UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo do comportamento magnético de
nanopartículas de magnetita e nanofios
de níquel diluídos em cristais líquidos
liotrópicos**

Fabiana Rodrigues Arantes

Orientador:

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo

Dissertação de mestrado apresentada
ao Instituto de Física para a obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo (IF-USP)

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (IF-USP)

Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota (IFGW-Unicamp)

São Paulo

2010

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

Arantes, Fabiana Rodrigues
<p>Estudo do comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel diluídos em cristais líquidos liotrópicos. – São Paulo, 2010.</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física, Depto. de Física dos Materiais e Mecânica</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo</p>
Área de Concentração: Física
<p>Unitermos: 1. Nanopartículas; 2. Magnetismo; 3. Fenômenos Magnéticos; 4. Fluidos Complexos; 5. Cristais Líquidos</p>
USP/IF/SBI-031/2010

Never trust a smiling cat.
– Garfield

À minha mãe Irary
e ao meu pai Paulo (*in memoriam*)

Agradecimentos

À Fapesp pela bolsa de mestrado concedida.

Ao meu orientador, Daniel Reinaldo Cornejo, pela paciência e apoio em todos esses anos.

Ao professor Antônio Martins Figueiredo Neto pela valiosa colaboração nesse projeto.

Ao professor Kleber Pirola da Unicamp por ceder o SQUID para que eu pudesse realizar as medidas finais.

Aos técnicos do LMM Sergio, Renato e Marcelo, e aos meninos da oficina mecânica, Paulo e Marcão, pela ajuda com os equipamentos de medida, confecção dos porta-amostras e amizade.

Aos demais colegas do LMM, professores Hercílio (*in memoriam*), Toninho e Carmem, e alunos Gabriel, Gil, Jefferson e Mariana, pela boa convivência.

Às técnicas do grupo de Fluidos Complexos, Soraya e Rita, por todo zelo e profissionalismo no preparo das amostras de cristais líquidos e à professora Sarah pelas dicas.

À Liz e à Mariane do LCT-Poli pelas excelentes imagens no MEV.

Ao LCCA-CEE pela conta no cluster, onde pude rodar as simulações iniciais.

Aos meus queridos amigos do NablaV, em especial a Teresa, Vitor e Kazuo, por todos esses anos de amizade. Aos meus amigos de estudo, fins-de-semana chuvosos na USP e churrascos Carol, Mineiro, Leika, Japonês, Marcel etc.

Ao meu namorado Renato, por todo o carinho e imensa ajuda em debugar códigos, discussões sobre o projeto e por me acompanhar à Unicamp quando tive que fazer medidas por lá.

Ao meu irmão Juliano, por me deixar ficar mais tempo no computador para terminar relatórios.

E por fim gostaria de agradecer aos meus pais, que sempre fizeram de tudo para dar um bom estudo a mim e ao meu irmão e por terem sempre me apoiado nessa jornada meio maluca que é estudar física.

Resumo

Neste trabalho foi feito um estudo do comportamento magnético de cristais líquidos liotrópicos de laurato de potássio dopados com nanopartículas de magnetita. Medidas *zero-field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC) com campos de 50 Oe mostram que as nanopartículas magnéticas permanecem bloqueadas a temperatura ambiente devido à presença das micelas do cristal, e apresentam um comportamento superparamagnético quando dispersas somente em água. Simulações Monte Carlo indicam que o aumento da temperatura de bloqueio das nanopartículas imersas em cristais líquidos liotrópicos pode ser obtido considerando uma forte interação, similar à de troca, entre os momentos superficiais e uma camada extra, simulando a presença das micelas.

Medidas ZFC-FC e de suscetibilidade magnética permitiram determinar as temperaturas de transição entre as fases micelar isotrópica e nemática discótica. A curva de magnetização na região da fase discótica parece seguir o mesmo comportamento do parâmetro de ordem desta fase.

Foram obtidos nanofios de níquel pelo processo de eletrodeposição AC em lâminas de alumina porosas para dopar cristais líquidos liotrópicos na fase isotrópica. As medidas ZFC-FC desses sistemas foram mais delicadas que as das nanopartículas devido ao baixo sinal das amostras e baixa solubilidade dos nanofios no cristal líquido. A técnica para a dissolução dos fios e dopagem dos cristais foi aprimorada, no entanto são necessários mais estudos para melhorar a estabilidade dessas amostras.

