de confinamento impostos pelo tamanho das partículas [25–27]. Estudos recentes mostram que inclusive o olho humano pode responder de forma não linear [28].

Nesse trabalho é apresentado o estudo de nanofluidos magnéticos formados por partículas de ferrite de manganês, $MnFe_2O_4$, realizado sob o ponto de vista estrutural, magnético e óptico. Características estruturais das amostras foram estudadas por meio da técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos, que permitiu a determinação das distribuições de diâmetros de nanopartículas em solução a partir dos dados de intensidade de espalhamento I_s em função do módulo do vetor de espalhamento $\vec{q}$. Assim, foi possível determinar o comportamento lognormal da distribuição de tamanhos nas amostras, bem como o diâmetro médio das partículas nas soluções estudadas. Ademais, a magnetização em função da temperatura sob o protocolo ZFC/FC das nanopartículas foi estudada, permitindo a determinação da distribuição de temperaturas de bloqueio. Além disso, alterações na anisotropia devido aos efeitos de superfície e no tempo de relaxação foram estudados via suscetibilidade ao campo magnético alternado. Por fim, propriedades ópticas lineares foram estudadas em função da concentração de nanopartículas para diferentes amostras, enquanto o estudo de propriedades não lineares na escala de tempo de *femto*-segundos, de origens eletrônicas, foi realizado por meio da técnica de *z-scan* [29–31], que permite a determinação do índice de refração não linear n_2 e do coeficiente de absorção de dois fótons β .

Apesar das regras gramaticais da lingual portuguesa regirem a vírgula como marcador decimal, nessa dissertação o ponto será utilizado com tal finalidade, buscando equalizar a notação utilizada com aquela proveniente dos *softwares* de aquisição e análise de dados. Isso posto, esse trabalho está organizado de maneira que o capítulo 2 apresenta os modelos teóricos e descrições matemáticas dos parâmetros físicos estudados, enquanto são apresentadas, no capítulo 3, informações sobre as amostras estudadas, os arranjos experimentais e os procedimentos adotados. Por sua vez, resultados obtidos e discussões acerca desses estão expostos no capítulo 4, enquanto as conclusões obtidas, no capítulo 5. Além disso, é apresentado no apêndice A o artigo publicado com parte dos resultados desse trabalho.

Fundamentos e Modelos Teóricos

2.1 Ferrofluidos

Fluidos magnéticos ou ferrofluidos [1, 2] são dispersões coloidais formadas por partículas magnéticas de diâmetros da ordem de $10nm$ em um meio dispersor, ou líquido carregador, que pode ser polar, como a água, ou apolar, como um solvente orgânico.

As nanopartículas dos ferrofluidos tendem a se aglomerar devido às forças atrativas entre elas [1], como força magnética e força de van-der-Waals, e precipitar devido à força gravitacional. Por conseguinte, é necessário introduzir forças repulsivas no sistema para garantir a estabilidade do coloide, uma vez que a agitação térmica de origem Browniana não é suficiente para manter a dispersão. Isto posto, os ferrofluidos são classificados de acordo com o método de repulsão entre as partículas, determinado durante a síntese. Ferrofluidos surfactados são formados por grãos recobertos por surfactantes, moléculas anfífilas, que possuem uma parte polar, adsorvida à partícula, e uma cadeia apolar em contato com a solução. Em meios apolares uma camada é suficiente para garantir a estabilidade, enquanto em líquidos carregadores polares, duas camadas de surfactantes são necessárias. Assim, repulsão estérica entre as partículas age como uma barreira física para mantê-las em solução e estabilizar o coloide. Por sua vez, ferrofluidos eletricamente carregados são obtidos por síntese química, método desenvolvido por Massart [32] no início da década de 1980, e passam por um tratamento de superfície a fim de carregá-las eletricamente, de modo que a repulsão elétrica entre as partículas mantém o coloide estável. A carga superficial é balanceada por um conjunto de contra-íons na solução, globalmente neutra. Geralmente as partículas são formadas por ferrites e a água é o líquido carregador, enquanto o pH da solução varia de acordo com o sinal da carga na superfície dos grãos. Ferrofluidos ácidos ($pH < 7$) tem partículas carregadas positivamente, enquanto ferrofluidos básicos ($pH > 7$), negativamente.

Em cada partícula de um ferrofluido existe apenas um domínio magnético, devido ao tamanho das nanopartículas, apresentando um único vetor momento magnético $\vec{\mu}$. Entretanto, na ausência de campos externos

o fluido não apresenta magnetização resultante, pois há uma distribuição aleatória da orientação dos momentos magnéticos, e é opticamente isotrópico. Isso posto, os ferrofluidos apresentam propriedades magnéticas marcantes, como o superparamagnetismo, de grande interesse em aplicações biomédicas e tecnológicas.

Esse material apresenta, cada vez mais, aplicações em diversas áreas do conhecimento. É comumente usado como vedação mecânica em eixos de discos rígidos, em soluções de problemas de engenharia, como redução de atrito se aplicado sobre a superfícies de ímãs fortes, que passam a se deslocar com pouca resistência, bem como para remover calor de alto-falantes por meio de um processo de condução de calor chamado convecção termomagnética. Além disso, os ferrofluidos são utilizados na biomedicina como contraste para imagem por ressonância magnética (MRI). Existem ainda, estudos no tratamento do câncer por termoterapia utilizando ferrofluidos, bem como no revestimento das partículas por moléculas biológicas para o carregamento de fármacos para uma região específica do corpo. Sendo assim, a caracterização desses materiais é de grande importância para otimização de seu uso nas aplicações já conhecidas, bem como no desenvolvimento de novos campos de utilização.

2.2 Distribuição Lognormal

Em teoria de probabilidade, a distribuição lognormal corresponde a uma distribuição de uma variável aleatória $x > 0$, a qual apresenta uma forte assimetria positiva. A variável aleatória x é descrita por uma função lognormal caso seu logaritmo, $y = \ln(x)$, seja distribuído de modo normal. Sendo assim, a função distribuição de probabilidade da variável adimensional x , $F(x; x_0, \sigma)$, é da forma:

$$F(x; x_0, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln x - x_0)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (2.1)$$

em que o parâmetro σ corresponde ao desvio padrão do logaritmo natural da variável x e, na escala logarítmica, é conhecido como parâmetro de escala.

Seja x_{max} o valor máximo de x , isso é, valor da variável x em que a distribuição $F(x; x_0, \sigma)$ atinge seu valor máximo, $\bar{x}$ a mediana, valor que separa ao meio o conjunto de dados, e $\langle x \rangle$ o valor esperado, ou valor médio. Ao contrário do que ocorre para a distribuição gaussiana, tais parâmetros não são iguais para uma variável distribuída de modo lognormal. Nesse caso, essas grandezas são como apresentadas nas equações 2.2.

$$\begin{aligned} x_{max} &= \exp(x_0 - \sigma^2), \\ \bar{x} &= \exp(x_0), \\ \langle x \rangle &= \int_0^\infty xF(x; x_0, \sigma) dx = \exp\left(x_0 + \frac{1}{2}\sigma^2\right). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Sendo assim, é apresentado na figura 2.1 um exemplo da função distribuição de probabilidade $F(x; x_0, \sigma)$ de uma variável aleatória que segue o comportamento lognormal. A função distribuição foi calculada para

valores de x tal que $x \in (0, 5)$, com os parâmetros $x_0 = 0$ e $\sigma = 0.8$. Os parâmetros x_{max} , $\bar{x}$ e $\langle x \rangle$ foram calculados conforme apresentado nas equações 2.2 e também são apresentados na figura 2.1.

Figura 2.1: Função distribuição lognormal de uma variável aleatória x . As linhas verticais correspondem aos valores x_{max} (linha contínua), $\bar{x}$ (linha pontilhada) e $\langle x \rangle$ (linha tracejada), calculados conforme as equações 2.2.

2.3 Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos

A determinação da distribuição de tamanhos de partículas em um fluido magnético é de extrema importância na caracterização de suas propriedades físicas. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão são comumente usadas com essa finalidade, entretanto, devido à necessidade de secagem da amostra para a medida, as imagens obtidas podem apresentar características que não existem em solução, como aglomerados. Além disso, a análise sistemática das imagens obtidas é problemática uma vez que muitas vezes não é possível distinguir aglomerados de grandes partículas.

Desse modo, a técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos apresenta uma alternativa eficiente na determinação de estruturas de tamanhos nanométricos, com a vantagem que a medida pode ser realizada em solução.

A análise tipicamente realizada para medidas com ferrofluidos consiste na determinação do raio de giro R_g por meio da análise do gráfico de Guinier, isso é, o gráfico logarítmico da intensidade espalhada $I_s(q)$ em função do quadrado do módulo do vetor de espalhamento $\vec{q}$ $\left(q = 4\pi \frac{\sin \varphi}{\lambda}\right)$, em que 2φ é o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda da radiação incidente. O raio de giro é obtido realizando um ajuste linear dos dados experimentais, de acordo com a equação de Guinier, equação 2.3, com a restrição $qR_g \ll 1$.

$$I_s(q) \propto \exp\left(-\frac{1}{3}q^2 R_g^2\right). \quad (2.3)$$

Apesar do método de Guinier ser frequentemente usado para análise de dados de ferrofluidos, ele é inadequado, uma vez que tem seu domínio de validade baseado em sistemas formados por estruturas sem

polidispersão de tamanhos, situação pouco comum em ferrofluidos. Mesmo que o ajuste linear possa ser feito, deve-se ter cautela com o significado físico dos resultados obtidos.

Por conseguinte, o método proposto por O. Glatter [21, 22] apresenta-se como uma solução para a análise desses sistemas. Aos dados experimentais de espalhamento de raios X de um sistema diluído, formados por partículas esféricas polidispersas e não interagentes, é ajustada a intensidade de espalhamento teórica I_s^G , da forma 2.4, em que se considera que os elementos espalhadores são esferas polidispersas e não interagentes, com raio r e volume V . $I_{sp}(q, r)$ corresponde à intensidade de espalhamento normalizada de uma esfera de raio r e $D_N(r)$ à distribuição de raios normalizada em termos do número de partículas e é aproximada por uma combinação linear de curvas β -splines, cujos coeficientes são obtidos ajustando numericamente a curva de intensidade de espalhamento.

$$I_s^G = \text{constante} \times \int D_N(r) [V(r)]^2 I_{sp}(q, r) dr, \quad (2.4)$$

2.4 Propriedades Magnéticas

2.4.1 Domínios Magnéticos

Materiais ferromagnéticos abaixo da temperatura de Curie apresentam-se subdivididos em pequenas regiões de magnetização uniforme, chamadas de domínios magnéticos. Apesar da magnetização de uma região ser uniforme, as direções de magnetização das regiões diferem entre si, sendo aleatoriamente orientadas, de forma que a magnetização do material como um todo é nula. A região entre dois domínios diferentes é chamada de parede de domínio, onde a magnetização é rotacionada entre as duas configurações adjacentes.

Os domínios magnéticos são formados uma vez que a energia magnetostática associada a uma configuração é proporcional ao quadrado do campo magnético integrado em todo o espaço [33], equação 2.5. Dessa forma, a subdivisão do material em domínios magnéticos é feita a fim de reduzir a energia da configuração. Entretanto, devido à interação de troca entre os momentos magnéticos em um cristal, a mudança sucessiva da magnetização na parede de domínio representa um gasto energético. Sendo assim, o material é reduzido em domínios magnéticos até que a energia necessária para a construção de uma parede entre domínios seja maior que a redução da energia magnetostática armazenada. A figura 2.2 ilustra a redução de energia devida à formação dos domínios: no primeiro caso a energia é alta devido à presença do campo em todo o espaço. No caso intermediário, o gasto energético é menor devido à concentração do campo em uma região estreita do espaço. Por fim, a energia é minimizada devido ao confinamento do campo no interior do material.

$$E_{mag} \propto \int_V H^2 d^3r. \quad (2.5)$$

A energia magnetostática associada a um domínio magnético é proporcional ao volume, conforme a equação 2.5. Por outro lado, a energia de troca associada à parede entre domínios é proporcional à sua área.

Figura 2.2: Ilustração das linhas de campo magnético no espaço devido à magnetização de materiais com diferentes subdivisões em domínios magnéticos.

Sendo assim, existe um volume crítico no qual a energia de construção de uma parede é maior que a redução devido à mudança geométrica. Caso o volume de uma partícula seja menor que o volume crítico, essa não apresentará subdivisões em domínios magnéticos, sendo uma partícula de monodomínio magnético.

2.4.2 Anisotropia

Anisotropia magnética representa a facilidade que um material tem de apresentar magnetização resultante em uma ou mais direções, em detrimento das demais. Existem diferentes origens físicas, podendo ser devido à interação spin-órbita do íon magnético (anisotropia magnetocristalina), à forma do material, à existência de tensões sobre o material, aos efeitos de superfície, dentre outros.

A energia devido à anisotropia magnetocristalina, tipo mais importante, pode ser expressa como uma série de potências dos componentes do vetor de magnetização $\vec{m} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$, conforme a equação 2.6.

$$E = E_0 + \sum_{i=1}^3 b_i \alpha_i + \sum_{ij=1}^3 b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{ijk=1}^3 b_{ijk} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \mathcal{O}(\alpha^4). \quad (2.6)$$

Uma vez que a anisotropia surge devido às interações dos momentos magnéticos com os átomos da rede, a simetria do cristal é determinante na densidade de energia. Sendo assim, para um sistema de simetria hexagonal, como a do espinélio, comum em ferrites, a densidade de energia é escrita [34, 35] como na equação 2.7, em que θ é o ângulo entre a direção de magnetização e o eixo fácil.

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + \mathcal{O}(\sin^4 \theta). \quad (2.7)$$

Por fim, para partículas monodomínio é geralmente considerada uma anisotropia uniaxial efetiva $\mathcal{K}$, em que efeitos da anisotropia de forma, tensão e magnetocristalina estão incluídos. Assim, a energia de anisotropia uniaxial efetiva é dada pela equação 2.8, em que V corresponde ao volume da partícula.

$$E = \mathcal{K}V \sin^2 \theta. \quad (2.8)$$

O modelo de anisotropia uniaxial efetiva é uma boa aproximação para nanopartículas caso a magnetização de remanência, para temperaturas tendendo a zero, seja equivalente à metade da magnetização de saturação, segundo o modelo de Stoner-Wolffarth [36], apresentado na seção 2.4.4.

2.4.3 Superparamagnetismo

Nanopartículas de materiais ferro ou ferrimagnéticos apresentam um estado magnético chamado superparamagnetismo. Nesse caso, partículas monodomínio podem ter a direção de magnetização alterada devido à sua energia térmica, apresentando um comportamento semelhante ao de um paramagneto, diferindo na magnitude do momento magnético resultante.

Devido à semelhança do comportamento magnético de nanopartículas com paramagnetos, o formalismo de Langevin pode ser utilizado para determinar a magnetização de um sistema formado por n partículas magnéticas sob influência de um campo H . Usando o formalismo do *ensemble* canônico [37], a magnetização é definida como na equação 2.9, em que μ é o módulo do momento magnético da nanopartícula, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$, a função de Langevin.

$$M = n\mu\mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right). \quad (2.9)$$

Um sistema de partículas diferentes sob influência de um campo externo H apresenta saturação em seu valor de magnetização. No instante em que esse campo é anulado o sistema passa por um processo chamado relaxação magnética. Partículas com barreira de energia menor (equação 2.8) que a energia térmica sofrerão alteração na direção de magnetização entre os dois mínimos equivalentes. Sendo assim, o tempo de relaxação típico do sistema é dado pela equação de Néel-Arrhenius [38], equação 2.10, em que k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, K densidade de energia de anisotropia magnética, V o volume da partícula de monodomínio e τ_0 seu tempo característico de relaxação, usualmente no intervalo $10^{-9}s \sim 10^{-12}s$ [39].

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right). \quad (2.10)$$

Uma nanopartícula de volume V é dita no estado superparamagnético caso haja alteração do vetor momento magnético entre as duas posições equivalentes ao longo do eixo fácil. Contudo, essa caracterização depende intrinsecamente do tempo de medida τ_m , isso é, se $\tau_m \gg \tau_N$ a magnetização medida é nula, correspondente à média sobre as diversas posições do momento magnético e a partícula está no estado superparamagnético. Caso contrário, se $\tau_m \ll \tau_N$ o momento magnético não é alterado durante a medida e a partícula está bloqueada.

Sendo assim, em um sistema formado por partículas de diferentes tamanhos à temperatura T , é possível determinar o valor crítico do volume V_C , apresentado na equação 2.11. Partículas com volume inferior à V_C estão no estado superparamagnético e acima, no bloqueado. Desse modo, para partículas de volume V_0 é possível determinar a temperatura de transição, também chamada de temperatura de bloqueio, equação 2.12, abaixo da qual as partículas estarão bloqueadas.

$$V_c = \log \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right) \frac{k_B T}{K}, \quad (2.11)$$

$$T_{B0} = \frac{KV_0}{k_B \log \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right)}. \quad (2.12)$$

2.4.4 Modelo de Stoner-Wohlfarth

Partículas no estado superparamagnético são bem descritas pelo formalismo de Langevin, com a magnetização dada pela equação 2.5. Entretanto, essa equação não descreve adequadamente o comportamento de partículas bloqueadas. Para isso, um modelo foi proposto por Stoner e Wohlfarth [36] para a descrição da magnetização de um conjunto de partículas monodomínio não interagentes, à temperatura $T = 0$, ou seja, partículas bloqueadas.

Uma partícula monodomínio, sem liberdade de rotação, que apresenta anisotropia uniaxial efetiva, com o eixo de fácil magnetização ao longo da direção z , sob ação de um campo magnético $\vec{H}$ formando um ângulo θ_H com o eixo z e ϕ_H com o x (coordenadas esféricas), apresentará um momento magnético $\vec{\mu}$ com coordenadas θ e ϕ , como na figura 2.3. Nesse caso, a energia do sistema é dada pela equação 2.13.

Figura 2.3: Nanopartícula magnética com eixo fácil alinhado ao longo do eixo z . O campo externo $\vec{H}$ aplicado tem as coordenadas esféricas descritas pelos ângulos θ_H e ϕ_H , de forma que o momento magnético $\vec{\mu}$ apresenta as coordenadas θ e ϕ .

10

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} + KV \sin^2 \theta. \quad (2.13)$$

Uma vez que o sistema é simétrico por rotação do ângulo azimutal, a equação 2.13 é minimizada com relação ao ângulo ϕ , de forma que $\phi = \phi_H$ e a energia e magnetização na direção do campo do sistema são dadas pelas equações 2.14 e 2.15, respectivamente.

$$E = -\mu H \cos(\theta_H - \theta) + KV \sin^2 \theta, \quad (2.14)$$

$$M = M_s \cos(\theta_H - \theta). \quad (2.15)$$

Figura 2.4: Energia de anisotropia em função do ângulo do vetor momento magnético com o eixo de fácil magnetização θ . (a) $H = 0$ e (b) $H \neq 0$, com $\theta_H = \pi$.

O segundo termo da equação 2.14 corresponde à energia de anisotropia uniaxial, equação 2.8, enquanto o primeiro, aos efeitos do campo magnético. Sendo assim, na presença de um campo $H \neq 0$ há alterações na barreira de energia da partícula, como apresentado nas figuras 2.4. No caso 2.4(a), $E_a = KV$, enquanto em 2.4(b), a barreira é dada pela equação 2.16.

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{\mu H}{2KV} \right)^2. \quad (2.16)$$

2.4.5 Modelagem Fenomenológica

Conforme discutido na seção anterior, a caracterização do estado superparamagnético ou bloqueado depende do tempo de medida. Magnetômetros usuais apresentam tempo de medida da ordem $\tau_m \sim 100s$, enquanto outras técnicas, como espectroscopia Mössbauer, apresentam tempos bem menores, como $\tau_m \sim 10^{-8}s$. Sendo assim, uma medida em um magnetômetro pode determinar que a partícula está no estado superparamagnético, enquanto a espectroscopia Mössbauer, no estado bloqueado.

Dessa forma, um método usual de estudar as propriedades magnéticas de um sistema é manter o tempo de medida fixo enquanto a temperatura é alterada. O protocolo *zero-field cooling/field cooling* (ZFC/FC) é realizado desse modo. Primeiramente, o sistema de partículas é resfriado rapidamente na ausência de campos magnéticos, mantendo a orientação aleatória do eixo fácil das partículas. Assim que o equilíbrio térmico é atingido, um campo magnético pequeno, $H \sim 4kA/m$, é aplicado, provocando pequenas alterações na banda de energia ($KV \gg \mu H$ na equação 2.16). O tempo de medida é mantido constante, $\tau_m \sim 100s$,

a temperatura é aumentada gradativamente e a magnetização medida. A curva obtida nesse processo é chamada de curva *zero-field cooling*. Em seguida, o processo é realizado no sentido contrário, o sistema é resfriado lentamente na presença de campo (*field cooling*) até atingir saturação na magnetização.

Apesar da simplicidade do procedimento experimental, a modelagem teórica dos resultados é de grande dificuldade uma vez que o modelo de descrição das nanopartículas é baseado em nanopartículas monodomínio idênticas, sem dispersão de formas e tamanhos, e não interagentes, o que difere de sistemas reais, de forma que hipóteses e adequações à teoria devem ser feitas.

Para sistemas formados por partículas de diâmetros abaixo do diâmetro crítico, a suposição de partículas monodomínio é aplicável. Entretanto, é necessário considerar um sistema formado por partículas de tamanhos diferentes, apresentando uma distribuição de diâmetros, uma vez que o fato da distribuição de tamanhos alterar curvas de magnetização é conhecido e estudado [40]. Para sistemas granulares, como ferrofluidos, a suposição típica é de uma distribuição lognormal, equação 2.1. Em primeira aproximação, partículas são supostas como não interagentes, apesar de existirem modelos que levam esse efeito em consideração.

A suscetibilidade magnética de uma partícula de volume V e anisotropia uniaxial K à temperatura T pode ser determinada a partir dos modelos citados anteriormente, dependendo do intervalo de temperatura estudado [41]:

$T > T_B$ A magnetização de uma partícula é dada pela equação 2.9. No caso $\mu H \ll k_B T$, a função de Langevin pode ser desenvolvida em série de potências. Em primeira ordem, a magnetização de um sistema de n partículas idênticas é dada pela equação 2.17. Sendo $\mu = M_s V$ o momento magnético da partícula, M_s é a magnetização de saturação do material, e $n = V^{-1}$ o número de partículas por unidade de volume, a suscetibilidade no estado superparamagnético é dada pela equação 2.18.

$$M = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T}, \quad (2.17)$$

$$\chi_{SP} = \frac{M_s^2 V}{3k_B T}. \quad (2.18)$$

$T < T_B$ No caso bloqueado sob ação de um campo magnético que forma um ângulo θ_H com a direção de fácil magnetização, a energia do sistema é dada pela equação 2.14. Nesse caso, a análise é dividida em duas etapas, $H_{\parallel}$ e $H_{\perp}$ ao eixo fácil.

- $H_{\parallel}$ eixo fácil: Nesse caso os momentos magnéticos irão se alinhar ao longo da direção de H , de forma que $M = M_s$ e

$$\chi_{\parallel} = 0. \quad (2.19)$$

- $H_{\perp}$ eixo fácil: A equação 2.14 é minimizada para o caso $\theta_H = \frac{\pi}{2}$, de forma que $\sin \theta = \frac{\mu H}{2KV}$. Pela equação 2.15 $M = M_s \sin \theta$ e:

$$\chi_{\perp} = \frac{M_s^2}{2K}. \quad (2.20)$$

No caso geral, a suscetibilidade corresponde à média sobre todas as orientações do eixo fácil [42], de forma que a suscetibilidade é dada pela equação 2.21.

$$\chi_{BL} = \frac{\chi_{\parallel} \int \cos^2 \theta d\Omega + \chi_{\perp} \int \sin^2 \theta d\Omega}{\int d\Omega},$$

$$\chi_{BL} = \frac{M_s^2}{3K}. \quad (2.21)$$

- Um sistema à temperatura T apresenta um volume crítico V_C , equação 2.11, que determina a transição do estado superparamagnético, $V < V_C$ para o estado bloqueado, $V > V_C$. Sendo assim, para um sistema formado por partículas que apresentam uma distribuição de volumes $f(V)$, a suscetibilidade magnética é dada pela equação 2.22.

$$\chi = \int_0^{V_c} \chi_{SP}(V) f(V) dV + \int_{V_c}^{\infty} \chi_{BL}(V) f(V) dV,$$

$$\chi = \int_0^{V_c} \left(\frac{M_s^2 V}{3k_B T} \right) f(V) dV + \int_{V_c}^{\infty} \left(\frac{M_s^2}{3K} \right) f(V) dV. \quad (2.22)$$

As equações 2.22 apresentam a relação da suscetibilidade magnética com o volume das nanopartículas.

- Para um determinado sistema, é interessante determinar a relação de χ com as propriedades físicas, como a temperatura T . Assim, por meio do processo de troca de variáveis [13, 43], é possível determinar a suscetibilidade do processo ZFC, equação 2.23, e de FC, equação 2.24.

$$\chi_{ZFC} = \frac{M_s^2}{3K} \left[\log \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right) \int_0^T \frac{T_B}{T} f(T_B) dT_B + \int_T^{\infty} f(T_B) dT_B \right], \quad (2.23)$$

$$\chi_{FC} = \frac{M_s^2}{3K} \log \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right) \left[\frac{1}{T} \int_0^T T_B f(T_B) dT_B + \int_T^{\infty} f(T_B) dT_B \right]. \quad (2.24)$$

- As figuras 2.5 apresentam as simulações feitas a partir das equações 2.23 e 2.24 de um sistema que apresenta distribuição lognormal de temperaturas de bloqueio $f(T_B)$, em que a linha contínua representa o processo de *zero-field cooling*, enquanto a pontilhada, de *field cooling*. A figura 2.5(a) foi obtida mantendo, na equação 2.1, o parâmetro $\sigma = 0.4$ constante e alterando o valor esperado $\langle T_B \rangle$. O desvio desse valor do pico da curva de ZFC aumenta com o valor médio da temperatura de bloqueio. Por outro lado, na figura 2.5(b) o parâmetro σ foi alterado e $\langle T_B \rangle = 62K$, mantido constante. Nesse caso, o desvio entre valor da temperatura em que a curva de *zero-field cooling* atinge seu máximo e o valor de $\langle T_B \rangle$ aumenta a medida que o parâmetro

σ aumenta. Em vista disso, pode-se afirmar que a temperatura de bloqueio do sistema não corresponde ao máximo da curva de ZFC.

Figura 2.5: Simulação de curvas de ZFC/FC para uma solução com distribuição lognormal de temperaturas de bloqueio T_B . (a) Parâmetro $\sigma = 0.4$ mantido constante e $\langle T_B \rangle$ sendo variado, conforme valores indicados. (b) Temperatura de bloqueio média constante $\langle T_B \rangle = 62K$ e σ sendo variado. É indicado o valor do pico da curva de ZFC, usualmente definido como o valor da temperatura de bloqueio.

2.5 Propriedades Ópticas

2.5.1 Descrição Fenomenológica

5 A luz, ao ser transmitida de um meio material para outro, tem sua intensidade atenuada. Isso ocorre pois, enquanto uma fração da intensidade do feixe pode ser transmitida pelo material, uma parte pode ser absorvida durante seu percurso no interior desse e outra espalhada ou refletida na superfície de separação de meios. Sendo assim, a intensidade¹ I_0 do feixe incidente corresponde à soma das frações transmitida, absorvida, refletida e espalhada, ou seja, $I_0 = I_T + I_A + I_R + I_S$.

¹A intensidade da radiação eletromagnética é definida como a energia transmitida por unidade de tempo por unidade de área perpendicular à direção de propagação [33]

A energia absorvida por um material depende de suas propriedades, bem como da distância que a luz percorre em seu interior. Essa relação pode ser descrita dividindo o material em fatias de espessura dz ao longo da direção de propagação do feixe de luz, definido como eixo z . Assim, a variação da intensidade dI depende da espessura dz da fatia conforme descrito pela equação 2.25, em que α_0 é chamado coeficiente de absorção linear.

$$dI = -\alpha_0 I dz. \quad (2.25)$$

Resolvendo a equação diferencial 2.25 para uma amostra de comprimento l , a intensidade da luz transmitida I_T pelo material é dada pela equação 2.26, de modo que a transmitância do material é definida como a razão entre a intensidade transmitida e a incidente, conforme apresentado na equação 2.27.

$$I_T = I_0 e^{-\alpha_0 l}, \quad (2.26)$$

$$T = \frac{I_T}{I_0} = e^{-\alpha_0 l}. \quad (2.27)$$

Para materiais cuja refletividade e espalhamento podem ser desprezados, a grandeza utilizada para caracterizar a absorção óptica por um meio é chamada absorbância A , relacionada à transmitância conforme apresentado na equação 2.28. Portanto, o coeficiente de absorção de um material pode ser determinado a partir de parâmetros obtidos experimentalmente, como apresentado na equação 2.29.

$$T = 10^{-A}, \quad (2.28)$$

$$\alpha_0 = \frac{A \ln 10}{l}. \quad (2.29)$$

A absorção da luz pelo material depende de características físicas desse, como o comprimento percorrido pela luz em seu interior, ou caminho óptico l , bem como da concentração dos atenuadores no meio c . Essa proporcionalidade é conhecida como lei de Beer-Lambert e apresentada na equação 2.30, em que o coeficiente de proporcionalidade ϵ é conhecido como coeficiente de atenuação e é diretamente proporcional à seção de choque de atenuação do absorvedor. Tipicamente, a lei deixa de ser válida para materiais muito concentrados, bem como para materiais com alta seção de choque de espalhamento.

$$A = \epsilon cl. \quad (2.30)$$

O principal mecanismo de absorção óptica de materiais não metálicos é a transição eletrônica entre bandas [44]. Esse processo envolve a excitação de um elétron de uma banda de menor energia, completamente

preenchida, para um estado livre em uma banda superior através de um *gap* de energia. As bandas de um cristal semiconductor comum podem estar dispostas na forma de *band gap* direto ou *band gap* indireto.

Figura 2.6: Tipos de *band gap* de cristais semicondutores. A figura 2.6(a) apresenta um modelo de *band gap* direto, enquanto a figura 2.6(b), *band gap* indireto.

Materiais que apresentam *gap* de energia direto, figura 2.6(a), têm a região de mínimo da banda superior com o mesmo valor de momento $\vec{k}$ do máximo da banda inferior. Nesse caso, quando um fóton é absorvido pelo material, são criados simultaneamente um elétron e um buraco com momentos iguais. A condição necessária [45] para que a absorção ocorra é que a energia do fóton seja maior ou igual à energia de separação das bandas, $h\nu_f \geq E_g$.

Por outro lado, no caso de *band gap* indireto, figura 2.6(b), o ponto de mínimo da banda de condução e de máximo da banda de valência encontram-se separados por um vetor de onda $\vec{k}_c$. Nesse caso, uma transição estimulada apenas por um fóton não satisfaz a conservação do momento, já que o momento do fóton $\vec{k}_f$ é insignificante na faixa de energias envolvidas (ordem de eV). Entretanto, se um fônon com vetor de onda $\vec{k}_p$ e frequência Ω for criado no processo, a transição é possível se as equações 2.31 forem satisfeitas simultaneamente [45].

$$\begin{aligned}\vec{k}_f &= \vec{k}_c + \vec{k}_p \approx 0, \\ h\nu_f &= E_g + \hbar\Omega.\end{aligned}\tag{2.31}$$

O coeficiente de absorção α_0 para um fóton com energia $E = h\nu$ é proporcional à probabilidade de transição eletrônica P_{if} , à densidade de elétrons no estado inicial N_i e à densidade de estados finais disponíveis N_f [44], ou seja:

$$\alpha_0(h\nu) = A \sum P_{if} N_i N_f,\tag{2.32}$$

em que a soma é realizada sobre todas as transições possíveis entre estados com energias separadas por $h\nu$.

Transições Diretas

No caso *gap* de energia direto, a absorção de um fóton implica na transição eletrônica entre bandas, em que o momento é conservado. Dessa forma, a probabilidade de transição independe da energia do fóton incidente, uma vez que todo estado inicial E_I está associado a um estado final E_F da forma:

$$E_F = h\nu - |E_I|.$$

5 No caso de bandas parabólicas [44], tem-se:

$$\begin{aligned} E_F - E_g &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \\ |E_I| &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

em que $p = \hbar k$ é o momento eletrônico na banda de energia, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ a constante de Planck reduzida, sendo h a constante de Planck e m_e^* e m_h^* a massa efetiva do elétron e da vacância, respectivamente.

Assim:

$$\begin{aligned} E_F - E_g &= h\nu - |E_I| - E_g \Rightarrow h\nu - E_g = E_F - E_g + |E_I|, \\ h\nu - E_g &= \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right). \end{aligned} \quad (2.34)$$

A densidade de estados finais é, então:

$$\begin{aligned} N(h\nu)d(h\nu) &= \frac{8\pi k^2}{(2\pi)^3} dk, \\ N(h\nu)d(h\nu) &= \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu), \end{aligned} \quad (2.35)$$

em que m_r é a massa reduzida, sendo $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$.

10 Dessa forma, o coeficiente de absorção pode ser escrito como:

$$\alpha_0(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (2.36)$$

Transições Indiretas

Transições indiretas requerem mudanças tanto na energia quanto no momento eletrônico. Nesse caso, a conservação de momento é garantida pela emissão ou absorção de um fônon de energia E_p . A conservação de energia dos processos de transição eletrônica de um estado inicial E_I para um estado final E_F nas condições de emissão ou absorção de um fônon é dada pelas equações 2.37 e 2.38, respectivamente.

$$h\nu_e = E_F - E_I + E_p, \quad (2.37)$$

$$h\nu_a = E_F - E_I - E_p. \quad (2.38)$$

As densidades de estados iniciais com energia E_I e finais, com energia E_F , são dadas pelas equações 2.39 e 2.40, respectivamente.

$$N(E_I) = \frac{(2m_h^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} |E_I|^{1/2}, \quad (2.39)$$

$$N(E_F) = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (E_F - E_g)^{1/2}. \quad (2.40)$$

Substituindo E_F na equação 2.40 pelo dado nas equações 2.37 e 2.38, a densidade de estados finais é dada pela equação 2.41.

$$N(E_F) = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (h\nu - E_g \mp E_p + E_I)^{1/2}. \quad (2.41)$$

5 Uma vez que o processo é intermediado por um fônon, o elétron pode transitar de qualquer estado na banda de valência para qualquer estado na banda de condução. Assim, o coeficiente de absorção é proporcional ao produto $N(E_I)N(E_F)$ integrado sobre todas as combinações possíveis de estados separados por $h\nu \pm E_p$ [44]. Além disso, é proporcional a probabilidade de interação com fônons de energia E_p , que é uma função do número de fônons com determinada energia $f(N_p)$. Dessa forma:

$$\alpha_0 = A'' f(N_p) \int_0^{-(h\nu - E_g \mp E_p)} [|E_I| (h\nu - E_g \mp E_p + E_I)]^{1/2} dE_I. \quad (2.42)$$

10 Integrando a equação 2.42, o coeficiente de absorção para a transição com absorção de um fônon é:

$$\alpha_0^{(a)} = A''(N_p)(h\nu - E_g + E_p)^2, \quad (2.43)$$

com $h\nu > E_g - E_p$. Da mesma forma, o coeficiente de absorção da transição com emissão de um fônon é:

$$\alpha_0^{(e)} = A''(N_p)(h\nu - E_g - E_p)^2, \quad (2.44)$$

em que $h\nu > E_g + E_p$.

Como transições com absorção e emissão de fônons são possíveis quando $h\nu > E_g + E_p$, tem-se:

$$\alpha_0(h\nu) = \alpha_0^{(a)}(h\nu) + \alpha_0^{(e)}(h\nu). \quad (2.45)$$

A energia de um fônon de frequência Ω , $E_p = \hbar\Omega$, é, usualmente, muito menor que a barreira de energia E_g [45]. Para materiais não metálicos, tipicamente $E_g \sim 1eV$ a $5eV$ e $E_p \sim 0.01eV$ a $0.03eV$. Assim, mesmo em transições indiretas, a variação da energia do elétron excitado é devida apenas à energia do fóton incidente.

5 Determinação do *Gap* de Energia

Uma maneira de determinar a energia do *gap* óptico das partículas de um coloide magnético é, por meio de medidas de absorção, obter o coeficiente de absorção linear α_0 utilizando a equação 2.29. Em seguida, para transições diretas deve-se construir um gráfico de $(\alpha_0 E_f)^2$ em função de $E_f = h\nu_f$, que é a energia do fóton incidente sobre o material. Para transições indiretas, o gráfico é de $\sqrt{\alpha_0 E_f}$ em função de E_f . Segundo
10 o modelo descrito pelas equações 2.36 e 2.45, a curva obtida apresenta uma região linear. Extrapolando essa região para o caso em que $(\alpha_0 E_f) \rightarrow 0$, o valor do eixo das abscissas correspondente equivale à energia de *gap* do material [46, 47].

2.5.2 Propriedades Ópticas Lineares

Quando um material é submetido a um campo elétrico $\vec{E}$, tem algumas de suas propriedades alteradas.
15 O vetor polarização induzido em um meio por um campo elétrico de frequência de oscilação ω é dependente da suscetibilidade elétrica χ do meio e pode ser expresso da forma:

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \sum_n \chi^{(n)} \vec{E}^n(\omega), \quad (2.46)$$

em que o termo de primeira ordem, $n = 1$, refere-se aos fenômenos lineares, enquanto os termos de ordem superiores aos fenômenos não lineares [23], que podem ocorrer quando um campo elétrico muito intenso interage com a matéria. Nessa seção serão estudados os efeitos relacionados apenas àquelas características,
20 de forma que a relação 2.46 é reduzida à equação 2.47, enquanto propriedades não lineares serão detalhadas na seção 2.5.3.

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(\omega). \quad (2.47)$$

Índice de Refração Linear

De acordo com as equações de Maxwell, um material dielétrico na presença de campo sofre pequenas deformações nas nuvens eletrônicas dos átomos. Sendo assim, o vetor deslocamento elétrico, $\vec{D}$, que leva em
25 conta efeitos das cargas livres e ligadas em um material [48] é dado pela equação 2.48, em que $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi)$.

$$\begin{aligned}
\vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \\
&= \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E}, \\
&= \epsilon \vec{E}.
\end{aligned} \tag{2.48}$$

O índice de refração n_0 , razão entre a velocidade da luz no vácuo c e no meio v é dado pela equação 2.49, uma vez que $\mu \sim \mu_0$. No caso em que $\chi \ll 1$, a relação é reduzida à equação 2.50.

$$n_0 = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{1 + \chi}, \tag{2.49}$$

$$n_0 = 1 + \frac{1}{2}\chi. \tag{2.50}$$

Absorção Linear

Uma forma conveniente de expressar os efeitos de absorção e de refração da luz em um material é por meio do conceito do índice de refração complexo $\tilde{n}$, equação 2.51, em que a parte real corresponde aos efeitos descritos na seção anterior, enquanto a imaginária aos efeitos de absorção.

$$\tilde{n} = n_0 + i\kappa. \tag{2.51}$$

O índice de refração complexo é relacionado ao número de onda complexo $\tilde{k}$ por meio da relação $\tilde{n} = \frac{c}{\omega} \tilde{k}$, de forma que:

$$\begin{aligned}
\tilde{n} &= \frac{c}{\omega} \tilde{k}, \\
&= \sqrt{\frac{\tilde{\epsilon}}{\epsilon_0}}, \\
&= \sqrt{1 + \tilde{\chi}}.
\end{aligned} \tag{2.52}$$

No regime $|\tilde{\chi}| \ll 1$, o índice de refração n_0 e o coeficiente de absorção α_0 são dados pelas equações 2.53 e 2.54, respectivamente.

$$n_0 = \Re(\tilde{n}) = 1 + \frac{1}{2}\Re(\tilde{\chi}), \tag{2.53}$$

$$\alpha_0 = 2\kappa = 2\Im(\tilde{n}) = 2\left(1 + \frac{1}{2}\Im(\tilde{\chi})\right). \tag{2.54}$$

2.5.3 Propriedades Ópticas Não Lineares

Efeitos ópticos não lineares são aqueles devidos aos termos de ordens superiores na equação 2.46. O termo de segunda ordem é não nulo apenas em cristais que não apresentam simetria de inversão. Fluidos magnéticos na ausência de campo [49] apresentam tal comportamento, de forma que o termo $\tilde{\chi}^{(2)}$ se anula.

5 Assim, a equação 2.46 pode ser desenvolvida até termos de terceira ordem:

$$\tilde{P}(\omega) = \epsilon_0 \left(\tilde{\chi}^{(1)} + \tilde{\chi}^{(3)} \tilde{E}^2(\omega) \right) \tilde{E}(\omega). \quad (2.55)$$

Assim como no caso linear, equação 2.49, o índice de refração é dado por:

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{1 + \tilde{\chi}^{(1)} + \tilde{\chi}^{(3)} \tilde{E}^2}, \\ n &= \sqrt{1 + \tilde{\chi}^{(1)}} \sqrt{1 + \frac{\tilde{\chi}^{(3)} \tilde{E}^2}{1 + \tilde{\chi}^{(1)}}}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

No caso em que $\tilde{\chi}^{(3)} \ll \tilde{\chi}^{(1)} \ll 1$, tem-se:

$$n = \sqrt{1 + \tilde{\chi}^{(1)}} + \frac{\tilde{\chi}^{(3)} \tilde{E}^2}{2\sqrt{1 + \tilde{\chi}^{(1)}}}, \quad (2.57)$$

$$\tilde{n} = \left(1 + \frac{1}{2} \tilde{\chi}^{(1)} \right) + \frac{\tilde{\chi}^{(3)} \tilde{E}^2}{2 \left(1 + \frac{1}{2} \tilde{\chi}^{(1)} \right)}. \quad (2.58)$$

Por meio das equações 2.53 e 2.58 podemos calcular o índice de refração não linear, que corresponde à parte real dessa. Assim, temos:

$$n = n_0 + \frac{\Re(\tilde{\chi}^{(3)})}{4n_0} \tilde{E}^2. \quad (2.59)$$

Como a intensidade luminosa é definida como a média temporal do vetor de Poynting $\vec{S}$, isso é, $I = \langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n_0 \tilde{E}^2$, a equação 2.57 pode ser reescrita de uma maneira mais simples, dada pela equação 2.60, em que n_2 é o índice de refração não linear, definido em função de $\tilde{\chi}^{(3)}$ como na equação 2.61.

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2.60)$$

$$n_2 = \frac{1}{2n_0^2 \epsilon_0 c} \Re \left\{ \tilde{\chi}^{(3)} \right\}. \quad (2.61)$$

Os materiais podem também apresentar um coeficiente de absorção não linear β devido ao fenômeno de absorção de dois fótons, que está relacionado à parte imaginária de $\tilde{\chi}^{(3)}$ pela relação:

$$\beta = \frac{\omega}{n_0^2 \epsilon_0 c^2} \text{Im} \left\{ \tilde{\chi}^{(3)} \right\}. \quad (2.62)$$

Assim, o coeficiente de absorção de um material pode ser escrito como:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \quad (2.63)$$

em que α_0 é o coeficiente de absorção linear, definido pela equação 2.29.

2.5.4 Técnica de Varredura-Z

Existem diversas técnicas experimentais para a medida dos coeficientes n_2 e β . Entretanto, muitas delas exigem aparatos experimentais complexos ou análises matemáticas trabalhosas. A técnica de varredura-z [29–31] (*z-scan*), por outro lado, é uma técnica simples e sensível, amplamente utilizada para a medida do sinal e da magnitude das propriedades não lineares dos materiais.

A técnica consiste em deslocar uma amostra ao longo da direção de propagação de um feixe focalizado de luz laser com perfil gaussiano (eixo z), passando pela região focal, que define a posição $z = 0$. Parte da luz incidente na amostra é transmitida para um detector, que registra a intensidade luminosa em função da posição z desta e do tempo t . Dessa forma, a transmitância normalizada T_N é facilmente medida por meio dos detectores $D1$ e $D2$, figura 2.7. O experimento pode ser realizado com uma íris em frente ao detector $D2$, figura 2.7(a), em que apenas uma fração da luz transmitida é captada por esse (configuração fechada), ou posicionando uma segunda lente convergente entre a amostra e o detector, figura 2.7(b), de forma que todo o feixe transmitido seja detetado (configuração aberta). Por meio de medidas com o arranjo na configuração fechada e na configuração aberta pode-se obter o índice de refração não linear, n_2 , e o coeficiente de absorção não linear, β .

Figura 2.7: Ilustração de parte do arranjo experimental da técnica de varredura-z, em torno da posição de deslocamento da amostra. A configuração fechada é apresentada na figura 2.7(a), enquanto na 2.7(b) é apresentada a configuração aberta.

A intensidade I do feixe é função da posição z , uma vez que o raio do mesmo sofre alterações ao longo da direção de propagação. Assim, a intensidade atinge o valor máximo no ponto focal da lente, de forma que as características ópticas não lineares da amostra são evidenciadas em torno dessa região.