Abstract

In this work a study of the magnetic behavior of potassium laurate lyotropic liquid crystals doped with magnetite nanoparticles was carried out. Zero-field cooling (ZFC) and field-cooling (FC) measurements with 50 Oe applied field showed a blocked regime of the magnetic nanoparticles at room temperature due to the interaction with the micelles of liquid crystal. On the other hand, magnetite nanoparticles with identical size showed the usual superparamagnetic behavior when dispersed in water at the same concentration. Monte Carlo simulations suggest that this increase in the blocking temperature can be acquired taking into account an additional exchange-like interaction between the magnetic moments located at the surface of the nanoparticle with an extra layer playing the role of the micelles.

It was shown that ZFC-FC and magnetic susceptibility measurements allow to determine the temperatures of the isotropic micellar to nematic discotic phase transitions of the liquid crystal. Moreover, the magnetization curve in the discotic phase resembles the behavior of the order parameter in that phase.

Also, nickel nanowires had been obtained by AC electrodeposition in anodic porous alumina. These wires were used to dope lyotropic liquid crystals in the isotropic phase. In this case, the ZFC-FC measurements were more intricate because these systems present weak magnetization and low solubility of the nanowires in the liquid crystal. The technique for dissolution and doping of the liquid crystals with nanowires was refined, but more studies are needed in order to improve the samples stability.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Fundamentos de magnetismo	1
1.1.1	Diamagnetismo e paramagnetismo	2
1.1.2	Interação de troca e ordenamento magnético	4
1.1.3	Anisotropia de Forma	5
1.1.4	Anisotropia magneto-cristalina	6
1.1.5	Superparamagnetismo	8
1.1.6	Magnetita	12
1.1.7	Níquel	14
1.2	Cristais Líquidos Liotrópicos	16
1.2.1	Formação das Micelas	16
1.2.2	Ordenamento	17
1.2.3	Propriedades físicas	19
1.2.4	Teoria Elástica dos Cristais Líquidos	20
2	Revisão bibliográfica	22
2.1	Nanopartículas magnéticas	22
2.1.1	Simulações computacionais de nanopartículas magnéticas	25
2.2	Cristais líquidos de laurato de potássio (LK)	29
2.2.1	Cristais líquidos dopados com nanopartículas magnéticas	32
2.3	Nanofios magnéticos	36
2.3.1	Obtenção de nanofios magnéticos	36
2.3.2	Propriedades magnéticas	38
3	O problema estudado e sua abordagem	41
4	Descrição experimental	43
4.1	Preparação das amostras de cristais líquidos liotrópicos de LK	43
4.2	Obtenção dos Nanofios magnéticos de Ni	44
4.3	Dopagem dos cristais líquidos com nanofios de níquel	46
4.4	Magnetometria de Amostra Vibrante VSM	46

4.5	Magnetometria SQUID	47
4.6	Amostras	48
4.6.1	Lâminas de alumina e nanofios	48
4.6.2	Amostras de cristal líquido	48
5	Resultados experimentais e discussão	50
5.1	Suscetibilidade diamagnética de uma amostra de cristal líquido isotrópico	50
5.2	Cristais líquidos dopados com nanopartículas magnéticas . . .	52
5.2.1	Amostras com comportamento superparamagnético . .	52
5.2.2	Amostras binárias com comportamentos irreversíveis .	54
5.2.3	Amostras ternárias com transições de fase	57
5.2.4	Medidas de suscetibilidade AC	61
5.3	Cristais líquidos dopados com nanofios de níquel	63
5.3.1	Caracterização das lâminas de alumina e dos nanofios de níquel	63
5.3.2	Ciclos de Histerese	70
5.3.3	Cristais líquidos dopados com nanofios de níquel . . .	70
6	Simulação computacional e discussão	75
6.1	Curvas ZFC-FC	78
6.1.1	Temperatura de bloqueio em função da constante de troca	78
6.1.2	Temperatura de bloqueio em função da constante de anisotropia cristalina uniaxial	82
6.2	Distribuição log-normal de tamanhos de partículas	85
6.3	Determinação do limite superparamagnético por meio de outras medidas	85
6.4	Termo adicional de anisotropia na superfície das nanopartículas	88
6.4.1	Anisotropia radial nos momentos magnéticos superficiais	91
6.4.2	Transformando a camada superficial em uma camada morta	91
6.4.3	Simulação de um ancoramento entre os momentos magnéticos superficiais e o cristal líquido	95
6.4.4	Simulação do comportamento da magnetização na fase discótica	98
6.5	Detalhes Computacionais	99
7	Conclusões e perspectivas	100
7.1	Conclusões	100
7.2	Perspectivas	102

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo é feita uma revisão dos principais conceitos, tanto na área de magnetismo como na área de cristais líquidos, necessários para a compreensão do trabalho experimental e da simulação computacional desenvolvidos nesse projeto de mestrado.

1.1 Fundamentos de magnetismo

Quando um campo magnético externo, denotado por $\vec{H}$, é aplicado a um material, ocorre uma mudança nos dipolos magnéticos deste dando origem a uma resposta macroscópica que é a magnetização, $\vec{M}$ (momento magnético por unidade de volume). A densidade de energia que promove o alinhamento da magnetização com um campo magnético externo aplicado é conhecida como Zeeman. Sua expressão, no SI, é dada pela equação abaixo, onde μ_0 é permeabilidade do vácuo igual a $4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$.

$$u_{Zeeman} = -\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M} \quad (1.1)$$

A indução magnética, $\vec{B}$, é o campo proveniente da própria magnetização do material e do campo externo aplicado. A relação, no SI, entre esses três campos ($\vec{B}$, $\vec{H}$ e $\vec{M}$) é dada pela equação:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.2)$$

Os materiais podem ser separados em classes de acordo com a orientação de seus momentos magnéticos em relação ao campo magnético externo. Essas classes são: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. Neste trabalho foram estudadas estruturas envolvendo materiais diamagnéticos (cristal líquido puro), ferrimagnéticos (nanopartículas de magnetita) e ferromagnéticos (nanofios de níquel).

1.1.1 Diamagnetismo e paramagnetismo

Tanto nos materiais paramagnéticos quanto nos diamagnéticos a variação de M com H é linear, como mostra a equação 1.3, onde χ_m é a suscetibilidade magnética. Sendo que nos materiais diamagnéticos χ_m é negativa e nos paramagnéticos é positiva.

$$M = \chi_m H \quad (1.3)$$

O diamagnetismo é um fenômeno que ocorre em todos os materiais, mas frequentemente esse efeito é encoberto por outros mais fortes, como o paramagnetismo e o ferromagnetismo. Esse fenômeno nada mais é que a manifestação microscópica da Lei de Lenz, que diz que uma variação no fluxo magnético dá origem a uma corrente induzida no material que gera um fluxo magnético oposto ao inicial.

Um fato curioso em relação à suscetibilidade magnética dos materiais diamagnéticos é que esta praticamente não depende da temperatura, como pode ser visto na região negativa da figura 1.1, com exceção do bismuto na passagem do estado sólido para o líquido. Isso acontece porque o diamagnetismo não surge da interação entre o campo magnético e um momento que pode ser desordenado com a temperatura, mas sim da interação do campo com as cargas eletrônicas alterando sua velocidade [1]. Como a velocidade dos elétrons é uma função dos estados eletrônicos, e estes são independentes da temperatura, isso faz com que χ_m também não dependa de T .

O paramagnetismo é uma resposta a um campo magnético externo aplicado bem menos intensa que o ferromagnetismo. Materiais paramagnéticos possuem íons cujos os momentos magnéticos se alinham na presença de um campo magnético, mas não há uma interação forte entre esses momentos. Outra característica dos materiais paramagnéticos é que eles possuem elétrons desemparelhados.

O modelo clássico que explica o paramagnetismo mostra que a suscetibilidade magnética desses materiais cai com T^{-1} , equação 1.4, onde N_v é o número de momentos magnéticos por unidade de volume, k_B a constante de Boltzmann e μ_m a magnitude dos momentos magnéticos presentes no material. Essa expressão é conhecida como Lei de Curie.

$$\chi_m = \frac{\mu_m^2 N_v \mu_0}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.4)$$

Considerando o caso de metais chega-se ao paramagnetismo de Pauli, que considera a indistinguibilidade dos spins dos elétrons livres num metal. Nesse caso a suscetibilidade é independente da temperatura, equação 1.5, onde T_F é a temperatura de Fermi. Nessa expressão não surge a temperatura pois