A técnica de varredura-z baseia-se no fenômeno de autofocalização, isso é, se um feixe com perfil gaussiano incide sobre uma amostra com n_2 não nulo, o índice de refração do meio não será uniforme na região de

incidência do feixe, de forma que terá sua trajetória alterada pela amostra. Assim, a amostra se comporta como uma lente convergente se $n_2 > 0$ ou divergente caso $n_2 < 0$.

Supondo que um material com $n_2 > 0$ seja posicionado em $z < 0$, longe da região focal, não ocorrem fenômenos não lineares, uma vez que a intensidade luminosa é baixa. Desse modo, a transmitância normalizada é unitária. Quando a amostra se aproxima da região de foco ainda em $z < 0$, o aumento da intensidade resulta no efeito de autofocalização. Como a amostra se comporta como uma lente convergente, o feixe será focalizado em uma posição anterior a que estava quando existiam apenas fenômenos lineares, resultando em um feixe com maior divergência na região do detector e em uma diminuição na intensidade transmitida, como pode ser visto na figura 2.8(a). Por outro lado, para a amostra na região $z > 0$, figura 2.8(b), o feixe será focalizado em uma posição posterior, diminuindo sua área sobre a íris e, conseqüentemente, aumentando a transmitância. Em $z = 0$, figura 2.8(c), tem-se um efeito análogo ao de posicionar uma lente delgada na região de foco de outra lente. Para $z > 0$ distante do foco, os fenômenos não lineares deixam de ocorrer e, novamente, $T_N = 1$. Caso a amostra utilizada possua não linearidade negativa, os fenômenos descritos terão efeitos contrários, aumentando a transmitância para z negativo e diminuindo caso z seja positivo. Curvas típicas, obtidas após um ciclo de medidas, podem ser vistas na figura 2.9(a). A linha contínua corresponde ao resultado de uma amostra com índice de refração não linear positivo, enquanto a pontilhada, de uma amostra com $n_2 < 0$.

Figura 2.8: Desvio do feixe devido a autofocalização da amostra em diferentes posições ao longo do eixo z : (a) $z < 0$, (b) $z > 0$ e (c) $z = 0$

Figura 2.9: Simulação numérica de curvas típicas obtidas pela técnica z -scan. (a) Configuração fechada. A curva vermelha e sólida corresponde ao resultado da medida de uma amostra com índice de refração não linear positivo, enquanto a linha negra e tracejada, de uma amostra com índice de refração não linear negativo. (b) Curva típica obtida em uma medida na configuração aberta de uma amostra com $\beta \neq 0$.

Modelo de Sheik-Bahae

O modelo de Sheik-Bahae [29–31] aplica-se às duas situações exibidas na figura 2.7, em que a configuração fechada, figura 2.7(a), é utilizada para a determinação do índice de refração não linear, n_2 , enquanto a configuração aberta, figura 2.7(b), para a determinação do coeficiente de absorção não linear, β .

5 O modelo tem seu domínio de validade satisfeito caso as mudanças na transmitância normalizada T_N sejam devidas aos fenômenos eletrônicos, bem como provocadas por um feixe laser com perfil gaussiano de comprimento de onda λ que não induza efeitos lineares (como absorção linear) e que a espessura l da amostra seja tal que $l \ll z_0$, em que z_0 é o comprimento de Rayleigh, que é a distância ao longo do eixo de propagação, da posição focal, na qual a área da seção transversal do feixe é o dobro daquela no foco.

10 Para um feixe gaussiano, o comprimento de Rayleigh é dado pela equação 2.64, enquanto seu raio w , pela equação 2.65, em que w_0 corresponde à cintura do feixe, ou seja, o menor valor assumido por w .

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (2.64)$$

$$w = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}. \quad (2.65)$$

Dessa forma, na configuração fechada a transmitância normalizada T_N é dada por:

$$T_N(z) = 1 + \frac{8\pi}{\lambda} \frac{n_2 I_0 L_{eff} \gamma}{(1 + \gamma^2)(9 + \gamma^2)}, \quad (2.66)$$

em que $\gamma = \frac{z}{z_0}$ e L_{eff} é a espessura efetiva da amostra, dada pela equação 2.67.

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{\alpha_0 l}}{\alpha_0}. \quad (2.67)$$

Por outro lado, para a configuração aberta, a transmitância normalizada é:

$$T_N(z) = \sum_{i=0}^{\infty} (i+1)^{-3/2} \left[\frac{-\beta I_0 L_{eff}}{(1 + \gamma^2)} \right]^i. \quad (2.68)$$

15 A equação 2.66 é deduzida considerando $\beta = 0$, o que não é válido em todos os casos. Assim, o modelo foi estendido [50] para a situação em que os dois parâmetros ópticos são encontrados simultaneamente, de forma que, para a configuração fechada:

$$T_N(z) = 1 + \frac{8\pi}{\lambda} \frac{n_2 I_0 L_{eff} \gamma}{(1 + \gamma^2)(9 + \gamma^2)} - \frac{\beta I_0 L_{eff} (\gamma^2 + 3)}{(1 + \gamma^2)(9 + \gamma^2)}. \quad (2.69)$$

Amostras, Arranjos e Métodos Experimentais

3.1 Ferrofluidos Estudados

Fluidos magnéticos formados por partículas baseadas em ferrite de manganês dispersas em meio aquoso
 5 ácido foram estudadas sob o ponto de vista estrutural, por meio de medidas de espalhamento de raios X a
 baixos ângulos, magnético, via medidas de magnetização de sob o protocolo ZFC/FC e suscetibilidade ac,
 bem como de suas propriedades ópticas lineares e não lineares, por meio de medidas de absorção linear e da
 técnica de varredura-z, respectivamente. Foram investigadas três soluções coloidais, Mn3, Mn4 e Mn6, com
 partículas de diâmetros médios $\langle d \rangle$ diferentes, $2.8nm$, $3.4nm$ e $6.2nm$, respectivamente.

10 Os coloides estudados foram sintetizados na Universidade de Brasília (UnB) por um processo bem carac-
 terizado e desenvolvido em três passos [51, 52]. Primeiramente, nanopartículas de ferrite de manganês foram
 obtidas por coprecipitação hidrotérmica de soluções aquosas de misturas metálicas em meio alcalino sob
 agitação. O tamanho das partículas pôde ser controlado durante esse processo pela velocidade de agitação
 e concentração de hidróxido em solução [53]. Em seguida, o precipitado foi lavado em água e tratado com
 15 uma solução de ácido nítrico HNO_3 , a fim de remover o excesso de íons e limpar a superfície das partículas.
 Para protegê-las do ataque químico do ácido, as partículas foram tratadas termicamente em uma solução de
 nitrato férrico, criando uma camada de maguemitita sobre o núcleo das partículas. Por fim, as partículas do
 tipo *core-shell* foram pepitizadas em água com $pH \sim 3$, resultando em um coloide estável.

A composição química das nanopartículas foi descrita por um modelo do tipo núcleo-casca bem supor-
 20 tado por titulações químicas e medidas de difração de raios X [52], permitindo a determinação da fração
 volumétrica de nanopartículas.

3.2 Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos

Os estudos de espalhamento de raios X a baixos ângulos foram realizados em um sistema Bruker AXS
 NanoStar com uma fonte de raios X com ânodo de cobre ($\lambda = 0.154nm$), um sistema de colimação com fendas

do tipo *scatterless* e um detector Vantec-2000. As amostras foram colocadas em tubos capilares de diâmetro $\phi = 1.5mm$ e analisadas em diferentes concentrações, buscando verificar a existência de aglomerados devido à diluição da solução.

Figura 3.1: Desenho esquemático do experimento de espalhamento de raios X

Os resultados foram analisados e distribuições de tamanhos ponderadas pelo número, volume e intensidade de espalhamento foram obtidas de acordo com o método proposto por Glatter [21, 22], utilizando o software GIFT.

3.3 Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas foram estudadas utilizando um magnetômetro SQUID por meio dos protocolos *zero-field cooling/field cooling* e medidas da suscetibilidade ao campo magnético alternado. As amostras foram analisadas em pequenos tubos de vidro vedados por resina sensível à radiação UV.

As equações 2.23 e 2.24 são dependentes da distribuição de temperaturas de bloqueio $f(T_B)$ das partículas em solução. Uma vez que há diferenças entre as equações apenas referentes ao último termo, é possível concluir que:

$$-\left. \frac{d(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})}{dT} \right|_{T=T_B} \propto f(T_B). \quad (3.1)$$

Sendo assim, a distribuição de temperaturas de bloqueio pode ser determinada a partir dos dados de magnetização obtidos sob o protocolo ZFC/FC. Após a determinação dessa, o valor médio de T_B , $\langle T_B \rangle$, representativo do sistema, pode ser obtido por meio de uma média ponderada da distribuição

3.4 Propriedades Ópticas

3.4.1 Óptica Linear

As propriedades ópticas lineares foram estudadas utilizando um espectrofotômetro (USB4000, Ocean Optics) associado a uma fonte luminosa de deutério-halogênio (DH-2000-BAL, Mikropack). As amostras foram diluídas em diferentes concentrações, entre $\phi = 10^{-3}\%$ e $\phi = 10^{-4}\%$, em volume de partículas em solução, e colocadas em cubetas de quartzo de comprimento óptico $l = 1cm$ para a medida dos espectros de absorção das diferentes amostras.

3.4.2 Óptica Não Linear: Varredura-Z

Os coeficientes não lineares n_2 e β foram estudados por meio da técnica de *z-scan* [29–31] utilizando um arranjo experimental ultrarrápido, ou seja, formado por um laser que emite pulsos de duração na escala de *femto*-segundos. Como os fenômenos de interesse são de origem eletrônica, efeito Kerr eletrônico e absorção de dois fótons, pulsos ultracurtos são necessários para o monitoramento desses fenômenos. Pulsos na escala de tempo de pico- e nano-segundos podem excitar reorientação molecular, enquanto pulsos na escala de mili-segundos ou maiores, aquecimento da amostra e, conseqüentemente, efeitos térmicos.

Portanto, o arranjo utilizado, apresentado na figura 3.2, era composto por um laser Ti:Sapphire (Chameleon Ultra II, Coherent), com feixe de saída com frequência $f = 80MHz$ e comprimento de onda selecionado em $\lambda = 800nm$. Os pulsos apresentam largura (temporal) a meia altura de $\tau = 196fs$ e o feixe apresenta um perfil de intensidade gaussiano no eixo de propagação. A frequência de pulsos era reduzida para $f = 80Hz$ por meio de um *pulse-picker* modelo 305, Conoptics. Todavia, os pulsos desviados não eram completamente barrados, resultando em uma “radiação de fundo”, ou *background*, conforme apresentado nas figuras 3.3, em que a figura 3.3(a) corresponde ao trem de pulsos assim que esses são emitidos e a figura 3.3(b) ao conjunto após a passagem pelo seletor de pulsos. Posto que a eficiência do *pulse picker* foi avaliada na ordem de 99%, a energia dos pulsos de fundo era muito menor que dos pulsos principais, de forma que interferências nas medidas devido ao fundo não eram esperadas.

Figura 3.2: Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado nas medidas de *z-scan*. L1 e L2 são lentes utilizadas para focalizar o feixe na região de deslocamento da amostra e na abertura do detector, respectivamente. D1 e D2 são os detectores utilizados para as medidas nas configurações fechada e aberta, respectivamente.

Figura 3.3: Trem de pulsos após a saída do laser com frequência $f = 80MHz$ (a) e após a passagem pelo seletor de pulsos, com frequência reduzida para $f = 80Hz$ (b).

Alinhamento

Um ponto crítico de sistemas ópticos é o alinhamento dos elementos utilizados. Em particular, no caso da técnica de *z-scan*, essa etapa é ainda mais importante, devido ao deslocamento da amostra. Caso o eixo de deslocamento e o eixo óptico não sejam coincidentes, a obtenção de um sinal será de grande dificuldade e o mesmo apresentará uma série de artefatos devido ao desalinhamento do arranjo.

Dessa forma, além dos procedimentos de alinhamento de espelhos, lentes e fendas, uma etapa extra deve ser realizada para o alinhamento dos eixos do sistema. Uma vez que os demais constituintes estão alinhados, uma pequena íris percorre o caminho de movimento da amostra. A abertura é selecionada de forma que, na posição de foco, permita a passagem de toda a luz proveniente da fonte, enquanto bloqueia parte do feixe quando longe do mesmo. O alinhamento está garantido quando o perfil de intensidade em função da posição da fenda apresenta-se baixo em uma posição longe do foco, aumentando à medida que a abertura se aproxima dessa, até apresentar um valor máximo. Esse valor, correspondente à passagem de todo o feixe, é mantido como um patamar até que a intensidade volte a cair. A curva obtida deve ser simétrica em relação à posição focal. A figura 3.4 apresenta o resultado obtido, em que os pontos correspondem à transmitância total medida e as retas vermelhas ao ajuste aos pontos de subida e descida. Os coeficientes angulares encontrados foram $a_1 = 1.94 \cdot 10^{-2}$ e $a_2 = -1.95 \cdot 10^{-2}$, evidenciando a simetria encontrada. Há um ponto de encontro entre as retas calculado em $z = 23.8mm$.

Figura 3.4: Transmitância normalizada devido ao movimento da fenda ao longo do eixo z . Os pontos abertos representam os valores de transmitância obtidos e sua variação estatística, enquanto as linhas contínuas representam os ajustes lineares.

Porta amostras

As medidas foram realizadas em porta amostras de espessura $l = 100\mu m$ ou $l = 200\mu m$ construídos utilizando lâminas de vidro de microscópio cortadas em larguras de aproximadamente $15mm$ e mantidas

distantes por espaçadores de teflon posicionados em três das quatro arestas. Essas eram coladas, de forma que a abertura era utilizada para o preenchimento com ferrofluido e, em seguida, também fechada com cola.

Também foram realizadas medidas em cubetas HelmaTMQS de quartzo de diferentes espessuras, $l = 10mm$ para medidas de absorção linear e $l = 1mm$ em medidas de varredura-z.

5 Equações de ajuste

As equações 2.68 e 2.69 foram ajustadas aos dados experimentais por meio de um *script* feito na linguagem Python 2.7, usando a função *curve_fit* do módulo *scipy*. Uma vez que a função da equação 2.68 apresenta uma soma infinita, essa deve ser truncada. Buscando definir o momento em que isso pudesse ser feito sem alteração significativa nos resultados, o gráfico de uma série de curvas foi analisado, truncando a equação no caso $i = 2$, $i = 3$ e assim sucessivamente, até $i = 20$. O resultado é apresentado na figura 3.5, em que cada curva apresenta 80% de opacidade, sendo possível perceber a ausência de mudanças significativas a partir do termo $i = 6$. Apesar disso, foi definido que o ajuste seria feito para os primeiros 20 termos, visto que o tempo de cálculo não sofre alterações perceptíveis.

Figura 3.5: Cálculo da curva apresentada na equação 2.68 em função do número de termos utilizados na soma.

Resultados e Discussão

4.1 Espalhamento de raios X a baixos ângulos

Medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos foram realizadas nos diversos sistemas formados por partículas de $MnFe_2O_4$ em diferentes concentrações ($c = 1.0\%, 0.5\%, 0.25\%$ e 0.1% em volume de partículas por volume de solução), a fim de determinar a distribuição de tamanhos das partículas em solução, bem como verificar a formação de agregados devido às diluições do sistema. Curvas de espalhamento (Intensidade espalhada I_s em função do módulo do vetor de espalhamento, $\vec{q}$) foram analisadas segundo o método proposto por O. Glatter [21, 22] usando o software GIFT, que permite a determinação da distribuição de tamanhos das nanopartículas em solução $D_N(r)$.

Desse modo, as figuras 4.1(a), 4.1(c) e 4.1(e) apresentam os resultados obtidos para as amostras Mn3, Mn4 e Mn6, respectivamente. Os círculos abertos correspondem aos dados experimentais, enquanto a linha contínua representa o melhor ajuste da equação 2.4 aos resultados obtidos. Assim, é apresentada, nas figuras 4.1(b), 4.1(d) e 4.1(f), a distribuição $D_N(r)$ correspondente ao ajuste nas curvas de espalhamento (círculos abertos), juntamente com curvas lognormal ajustadas àqueles dados (linha contínua).

Desvios observados nas distribuições apresentados nas figuras 4.1(b), 4.1(d) e 4.1(f) indicam a presença de grandes espalhadores na solução. É possível determinar, a partir da área abaixo do pico principal e da região desses desvios, a fração desses espalhadores com relação as partículas isoladas como 5%, 6% e 10% para os ferrofluidos Mn3, Mn4 e Mn6, respectivamente. Devido ao intervalo de valores de $|\vec{q}|$ ($q > 5 \cdot 10^{-2} nm^{-1}$) não é possível determinar a forma e possíveis anisotropias de forma desses espalhadores maiores, impossibilitando determinar se correspondem a aglomerados de partículas (como dímeros ou trímeros) ou a partículas isoladas de tamanhos maiores.

Assim, os resultados obtidos de espalhamento de raios X a baixos ângulos indicam que o sistema deve ser formado principalmente por partículas isoladas, de diâmetro $\langle d \rangle$, calculado de acordo com a equação 4.1 e

Figura 4.1: Intensidade de espalhamento de raios X em função do módulo do vetor de espalhamento. Círculos abertos representam dados experimentais enquanto a linha contínua, o melhor ajuste obtido: (a) Mn3, (c) Mn4 e (e) Mn6. Distribuição de raio das nanopartículas normalizado pelo número. Os círculos abertos correspondem à distribuição obtida do ajuste do modelo de Glatter e a linha vermelha ao ajuste lognormal aos dados: (b) Mn3, (d) Mn4 e (f) Mn6.

apresentado na tabela 4.1, sem a existência, pelo menos em quantidade significativa, de grandes aglomerados físicos de partículas.

$$\langle d \rangle = 2 \int r D_N(r) dr. \quad (4.1)$$

Tabela 4.1: Diâmetro médio $\langle d \rangle$ das nanopartículas, determinado por espalhamento de raios X a baixos ângulos e número de partículas por volume de solução c , na concentração volumétrica de 1.0%.

Amostra	$\langle d \rangle (nm)$	$c (10^{17} cm^{-3})$
Mn3	2.8 ± 0.1	9
Mn4	3.4 ± 0.1	5
Mn6	6.2 ± 0.1	1

4.2 Propriedades Magnéticas

Medidas de *zero-field cooling/field colling* (ZFC/FC) foram realizadas em todos os sistemas estudados na concentração volumétrica $\phi = 1.0\%$. Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 4.2(a), 4.2(c) e 4.2(e). É possível verificar que o máximo da curva de ZFC é deslocado para temperaturas mais altas à medida que o diâmetro médio das partículas aumenta, resultado que indica o aumento da temperatura de bloqueio média do sistema com o aumento de $\langle d \rangle$ das nanopartículas. Além disso, em todos os casos, a temperatura correspondente ao máximo da curva de ZFC está próxima a temperatura de irreversibilidade T_{irr} , isso é, a temperatura na qual as curvas de ZFC e FC deixam de se sobrepor. Sob o ponto de vista de partículas não interagentes [43], a distribuição de temperaturas de bloqueio $f(T_B)$ apresenta baixa dispersão.

Segundo o modelo de Stoner-Wohlfarth [36], a distribuição de temperatura de bloqueio pode ser determinada por meio da equação 3.1, em que χ_{FC} e χ_{ZFC} representam as susceptibilidades medidas nas condições FC e ZFC, respectivamente.

As distribuições $f(T_B)$ obtidas para os ferrofluidos Mn3, Mn4 e Mn6 estão apresentados nas figuras 4.2(b), 4.2(d) e 4.2(f), respectivamente. Uma vez que a distribuição de tamanho das nanopartículas obedece ao comportamento lognormal, o mesmo é esperado para as distribuições $f(T_B)$. Assim, ajustes da equação 2.1 aos dados experimentais também estão presentes nessas figuras. O desvio dos dados experimentais do comportamento lognormal aumenta à medida que $\langle d \rangle$ aumenta. Esse desvio, comumente observado em sistemas granulares, pode ser devido a interações de dipolos magnéticos entre as nanopartículas [3].

As figuras 4.2(b), 4.2(d) e 4.2(f) apresentam ajustes lognormais às distribuições de temperaturas de bloqueio, permitindo a determinação de uma temperatura de bloqueio média $\langle T_B \rangle$ para cada solução. Dessa forma, por meio da equação 2.12, foi possível a determinação de um volume característico e, posteriormente, do diâmetro de esferas que apresentariam tal volume. Esse “diâmetro magnético”, apresentado na tabela 4.2, é uma ordem de grandeza maior que o diâmetro das nanopartículas, determinado por espalhamento de raios X a baixos ângulos e apresentados na tabela 4.1.

Figura 4.2: Curvas de magnetização ZFC/FC. Susceptibilidades magnéticas sob a condição de ZFC (pontos sólidos) e FC (pontos abertos): (a) Mn3, (c) Mn4 e (e) Mn6. Distribuição da temperatura de bloqueio. Círculos abertos representam valores experimentais obtidos por $d(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})/dT$, em que χ_{ZFC} e χ_{FC} representam as susceptibilidades nas condições de ZFC e FC, respectivamente, e a linha contínua representa o melhor ajuste lognormal: (b) Mn3, (d) Mn4 e (f) Mn6.

Portanto, além do desvio das distribuições de temperatura de bloqueio do comportamento lognormal, esperado devido a distribuição de tamanho das nanopartículas, o “diâmetro magnético”, determinado pelas medidas de magnetização por meio do protocolo ZFC/FC, não corresponde ao diâmetro das partículas,

determinado por SAXS. Assim, a hipótese de interação entre as nanopartículas foi estudada, buscando determinar a origem dessas diferenças.

A fim de avaliar a interação entre partículas, as distribuições de temperatura de bloqueio foram comparadas com aquelas de volume, obtidas por meio da análise dos resultados de SAXS. Em particular, as larguras das distribuições foram estudadas e são apresentadas na tabela 4.2. O fato das distribuições obtidas por meio de medidas magnéticas serem mais estreitas que aquelas por espalhamento de raios X corrobora a hipótese de interações dipolares [3], de forma que o modelo de partículas não interagentes não corresponde à melhor descrição dos dados obtidos. Essas interações dipolares implicam o acoplamento de partículas por uma distância de correlação magnética Λ [54], afetando a forma e largura das distribuições $f(T_B)$.

O número de partículas interagentes N no volume de correlação Λ^3 pode ser estimado por meio das larguras das distribuições de volume de partículas, obtidas por SAXS, e de temperaturas de bloqueio, como nas equações 4.2 e 4.3, em que ϕ corresponde à concentração volumétrica de partículas (fração do volume de partículas no volume total da solução) e $V_m = (\pi/6) \langle d \rangle^3$ o volume da partícula média.

$$N = \left(\frac{\sigma_V}{\sigma_T} \right)^2, \quad (4.2)$$

$$\Lambda^3 = \frac{N V_m}{\phi}. \quad (4.3)$$

Conforme apresentado na tabela 4.2, o número de partículas no volume de correlação decresce à medida que o diâmetro das mesmas aumenta. No ferrofluido formado pelas menores partículas, a distância de correlação envolve um maior número de partículas do que aquele formado por partículas maiores. Entretanto, podemos ver que as distâncias de correlação são muito semelhantes para as menores partículas, enquanto para a maior partícula o volume de correlação é significativamente maior apesar de apresentar um menor número de partículas interagentes. Isso porque a distância média entre partículas aumenta com o aumento do diâmetro da partícula para uma concentração fixa ϕ .

Tabela 4.2: “Diâmetro magnético” calculado a partir das distribuições de temperaturas de bloqueio, largura da distribuição de volume, obtido por saxs (σ_V), e de temperatura de bloqueio (σ_T) das nanopartículas, número de partículas interagentes (N) no comprimento de correlação (Λ), volume de correlação (Λ^3).

Amostra	$\langle d \rangle$ Magnético (nm)	σ_V	σ_T	N	Λ (nm)	Λ^3 (10^{-23}m^3)
Mn3	20.2	1.56	0.45	12	25.1	1.6 ± 0.2
Mn4	24.9	1.44	0.55	7	24.0	1.4 ± 0.1
Mn6	31.8	1.55	0.66	5	39.4	6.1 ± 0.4

As N partículas interagentes no volume Λ^3 foram denominadas “*clusters* magnéticos”. Contudo, é importante notar que o tamanho característico desses *clusters*, observados nas medidas magnéticas, não corresponde a uma alteração no perfil de densidade eletrônica, uma vez que esse não foi detectado nos experimentos de SAXS ($q_\Lambda = 2\pi/\Lambda$, implicando $0.15 \text{ nm}^{-1} < q_\Lambda < 0.23 \text{ nm}^{-1}$, intervalo acessível aos nossos experimentos).

A existência de um comprimento de correlação Λ evidencia o fato de que o sistema responde aos estímulos magnéticos como formado por *clusters* magnéticos. Dessa forma, há alterações no tempo de relaxação e a existência de uma anisotropia efetiva $K_{cluster}$ em comparação com um sistema formado por partículas não interagentes. De acordo com o modelo de anisotropia aleatória [55], a barreira de energia associada aos *clusters* é aumentada por um fator $\sqrt{N}$ em relação a partículas independentes, como mostrado na equação 4.4.

$$K_{cluster}\Lambda^3 = \left(K \frac{\phi}{\sqrt{N}}\right) \left(\frac{NV_m}{\phi}\right) = KV_m\sqrt{N}. \quad (4.4)$$

A fim de determinar a barreira de energia e o tempo de relaxação τ_0 dos coloides, medidas de susceptibilidade ac foram realizadas em função da temperatura. A susceptibilidade ac pode ser descrita como uma componente real, em fase, χ' e uma componente imaginária, fora de fase, χ'' com relação ao campo externo aplicado. Uma vez que essa componente está relacionada com dissipações [56], atinge seu valor máximo para $T = T_B$. Como a temperatura de bloqueio depende intrinsecamente do tempo de medida, o valor máximo da susceptibilidade χ'' depende da frequência do campo aplicado, deslocando-se para temperaturas maiores à medida que a frequência aumenta, como pode ser observado na figura 4.3(a). A partir desses dados, é possível obter T_B para cada frequência f . Assim, a equação 2.10 pode ser usada para obter τ_0 e E_a por meio do ajuste da equação $f^{-1} = \tau_0 \exp[E_a/(k_B T_B)]$ a esses dados, como na figura 4.3(b). Apesar do comportamento linear de $\ln[1/(f\tau_0)]$ em função de T_B^{-1} evidenciar o processo de ativação térmica, o valor do tempo de relaxação obtido por meio do ajuste $\tau_0 \sim 10^{-13}s$ não corresponde ao tempo característico de relaxação de partículas não interagentes ($\tau_0 = 10^{-9}s \sim 10^{-12}s$), concordando com a interpretação anterior de interações entre as partículas [39, 57].

Figura 4.3: Propriedades magnéticas do ferrofluido Mn4. (a) Susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para diferentes frequências de campo magnético. (b) Inverso da frequência do campo em função da temperatura de bloqueio.

O ajuste mostrado na figura 4.3(b) também possibilita a avaliação da barreira de energia dos *clusters* E_a/k_B , que não está de acordo com o valor calculado $K_{bulk}V_m\sqrt{N}/k_B$, equação 4.4, como mostrado na

Tabela 4.3: Comparação do valor experimental da barreira de energia $E_a k_B^{-1}$ e previsão teórica $K_{bulk} V_m \sqrt{N} k_B^{-1}$ e constante de anisotropia de superfície K_s das nanopartículas de diferentes diâmetros.

Amostra	$E_a k_B^{-1}$ (K)	$K_{bulk} V_m \sqrt{N} k_B^{-1}$ (K)	K_s ($10^{-4} J/m$)
Mn3	841	6.5	1.2
Mn4	2290	7.7	3.3
Mn6	5563	37.7	2.9

tabela 4.3. Isso ocorre em consequência de, além das interações entre as nanopartículas, efeitos de confinamento podem influenciar no valor da constante de anisotropia das nanopartículas. Tipicamente, alterações em virtude da redução de tamanho das partículas são levadas em conta considerando um valor de anisotropia efetiva, devido a efeitos de superfície K_s , como mostrado na equação 4.5.

$$K_{eff} = K_{bulk} + \frac{6}{d} K_s. \quad (4.5)$$

Sendo assim, impondo $K_{eff} \langle V \rangle \sqrt{N} = E_a$, pode-se estimar os efeitos de superfície no valor da constante de anisotropia da nanopartícula. Nos coloides estudados, $K_s \sim 10^{-4} J/m^2$, de forma que $K_{eff} \sim 10^5 J/m^3$, o que corresponde ao aumento de três ordens de magnitude com relação ao valor do *bulk* para $MnFe_2O_4$ ($K_{bulk} = 4 \cdot 10^3 J/m^3$). Desse modo, é apresentado na tabela 4.3 o valor de K_s para os ferrofluidos estudados.

Portanto, foi mostrado que interações magnéticas dipolares entre as nanopartículas estão presentes nos sistemas estudados, levando a formação de “*clusters* magnéticos” que se estendem por um volume de correlação Λ^3 , que pode ser visto como formado por “domínios magnéticos”, em que os momentos magnéticos das nanopartículas estão correlacionados [3]. Medidas magnéticas, como *zero-field cooling/field cooling* e susceptibilidade ac, são sensíveis a esses *clusters*, ao invés de partículas isoladas. Dessa forma, medidas estruturais do sistema, como espalhamento de raios X a baixos ângulos são de extrema importância para evitar interpretações equivocadas dos dados, o que levaria à conclusão de que os sistemas são formados por partículas maiores e com uma distribuição de tamanhos mais estreita. Além disso, as medidas de susceptibilidade ac concordam com essa interpretação ao mostrar menores tempos de relaxação, com tempo característico τ_0 que não corresponde a processos magnéticos em partículas isoladas [39].

A partir da análise dos resultados aqui apresentados um artigo foi publicado na revista *Physical Review E - statistical, nonlinear, and soft matter physics* em abril de 2015: Gonçalves, E. S. et al. “Magnetic and structural study of electric double-layered ferrofluid with $MnFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles of different mean diameters: Determination of the magnetic correlation distance”. *Physical Review E*, 91:4 (2015)[58].

Uma cópia do trabalho é apresentada no apêndice A.

4.3 Propriedades Ópticas

4.3.1 Óptica Linear

O espectro de absorção das soluções coloidais de nanopartículas de diferentes tamanhos foi medido com um espectrofotometro em cubetas HelmaTMQS de quartzo e comprimento do caminho óptico $l = 1\text{cm}$. As amostras foram diluídas em soluções com concentrações entre $10^{-3}\%$ e $10^{-4}\%$ em volume de nanopartículas. O espectro obtido é apresentado nas figuras 4.4 para as amostras Mn3 (figura 4.4(a)) e Mn6 (figura 4.4(b)) em diferentes concentrações. Conforme o esperado, a absorção diminui com a diluição do sistema.

Figura 4.4: Espectro de absorção linear das amostras Mn3 (a) e Mn6 (b) com diferentes concentrações volumétricas de nanopartículas.

É possível observar, na figura 4.4, que, para uma determinada concentração, a absorção pelas partículas maiores é menor que aquela pelas menores. A mesma concentração volumétrica de partículas significa que o volume total de ferrite de manganês é o mesmo nas duas soluções desde que tenham o mesmo volume, ou seja, sendo N o número de partículas em solução e V o volume da partícula, vale a relação 4.6, calculada conhecendo os diâmetros das nanopartículas.

$$\begin{aligned}
 N_{Mn3}V_{Mn3} &= N_{Mn6}V_{Mn6}, \\
 N_{Mn3}(r_{Mn3})^3 &= N_{Mn6}(r_{Mn6})^3, \\
 N_{Mn3} &= 10.3N_{Mn6}.
 \end{aligned}
 \tag{4.6}$$

Da mesma forma, a seção de choque transversal de uma única partícula pode ser calculada para as duas soluções, de forma que a razão entre as seções de choque das maiores e menores partículas é dada pela equação 4.7.

$$\begin{aligned}
\sigma &= \pi r^2, \\
\frac{\sigma_{Mn3}}{\sigma_{Mn6}} &= \left(\frac{r_{Mn3}}{r_{Mn6}} \right)^2, \\
\sigma_{Mn3} &= \frac{1}{4.8} \sigma_{Mn6}.
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Posto que o coeficiente de absorção é proporcional à seção de choque das nanopartículas, essa pode ser calculada globalmente para as soluções. A relação das seções de choque total das soluções é apresentada na equação 4.8.

$$\begin{aligned}
N_{Mn3}\sigma_{Mn3} &= 10.3 N_{Mn6} \frac{1}{4.8} \sigma_{Mn6}, \\
&= \frac{10.3}{4.8} N_{Mn6} \sigma_{Mn6}, \\
N_{Mn3}\sigma_{Mn3} &= 2.2 N_{Mn6} \sigma_{Mn6}.
\end{aligned} \tag{4.8}$$

A razão entre a seção de choque de absorção das soluções de nanopartículas Mn3 e Mn6 segue a relação apresentada na equação 4.8, pois a área da secção transversal do feixe é constante e não há correlação espacial entre as partículas. Assim, seria esperado que os valores de absorbância referentes as partículas Mn6 fossem 2.2 vezes menores que aqueles encontrados para a amostra Mn3 quando em mesma concentração. Os resultados apresentados nas figuras 4.4 vão ao encontro dessa conclusão quando analisados para o mesmo comprimento de onda λ .

Conhecida como lei de Beer-Lambert, a atenuação da luz por um dado material é diretamente proporcional a sua espessura, bem como à concentração dos absorvedores na amostra. Contudo, a lei tem seu domínio de validade em meios uniformes com baixo espalhamento, o que tipicamente não acontece em soluções muito concentradas. A fim de avaliar o regime de validade da lei nas amostras estudadas, assim como a relevância do espalhamento pelas nanopartículas, a absorbância em determinados comprimentos de onda foi estudada em função da concentração de nanopartículas, conforme apresentado na figura 4.5, que apresenta a absorção para o comprimento de onda $\lambda = 400nm$. Os pontos apresentados correspondem à média de diversas medidas realizadas para diferentes amostras à mesma concentração, em que o processo de diluição, desde a concentração inicial, foi realizado a cada medida. Dessa forma, os erros apresentados não correspondem apenas aos erros instrumentais, mas também ao processo de preparação da amostra. Por sua vez, a reta vermelha corresponde ao ajuste da equação 2.30 aos dados. A boa representação dos pontos pela reta de ajuste indica que o domínio de validade da lei de Beer-Lambert é respeitado, de maneira que o espalhamento pelas nanopartículas tem baixa relevância em comparação com a absorção.

Figura 4.5: Verificação da relação linear entre a absorbância e a concentração de nanopartículas nas soluções, lei de Beer-Lambert, para o comprimento de onda $\lambda = 400nm$.

O comportamento linear dos dados experimentais, seguindo o descrito pela equação 2.30 e observado na figura 4.5 para o comprimento de onda $\lambda = 400nm$, também foi verificada para demais comprimentos de onda no intervalo $300nm \leq \lambda \leq 600nm$. A baixa absorção de fótons de comprimentos de onda maiores que $600nm$ resultou em incertezas relativas muito grandes, impedindo a verificação da proporcionalidade da absorção à concentração de nanopartículas para esses comprimentos de onda.

Por fim, transições eletrônicas das nanopartículas de ferrite de manganês foram estudadas por meio da determinação do *gap* óptico. Assim, é apresentada nas figuras 4.6 a análise das soluções com as menores partículas, amostra Mn3, realizada via modelo de bandas parabólicas descritas pelas equações 2.36 e 2.45. O coeficiente de absorção linear α_0 , necessário para essa análise, foi calculado por meio da equação 2.29, em que $l = 1cm$ corresponde à espessura da amostra e A ao valor de absorbância, conforme apresentado nas figuras 4.4. A figura 4.6(a) apresenta o processo de determinação do *gap* para o processo indireto, em que a região linear da curva $\sqrt{\alpha_0 E_f}$ em função de E_f foi extrapolada para o eixo das abscissas. A mesma análise foi realizada para o caso direto, em que a curva $(\alpha_0 E_f)^2$ em função de E_f foi estudada, apresentado na figura 4.6(b).

O estudo de transições eletrônicas diretas e indiretas, apresentado nas figuras 4.6, foi realizado para todas as nanopartículas estudadas em diferentes concentrações, determinando valores do *gap* de energia em função do diâmetro das partículas. Conforme apresentado nas figuras 4.7, os valores encontrados não dependem do tamanho das nanopartículas em solução. Apesar de uma aparente tendência na figura 4.7(a) de decréscimo do valor da barreira de energia indireta, as incertezas na determinação desse valor impedem a verificação dessa hipótese. Por outro lado, conforme apresentado na figura 4.7(b), a barreira de energia do caso direto não apresenta tendências de variação com o tamanho das partículas. Sendo assim, o valor do *gap* óptico para os ferrofluidos estudados foi obtido independentemente do tamanho das partículas, sendo $E_{gap}^{Ind} = 2.06 \pm 0.11eV$ e $E_{gap}^{Dir} = 3.07 \pm 0.15eV$ os valores determinados para o caso indireto e direto, respectivamente.

Figura 4.6: Processo de determinação do *gap* óptico das amostras Mn3 no caso da transição indireta (a) e direta (b).

Figura 4.7: *Gap* óptico em função do tamanho das partículas para a transição indireta (a) e direta (b). As linhas tracejadas correspondem ao valor médio determinado.

Um fator que deve ser levado em conta quando experimentos de absorção óptica são realizados, principalmente por meios inhomogêneos, é a contribuição do espalhamento de luz nos dados obtidos. A verificação da validade da lei de Beer-Lambert, apresentada na figura 4.5, é uma boa indicação de que a seção de choque de espalhamento do meio não é significativa quando em comparação com a de absorção. Entretanto, não é suficiente para garantir que o espalhamento não influencie nos resultados obtidos. Uma forma de estudar o espalhamento de luz com precisão é utilizar uma esfera integradora, um difusor que distribui uniformemente a luz espalhada em seu interior em todos os ângulos, permitindo a quantificação da luz espalhada. Contudo, o espalhamento por partículas de dimensões muito menores que o comprimento de onda da luz é bem descrito pelo espalhamento Rayleigh, modelo que descreve a intensidade espalhada proporcional ao inverso do comprimento de onda elevado à quarta potência, $I_s \propto \lambda^{-4}$. Dessa forma, conforme apresentado na figura 4.8, a intensidade de espalhamento máxima foi determinada para as nanopartículas calculando uma curva que segue o comportamento do espalhamento Rayleigh ajustada aos dados para comprimentos de onda

maiores, sem ultrapassá-los. Uma nova curva de absorção foi determinada subtraindo a curva experimental do espalhamento estimado e o processo de análise das barreiras de energia foi novamente realizado. Contudo, os novos valores encontrados não diferiam daqueles determinados originalmente quando considerando as incertezas associadas.

Figura 4.8: Espectro de absorção medido e estimativa da intensidade máxima de espalhamento pelo fenômeno de espalhamento Rayleigh.

4.3.2 Óptica Não Linear: Varredura-Z

Propriedades ópticas não lineares de nanofluidos magnéticos formados por partículas de ferrite de manganês foram estudadas por meio da técnica de varredura-z. A fim de evitar fenômenos devidos à absorção linear, foi utilizado um feixe *laser* com um comprimento de onda λ_0 de baixa absorção pela amostra. Dessa forma, os espectros de absorção linear apresentados nas figuras 4.4 foram analisados buscando determinar a região em que a amostra apresenta baixa absorção linear, contudo alta absorção para $\lambda_0/2$, aumentando a probabilidade de absorção de dois fótons. Sendo assim, foi definido que as amostras seriam medidas utilizando um feixe de *laser* com comprimento de onda $\lambda_0 = 800nm$.

O perfil do feixe foi estudado com a finalidade de verificar a validade do modelo apresentado, que descreve a interação de um material com um feixe gaussiano. Para isso, foi utilizada uma câmera *Coherent Beam-Profiler*. Os resultados encontrados são apresentados nas figuras 4.9 em uma representação em escala de cores da intensidade da secção transversal do feixe. O *software* de aquisição de dados da câmera, *Coherent Beam-ViewTM USB 4.4*, permite a determinação do comprimento do raio do feixe em duas direções normais, indicadas em linhas verdes na figura. Com isso, determina-se a circularidade do mesmo, $\epsilon = 0.9$, bem como é feito um ajuste gaussiano ao perfil de intensidade nessas duas direções, cuja qualidade é expressa em coeficientes da ordem de 98% em ambos os casos.

A fim de determinar os parâmetros geométricos w_0 e z_0 , necessários para a aplicação das equações 2.66-2.69, que descrevem a transmitância normalizada da luz em função da posição z , o diâmetro do feixe foi

Figura 4.9: Medida do perfil do feixe utilizando a câmera *Beam profiler* e o *software* de aquisição *Coherent Beam-ViewTM USB 4.4* em uma posição ao longo do deslocamento da amostra.

medido para diversas posições z em torno do ponto focal $z = 0$ no intervalo de posições semelhante ao que seria utilizado para as medidas de z -scan, ainda utilizando a câmera e o *software* de aquisição específico. Posto que o feixe apresentava uma pequena elipticidade, foram obtidos dois conjuntos de valores para cada ponto, correspondentes ao eixo maior e menor da elipse. Desse modo, o valor $w(z)$ foi definido como o
 5 valor médio dos eixos medidos, ou seja, $w = \langle w \rangle = (w_{maior} + w_{menor}) / 2$ para cada posição z . Segundo as equações 2.65 e 2.64, tais valores estão relacionados de acordo com a equação 4.9. Assim, foi feito um gráfico de $\langle w \rangle^2$ em função de z^2 , apresentado na figura 4.10, de forma que os pontos experimentais se comportassem de maneira linear, aos quais essa equação foi ajustada. O erro de $\langle w \rangle$ foi avaliado como a metade da diferença entre w_{maior} e w_{menor} , enquanto os erros das posições z foram avaliados na determinação da posição focal.

$$w^2 = \frac{\lambda}{\pi} \left(\frac{1}{z_0} z^2 + z_0 \right). \quad (4.9)$$

Nesse caso há apenas um parâmetro de ajuste, z_0 , uma vez que há um vínculo conhecido entre as constantes da equação 2.65, expresso na equação 2.64. Desse modo, o comprimento de Rayleigh z_0 é obtido diretamente do ajuste realizado e permite o cálculo do raio do feixe no ponto focal, w_0 . Como os coeficientes angular e linear da reta de ajuste estão vinculados, o erro proveniente do ajuste é muito menor que o valor encontrado. Sendo assim, a incerteza dos parâmetros foi avaliada criando uma reta máxima de maior
 15 inclinação, em que aos pontos foram somados os erros dos mesmos e uma reta de menor inclinação, fazendo a subtração. Com isso, foram determinados os parâmetros z_{0max} e z_{0min} , possibilitando o cálculo de w_{0max} e w_{0min} . Por fim, o erro da determinação dos parâmetros foi avaliado como metade da diferença entre os parâmetros máximos e mínimos encontrados. Os valores do comprimento de Rayleigh e do raio do feixe no foco determinados foram $z_0 = 1.7 \pm 0.2mm$ e $w_0 = 21 \pm 1\mu m$, respectivamente.

Figura 4.10: Raio médio quadrático do feixe de laser em função do quadrado da posição z , para a determinação dos parâmetros geométricos w_0 e z_0 do arranjo experimental.

É possível perceber uma aparente mudança de comportamento dos dados apresentados na figura 4.10 para $z^2 \sim 150mm^2$. Como a intensidade do feixe aumenta à medida que o sensor da câmera é aproximado do foco, foi necessária a inserção de atenuadores no caminho do feixe, bem como a mudança da frequência de pulsos, a fim de não saturar a detecção da intensidade do feixe. Esse processo foi repetido ao longo da
5 medida, possivelmente alterando a forma do feixe. Contudo, o comportamento linear observado foi mantido.

Porquanto os parâmetros necessários para aplicação do modelo estavam determinados, buscou-se medir um material de propriedades não lineares conhecidas, a fim de testar o arranjo experimental, bem como avaliar a precisão do mesmo. Dessa forma, um cristal de seleneto de zinco ($ZnSe$) foi estudado com pulsos de energia $E_p = 1.3nJ$. Os resultados obtidos para a configuração fechada, contudo, apresentavam grandes flutuações,
10 conforme apresentado na figura 4.11. Isso foi atribuído a reflexões múltiplas no cristal, causando interferências na luz que atingia a abertura do detector, bem como a irregularidades na superfície do mesmo, aumentando ou diminuindo o espalhamento à medida que o tamanho do feixe era alterado. Logo, a transmitância em função da posição z encontrada não segue o comportamento típico esperado. Tais variações não foram atribuídas aos fenômenos não lineares pois não eram observadas alterações significativas nos resultados ao
15 variar a energia do feixe em ordens de grandeza. Assim, não foi possível determinar o índice de refração não linear n_2 desse material.