Figura 1.1: Suscetibilidade magnética de alguns materiais. Retirado de [1].

o modelo não leva em conta a possibilidade dos elétrons ocuparem estados mais energéticos com o aumento de T nem o efeito da desordem térmica no sistema.

$$\chi_{Pauli} = \frac{N_v \mu_m^2 \mu_0}{k_B T_F} \quad (1.5)$$

Alguns materiais tornam-se paramagnéticos apenas acima de uma dada temperatura, a chamada temperatura de Curie, T_C , e abaixo de T_C eles são ferromagnéticos, ou seja, apresentam uma magnetização espontânea sem a necessidade de um campo aplicado e a dependência de M com H não é mais linear. Esse comportamento foi primeiramente modelado introduzindo um campo magnético interno, $H_i = \lambda M$, no próprio material. Com a introdução desse novo campo, a suscetibilidade paramagnética é dada pela equação abaixo, para $T > T_C$.

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.6)$$

Exemplos de comportamentos diamagnético ($\chi < 0$), paramagnético clássico ($T_C \sim 0$), paramagnético de Pauli ($\chi > 0$ e constante) e paramagnético

com $T_C \neq 0$ podem ser visto na figura 1.1. No diamagnetismo a suscetibilidade é negativa e independente da temperatura. Para as suscetibilidades positivas observa-se o caso do sódio onde esta também independe da temperatura, e pode ser explicada pelo modelo do paramagnetismo de Pauli para metais. No caso do níquel χ_m diverge quando a temperatura tende a sua temperatura de Curie, pois ele se torna ferromagnético para $T < T_C$. Nos outros casos observa-se χ_m caindo com T^{-1} , que podem ser descritos pelo paramagnetismo clássico.

1.1.2 Interação de troca e ordenamento magnético

Os materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos são caracterizados pelo ordenamento espontâneo de seus momentos magnéticos. No ferromagnetismo os momentos se ordenam paralelamente, resultando em uma magnetização não nula mesmo na ausência de um campo aplicado. No antiferromagnetismo o alinhamento entre os momentos é antiparalelo e a magnetização resultante é nula. Por fim, no ferrimagnetismo o alinhamento é principalmente antiparalelo, no entanto como os momentos magnéticos vizinhos possuem magnitudes distintas, a magnetização resultante não é nula. Apesar desses tipos de magnetismo serem encontrados também em materiais com estrutura desordenadas e amorfas, nesta introdução só serão discutidos materiais com estrutura cristalina.

A interação que promove o alinhamento magnético dos materiais discutidos acima é chamada de troca (ou *exchange*). A interação de troca surge devido à repulsão eletrônica dos elétrons e ao princípio de exclusão de Pauli. A energia envolvida na interação entre os spins associados aos elétrons ($\vec{S}$) depende das suas orientações relativas, e sua expressão, conhecida como Hamiltoniana de Heisenberg, é dada por:

$$\mathcal{H}_{Heis} = -2 \sum_{i < j} \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.7)$$

Para valores positivos da constante de troca $\mathcal{J}$ o ordenamento do material é ferromagnético, pois o mínimo de energia ocorre com o alinhamento paralelo entre os spins. Para valores de $\mathcal{J}$ negativos, surge o ordenamento antiferromagnético. Vale lembrar que essa energia favorece o alinhamento dos spins isotropicamente, sem privilegiar nenhuma direção específica do cristal.

Para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos a intensidade da magnetização com o campo aplicado é muito maior em relação a um paramagneto, no entanto para os antiferrimagnéticos são necessários campos magnéticos intensos para se observar uma resposta magnética do material. A dependência da magnetização com o campo para materiais com ordenamento magnético

não é uma função simples como no caso dos diamagnéticos e paramagnéticos, porque eles apresentam uma histerese magnética. A expressão histerese magnética refere-se ao fato que a magnetização M do sistema, a temperatura constante, não é determinada simplesmente pelo campo magnético H , mas também pela história do campo H . Assim, estes materiais são caracterizados não por uma função $M(H)$, mas por um ciclo de histerese no plano $M - H$.

A magnetização destes materiais pode depender da direção em que o campo magnético é aplicado. Esse fenômeno é conhecido como anisotropia magnética. Nas seções seguintes são explicadas duas fontes de anisotropia: o formato macroscópico do material e sua estrutura cristalina.