Ao contrário do ocorrido na configuração fechada, instabilidades não eram encontradas nas medidas na configuração aberta, pois toda a luz era coletada pelo detector durante essas medidas. Primeiramente, a fim de avaliar o comprimento de Rayleigh z_0 determinado anteriormente, aos dados experimentais foi ajustada
20 a equação 2.68 com parâmetros de ajuste β e z_0 , enquanto as outras grandezas foram medidas de maneira independente. O resultado obtido está apresentado na figura 4.12(a), tal como o ajuste realizado, do qual foram obtidos o comprimento de Rayleigh $z_0 = 1.5mm$, de acordo com o encontrado nas medidas realizadas

Figura 4.11: Medida da transmitância normalizada T_N em função de z , na configuração fechada, do cristal de seleneto de zinco. Flutuações devidas às imperfeições da amostra não permitiram a determinação do índice de refração não linear n_2 .

com a câmera, bem como o coeficiente de absorção de dois fótons $\beta = 3.5 \pm 0.8 \text{ cm/GW}$ compatível com o encontrado na literatura [59].

O processo de ajuste que permite a determinação do comprimento de Rayleigh z_0 , contudo, confere muitos graus de liberdade à equação 2.68. Assim, uma maneira mais adequada seria apenas o ajuste do coeficiente de absorção de dois fótons β aos dados experimentais, tendo determinado os demais parâmetros de maneira independente. Desse modo, a análise dos dados obtidos pela medida de z -scan na configuração aberta foi refeita, utilizando os coeficientes geométricos obtidos pela câmera e a energia de pulso determinada pelo *power meter*, com liberdade de ajuste apenas no parâmetro β . O resultado desse procedimento está apresentado na figura 4.12(b). Utilizando o comprimento de Rayleigh determinado independentemente, $z_0 = 1.7 \text{ mm}$, o coeficiente de absorção de dois fótons determinado, $\beta = 3.8 \pm 0.9 \text{ cm/GW}$, também está de acordo com o encontrado na literatura.

Apesar do índice de refração não linear n_2 não ter sido determinado para o cristal de seleneto de zinco devido aos processos de espalhamento e reflexões múltiplas no interior do mesmo, pode-se afirmar que o arranjo experimental utilizado está em condições adequadas de medida, uma vez que os resultados obtidos são correspondentes àqueles encontrados na literatura.

Desse modo, buscou-se realizar medidas dos parâmetros não lineares dos ferrofluidos formados por ferri-rite de manganês MnFe_2O_4 . Primeiramente, as amostras Mn3 foram acondicionadas em porta amostras de $100 \mu\text{m}$ de espessura e paredes de vidro. Os resultados obtidos, apresentados nas figuras 4.13, entretanto, apresentavam características diferentes daqueles obtidos para o cristal de seleneto de zinco. A curva ajustada aos dados na configuração aberta não representa adequadamente a profundidade do vale encontrado. Nas diversas vezes em que a medida foi repetida, a curva ajustada não estava adequada ao ponto mais profundo do vale, como pode ser observado na figura 4.13(a). Da mesma forma, os dados obtidos

Figura 4.12: Medida de varredura- z na configuração aberta do cristal de seleneto de zinco e curva de ajusta aos dados experimentais. (a) Determinação simultânea dos melhores parâmetros z_0 e β . (b) Determinação do melhor parâmetro β com comprimento de Raileigh $z_0 = 1.7\text{mm}$, determinado independentemente.

nas medidas na configuração fechada, figura 4.13(b), apresentam um desvio significativo da transmitância normalizada unitária para $z < -5\text{mm}$ e $z > 5\text{mm}$, de modo que o ajuste foi realizado apenas aos pontos no intervalo $-5\text{mm} < z < 5\text{mm}$. Os dados presentes nas figuras 4.13 indicam que os resultados observados não são devidos apenas a fenômenos não lineares de origem eletrônica, sendo necessários mais estudos para

a compreensão de todos os efeitos presentes.

Figura 4.13: Medidas da transmitância normalizada em função da posição z por meio da técnica de z -scan da amostra Mn3. Configuração aberta (a) e configuração fechada (b).

Em razão das medidas do ferrofluido Mn3 resultaram em dados experimentais e parâmetros em desacordo com o modelo teórico, estudos adicionais foram realizados a fim de determinar quais os fenômenos físicos presentes na medida seriam responsáveis pelo comportamento observado. Primeiramente, a potência da radiação de fundo foi aumentada sem que houvesse variação da energia do pulso principal. Isso fez com que a amplitude dos resultados obtidos, o vale na configuração aberta e amplitude vale-pico na configuração fechada, fosse aumentada, conforme pode ser visto nas figuras 4.14. O modelo apresentado nas equações 2.66

e 2.68 relaciona a variação da transmitância normalizada T_N com a intensidade luminosa I_0 , para determinados coeficientes não lineares n_2 e β . Porquanto as medidas apresentadas nas figuras 4.14 foram realizadas com a mesma amostra, esses parâmetros não foram alterados. Da mesma maneira, a intensidade do pulso principal, de frequência $f_{pulso} = 80Hz$, foi a mesma para as diferentes medidas. Sendo assim, as diferenças na transmitância normalizada encontrada nas medidas com as diferentes potências não são bem descritas pelo modelo não linear de pulso único, mas correspondem a um efeito cumulativo, posto que são devidas apenas à variação da intensidade da radiação de fundo.

Figura 4.14: Medida de z -scan da amostra Mn3 com diferentes potências de radiação de fundo sem alteração na energia do pulso. Transmitância total (a) e transmitância axial (b).

Uma vez que os efeitos apresentados nas figuras 4.14 correspondiam a fenômenos cumulativos devido aos pulsos de fundo, buscou-se determinar se a variação da transmitância normalizada observada era de origem térmica [60], ou seja, se a iluminação da amostra com pulsos de alta frequência resultaria em um aquecimento das mesmas e, conseqüentemente, na formação de um gradiente de índice de refração por conta do gradiente de temperatura. Assim, buscando caracterizar o processo de formação de lente térmica nos ferrofluidos a fim de compará-lo com os resultados obtidos no arranjo ultra-rápido, a técnica de z -scan na escala de tempo de mili-segundos foi utilizada, escala de tempo característica de formação da lente térmica. Desse modo, foram realizadas medidas da amostra Mn3, em que a luz era proveniente de um laser contínuo de comprimento de onda $\lambda = 532nm$ e modulada por um *chopper*, com largura temporal de pulso $\tau = 30ms$. Para cada posição z foi obtida uma curva da evolução temporal da transmitância luminosa. O processo típico de análise dos dados consiste em avaliar essa evolução temporal, normalizando o último ponto dessas curvas pelo primeiro. Esse processo foi realizado e os resultados encontrados para a variação da transmitância axial estão apresentados como pontos sólidos na figura 4.15(a).

Contudo, o método de análise descrito considera que não há variação no valor da transmitância no primeiro ponto das curvas de evolução temporal nas diferentes posições z , pois há tempo suficiente para a relaxação da lente térmica durante o período em que a amostra não foi iluminada. Ao analisar os dados obtidos, entretanto, foi possível verificar que essa suposição não era verdadeira. Assim, um novo processo de normalização foi

adotado, dividindo o primeiro ponto da evolução temporal de cada posição z pelo primeiro ponto da evolução temporal da primeira posição medida, longe do foco. Com isso, a configuração aberta passou a apresentar um vale centrado na posição focal, enquanto a fechada, uma curva da forma vale-pico, como pode ser visto em pontos sólidos na figura 4.15(b). Posto que a amostra apresenta alta absorção linear no comprimento de onda do laser, foi feita a hipótese de que esse sinal fosse devido à absorção eletrônica. Para avaliá-la, um *shutter* passou a ser usado em conjunto com o *chopper*. Aquele ficaria aberto durante 1s, de forma que a luz seria modulada por esse, possibilitando que efeitos de lente térmica fossem detectados. Em seguida, permaneceria fechado pelo tempo de 180s e a amostra movida para a próxima posição z . Esse processo foi repetido durante toda a medida, dando origem aos dados representados por quadrados brancos nas figuras 4.15(a) e 4.15(b). Na figura 4.15(a) é possível constatar que não há alteração no sinal de lente térmica, pois o tempo característico de formação e deformação dessa é da ordem de mili-segundos e independente da presença do *shutter*. Todavia, há alteração com relação aos dados na figura 4.15(b), indicando que a mudança no primeiro ponto da curva de evolução temporal não era devida a efeitos eletrônicos, mas possivelmente a efeitos de migração de massa, uma vez que aqueles ocorrem em escalas de tempo muito menores das envolvidas nesse arranjo experimental. Assim, enquanto a medida sem o obturador é realizada, há um acúmulo dos efeitos do gradiente térmico, levando aos fenômenos de migração de partículas, efeito de termodifusão, conhecido como efeito Soret [61], já verificado em coloides magnéticos [62–64].

Figura 4.15: Medidas com a técnica de z -scan na configuração fechada com pulsos na escala de tempo de mili-segundos da amostra Mn3 com e sem o uso do *shutter*. Dados analisados segundo a normalização de lente térmica (a) e normalização do primeiro ponto das curvas de evolução temporal (b).

Medidas de z -scan são feitas em arranjos experimentais montados de acordo com a escala de tempo dos fenômenos a serem estudados. Como descrito anteriormente, estudos da formação de lente térmica são tipicamente realizados com um laser contínuo modulado mecanicamente por um *chopper*. Dessa forma, o tempo em que a amostra é iluminada é o mesmo que tempo em que o feixe é bloqueado. Uma vez que há tempo para formação e saturação do gradiente de temperatura, responsável pela formação da lente térmica, considera-se que, no período em que não há iluminação, o meio retornará às condições iniciais, ou seja, não

há correlação entre a transmitância normalizada de diferentes posições z durante a medida. Contudo, após a realização da experiência com a presença de um obturador pode-se afirmar que a hipótese de deformação da lente térmica não é válida em todos os casos. Claramente, há um efeito cumulativo durante a medida, que pode ser removido aumentando o tempo em que a amostra não é iluminada, necessário para que volte às condições iniciais. Apesar disso, o método de normalização de lente térmica faz com que essas alterações não sejam levadas em conta ao dividir, pelo primeiro, o último ponto das curvas de evolução temporal.

Tipicamente, as curvas de lente térmica obtidas na configuração aberta não apresentam alterações na transmitância normalizada em função da posição z , ao contrário das encontradas na configuração fechada, que são da forma de um pico seguido por um vale. Isso é devido à região do centro do feixe aquecer mais a amostra estudada, portanto essa região apresenta menor índice de refração e, consequentemente, maior velocidade das frentes de onda, sendo observado o comportamento de uma lente divergente. Esses resultados foram verificados realizando a normalização de lente térmica no experimento de varredura- z , como exemplificado na figura 4.15(a). Dessa forma, pode-se concluir que as variações na transmitância normalizada observadas nas figuras 4.14 não correspondiam a efeitos de lente térmica, uma vez que o sinal da lente observada era o oposto.

As medidas de efeitos eletrônicos na escala de tempo de *femto*-segundos descritas anteriormente foram realizadas incidindo pulsos de perfil temporal gaussiano de largura $\tau = 196fs$ na frequência de $f_{pulso} = 80Hz$, ou seja, o intervalo entre pulsos era $T_{pulso} = 1/f_{pulso} = 12.5ms$, muito maior que a largura de pulso. Fenômenos eletrônicos em sólidos possuem tempos de relaxação de até a ordem de nano-segundos [23], muito menores que o intervalo entre pulsos utilizado. Entretanto, como a frequência de pulsos emitidos pelo *laser* era $f_{laser} = 80MHz$, foi necessária a utilização de um seletor de pulsos para a redução do número de pulsos. Contudo, apesar da eficiência do *pulse-picker* ser da ordem de 99%, há o vazamento da energia daqueles que deveriam ser bloqueados. Esse conjunto de pulsos, chamado aqui de radiação de fundo, apresenta uma separação temporal $T_{fundo} = 1/f_{fundo} = 12.5ns$, da ordem dos tempos de relaxação dos fenômenos eletrônicos. Assim, apesar da energia de um desses pulsos ser da ordem de pico Joules, $E_{fundo} \sim pJ$, a irradiação constante da amostra provoca um efeito cumulativo, sensível ao valor da energia dos pulsos de fundo.

Como a existência de efeitos cumulativos foi removida no arranjo com escalas de tempo de mili-segundos inserindo um obturador ao longo do caminho do feixe, a mesma solução foi utilizada no arranjo ultrarrápido. Nesse caso, o *shutter* ficaria aberto pelo intervalo de $10ms$, durante o qual a amostra seria iluminada por um único pulso principal bem como pelos pulsos da radiação de fundo. Em seguida, permaneceria fechado por $2s$ e a amostra movimentada para a posição z seguinte. Esse processo foi repetido para todas as posições z e, ao final da medida, a amostra retornou à posição inicial para a repetição do processo por um número determinado de corridas, a fim de obter uma boa média estatística dos dados. Como nas medidas sem o *shutter*, a normalização ocorre dividindo a altura do pulso principal na posição z por seu valor na primeira posição medida, longe do foco.

A fim de testar os efeitos da inserção do obturador no caminho do feixe para o arranjo ultra-rápido, medidas com o cristal de seleneto de zinco foram refeitas. Primeiramente, o *shutter* foi colocado na posição de uso, entretanto, permaneceu aberto por todo o experimento. Em seguida, foram realizadas medidas acionando o obturador como descrito anteriormente. Uma vez que as medidas apresentadas anteriormente sem o *shutter* para o seletor de zinco resultaram em valores compatíveis com a literatura, apenas variações devido a inserção do obturador foram verificadas. Portanto, são apresentados na figura 4.16 os resultados obtidos com os dois métodos de medida na configuração de transmitância total, em que os quadrados abertos correspondem às medidas apenas com o *pulse picker* enquanto os pontos sólidos, às medidas com o obturador. Além disso, aos dados foi ajustada a equação 2.68, a fim de verificar a compatibilidade do coeficiente de absorção de dois fótons encontrado com aquele determinado anteriormente, bem como com o encontrado na literatura. A curva vermelha e sólida representa o ajuste realizado aos dados obtidos com o acionamento do obturador, enquanto a azul e tracejada, aqueles obtidos apenas com o seletor de pulsos. Uma inspeção visual permite concluir que não existem diferenças significativas entre os dois resultados apresentados. Isso foi comprovado com o cálculo dos coeficientes β em ambos os casos, obtendo $\beta_{pulsepicker} = 3.5 \pm 0.6 \text{ cm/GW}$ e $\beta_{shutter} = 3.4 \pm 0.6 \text{ cm/GW}$ sem o acionamento do obturador e ativando-o, respectivamente, compatíveis com resultados anteriores e valores encontrados na literatura [59].

Figura 4.16: Medida da transmitância total em função da posição para o cristal de *ZnSe* sem o obturador, pontos abertos, e acionando-o durante a medida, pontos sólidos.

Alguns pontos apresentados na figura 4.16 desviam drasticamente do comportamento geral, apresentando grandes barras de erro. Isso acontece pois, eventualmente, um pulso passa pelo obturador quando esse está abrindo ou fechando, apresentando uma abertura menor. Dessa forma, a energia medida nos detectores difere em muito dos demais dados. O método encontrado para contornar tal problema foi a automação do processo de acionamento do *shutter*, que até então era manual, permitindo que um número muito maior de corridas fosse realizado, diminuindo as flutuações inseridas pelo obturador.

Apesar das medidas realizadas com o seleneto de zinco permitirem uma boa caracterização do arranjo experimental na configuração aberta, desvios do comportamento esperado, como os da figura 4.11, impossibilitam a avaliação do índice de refração não linear n_2 na configuração fechada. Visto que essas flutuações foram atribuídas às imperfeições da superfície do cristal, um material líquido com coeficientes não lineares bem definidos foi procurado, a fim de ser medido em um porta amostras específico para medidas ópticas. Sendo assim, uma amostra de dissulfeto de carbono CS_2 , material comumente estudado [31, 65–67], foi analisado em um porta amostras HelmaTMQS, cubeta de quartzo de espessura interna $l = 1mm$. Foram realizadas medidas com e sem o obturador, assim como no caso do $ZnSe$, a fim de comparar os efeitos de seu acionamento durante a medida. Portanto, na figura 4.17 são apresentadas as curvas obtidas modulando o feixe apenas por meio do seletor de pulsos, representada por quadrados abertos, bem como do funcionamento em conjunto com o obturador, pontos sólidos. A equação 2.66 foi ajustada aos dois conjuntos de dados, sendo representada por uma linha vermelha sólida quando ajustada a esses pontos e por uma linha azul tracejada quando referente aos dados obtidos apenas com o *pulse picker*. Como as curvas citadas estão sobrepostas, pode-se concluir que, assim como na configuração aberta, nas medidas de transmissão axial não há fenômenos físicos adicionais devido a presença do *shutter* ao longo do caminho do feixe. Por meio dos ajustes apresentados o índice de refração não linear n_2 para o CS_2 encontrado foi $n_2 = (3.02 \pm 0.64) \cdot 10^{-15} cm^2/W$, em concordância com valores encontrados na literatura [65–67].

Figura 4.17: Medida da transmitância axial em função da posição para a amostra de CS_2 sem o obturador, pontos abertos, e acionando-o durante a medida, pontos sólidos. Ajustes realizados com comprimento de Rayleigh $z_0 = 1.7mm$ determinado independentemente.

Assim como no caso do cristal de seleneto de zinco, a coincidência dos sinais obtidos indica que não há alterações no perfil do feixe, como interferências devido às bordas do obturador. Além disso, a baixa absorção linear dos materiais no comprimento de onda utilizado ($\alpha_{ZnSe} = 1.1 \cdot 10^{-3} cm^{-1}$ e $\alpha_{CS_2} = 6 \cdot 10^{-3} cm^{-1}$) impede a formação do gradiente de temperatura e, por conseguinte, tanto a formação da lente térmica como a termodifusão, esse último existente em sólidos apenas em escalas geológicas de tempo. Medidas do CS_2 ,

por sua vez, apresentam um aumento do índice de refração não linear n_2 com o aumento da duração do pulso [66], pois há polarização e reorientação molecular quando os pulsos tem duração na escala de pico- e nano-segundos, além da polarização da nuvem eletrônica. Na medida com pulsos de *femto*-segundos, apenas o efeito Kerr eletrônico é verificado. Sendo assim, a partir das medidas realizadas com o dissulfeto de carbono, pôde-se concluir que o arranjo experimental para medidas na configuração fechada está adequado, sendo sensível às mudanças no índice de refração devido aos fenômenos de origem eletrônica.

Simultaneamente às medidas de transmissão axial do CS_2 , foram realizadas medidas na configuração aberta com e sem acionamento do *shutter*, com resultados apresentados na figura 4.18. Em ambos os casos, os dados experimentais encontram-se dispersos aleatoriamente em torno da transmitância normalizada unitária para todas as posições z . Dessa forma, pode-se concluir que não foi possível observar fenômenos de absorção de dois fótons para a amostra de CS_2 . Contudo, é possível encontrar relatos na literatura de medidas desse coeficiente da ordem de grandeza $\beta \sim 10^{-2} cm/GW$ [65, 67], bem como da ordem de $\beta \sim 10^{-4} cm/GW$ [67, 68], avaliações realizadas por dois métodos de análise diferentes. Uma boa discussão sobre o assunto foi feita por Gnoli *et al.* [67], que avalia o valor $\beta \sim 10^{-2} cm/GW$ como superestimado pois parte da luz é perdida devido ao espalhamento, não atingindo o detector. Assim, foi possível observar a limitação de sensibilidade do arranjo experimental determinando o valor máximo do coeficiente de absorção de dois fótons compatível com os dados encontrados. Dessa forma, é possível observar na figura 4.18 uma curva teórica, calculada de forma que a profundidade do vale não ultrapassasse as barras de erro determinadas. O coeficiente máximo encontrado $\beta_{max} = 2.8 \cdot 10^{-2} cm/GW$ é da mesma ordem de grandeza daquele tido como superestimado. Uma vez que não é possível observar a tendência representada pela curva teórica na disposição dos pontos, pode-se concluir que o coeficiente de absorção da amostra é bem menor que o coeficiente máximo avaliado, em concordância com o resultado apresentado na Ref. [67].

Figura 4.18: Medida da transmitância total pela técnica de varredura- z para a amostra de CS_2 sem o obturador, pontos abertos, e acionando-o durante a medida, pontos sólidos.

Uma vez atestada a confiabilidade do arranjo experimental comparando os resultados obtidos com aqueles encontrados na literatura, bem como os valores encontrados com e sem o acionamento do *shutter* durante a medida, as amostras de ferrofluido Mn3 voltaram a ser estudadas. Conforme demonstrada uma das limitações do arranjo experimental em determinar o coeficiente de absorção de dois fótons da amostra de CS_2 , o ferrofluido Mn3 passou a ser estudado em um porta amostras mais espesso, com $l = 200\mu m$, a fim de obter uma maior amplitude do sinal observado. Primeiramente, os resultados obtidos na configuração fechada apresentados na figura 4.14(b) não foram reproduzidos nas medidas com o porta amostras mais espesso mesmo sem o acionamento do *shutter*, como pode ser observado na figura 4.19, representado como quadrados abertos. Apesar de apresentarem o mesmo sinal da lente induzida, nesse caso observou-se um vale muito mais pronunciado que o pico.

Contudo, ao contrário das medidas de absorção de dois fótons para o cristal de seleneto de zinco, figura 4.16, e aquelas realizadas com o CS_2 , figuras 4.17 e 4.18, as medidas do ferrofluido apresentam uma grande alteração quando feitas com o acionamento do obturador. Conforme apresentado na figura 4.19 em pontos sólidos, a amplitude do sinal é drasticamente reduzida com relação a medida sem o *shutter*, o que provém do tempo em que esse fica fechado, de forma que a amostra não é iluminada pelo pico principal ou pelo fundo, havendo um intervalo de tempo suficiente entre duas posições consecutivas para a extinção do gradiente térmico formado. Por conseguinte, não há efeito cumulativo ao longo da medida, uma vez que a cada posição z a amostra se encontra novamente nas condições iniciais.

Tendo em vista a grande variação nos resultados apresentados na figura 4.19 devido ao intervalo entre medidas em duas posições z consecutivas, pode-se concluir que os sinais de forma vale-pico encontrados nas medidas de transmitância axial dos ferrofluidos Mn3, apresentados nas figuras 4.13(b), 4.14(b) e em pontos abertos na figura 4.19, não correspondem aos sinais não lineares de origem eletrônica. Caso contrário, haveria tempo para relaxação desses efeitos no intervalo entre dois pulsos, de forma que o tempo extra em que a amostra não estava iluminada não provocaria alterações. Como o tempo necessário para relaxação foi da escala de segundo, esses sinais resultam de fenômenos físicos com tempos de relaxação nessa ordem de grandeza, como a termodifusão [62–64].

Além da alteração da amplitude do sinal obtido nas medidas realizadas na configuração fechada é possível perceber uma aparente inversão do comportamento da lente induzida, de convergente para divergente. Os pontos sólidos da figura 4.19, obtidos com o acionamento do obturador, aparentam um comportamento da forma pico-vale. Inicialmente, buscou-se ajustar a esse resultado a equação 2.66, posto que efeitos lentos haviam sido removidos das medidas com a presença do *shutter*. Contudo, esse processo foi possível apenas utilizando um valor do comprimento de Rayleigh z_0 bem maior que o medido. Portanto, o sinal observado não foi bem descrito pelo modelo teórico já validado, indicando que, mesmo com a presença do obturador, efeitos além daqueles não lineares de origem eletrônica são observados. Uma vez que o obturador fica aberto por $10ms$ para a passagem de um único pulso e, durante esse intervalo, a amostra é iluminada pelo fundo, fez-se a suposição de que o sinal observado é correspondente ao sinal de lente térmica, de tempo de formação

Figura 4.19: Medidas de varredura-z da amostra Mn3 com $l = 200\mu\text{m}$ de espessura na configuração fechada. Pontos abertos correspondem à medidas sem o acionamento do obturador, enquanto pontos sólidos, à medidas acionando o *shutter*.

da mesma ordem de grandeza do tempo de abertura do *shutter* e com mesmo sinal de lente induzida. Esses efeitos foram estudados em detalhe posteriormente, sendo apresentados mais adiante.

Assim como no caso da medida da transmitância axial, no caso da total houve uma diferença significativa entre os resultados obtidos com e sem a presença do *shutter*, como apresentado na figura 4.20. Com relação ao estudo sem a presença do obturador, um vale simétrico em relação à posição focal é observado, representado por pontos abertos. A equação 2.68 foi ajustada a esses dados e, conforme pode ser visto na curva azul tracejada, descreve bem o comportamento dos pontos experimentais. A análise de apenas esse conjunto poderia passar a falsa ideia de um sinal de origem eletrônica pois os dados são bem descritos pelo modelo teórico. Entretanto, ao analisar a medida realizada com o acionamento do obturador, pontos sólidos na figura 4.20, foi possível constatar que estes encontram-se dispersos em torno do valor unitário, correspondente a um material que apresenta um coeficiente de absorção de dois fótons menor do que a sensibilidade do arranjo experimental. Assim como no estudo do CS_2 , figura 4.18, determinou-se o valor máximo do coeficiente de absorção de dois fótons como $\beta_{max} = 4.3 \cdot 10^{-1} \text{cm/GW}$ calculando-o a partir da equação 2.68 de forma que a curva não ultrapassasse as barras de incerteza dos pontos experimentais, representada por uma linha vermelha sólida na figura 4.20.

O coeficiente de absorção de dois fótons máximo encontrado para a amostra Mn3 é uma ordem de grandeza superior àquele determinado para o CS_2 . Isso ocorre pois, além da diferença de espessura da amostra estudada, o coeficiente de absorção linear da amostra Mn3 no comprimento de onda medido ($\alpha_{Mn3} = 60 \text{cm}^{-1}$) é muito maior que aquele da amostra CS_2 ($\alpha_{CS_2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$), resultando em um comprimento efetivo L_{eff} muito menor (equação 2.67). Dessa forma, há uma sensibilidade menor no experimento realizado com a amostra de ferrofluido, expressa pela diferença na ordem de grandeza do coeficiente β_{max} estimado.

Figura 4.20: Medidas da transmitância total com a técnica de *z-scan* da amostra Mn3 com $l = 200\mu\text{m}$ de espessura. Pontos abertos correspondem à medidas sem o acionamento do obturador, enquanto pontos sólidos, à medidas acionando o *shutter*.

Uma vez que não foi possível determinar parâmetros não lineares n_2 e β de origem eletrônica para as menores partículas estudadas, a amostra Mn3, buscou-se estudar o ferrofluido Mn6, formado pelas maiores nanopartículas, com a finalidade de verificar se diferenças entre os dois casos seriam observadas devido ao aumento do tamanho das partículas. Os resultados obtidos e apresentados nas figuras 4.21, contudo, não apresentam diferenças significativas com relação aqueles encontrados para as amostras Mn3. A figura 4.21(a) apresenta medidas realizadas na configuração aberta. Assim como no caso anterior, medidas sem o acionamento do obturador resultam em um vale na posição focal, bem descrito pela equação 2.68, ajustada aos dados e representada por uma curva azul tracejada. Entretanto, medidas realizadas com o *shutter* resultam em uma mudança drástica na curva para pontos dispersos em torno da unidade. Essa grande alteração nos resultados indica que aquele sinal observado tem origem em fenômenos físicos que ocorrem em escalas de tempo maiores. Portanto, por meio da equação 2.68 foi possível definir o valor máximo do coeficiente de absorção de dois fótons como $\beta_{max} = 3.3 \cdot 10^{-1} \text{cm/GW}$, conforme a curva sólida na figura. Por outro lado, apresentado na figura 4.21(b) estão os dados obtidos nas medidas realizadas na configuração fechada com e sem a ativação do obturador. Novamente, a curva obtida nas medidas sem o acionamento do *shutter* apresenta um perfil da forma vale-pico. A amplitude dessa é reduzida significativamente quando medida acionando o obturador e há uma aparente inversão do sinal da lente induzida, como verificado para a amostra Mn3, figura 4.19.

Os valores máximos dos coeficientes de absorção de dois fótons determinados para as nanopartículas Mn3 e Mn6 são compatíveis entre si, evidenciando uma limitação de resolução do sistema experimental, que independe do material estudado. Por conseguinte, efeitos da mudança do tamanho das nanopartículas não puderam ser observados no arranjo utilizado. Todavia, o máximo dos coeficientes β determinados para os ferrofluidos são uma ordem de grandeza acima daquele determinado para o CS_2 . Dessa maneira, foi possível

Figura 4.21: Medidas pela técnica de *z-scan* da transmitância total (a) e transmitância axial (b) da amostra Mn6 com $l = 200\mu m$ de espessura. Pontos abertos correspondem à medidas sem o acionamento do obturador, enquanto pontos sólidos, à medidas acionando o *shutter*.

perceber a viabilidade de aumentar a precisão do sistema em uma ordem de grandeza ao aumentar a espessura da amostra. Sendo assim, medidas para a amostra Mn6 foram refeitas na mesma cubeta HelmaTMQS de espessura $l = 1mm$ em que foram realizadas as medidas do dissulfeto de carbono. Uma vez que o caminho óptico foi aumentado, a fração volumétrica de nanopartículas teve de ser diminuída para $\phi = 0.5\%$. Portanto, medidas de transmitância total pela amostra Mn6 com caminho óptico $l = 1mm$ foram realizadas, assim como anteriormente, com e sem o acionamento do *shutter*. Os resultados são apresentadas na figura 4.22(a), em que se observa que medidas realizadas com o obturador aberto resultam em um vale bem descrito pela equação 2.68, contudo, esse não é mais evidente quando as medidas são realizadas acionando o *shutter*. Dessa forma, um novo coeficiente de absorção de dois fótons máximo foi calculado. O valor obtido, $\beta_{max} = 3.9 \cdot 10^{-2} cm/GW$, é uma ordem de grandeza menor que aquele determinado para resultados obtidos por medidas do material com espessura $l = 200\mu m$, indicando que os valores determinados anteriormente estavam super avaliados. Portanto, a partir dos resultados encontrados é possível concluir que o parâmetro máximo β_{max} determinado representa uma limitação da resolução experimental, mas não características dos materiais medidos. Isso posto, não foram realizadas novas medidas da amostra Mn3 com a espessura de $l = 1mm$ pois diferenças nos parâmetros encontrados não eram esperadas.

Do mesmo modo, medidas realizadas na configuração fechada são apresentadas na figura 4.22(b), em que pode ser visto que, no caso de medidas sem o *shutter*, não há boa reprodutibilidade do sinal obtido. Medidas da mesma amostra em condições semelhantes resultam em curvas diferentes, como é o caso da simetria vale-pico encontrada na figura 4.21(b) mas não na 4.22(b). Contudo, a aparente inversão do sinal da lente induzida em medidas com o obturador, observada nas medidas com os ferrofluidos Mn3 e Mn6 na configuração fechada, fica evidente com o aumento da espessura da amostra.

A fim de determinar a origem do sinal pico-vale encontrado nas medidas de transmitância axial com o acionamento do obturador, se efeito Kerr eletrônico ou formação de lente térmica durante o tempo em

Figura 4.22: Medidas de varredura- z na configuração de transmitância total (a) e transmitância axial (b) da amostra Mn6 com $l = 1\text{mm}$ de espessura. Pontos abertos correspondem à medidas sem o acionamento do obturador, enquanto pontos sólidos, à medidas acionando o *shutter*.

que o *shutter* fica aberto, o mesmo foi estudado em função da potência da radiação de fundo. Sinais de origem eletrônica seriam sensíveis ao pulso principal e pouco afetados pela radiação de fundo, uma vez que aquele tem energia $E_p \sim 20\text{nJ}$ enquanto esse é da ordem de $E_{\text{fundo}} \sim 10^2\text{pJ}$. Por outro lado, como efeitos térmicos são causados por efeitos cumulativos, o sinal apresentaria alta sensibilidade à potência do fundo.

Desse modo, quando sinais eletrônicos são medidos aumentando a potência de fundo, há um valor crítico no qual efeitos térmicos passam a sobrepor aqueles efeitos. Os resultados de transmitância axial obtidos com o acionamento do obturador para diferentes potências de fundo são apresentados na figura 4.23. A forma do sinal é mantida, enquanto a amplitude pico-vale aumenta com a potência de fundo, indicando efeitos cumulativos. Não foi possível ajustar a equação 2.66 aos dados da figura 4.23, sendo necessário um valor de z_0 maior para representá-los adequadamente. Dessa forma, buscou-se ajustar o modelo de lente térmica aos dados [60], que representa bem o comportamento encontrado.

Apesar das indicações de que o sinal de forma pico-vale encontrado nas medidas com o *shutter* corresponde à formação de lente térmica devido a efeitos cumulativos, estudos adicionais precisam ser realizados para suportar essa hipótese. Desse modo, a evolução da transmitância da amostra durante o período em que o obturador fica aberto foi estudada. Para isso, o pulso principal foi barrado, permitindo a passagem apenas do fundo, configuração possível no controlador do seletor de pulsos. A evolução temporal foi estudada em uma posição longe do foco, $z = -20\text{mm}$, bem como na posição de máximo da transmitância normalizada, $z = -2.5\text{mm}$, para a menor (figura 4.24(a)) e maior (figura 4.24(b)) potências de fundo estudadas na figura 4.23. É apresentada nas figuras 4.24 a amplitude do sinal elétrico medido pelo osciloscópio em função do tempo para as duas posições estudadas. Como é preciso aumentar muito o ganho do osciloscópio para a realização dessas medidas, os resultados apresentados estão em termos do sinal elétrico, não da transmitância normalizada, pois a proporcionalidade entre o sinal medido e a energia do pulso não é assegurada. Todavia, é possível afirmar que há um aumento na transmitância da luz ao longo do tempo para os dois casos

Figura 4.23: Varredura-z na configuração fechada em função da potência de fundo da amostra Mn6 com $l = 1mm$ de espessura.

apresentados, sinal compatível com aquele encontrado na figura 4.23. Dessa forma, há uma mudança no índice de refração da amostra devido à irradiação pelo fundo. Quando o pulso principal a atinge, encontra um meio que se comporta como uma lente divergente, sendo desfocalizado e, por consequência, apresentando o comportamento observado na figura 4.23.

Figura 4.24: Evolução temporal do sinal elétrico detectado no osciloscópio devido à radiação de fundo na configuração aberta. Potência de fundo equivalente a $P_f = 3.7mW$ (a) e $P_f = 9.0mW$ (b).

5 A fim de por à prova a hipótese de lente térmica devido ao fundo, foram realizadas novas medidas de varredura-z para a mesma amostra Mn6 com o obturador sendo acionado. Contudo, a frequência de pulsos foi aumentada para $f_{pulso} = 1KHz$, de forma que diversos pulsos passassem pelo *shutter* enquanto esse estivesse aberto pelo período de $10ms$. Portanto, o osciloscópio foi configurado de forma a obter sempre o sinal de um dos pulsos. Assim, foram feitas medidas selecionando o primeiro e o quarto pulsos após a abertura do

10 obturador. Definindo $t = 0s$ quando é transmitido o sinal de abertura, esses pulsos são medidos no tempo

$t_1 = 0.9ms$ e $t_4 = 4.9ms$, respectivamente. O resultado obtido, apresentado na figura 4.25 comprova a hipótese de alteração do índice de refração devido à irradiação da amostra pelo fundo. A curva referente à medida do primeiro pulso apresenta pontos dispersos em torno da unidade, enquanto aquela referente ao quarto, uma amplitude pico-vale significativa, o que corrobora a ideia de que o pulso encontra um meio já auto-focalizado devido à radiação de fundo. Dessa forma, conclui-se que o sinal pico-vale observado nas medidas com o *shutter* corresponde à formação de lente térmica devido a efeitos cumulativos originados pelo fundo.

Figura 4.25: Medida da amostra Mn6 pela técnica de varredura-z na configuração fechada em diferentes tempos após a abertura do obturador.

A origem do sinal observado na figura 4.23 foi determinada como lente térmica, devida a formação de um gradiente de temperatura em consequência da iluminação constante pela radiação de fundo. Por conseguinte, foram realizados ajustes do modelo de lente térmica aos dados experimentais. A partir do coeficiente de ajuste θ e do valor da constante de condutividade térmica do meio carregador, foi possível determinar o coeficiente termo-óptico $\frac{dn}{dT}$, apresentado na figura 4.26, que apresenta a mesma ordem de grandeza do valor medido independentemente para a água, líquido carregador das nanopartículas estudadas.

Em suma, medidas de materiais com parâmetros não lineares conhecidos, como o seleneto de zinco $ZnSe$ e o dissulfeto de carbono CS_2 indicam que o arranjo experimental para a medida de parâmetros não lineares de origem eletrônica é adequado, com resultados acurados e em concordância com a literatura [59, 67]. Entretanto, os resultados obtidos nas medidas dos ferrofluidos Mn3, Mn4 e Mn6, apesar de serem bem descritos pelos modelos teóricos, não foram decorrentes apenas dos fenômenos não lineares de origem eletrônica, mas também de efeitos térmicos não lineares devidos à absorção linear, que sobrepõe aqueles. Isso posto, foram buscados métodos para o impedimento do estímulo desses efeitos. Um obturador foi posicionado ao longo do caminho do feixe, impedindo a iluminação da amostra por alguns segundos enquanto a posição dessa era alterada, evitando efeitos cumulativos. Essa alternativa encontrada eliminou efeitos de termodifusão, que ocorrem na escala de tempos de segundos, contudo não foi suficiente para a eliminação de

Figura 4.26: Variação do coeficiente termo-óptico da amostra Mn6 determinada por meio do modelo de lente térmica.

efeitos de lente térmica, de tempo característico de mili-segundos, mesmo tempo de abertura do *shutter*. A partir dos dados de transmitância total foi possível a determinação de um coeficiente máximo de absorção de dois fótons, correspondente a uma limitação do arranjo experimental. Dessa forma, não ocorreram alterações devido a diferença dos diâmetros das nanopartículas, de forma que o valor máximo do coeficiente de absorção de dois fótons foi definido para os ferrofluidos estudados, independentemente do tamanho das partículas em solução, como $\beta_{max} = 3.9 \cdot 10^{-2} cm/GW$. Por outro lado, a partir dos dados obtidos nas medidas da transmissão axial pôde-se concluir que os resultados encontrados correspondiam à formação de lente térmica, uma vez que havia mudanças na transmitância da radiação de fundo para cada posição z durante o tempo de abertura do obturador. Assim, foi definido o coeficiente termo-óptico das soluções coloidais, $\frac{dn}{dT} \sim 10^{-5} K^{-1}$, de mesma ordem de grandeza que a variação do índice de refração da água, meio dispersor das nanopartículas. Assim, não foi possível determinar o índice de refração não linear n_2 dos ferrofluidos estudados. Contudo, da mesma maneira que para o coeficiente de absorção de dois fótons, um valor máximo para esse parâmetro foi definido ao calcular o parâmetro n_2 na equação 2.66 sem que essa ultrapasse os pontos sólidos apresentados na figura 4.25. Assim como no caso da transmitância total, esse parâmetro é independente do tamanho das nanopartículas em solução, uma vez que representa uma limitação experimental. Desse modo, $|n_{2max}| = 5.3 \cdot 10^{-16} cm^2/W$ para as nanopartículas de ferrite de manganês, em que o sinal da lente induzida não foi determinado pois a forma da curva não pôde ser verificada.

Conclusões

Coloides magnéticos formados por nanopartículas de ferrite de manganês, $MnFe_2O_4$, foram estudadas do ponto de vista estrutural, via técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS), magnético, com medidas da magnetização sob os protocolos *zero-field cooling/field cooling* e de suscetibilidade ao campo magnético alternado em diferentes frequências, bem como de suas propriedades ópticas lineares e não lineares, por meio de medidas de absorção linear e da técnica de varredura-z.

A partir dos dados obtidos por espalhamento de raios X a baixos ângulos foi possível determinar a distribuição de tamanhos das nanopartículas nos três coloides estudados, bem como o diâmetro médio das mesmas. Além disso, a distribuição de tamanhos segue um comportamento lognormal, apesar de pequenos desvios na região correspondente a partículas maiores. Esse comportamento, geralmente considerado para esse tipo de sistema, pôde ser verificado. Além disso, foi possível determinar a ausência de grandes aglomerados físicos de partículas.

Por outro lado, medidas magnéticas permitiram a determinação da distribuição de temperaturas de bloqueio. Uma vez que esse parâmetro depende do tamanho das nanopartículas, as distribuições aqui obtidas foram comparadas com aquelas observadas por espalhamento de raios X. A distribuição de temperaturas de bloqueio era mais estreita que a da medida estrutural, em virtude de interações magnéticas entre as nanopartículas. Esse resultado indica a existência de uma distância de correlação magnética Λ no coloide, que pode ser interpretado como formado por *clusters* magnéticos constituídos por N partículas interagentes no volume de correlação Λ^3 . Todavia, esses *clusters* não podem ser entendidos como uma aglomeração física das nanopartículas, uma vez que os resultados de SAXS não são compatíveis com essa visão, mas sim como um comportamento coletivo em resposta ao campo externo aplicado. Além dos efeitos de interação magnética entre as nanopartículas, efeitos de confinamento, como alterações devidas à superfície, devem ser levados em conta a fim de encontrar um correto valor da barreira de energia das nanopartículas. Por fim, medidas da suscetibilidade magnética ac foram cruciais na investigação das interações entre as nanopartículas. Uma vez que tempos de relaxação τ_0 muito curtos foram encontrados, sem significado físico para partículas não interagentes, deve-se concluir que existem interações dipolares entre as nanopartículas.

A comparação das distribuições de tamanho das nanopartículas obtida por espalhamento de raios X e da distribuição de temperatura de bloqueio das mesmas partículas foi um fator determinante na observação da existência de interações dipolares entre as nanopartículas em solução. Caso contrário, a análise levaria à hipótese de partículas maiores, com distribuição de tamanho mais estreita. Sendo assim, pode-se afirmar que a análise concomitante de dados de espalhamento de raios X e de magnetização foi uma condição necessária para a correta interpretação dos dados.

Além das medidas de caracterização estrutural e magnética, parâmetros ópticos lineares foram estudados, permitindo a determinação do espectro de absorção para comprimentos de onda no intervalo $300nm \leq \lambda \leq 1000nm$. A partir dos dados de absorção em determinados comprimentos de onda foi verificada a relação linear entre a absorbância e a concentração das nanopartículas em solução. Essa relação, conhecida como lei de Berr-Lambert, era válida para $300nm \leq \lambda \leq 600nm$. Todavia, para $\lambda > 600nm$, a razão sinal-ruído para a absorbância passou a ficar desfavorável, impedindo a determinação da validade da lei de Beer-Lambert para essa região do espectro. Ademais, o *gap* óptico para transições diretas e indiretas foi determinado como independente do tamanho das partículas estudadas, sendo que os valores obtidos foram $E_{gap}^{Dir} = 3.07 \pm 0.15eV$ e $E_{gap}^{Ind} = 2.06 \pm 0.11eV$, respectivamente. No entanto, as análises foram realizadas considerando a seção de choque de espalhamento desprezável. Em casos em que o comprimento de onda da luz é muito maior que as partículas, o espalhamento da luz é bem descrito pelo espalhamento Rayleigh. Desse modo, o máximo da intensidade de espalhamento foi estimado e a análise refeita, nesse momento considerando o espalhamento como a diferença entre os dados brutos obtidos e o espalhamento estimado. Uma vez que os novos valores obtidos não diferiam dos anteriores quando considerando as incertezas, pôde-se concluir que não eram necessárias alterações das análises feitas.

Por fim, medidas de parâmetros ópticos não lineares foram realizadas por meio da técnica de varredura-z, utilizando um *laser* com pulsos na escala de tempo de *femto*-segundos, a fim de estudar efeitos de origem eletrônica. Foram obtidos resultados bem descritos pelo modelo teórico, com as equações sendo bem ajustadas aos dados experimentais. Entretanto, testes adicionais evidenciaram que os efeitos observados não eram devidos a efeitos eletrônicos, mas sim de origem térmica. Isso posto, medidas adicionais em um arranjo experimental de *z-scan* na escala de tempo de mili-segundos corroboraram essa hipótese. Foi observada a formação da lente térmica e o fenômeno de termodifusão, que pôde ser removido das medidas adicionando um obturador ao longo do caminho do feixe, evitando um efeito cumulativo. Da mesma forma, foi verificado que os sinais indesejados nas medidas no arranjo de *femto*-segundos ocorriam por consequência de efeitos cumulativos. Posto isso, um obturador foi adicionado ao arranjo experimental, impedindo a iluminação da amostra pelo feixe de *laser* por alguns segundos, permitindo a relaxação dessa e então, evitando efeitos cumulativos. Medidas na configuração aberta não apresentaram mudanças ao longo do deslocamento da amostra, de maneira que apenas um valor máximo para o coeficiente de absorção de dois fótons pôde ser determinado. Foi constatado durante as medidas que esse coeficiente máximo correspondia à uma limitação do arranjo experimental. Assim, o valor máximo do coeficiente de absorção de dois fótons dos ferrofluidos

estudados foi definido como $\beta_{max} = 3.9 \cdot 10^{-2} cm/GW$, independentemente do tamanho das nanopartículas em solução. De modo similar, medidas da transmissão axial foram drasticamente alteradas após a inserção do *shutter*, diminuindo a amplitude pico-vale da curva e, principalmente, alterando o sinal da lente induzida. Por meio de estudos adicionais desse sinal, pôde-se concluir que também não tinha origem eletrônica, mas
5 corresponderia à formação de lente térmica. A partir dos dados obtidos foi possível determinar o coeficiente termo-óptico das amostras, $\frac{dn}{dT} \sim 10^{-5} K^{-1}$, verificando que esse é da mesma ordem de grandeza daquele da água, meio dispersor das nanopartículas. Por fim, também foi determinado o índice de refração não linear máximo das soluções como $|n_{2max}| = 5.3 \cdot 10^{-16} cm^2/W$, sem a determinação do sinal na lente induzida, uma vez que não é verificada a forma da curva.