1.1.3 Anisotropia de Forma

O formato macroscópico do material pode afetar a forma de seu ciclo de histerese dependendo da direção em que o campo magnético é aplicado. Para entender a origem desse comportamento deve-se entender também o conceito de campos desmagnetizantes.

Considerando um material magnetizado, cujo o vetor $\vec{M}$ é orientado da esquerda para a direita, como mostra a figura 1.2. Dentro do material as linhas de campo H vão do polo norte em direção ao sul e fora do material as linhas chegam em S e saem de N. Surge um campo magnético, dentro do material, no sentido contrário à sua magnetização, assim esse campo é chamado de campo desmagnetizante e é representado por H_d .

Figura 1.2: Linhas de campo em uma barra magnetizada.

Quando o único campo atuando é o campo desmagnetizante a indução magnética (equação 1.2) no interior do material é:

$$B = \mu_0(-H_d + M) \quad (1.8)$$

assim, o valor de H_d nunca pode superar o de M . Fora do material a magnetização é zero e $B = \mu_0 H$.

A diferença do comportamento magnético da amostra dependendo da direção em que o campo externo é aplicado surge justamente porque os campos desmagnetizantes são mais intensos quanto menor a distância entre os polos magnéticos. Assim um material atingirá sua magnetização máxima com o menor campo possível quando este for aplicado na direção do maior eixo da amostra.

Para uma amostra com um formato arbitrário H_d é escrito como:

$$H_d = -NM \quad (1.9)$$

onde N (que em geral é um tensor) é o fator desmagnetizante, que depende da forma da amostra e da direção considerada. Um gráfico de N para alguns formatos é mostrado na figura 1.3, retirado de [1].

Figura 1.3: Fator desmagnetizante para algumas formas, retirado de [1], onde μ é a relação entre o maior e o menor eixo do cilindro

1.1.4 Anisotropia magneto-cristalina

A estrutura cristalina dos materiais faz com que certas direções para a magnetização sejam privilegiadas. Essas direções são conhecidas como eixos de

fácil magnetização, ou simplesmente eixos fáceis. Intensidades menores de campo magnéticos são necessários para saturar um material quando o campo é aplicado em um desses eixos.

A anisotropia magneto-cristalina mais simples é a anisotropia uniaxial, onde existe um único eixo fácil no material. Para um sistema com anisotropia uniaxial, a expressão para a densidade de energia magneto-cristalina é dada por

$$u_u = K_1 \sin^2 \theta \quad (1.10)$$

onde θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo fácil do cristal e K_1 é a constante magneto-cristalina de primeira ordem.

A densidade de energia magneto-cristalina de um cristal com estrutura cúbica pode ser escrita como uma série de potências dos cossenos dos ângulos da magnetização com os três eixos do cristal. Esses cossenos são representados por α_1 , α_2 e α_3 e K_i são as constantes de anisotropia magneto-cristalina. Esse modelo foi proposto pelo físico russo Akulov em 1929.

$$u_c = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (1.11)$$

Quando K_2 é zero a direção do eixo fácil é determinado por K_1 , de forma que para $K_1 < 0$ tem-se $u_{111} < u_{110} < u_{100}$, já para $K_1 > 0$ tem-se $u_{100} < u_{110} < u_{111}$. Se K_2 for diferente de zero o eixo fácil vai depender das duas constantes.

Considerando apenas as duas primeiras constantes como as mais relevantes e reescrevendo os termos α_i em função dos ângulos θ e ϕ em relação a um dos eixos fáceis, a densidade de energia magneto-cristalina para uma estrutura cúbica, dada pela equação 1.11, se resume a:

$$u_c = K_1 \left(\frac{\sin^2 \theta \sin^2 2\phi}{4} + \cos^2 \theta \right) \sin^2 \theta + K_2 \frac{\sin^2 2\phi}{16} \sin^2 2\theta \quad (1.12)$$

onde as constantes K_1 e K_2 podem assumir valores negativos ou positivos e três direções são privilegiadas. As constantes de anisotropia magneto-cristalina dependem fortemente da temperatura e a forma específica dessa dependência é própria do material. No entanto, para a constante K_1 de um cristal cúbico é obtido que [1]:

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = [m(T)]^{10} \quad (1.13)$$

onde $m(T)$ é a magnetização reduzida.

Como a magnetização de um material diminui com o aumento da temperatura observa-se que o valor de $K_1(T)$ diminui muito mais rápido com o aumento desta. Assim em altas temperaturas o efeito da anisotropia cristalina praticamente desaparece.

1.1.5 Superparamagnetismo

O magnetismo de pequenas partículas é bem descrito pela teoria superparamagnética, introduzida por Bean e Livingston em um trabalho de 1959 [2]. Nessa teoria considera-se que as partículas sejam monodomínios e que seu momento magnético total é bem representado por um único vetor clássico. Isso descreve bem vários sistemas reais formados por nanopartículas magnéticas, pois abaixo de um certo diâmetro crítico, geralmente da ordem de nanômetros [1], a formação de domínios não é mais favorável energeticamente.

As anisotropias que determinam a direção preferencial para o momento total das partículas, representado pelo seu eixo fácil, são magneto-cristalina e de forma, mas outros fatores como campo dipolar ao redor e deformações magnetoelásticas também podem ser relevantes. Todas essas contribuições de anisotropia podem ser representadas por uma constante de anisotropia efetiva uniaxial K_{ef} . Assim pode-se escrever a energia de anisotropia uniaxial para esse modelo, como:

$$E(\theta) = K_{ef}V \sin^2\theta \quad (1.14)$$

onde θ é o ângulo entre o momento magnético total da partícula e o eixo fácil, e V o volume da partícula.

Como nesse caso a anisotropia total é uniaxial, há dois mínimos de energia possíveis, um para $\theta = 0^\circ$ e outro para $\theta = 180^\circ$. Esses dois mínimos são separados por uma barreira de energia dada por $K_{ef}V$. A figura 1.4 ilustra um gráfico da energia de anisotropia efetiva e a direção do momento magnético total de cada partícula nas duas configurações de mínima energia. A barreira $K_{ef}V$ também é indicada.

A transição entre os dois mínimos de energia ocorre com uma frequência dada pela equação 1.15. Essa equação indica a probabilidade de um sistema numa dada temperatura sair de um estado de equilíbrio para outro durante um intervalo de tempo, como por exemplo o intervalo de tempo de uma medida. Na equação, ν_0 é um fator cuja a ordem de grandeza é de $10^9 - 10^{10} Hz$.

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{K_{ef}V}{k_B T}\right) \quad (1.15)$$

Figura 1.4: Representação da barreira de energia, $K_{ef}V$, que separa os dois mínimos de energia para uma partícula que é monodomínio magnético.

É dito que as partículas estão bloqueadas quando o tempo característico para que ocorra a transição entre os dois mínimos de energia é longo em comparação ao tempo de medida.

Assim pode acontecer que em técnicas com tempos característicos muito baixos, como espectroscopia Mössbauer (onde este tempo é da ordem de $10^{-8}s$), as partículas apresentam um comportamento bloqueado, mas em uma medida feita com um SQUID, que possui um tempo característico de segundos, as mesmas partículas se mostram superparamagnéticas. Desse modo a observação do superparamagnetismo depende da técnica de medida.

Nesse modelo, a inversão da magnetização de uma partícula se dá pela sua energia térmica, com uma frequência determinada por 1.15. Usualmente a observação experimental do superparamagnetismo se dá quando a energia térmica da partícula é da ordem da barreira $K_{ef}V$.

Como a temperatura é um parâmetro fundamental no estudo do superparamagnetismo, é conveniente encontrar a temperatura na qual as partículas de um certo volume V se tornam superparamagnéticas. Essa temperatura é chamada de temperatura de bloqueio, T_B , e abaixo dela as partículas podem ser ferromagnéticas ou ferrimagnéticas, dependendo de sua estrutura cristalina.