10 Em resumo, pode-se afirmar que o arranjo experimental utilizado nas medidas dos parâmetros não lineares de origem eletrônica é adequado para esse fim. Todavia, os efeitos eletrônicos nos ferrofluidos estudados, formados por partículas de ferrite de manganês de diferentes diâmetros, são sobrepostos por outros fenômenos, de origem térmica devido à absorção de um fóton. Portanto, verificamos que mesmo em arranjos experimentais com pulsos de *femto*-segundos e baixa frequência de pulsos há o estímulo de efeitos de origem
15 térmica por efeitos cumulativos, de modo que testes adicionais são necessários para assegurar a origem dos fenômenos físicos responsáveis pelo resultado obtido. Dessa forma, os valores máximos dos parâmetros não lineares foram definidos para os ferrofluidos estudados, independentemente do tamanho das nanopartículas, como $\beta_{max} = 3.9 \cdot 10^{-2} cm/GW$ e $|n_{2max}| = 5.3 \cdot 10^{-16} cm^2/W$.

Bibliografia

- [1] Rosensweig, R. E. *Ferrohydrodynamics*. Dover edition. Mineola, New York: Dover Publications, Inc, 2014 (ver pp. 1, 4).
- [2] Scherer, C. e Figueiredo Neto, A. M. “Ferrofluids: properties and applications”. *Brazilian Journal of Physics*, 35:3 (2005), 718–727 (ver pp. 1, 4).
- [3] Denardin, J. et al. “Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ granular films”. *Physical Review B*, 65:6 (2002), 064422 (ver pp. 1, 2, 32, 34, 36).
- [4] Sankar, S. et al. “Spin-dependent transport of $Co - SiO_2$ granular films approaching percolation”. *Physical Review B*, 62:21 (2000), 14273–14278 (ver p. 1).
- [5] Finlayson, B. A. “Convective instability of ferromagnetic fluids”. *Journal of Fluid Mechanics*, 40:4 (1970), 753–767 (ver p. 1).
- [6] Raj, K. et al. “Advances in ferrofluid technology”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149:1 (1995), 174–180 (ver p. 1).
- [7] Sharifi, I. et al. “Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324:6 (2012), 903–915 (ver p. 1).
- [8] Durán, J. et al. “Magnetic colloids as drug vehicles”. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97:8 (2008), 2948–2983 (ver p. 1).
- [9] Krishnan, K. M. “Biomedical Nanomagnetism: A Spin Through Possibilities in Imaging, Diagnostics, and Therapy”. *IEEE Transactions on Magnetics*, 46:7 (2010), 2523–2558 (ver p. 1).
- [10] Banerjee, R. et al. “Nanomedicine: magnetic nanoparticles and their biomedical applications”. *Current medicinal chemistry*, 17:27 (2010), 3120–3141 (ver p. 1).
- [11] Kötitz, R. et al. “Time domain study of Brownian and Néel relaxation in ferrofluids”. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 149:1 (1995), 42–46 (ver p. 1).
- [12] Morales, M. B. et al. “Particle blocking and carrier fluid freezing effects on the magnetic properties of Fe_3O_4 -based ferrofluids”. *Journal of Applied Physics*, 105:7 (2009), 07B511 (ver p. 2).

- [13] Hansen, M. e Mørup, S. “Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203:1 (1999), 214–216 (ver pp. 2, 13).
- [14] Wen, T. et al. “Coupling of blocking and melting in cobalt ferrofluids”. *Journal of Applied Physics*, 107:9 (2010), 09B501 (ver p. 2).
- [15] Hanson, M. “The frequency dependence of the complex susceptibility of magnetic liquids”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 96:1 (1991), 105–113 (ver p. 2).
- [16] Goya, G. F. e Morales, M. P. “Field dependence of blocking temperature in magnetite nanoparticles”. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 20 (2004), 673–678 (ver p. 2).
- [17] Allia, P. et al. “ Fe_3O_4 nanoparticles and nanocomposites with potential application in biomedicine and in communication technologies: Nanoparticle aggregation, interaction, and effective magnetic anisotropy”. *Journal of Applied Physics*, 116:11 (2014), 113903 (ver p. 2).
- [18] Silva, F. G. et al. “The role of magnetic interactions in exchange bias properties of $MnFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ core/shell nanoparticles”. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46:28 (2013), 285003 (ver p. 2).
- [19] Mørup, S. et al. “Uniform excitations in magnetic nanoparticles”. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1 (2010), 48–54 (ver p. 2).
- [20] Cabreira-Gomes, R. et al. “Exchange bias of $MnFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ and $CoFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ core/shell nanoparticles”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368 (2014), 409–414 (ver p. 2).
- [21] Glatter, O. “A new method for the evaluation of small-angle scattering data”. *Journal of Applied Crystallography*, 10:5 (1977), 415–421 (ver pp. 2, 7, 26, 30).
- [22] Glatter, O. “Determination of particle-size distribution functions from small-angle scattering data by means of the indirect transformation method”. *Journal of Applied Crystallography*, 13:1 (1980), 7–11 (ver pp. 2, 7, 26, 30).
- [23] Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*. Burlington: Elsevier Science, 1991 (ver pp. 2, 19, 48).
- [24] Fogel, I. S. et al. “Spontaneous emission and nonlinear effects in photonic bandgap materials”. *Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A*, 7:2 (1998), 393–407 (ver p. 2).
- [25] Taketomi, S. et al. “Quantum Size Effects in Light Absorption Spectra of Magnetite Fine Particles Dispersed in Magnetic Fluids”. *Journal of the Physical Society of Japan*, 60:10 (1991), 3426–3432 (ver p. 2).
- [26] Irnpan, L. et al. “Size-dependent enhancement of nonlinear optical properties in nanocolloids of ZnO ”. *Journal of Applied Physics*, 103:3 (2008), 033105 (ver p. 2).
- [27] Banfi, G. P. et al. “Two-photon absorption in semiconductor nanocrystals”. *Physical Review B*, 50:8 (1994), 5699–5702 (ver p. 2).
- [28] Palczewska, G. et al. “Human infrared vision is triggered by two-photon chromophore isomerization”. *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2014), 201410162 (ver p. 2).

- [29] Sheik-Bahae, M. et al. “Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam”. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 26:4 (1990), 760–769 (ver pp. 2, 22, 24, 27).
- [30] Van Stryland, E. W. et al. “Characterization of nonlinear optical materials”. *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1993*. International Society for Optics e Photonics, 1994, 444–468 (ver pp. 2, 22, 24, 27).
- [31] Sheik-bahae, M. et al. “High-sensitivity, single-beam n_2 measurements”. *Optics Letters*, 14:17 (1989), 955 (ver pp. 2, 22, 24, 27, 50).
- [32] Massart, R. “Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media”. *IEEE Transactions on Magnetism*, 17:2 (1981), 1247–1248 (ver p. 4).
- [33] Jackson, J. D. *Classical electrodynamics*. 1999 (ver pp. 7, 14).
- [34] Getzlaff, M. *Fundamentals of magnetism*. Berlin; New York: Springer, 2008 (ver p. 8).
- [35] Cullity, B. D. e Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. New York, NY: John Wiley & Sons, 2011 (ver p. 8).
- [36] Stoner, E. C. e Wohlfarth, E. P. “A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys”. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240:826 (1948), 599–642 (ver pp. 8, 10, 32).
- [37] Salinas, S. R. *Introdução a física estatística*. Sao Paulo: EDUSP, 1999 (ver p. 9).
- [38] Néel, L. “Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites”. *Ann. Géophys*, 5 (1949), 99–136 (ver p. 9).
- [39] Zhang, X. X. et al. “Self-assembled $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ /surfactant nanostructured multilayers”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:18 (2001), 3913 (ver pp. 9, 35, 36).
- [40] Ferrari, E. F. et al. “Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys”. *Physical Review B*, 56:10 (1997), 6086 (ver p. 12).
- [41] Wohlfarth, E. “The temperature dependence of the magnetic susceptibility of spin glasses”. *Physics Letters A*, 70:5 (1979), 489–491 (ver p. 12).
- [42] Suzuki, M. et al. “Scaling form of zero-field-cooled and field-cooled susceptibility in superparamagnet”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322:20 (2010), 3178–3185 (ver p. 13).
- [43] Chantrell, R. et al. “Spin-glass behavior in a fine particle system”. *IEEE Transactions on Magnetism*, 27:4 (1991), 3570–3578 (ver pp. 13, 32).
- [44] Pankove, J. I. *Optical processes in semiconductors*. New York; London: Dover Publications, Inc, 1976 (ver pp. 15–18).
- [45] Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005. 680 pp. (ver pp. 16, 19).

- [46] Tauc, J. et al. “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium”. *physica status solidi (b)*, 15:2 (1966), 627–637 (ver p. 19).
- [47] Tauc, J. et al. “Optical and magnetic investigations of the localized states in semiconducting glasses”. *Physical Review Letters*, 25:11 (1970), 749 (ver p. 19).
- [48] Born, M. e Wolf, E. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. 7th expanded ed. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 1999. 952 pp. (ver p. 19).
- [49] Lenglet, J. et al. “Second-harmonic generation in magnetic colloids by orientation of the nanoparticles”. *Physical Review B*, 53:22 (1996), 14941–14956 (ver p. 21).
- [50] Yin, M. et al. “Determination of nonlinear absorption and refraction by single Z-scan method”. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 70:4 (2000), 587–591 (ver p. 24).
- [51] Tourinho, F. A. et al. “Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites”. *Journal of Materials Science*, 25:7 (1990), 3249–3254 (ver p. 25).
- [52] Gomes, J. A. et al. “Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis”. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112:16 (2008), 6220–6227 (ver p. 25).
- [53] Aquino, R. et al. “Size control of $MnFe_2O_4$ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis”. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 252 (2002), 23–25 (ver p. 25).
- [54] Sankar, S. et al. “Magnetic correlations in non-percolated Co–SiO₂ granular films”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 221:1 (2000), 1–9 (ver p. 34).
- [55] Alben, R. et al. “Random anisotropy in amorphous ferromagnets”. *Journal of Applied Physics*, 49:3 (1978), 1653 (ver p. 35).
- [56] Földeáki, M. et al. “The behaviour of the imaginary component of the AC magnetic susceptibility in disaccommodation experiments”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 46:3 (1985), 350–358 (ver p. 35).
- [57] Zhang, X. X. et al. “Magnetic properties, relaxation, and quantum tunneling in $CoFe_2O_4$ nanoparticles embedded in potassium silicate”. *Physical Review B*, 54:6 (1996), 4101 (ver p. 35).
- [58] Gonçalves, E. S. et al. “Magnetic and structural study of electric double-layered ferrofluid with $MnFe_2O_4$ @ $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles of different mean diameters: Determination of the magnetic correlation distance”. *Physical Review E*, 91:4 (2015) (ver pp. 36, 68).
- [59] Balu, M. et al. “White-light continuum Z-scan technique for nonlinear materials characterization”. *Optics Express*, 12:16 (2004), 3820 (ver pp. 44, 49, 58).
- [60] Carter, C. A. e Harris, J. M. “Comparison of models describing the thermal lens effect”. *Applied Optics*, 23:3 (1984), 476 (ver pp. 46, 56).

- [61] Platten, J. K. e Costesèque, P. “Charles Soret. A short biography: On the occasion of the hundredth anniversary of his death”. *The European Physical Journal E*, 15:3 (2004), 235–239 (ver p. 47).
- [62] Völker, T. e Odenbach, S. “Thermodiffusion in magnetic fluids”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289 (2005), 289–291 (ver pp. 47, 52).
- [63] Alves, S. et al. “Investigation of the Soret coefficient in magnetic fluids using the Z-scan technique”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289 (2005), 285–288 (ver pp. 47, 52).
- [64] Sehnem, A. L. et al. “Thermodiffusion in positively charged magnetic colloids: Influence of the particle diameter”. *Physical Review E*, 89:3 (2014) (ver pp. 47, 52).
- [65] Couris, S. et al. “An experimental investigation of the nonlinear refractive index (n_2) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques”. *Chemical Physics Letters*, 369:3 (2003), 318–324 (ver pp. 50, 51).
- [66] Ganeev, R. et al. “Nonlinear refraction in CS_2 ”. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 78:3 (2004), 433–438 (ver pp. 50, 51).
- [67] Gnoli, A. et al. “Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects”. *Optics Express*, 13:20 (2005), 7976 (ver pp. 50, 51, 58).
- [68] Falconieri, M. e Salvetti, G. “Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS_2 ”. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 69:2 (1999), 133–136 (ver p. 51).

A

Trabalhos publicados

O seguinte trabalho foi enviado à revista *Physical Review E - statistical, nonlinear, and soft matter physics* em fevereiro de 2015 e publicado em abril do mesmo ano em: Gonçalves, E. S. et al. “Magnetic and structural study of electric double-layered ferrofluid with $MnFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles of different mean diameters: Determination of the magnetic correlation distance”. *Physical Review E*, 91:4 (2015).

Magnetic and structural study of electric double-layered ferrofluid with $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles of different mean diameters: Determination of the magnetic correlation distance

E. S. Gonçalves,^{*} D. R. Cornejo, C. L. P. Oliveira, and A. M. Figueiredo Neto
Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

J. Depeyrot
Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil

F. A. Tourinho
Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil

R. Aquino
Faculdade UnB Planaltina, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil
(Received 13 February 2015; published 30 April 2015)

Magnetic fluids based on manganese ferrite nanoparticles were studied from the structural point of view through small angle x-rays scattering (SAXS) and from the magnetic point of view through zero-field cooling and field cooling (ZFC-FC) and ac susceptibility measurements (MS). Three different colloids with particles mean diameters of 2.78, 3.42, and 6.15 nm were investigated. The size distribution obtained from SAXS measurements follows a log-normal behavior. The ZFC-FC and MS results revealed the presence of an important magnetic interaction between the nanoparticles, characterized by a magnetic correlation distance Λ . The colloidal medium can be pictures as composed by magnetic cluster constituted by N interacting particles. These magnetic clusters are not characterized by a physical aggregation of particles. The energy barrier energy obtained is consistent with the existence of this magnetic clusters. Besides the magnetic interaction between particles, confinement effects must be included to account for the experimental values of the magnetic energy barrier encountered.

DOI: [10.1103/PhysRevE.91.042317](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.042317)

PACS number(s): 83.80.Hj, 75.75.-c, 75.50.Mm, 61.05.cf

I. INTRODUCTION

The study of magnetic properties of granular materials is an interesting subject of research in the field of condensed matter physics [1,2]. Due to their technological applications, in particular in information-storage devices, much effort has been devoted to understanding the magnetic behavior of these systems under the action of external magnetic fields. In the case of this type of device, grains are embedded in a solid nonmagnetic matrix and only the grains' magnetic moments respond to the external field, since they do not rotate or diffuse in the matrix. Different characteristics of the granular medium are responsible for their magnetic properties, e.g., the size distribution of grains, their shape, typical dimension, magnetic moment, and magnetic anisotropy.

On the other hand, magnetic nanofluids or ferrofluids, are colloidal dispersions of magnetic nanoparticles in a liquid carrier [3,4]. The great interest in investigating the magnetic properties of ferrofluids is due not only to their fundamental aspects but also to their technological applications, e.g., heat transfer [5] or sealing [6], as well as biological applications, including cancer treatment by magnetic hyperthermia [7], drug delivery [8], and contrast for magnetic resonance imaging (MRI) [9]. In the case of magnetic fluids, particles are free to rotate in the liquid medium, and different physical processes may occur as a function of the external magnetic field. The magnetic moment of the particle may align parallel to the external field, without the physical rotation of the particle

(Néel rotation), or the particle rotates itself to align the magnetic moment parallel to the field (Brownian rotation) [10]. The different response time depends on parameters of the particle, e.g., volume, magnetocrystalline anisotropy, and of the fluid carrier, e.g., its viscosity. Among the experimental techniques used to investigate the magnetic properties of granular materials, the analysis of the magnetization under conditions of zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) is widely used, as well as the ac magnetic susceptibility (MS) of the system [11–13]. The ZFC-FC technique allows us to determine the average blocking temperature (T_B) of the system, while the MS allows us to reveal the behavior of that parameter under time-dependent fields. Interestingly, from the magnetization measurements and appropriate modeling, it is possible to extract the blocking temperature distribution, which reveals the particles' size-distribution function [1]. Nanostructured magnetic materials are often studied whether to determine the complex ac susceptibility [14] or the field dependence of the blocking temperature [15], and the coercive field [16] as a function of temperature and changes in the anisotropy constant [17,18] were investigated as well. Interactions between nanoparticles were investigated [1,17,19,20] also by calculations of dipole-dipole-coupled nanoparticles' relaxation times [21] and through mean-field theory [22].

The analysis of the ZFC-FC magnetization curves is highly improved if a complementary experimental technique is employed. Among these techniques, small-angle x-ray scattering (SAXS) is one of the most adequate. The advantage of SAXS is that one can obtain directly from the scattering intensity curve the size-distribution function of particles in ferrofluids, and also evaluates the presence of clusters [23,24].

^{*}eduardos@if.usp.br

From the magnetic measurements we are able to measure the extent of the magnetic coupling between particles and correlate it with the structural information provided by SAXS, even if these particles are not grouped in clusters that impose fluctuations in the electronic density function of the medium. This aspect is particularly interesting in the physics of magnetic colloids. Different correlation lengths exist, related to the ordering of the particles. Particles may agglomerate in physical clusters (dimers, trimers, etc.), characterized by a positional correlation length and strong electronic density spatial fluctuations. On the other hand, even in the absence of physical clusters, the magnetic moments of the particles introduce an additional correlation length, which informs how the system respond to external magnetic fields, as isolated particles or collectively (in a particular length scale, Λ , named magnetic correlation distance). The magnetic correlation volume Λ^3 may be considered as a “magnetic cluster.”

In this work we investigate the blocking temperature T_B , the magnetic susceptibility χ , the magnetic anisotropy energy density K , and the size distribution function of magnetic colloidal dispersions of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core-shell ferrite nanoparticles of different particles’ mean diameters. The techniques employed are the ZFC-FC and SAXS. The existence of physical and magnetic clusters is also investigated. The paper is organized as follows: in Sec. II the theoretical background is presented; Sec. III describes the materials and experimental methods; Sec. IV includes the results and discussion, followed by conclusions.

II. THEORETICAL BACKGROUND

Since the nanoparticles in a ferrofluid are sufficiently small (typical size 10 nm) they have a single magnetic domain [25]. Usually, at room temperature, ferrofluids are superparamagnetic so the thermal energy is large enough for the magnetic moment to overcome the anisotropy energy barrier and flip between two equivalent directions along the easy axis. The characteristic time of this process is described by the Néel-Arrhenius equation [26]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, τ_0 is the characteristic time, usually in the range $10^{-9} \text{ s} \sim 10^{-12} \text{ s}$, and $E_a = KV$ corresponds to the anisotropic energy barrier, K is the magnetic anisotropy energy density, and V the volume of the monodomain particle in the absence of magnetic field. On the other hand, if the thermal energy is not enough for the magnetic moment to overcome the energy barrier between these two equivalent directions, the particle is in the blocked state.

The temperature at which the system transits from blocked to superparamagnetic state is the blocking temperature T_B , which depends on the characteristic time τ_m of the experiment performed to determine T_B . In a system composed by monodisperse particles of volume V_0 , the blocking temperature is defined by

$$T_B = \frac{KV_0}{k_B \log\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}. \quad (2)$$

A common way to determine T_B is keep τ_m constant and change the system temperature. In the zero-field cooling and field cooling protocol the sample is quickly frozen in the absence of magnetic field, preserving the random orientation of nanoparticle’s easy axis. In the following, a small magnetic field ($H = 50 \text{ Oe}$) is applied to the sample and the temperature is raised until a maximum value. After that, the sample temperature is slowly decreased in the presence of the magnetic field. For a system consisting of uniaxial, single domain, and noninteracting particles, the initial susceptibility of a particle of volume V at temperature T is given by Eqs. (3) for particles in the superparamagnetic (χ_{SP}) and in the blocked (χ_{BL}) states [27,28]:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{SP}} &= \frac{M_s^2 V}{3k_B T}, \quad T > T_B, \\ \chi_{\text{BL}} &= \frac{M_s^2}{3K}, \quad T < T_B, \end{aligned} \quad (3)$$

where M_s is the saturation magnetization of the nanoparticle at $T = 0 \text{ K}$.

In a system composed of noninteracting polydisperse particles, which volumes follows a distribution $f(V)$, the susceptibility of the zero-field cooling curve is described by Eq. (4), while the susceptibility of the field cooling process is written in Eq. (5) [12,29] using the reduced variables $t_B = T_B/\langle T_B \rangle = V/\langle V \rangle$ and $t = T/\langle T_B \rangle$. The first term in both equations is the contribution of particles already in the superparamagnetic state, while the second term refers to particles in the blocked state:

$$\chi_{\text{ZFC}} = \frac{M_s^2}{3K} \left[\log\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \frac{1}{t} \int_0^t t_B f(t_B) dt_B + \int_t^\infty f(t_B) dt_B \right] \quad (4)$$

$$\chi_{\text{FC}} = \frac{M_s^2}{3K} \log\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \left[\frac{1}{t} \int_0^t t_B f(t_B) dt_B + \int_t^\infty f(t_B) dt_B \right]. \quad (5)$$

The magnetic susceptibility χ of a system subjected to an ac field is complex ($\chi = \chi' + i\chi''$). The imaginary part is related to dissipation losses [14,30], and its maximum value is achieved when $T = T_B$. As the blocking temperature depends on the measurement time, χ'' peak depends on the field’s frequency.