Acima da temperatura de bloqueio as partículas se tornam desbloqueadas e se tornam superparamagnéticas novamente. A temperatura de bloqueio depende do campo magnético aplicado, do tamanho das partículas e do tempo

de medida. Uma estimativa da temperatura de bloqueio é dada na equação 1.16, usando a equação 1.15, estimando um tempo de medida de 100s e usando $\nu_0 = 10^9 Hz$.

$$T_B \approx \frac{K_{ef}V}{25k_B} \quad (1.16)$$

Por outro lado, se uma medida (com tempo característico da ordem de 100s) estivesse sendo realizada sobre um sistema de partículas com uma distribuição de volumes, a uma temperatura fixa T , então o volume crítico V_c que separa aquelas partículas que estarão bloqueadas nessa temperatura ($V > V_c$), daquelas que estarão no regime superparamagnético ($V < V_c$) é:

$$V_c \approx \frac{25k_B T}{K_{ef}} \quad (1.17)$$

Para uma partícula esférica, isto representa um diâmetro crítico D_c dado por:

$$D_c \approx \left(\frac{150k_B T}{\pi K_{ef}} \right)^{1/3} \quad (1.18)$$

Devido à flutuação da magnetização, se nenhum campo magnético for aplicado a um conjunto de partículas superparamagnéticas, este possuirá magnetização total nula na média. Outra característica dos sistemas superparamagnéticos é a ausência de coercividade no ciclo de histerese, pois a desmagnetização não é devida ao campo magnético, mas sim à temperatura. Assim quando o campo magnético é invertido a magnetização da amostra também inverte, pois a barreira de energia que ela precisa superar é da mesma ordem que a energia térmica.

As curvas de magnetização sem histerese de partículas superparamagnéticas podem ser descritas pela teoria de Langevin para paramagnetos (por isso a origem do nome superparamagnetismo), no entanto essa teoria não considera interações entre as partículas nem as anisotropias oriundas da grande quantidade de momentos magnéticos na superfície em relação ao número total de momentos das partículas. A equação de Langevin é dada pela equação 1.19.

$$L = \coth \left(\frac{\mu_m B}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_m B} \quad (1.19)$$

Para casos onde a interação dipolar não é desprezível é possível usar o modelo de T^* , onde uma temperatura fictícia é introduzida somando-se à temperatura do sistema [3].

Em sistemas onde existem partículas de vários tamanhos e consequentemente momentos magnéticos totais distintos, a magnetização total do sistema será dada pela soma das funções de Langevin de acordo com a distribuição de momentos magnéticos do sistema:

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (1.20)$$

onde $f(\mu)$ é distribuição de momentos magnéticos μ , usualmente dada por uma log-normal [3] e $f(\mu)d\mu$ é o número de partículas por unidade de volume da amostra com momento magnético entre μ e $\mu + d\mu$.

Uma técnica bem conhecida para estudar comportamentos superparamagnéticos é a obtenção da curva ZFC-FC (Zero Field Cooling - Field Cooling), figura 1.5. Nessa técnica a amostra é resfriada a uma determinada temperatura com campo zero, em seguida um pequeno campo magnético, que altere o mínimo possível a barreira de energia da amostra, (geralmente da ordem de dezenas de Oe) é aplicado e se mede a magnetização. Esse campo magnético será fixo durante o restante da medida. Em seguida a temperatura é aumentada em pequenos intervalos e a magnetização é medida em função de T . Essa etapa é a chamada de ZFC. Quando o sistema chega numa determinada temperatura de interesse, ele é novamente resfriado até a temperatura inicial, medindo-se a magnetização. Essa é a etapa FC.

Figura 1.5: Esquema de uma curva ZFC-FC indicando a temperatura de bloqueio

Das curvas ZFC-FC é possível extrair a temperatura de bloqueio das

partículas. Como abaixo da temperatura de bloqueio as partículas são ferromagnéticas ou ferrimagnéticas elas possuem comportamentos irreversíveis caracterizados por coercividade e remanência, por exemplo, enquanto que acima da temperatura de bloqueio o comportamento é reversível. Assim, como mostra a figura 1.5, a temperatura de bloqueio pode ser considerada como o ponto onde as duas curvas se separam, que é o início da irreversibilidade do sistema. No entanto alguns autores consideram T_B como sendo o máximo da curva ZFC. A diferença entre o ponto de máximo da curva ZFC e a separação das curvas é devido à distribuição de tamanho das partículas, que geralmente segue uma distribuição log-normal, pois quanto maior for a partícula maior será T_B .

1.1.6 Magnetita

A magnetita é um óxido magnético formado por íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Sua fórmula molecular é Fe_3O_4 , mas também pode ser escrita como $FeO.Fe_2O_3$, devido ao dois tipos de íons de ferro presentes em sua estrutura.