III. MATERIALS AND METHODS

Magnetic colloids based on manganese ferrite nanoparticles dispersed in aqueous acid medium were synthesized at Universidade de Brasília, Brazil (UnB) by using a well-proven procedure developed in three steps [31,32]. First, MnFe_2O_4 nanoparticles are obtained by hydrothermal coprecipitation of aqueous solutions of metal mixtures in an alkaline medium under vigorous stirring. Mean particle size is controlled here during the ferrofluid elaboration by the hydroxide concentration [33]. Then, the precipitate is washed in water and treated with a HNO_3 solution to reduce the ion excess and clean the particle surface. To protect the particle against acid dissolution, the precipitate has to be thermally treated with a

TABLE I. Mean diameter $\langle d \rangle$ of the nanoparticles determined by small angle x-rays scattering and distribution width of the log-normal function of the volume (σ_V) and blocking temperature (σ_T) of the particles, numerical concentration of particles (c), and magnetic correlation distance (Λ).

Sample	$\langle d \rangle$ (nm)	σ_V	σ_T	c (10^{17}cm^{-3})	Λ (nm)
Mn3	2.78 ± 0.12	1.56	0.45	9	25.1
Mn4	3.42 ± 0.12	1.44	0.55	5	24.0
Mn6	6.15 ± 0.09	1.55	0.66	1	39.4

ferric nitrate solution, which creates a maghemite surface layer onto the particles core. Finally, these core-shell nanoparticles are peptized in water at $\text{pH} \sim 3$, i.e., at an ionic strength around $10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ leading to long-term stable colloidal dispersions. In order to describe the chemical composition heterogeneity of such nanoparticles, we use a core-shell model well supported by chemical titrations and x-ray diffraction measurements [32], which gives the particle volume fraction, the volume fraction of the maghemite shell and its corresponding thickness. Three different colloids with mean particles diameter $\langle d \rangle$ given in Table I were investigated. The particles' volume concentration was fixed $\phi = 1\%$. Particles' concentrations [$c \sim 0.06/(\pi \langle d \rangle^3)$] were also evaluated.

A commercial Quantum Design MPMS SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) was used to measure the magnetic properties of ferrofluids, performing the zero-field cooling and field cooling protocol (temperature range from 5 to 250 K) and the susceptibility $\chi(T)$ to ac magnetic field (frequency range from 0.21 to 710 Hz). All samples were confined in small glass tubes sealed with UV-sensitive resin.

Small angle x-rays scattering measurements were made on a laboratory based SAXS instrument Bruker AXS NanoStar placed at the Institute of Physics of University of São Paulo, Brazil. This equipment is improved by the use of microfocus source Genix3D coupled with Fox3D multilayer optics and two sets of scatterless slits for beam definition, all provided by Xenocs. The wavelength of the incoming monochromatic x-ray beam was $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ($\text{Cu K}\alpha$) and the sample to detector distance was 1.03 m, providing a scattering vector $\vec{q}$, whose modulus lies in the interval from 0.05 nm^{-1} to 2.5 nm^{-1} , $q = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$ and 2θ the scattering angle. The 2D scattering data was collected on a Vantec2000 detector and the integration of the SAXS patterns were performed by the use of the Bruker SAXS software. Samples were encapsulated in Lindemann glass capillaries, with diameter $\phi_c = 1.5 \text{ mm}$. The scattering data were obtained by 5400 s of exposition and the data treatment was performed with the program GIFT [24].

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Size distribution function (SAXS)

Small angle x-rays scattering curves (scattering intensity I_s as a function of the modulus of the scattering vector q) were obtained for each sample, and are shown in Figs. 1(a)–1(c). These results were analyzed following Glatter's method [23,24], using the GIFT software. In this framework, theoretical

FIG. 1. (Color online) X-ray scattering intensity as a function of the modulus of the scattering vector. (a) Mn3, (b) Mn4, (c) Mn6. Particle's radius numerical distribution function. (d) Mn3, (e) Mn4, (f) Mn6. Open circles represent experimental data and continuous line the best fit of correspondent function.

scattering intensity I_s^G is written as

$$I_s^G(q) = \text{constant} \times \int D_N(r) [V(r)]^2 I_{\text{sp}}(q, r) dr, \quad (6)$$

where the scatterers are assumed to be a collection of polydisperse noninteracting spheres of radius r , volume V , normalized radius distribution function (in terms of the number of particles) $D_N(r)$, and I_{sp} the normalized scattering intensity due to a sphere of radius r . This procedure allows us to determine the size distribution function $D_N(r)$ from the fit of the experimental scattering curves to $I_s^G(q)$. The continuous lines in Figs. 1(a)–1(c) are the best fit of Eq. (6) to the experimental data. From these fits the size distribution functions were obtained and are shown in Figs. 1(d)–1(f), together with log-normal functions fitted to those data. In all the cases there is a small deviation from the log-normal dependence of D_N with r in the range of large particles.

The mean particle's diameter $\langle d \rangle$ was calculated as

$$\langle d \rangle = 2 \int r D_N(r) dr,$$

and the results are presented in Table I.

The bumps observed in Figs. 1(d)–1(f) indicate that bigger scatterers exist in the system. From the area below the main peak and that below the bumps we can evaluate the numerical percentage of these scatterers with respect to the amount of

FIG. 2. (Color online) ZFC-FC magnetization curves. Magnetic susceptibilities in the condition of field cooling (higher values) and zero-field cooling (lower values): (a) Mn3, (b) Mn4, and (c) Mn6. Blocking temperature distribution function. Open circles represent the experimental data obtained from the derivative $d(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})/dT$, where χ_{FC} and χ_{ZFC} represent the susceptibilities in the condition of field cooling and zero-field cooling, respectively. continuous line represents the best log-normal fit: (d) Mn3, (e) Mn4, (f) Mn6.

isolated particles. These values are about 5%, 6%, and 10% for the ferrofluids Mn3, Mn4, and Mn6, respectively. Our experimental results ($q > 5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$) do not permit us to obtain more details about the shape and shape anisotropy of these larger scatterers (could be large single particles or small physical clusters, like dimmers or trimmers). They are present, but their amount is small. In summary, the SAXS results indicate that the system may be considered as composed (mainly) by isolated particles of mean diameter $\langle d \rangle$, without the presence of large amount of physical clusters.

B. Magnetic properties

Figures 2(a)–2(c) shows the ZFC-FC magnetization data of the $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ferrofluid samples Mn3, Mn4, and Mn6. The maximum of the ZFC curves shifts to higher temperatures as the mean diameter of the particles increases. These results indicate that the mean blocking temperature of the nanoparticles increases as $\langle d \rangle$ increases. Another remark about the data shown in those figures is that the maximum of the ZFC curve in the three cases is located near the temperature in which the ZFC and the FC curves split. In the framework of the model of noninteracting particles [29] it means that

the blocking temperature distribution $f(T_B)$ is expected to be narrow.

Following the Stoner-Wohlfarth (SW) model [34], suitable for describing uniaxial, single-domain, and noninteracting particles, the blocking temperature distribution can be obtained by Eq. (7):

$$f(T_B) \propto -\frac{d(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})}{dT}, \quad (7)$$

where χ_{FC} and χ_{ZFC} represent the dc magnetic susceptibilities at FC and ZFC, respectively. According to the SW model, the relationship between the energy barrier and the blocking temperature (at zero applied field) is given by the linear Eq. (2). This implies that both size particles and blocking temperature function distributions must be proportional to each other.

The functions $f(T_B)$ obtained with the three ferrofluid samples are shown in Figs. 2(d)–2(f). Log-normal functions were fitted to these results and are also plotted in Figs. 2(d)–2(f). The difference between the log-normal curves and the experimental $f(T_B)$ increases as the particle's mean diameter increases. This result, commonly observed in granular systems, can be due to magnetic dipolar interaction between nanoparticles [1].

To test this hypothesis, the blocking temperature distribution experimental curves were compared with the volume distribution ones obtained with the SAXS analysis, checking the validity of the SW model in our systems. Let us compare the width of the distribution functions of Figs. 1(d)–1(f) and 2(d)–2(f). The log-normal dimensionless parameter σ_i ($i = T, V$), obtained through the fitting of the experimental data, was used to study the size and blocking temperature distribution function broadness. The narrower distributions obtained in the magnetic measurements with respect to those from the SAXS experiments in all the cases investigated here (see Table I) is an indication of the existence of interactions between nanoparticles, mainly from dipolar origin [1]. In this scenario, the model of noninteracting particles seems to be not fully adapted to the present case. The dipolar interactions leads to a coupling between particles over a magnetic correlation distance Λ [35], which affects the distribution width of the $f(T_B)$ curves.

The number of interacting particles (N) inside the correlation volume Λ^3 can be estimated from the distribution widths of the particle's volume (SAXS) and blocking temperature (magnetic measurements) as

$$N = \left(\frac{\sigma_V}{\sigma_T} \right)^2, \quad (8)$$

$$\Lambda^3 = \frac{N V_m}{\phi}, \quad (9)$$

where ϕ is the particles' volume concentration and $V_m = (\pi/6)\langle d \rangle^3$ the volume of the mean particle. N decreases as the mean diameter of particles increases, as shown in Table II. Our results indicate that in the colloid with the smallest particles (Mn3) the interparticle magnetic correlation extends to distances that involve the largest number of particles, with respect to the colloids with bigger particles. Values of the magnetic correlation volumes for the three samples are also shown in Table II. While the smaller particles' samples present

TABLE II. Magnetic properties of ferrofluids: Number of interacting particles N in the correlation volume Λ^3 , cluster's energy barrier experimentally determined ($E_a K_B^{-1}$) and theoretical prediction ($K_{\text{bulk}} V_m \sqrt{N} K_B^{-1}$), and surface anisotropy constant K_s .

Sample	N	$\Lambda^3 (10^{-23} \text{ m}^3)$	$E_a K_B^{-1} (\text{K})$	$K_{\text{bulk}} V_m \sqrt{N} K_B^{-1} (\text{K})$	$K_s (10^{-4} \text{ J/m}^2)$
Mn3	12	1.6 ± 0.2	841	6.5	1.2
Mn4	7	1.4 ± 0.1	2290	7.7	3.3
Mn6	5	6.1 ± 0.4	5563	37.7	2.9

almost the same correlation volume, the sample with bigger particles presents a bigger magnetic correlation volume. This is due to a bigger interparticle distance as the mean particle diameter increases, at fixed ϕ .

For short, we will name “magnetic cluster” the N particles in the magnetic correlation volume Λ^3 . It is important to stress that this correlation volume, evidenced in the magnetization measurements, do not show any additional electronic-density modulation at this length scale, otherwise it should be detected in the SAXS experiments ($0.15 \text{ nm}^{-1} < q_\Lambda < 0.23 \text{ nm}^{-1}$, where $q_\Lambda = 2\pi/\Lambda$, range accessible in our SAXS experiment).

The SW model hypotheses of noninteracting particles is not satisfied in the present case. Certainly, dipolar interactions are important enough for deviations from the expected behavior. Exchange bias (EB) in the same core-shell ferrite nanoparticles has already been investigated [18,19]. These nanoparticles consist of a well-ordered ferrimagnetic (FI) core surrounded by a disordered spin glass-like (SGL) surface layer and display uniaxial magnetic anisotropy. The exchange bias field sets at the internal interface FI-SGL of the nanoparticles. A comparison between frozen dispersions and disordered powder allows us to distinguish the influence of intra- and interparticle interactions on the exchange bias. Interparticle collective effects dominate in the powder while an intraparticle EB, eventually hindered by dipolar interactions at large volume fraction (demagnetizing role which reduces the exchange bias field value), is observed in frozen dispersions. In Ref. [19], the authors compare the exchange bias behavior for sample Mn3, based on nanoparticles of soft ferrite cores, with the exchange bias obtained for hard ferrite cores. The bias field is found to present a maximum, larger for harder ferrite core. It is obtained for a cooling field of the order of one half of the anisotropy field, which is much larger for the CoFe_2O_4 cores than for MnFe_2O_4 ones. In powders, particles are in contact leading to an interparticle exchange, which is not present in the dilute solutions. Exchange bias properties are only due to an intraparticle exchange between core and surface. The thermal dependence of the bias field is well described by a reduced exponential behavior with a characteristic freezing temperature of about 8 K.

Although a correlation between the magnetic moments of the nanoparticles has been found in all experiments performed, the SAXS curves (Fig. 1) are typical of dilute system, with no structure factor indications. This means that, in the $\bar{q}$ range investigated, the structure factor is $f_s = 1$, with no presence of any correlation peak or concentration effects. In the physical-chemical conditions of our samples the dispersion state is not that of a well-structured fluid, which would be required to present some kind of super-ferromagnetism [36].

Moreover, the superspin-glass behavior of a concentrated assembly of interacting maghemite nanoparticles has been recently studied [37], but those properties were obtained for volume fraction of particles of 35%. The superferromagnetism state would occur at larger volume fraction of NPs.

The existence of the interparticle interaction in the length-scale Λ imposes that the system respond to magnetic stimuli as composed by clusters of particles. This leads to a renormalized relaxation time and effective anisotropy K_{cluster} when compared to the single particle system. In fact, the energy barrier associated to the clusters increases by a factor $\sqrt{N}$ with respect to a single particle case, according to the random anisotropy model [38], as shown in Eq. (10):

$$K_{\text{cluster}} \Lambda^3 = \left(K \frac{\phi}{\sqrt{N}} \right) \left(\frac{N V_m}{\phi} \right) = K V_m \sqrt{N}. \quad (10)$$

In order to determine the energy barrier and the relaxation time τ_0 of the samples, ac susceptibility measurements were performed as a function of temperature. The ac magnetic susceptibility has an *in phase* component χ' and an *out of phase* χ'' , related to dissipation losses [30] that peaks for $T = T_B$. As the blocking temperature is time dependent, the χ'' maximum position depends on the field frequency, moving toward higher temperatures as the field frequency increases. This behavior in our systems is shown in Fig. 3(a). From these data we obtain T_B at each frequency f . Equation 1 can be used to obtain τ_0 and E_a , fitting the expression $f^{-1} = \tau_0 \exp[E_a/(k_B T_B)]$ to these experimental data [see Fig. 3(b)]. The linear behavior observed in the experimental results of $\ln[1/(f\tau_0)] \times T_B^{-1}$ is characteristics of a thermal activated process. The obtained relaxation time $\tau_0 \sim 10^{-13} \text{ s}$ does not correspond to a single particle relaxation time (which is in the range $\tau_0 = 10^{-9} \sim 10^{-12} \text{ s}$), in agreement with the previous interpretation of interacting particles [39,40].

The fit on Fig. 3(b) allows us to estimate the cluster's energy barrier E_a/k_B , which does not agree with the computed value $K_{\text{bulk}} V_m \sqrt{N}/k_B$ [Eq. (10)], as shown on Table II. This may be due to the fact that, besides the interactions between nanoparticles, confinement effects can change the value of the anisotropy constant of those particles. Typically, effects of the size reduction are taken into account assuming an effective value of the anisotropy constant, due to surface effects (K_s) [41] as shown on Eq. (11):

$$K_{\text{eff}} = K_{\text{bulk}} + \frac{6}{d} K_s. \quad (11)$$

Thus, by imposing $K_{\text{eff}} \langle V \rangle \sqrt{N} = E_a$, one can estimate the surface effects on the nanoparticles effective anisotropy. In our case $K_s \sim 10^{-4} \text{ J/m}^2$, leading to $K_{\text{eff}} \sim 10^5 \text{ J/m}^3$ that corresponds to an increase of three orders of magnitude from

FIG. 3. (Color online) (a) ac susceptibility as a function of the temperature, for different field frequencies. (b) Inverse of the field frequency as a function of the blocking temperature.

the bulk value for $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Calculated values of K_s for the three samples investigated are presented on Table II. The smallest value of K_s corresponds to the smallest nanoparticle.

We have shown that magnetic dipole interactions between nanoparticles are present in our system leading to magnetic clusters of interacting particles inside a correlation volume that can be seen as formed by “magnetic domains” where the particles momentum are correlated [1]. Magnetic measurements, as zero-field cooling-field cooling are sensible to those clusters instead of single particles. In this way, structural analysis as small angle x-rays scattering are of extreme importance to avoid erroneous interpretations of the data, bigger particles with narrower size distribution. Ac susceptibility measurements are in agreement with the existence of clusters by showing an extremely fast relaxation

process, with typical time τ_0 , that does not correspond to magnetic processes in a single particle [40].

V. SUMMARY

Magnetic fluids based on manganese ferrite nanoparticles were studied from the structural point of view through small angle x-rays scattering and from the magnetic point of view through zero-field cooling and field cooling and ac susceptibility measurements. The size distribution functions of three magnetic colloids were determined, as well as the mean diameter of the nanoparticles. The size distribution obtained from SAXS measurements follows, reasonably, a log-normal behavior, as usually assumed for those systems. From the ZFC-FC results the distribution of blocking temperatures were obtained and compared to those obtained with SAXS. The magnetic blocking temperature distribution was shown to be narrower than the structural one (from SAXS) due to the magnetic interactions between the nanoparticles that led to an averaging effect. The magnetic measurements indicate the existence of a magnetic correlation distance Λ in the colloidal medium that could be pictured as a magnetic cluster constituted by N interacting particles inside the correlation volume Λ^3 . These clusters are not characterized by a physical aggregation of particles, since the SAXS measurements do not reveal the existence of aggregates in a large number in the different samples analyzed. Besides the magnetic interaction between particles, confinement effects must be included to account for the experimental values of the magnetic energy barrier encountered. Due to the reduced size of the nanoparticles, surface effects play an important role in the determination of this parameter. Ac susceptibility measurements were crucial in the investigation of the interaction among nanoparticles since a very short relaxation time τ_0 was obtained from the magnetic measurements, which does not have any physical meaning for noninteracting particles. In that way, dipole interaction among nanoparticles must be taken into account for a correct interpretation of the magnetic and structural results.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), and INCT-FCx (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos) for financial support.

- [1] J. C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Pakhomov, H. Liu, and X. X. Zhang, *Phys. Rev. B* **65**, 064422 (2002).
- [2] S. Sankar, A. E. Berkowitz, and D. J. Smith, *Phys. Rev. B* **62**, 14273 (2000).
- [3] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Dover Publications, London, 2014).
- [4] C. Scherer and A. M. Figueiredo Neto, *Brazilian J. Phys.* **35**, 718 (2005).
- [5] B. A. Finlayson, *J. Fluid Mech.* **40**, 753 (1970).
- [6] K. Raj, B. Moskowitz, and R. Casciari, *J. Magn. Magn. Mat.* **149**, 174 (1995).
- [7] I. Sharifi, H. Shokrollahi, and S. Amiri, *J. Magn. Magn. Mat.* **324**, 903 (2012).
- [8] J. Durán, J. Arias, V. Gallardo, and A. Delgado, *J. Pharm. Sci.* **97**, 2948 (2008).
- [9] K. M. Krishnan, *IEEE Trans. Magn.* **46**, 2523 (2010).

- [10] R. Kitz, P. C. Fannin, and L. Trahms, *J. Magn. Magn. Mat.* **149**, 42 (1995).
- [11] M. B. Morales, M. H. Phan, S. Pal, N. A. Frey, and H. Srikanth, *J. Appl. Phys.* **105**, 07B511 (2009).
- [12] M. Hansen and S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mat.* **203**, 214 (1999).
- [13] T. Wen, W. Liang, and K. M. Krishnan, *J. Appl. Phys.* **107**, 09B501 (2010).
- [14] M. Hanson, *J. Magn. Magn. Mat.* **96**, 105 (1991).
- [15] G. F. Goya and M. P. Morales, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* **20**, 673 (2004).
- [16] W. Nunes, W. Folly, J. Sinnecker, and M. Novak, *Phys. Rev. B* **70**, 014419 (2004).
- [17] P. Allia, G. Barrera, P. Tiberto, T. Nardi, Y. Leterrier, and M. Sangermano, *J. Appl. Phys.* **116**, 113903 (2014).
- [18] R. Cabreira-Gomes, F. G. Silva, R. Aquino, P. Bonville, F. Tourinho, R. Perzynski, and J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mat.* **368**, 409 (2014).
- [19] F. G. Silva, R. Aquino, F. A. Tourinho, V. I. Stepanov, Y. L. Raikher, R. Perzynski, and J. Depeyrot, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 285003 (2013).
- [20] S. Mørup, C. Frandsen, and M. F. Hansen, *Beilstein J. Nanotechnol.* **1**, 48 (2010).
- [21] P.-M. Déjardin, *J. Appl. Phys.* **110**, 113921 (2011).
- [22] G. T. Landi, *J. Appl. Phys.* **113**, 163908 (2013).
- [23] O. Glatter, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 415 (1977).
- [24] O. Glatter, *J. Appl. Crystallogr.* **13**, 7 (1980).
- [25] C. Kittel, *Rev. Modern Phys.* **21**, 541 (1949).
- [26] L. Néel, *Ann. Géophys.* **5**, 99 (1949).
- [27] E. Wohlfarth, *Phys. Lett. A* **70**, 489 (1979).
- [28] M. Suzuki, S. I. Fullem, and I. S. Suzuki, *J. Magn. Magn. Mat.* **322**, 3178 (2010).
- [29] R. Chantrell, M. El-Hilo, and K. O'Grady, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3570 (1991).
- [30] M. Fldeáki, G. Higelin, L. Kszegi, B. Schwendemann, and F. Walz, *J. Magn. Magn. Mat.* **46**, 350 (1985).
- [31] F. A. Tourinho, R. Franck, and R. Massart, *J. Materials Sci.* **25**, 3249 (1990).
- [32] J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perzynski, *J. Phys. Chem. C* **112**, 6220 (2008).
- [33] R. Aquino, F. A. Tourinho, R. Itri, and J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mat.* **252**, 23 (2002).
- [34] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **240**, 599 (1948).
- [35] S. Sankar, A. Berkowitz, D. Dender, J. Borchers, R. Erwin, S. Kline, and D. J. Smith, *J. Magn. Magn. Mat.* **221**, 1 (2000).
- [36] S. Bedanta and W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 013001 (2009).
- [37] D. Parker, V. Dupuis, F. Ladieu, J.-P. Bouchaud, E. Dubois, R. Perzynski, and E. Vincent, *Phys. Rev. B* **77**, 104428 (2008).
- [38] R. Alben, J. J. Becker, and M. C. Chi, *J. Appl. Phys.* **49**, 1653 (1978).
- [39] X. X. Zhang, J. M. Hernandez, J. Tejada, and R. F. Ziolo, *Phys. Rev. B* **54**, 4101 (1996).
- [40] X. X. Zhang, G. Gu, H. Huang, S. Yang, and Y. Du, *J. Phys.: Condensed Matter* **13**, 3913 (2001).
- [41] F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderroth, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994).