A magnetita possui uma estrutura cristalina cúbica chamada *spinel* invertida. Essa estrutura é formada por sítios tetraédricos, representados pela letra A, e octaédricos, representados por B. Cátions Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os sítios octaédricos são ocupados tanto pelos cátions Fe^{2+} quanto por Fe^{3+} . A figura 1.6 mostra uma representação da célula unitária de magnetita, sendo que os átomos vermelhos são de oxigênio, os azuis são os de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos e os verdes os de Fe^{3+} e Fe^{2+} nos sítios octaédricos.

Cada fórmula unitária de magnetita, Fe_3O_4 , corresponde a um octante da célula unitária, com um sítio A ocupado por um íon Fe^{3+} (momento magnético $5\mu_B$), e dois sítios B, ocupados respectivamente por um íon Fe^{3+} e outro Fe^{2+} (momento magnético $4\mu_B$). Como os íons em sítios A e B interagem antiferromagneticamente ($\mathcal{J}_{AA} < 0$) então o momento resultante por fórmula é $4\mu_B$. Experimentalmente se encontra $4.1\mu_B$.

A constante magneto-cristalina K_1 da magnetita tem uma contribuição negativa dos cátions Fe^{3+} nos sítios octaédricos e outra positiva quando esses mesmos cátions ocupam os sítios tetraédricos. Como os sítios octaédricos são mais numerosos que os tetraédricos, em uma proporção de 2:1, o valor de K_1 acaba sendo negativo. A figura 1.7 mostra a dependência da constante magneto-cristalina K_1 com a temperatura para a magnetita. Como pode ser observado K_1 é negativo em toda faixa de temperatura medida (entre cerca de 20 e $450^\circ C$), mas com o aumento da temperatura o valor em módulo dessa constante acaba diminuindo devido ao efeito da desordem térmica.

A tabela 1.1 resume os principais dados para a magnetita, como magneti-

Figura 1.6: Figura mostrando uma célula unitária de magnetita. Os átomos brancos representam os oxigênios, os vermelhos são os cátions Fe^{3+} que se encontram nos sítios tetraédricos e os azuis os de Fe^{3+} e Fe^{2+} que estão nos sítios octaédricos. Retirado de [4].

Figura 1.7: Dependência da constante magneto-cristalina K_1 para a magnetita. Retirado de [5] e [6].

zação de saturação, temperatura de Néel (temperatura em que um material ferrimagnético passa a se comportar como um paramagneto) e valores de K_1 .

M_s (emu/cm^3) a $290K$	480
μ_B /fórmula unit.	4,1
T_N (K)	858
$K_1(erg/cm^3)$ a $4,2K$	-2×10^5
$K_1(erg/cm^3)$ a $T_{amb.}$	$-1,2 \times 10^5$

Tabela 1.1: Tabela com os principais dados para a magnetita. Dados retirados de [1] e [6].

Devido a sua magnetização espontânea e estabilidade química, nanopartículas de magnetita (usualmente da ordem de $10nm$) são muito utilizadas na preparação de ferrofluidos (mistura coloidal de um solvente, água ou algum solvente orgânico, com nanopartículas magnéticas). O tamanho característico para partículas esféricas de magnetita se tornarem monodomínios magnéticos é de $12,4nm$ [7], portanto esses ferrofluidos geralmente são formados por partículas de magnetita no estado de monodomínio magnético. Essas partículas são recobertas por um surfactante para impedir sua aglomeração.

1.1.7 Níquel

O níquel é um metal de transição que apresenta um comportamento ferromagnético abaixo de $627K$, que é sua temperatura de Curie. Este elemento possui um arranjo cristalino cúbico de face centrada, onde seu eixo de fácil magnetização é a direção $\langle 111 \rangle$.

A tabela 1.2 mostra os valores dos principais parâmetros magnéticos do níquel, e a figura 1.8 mostra a dependência de suas constantes magneto-cristalinas com a temperatura.

M_s (emu/cm^3) a $290K$	485
T_C (K)	627
$K_1(erg/cm^3)$ a $4,2K$	-12×10^5
$K_2(erg/cm^3)$ a $4,2K$	$3,0 \times 10^5$
$K_1(erg/cm^3)$ a $T_{amb.}$	$-4,5 \times 10^4$
$K_2(erg/cm^3)$ a $T_{amb.}$	$-2,3 \times 10^4$

Tabela 1.2: Tabela com os principais dados para o níquel. Retirado de [1].

Figura 1.8: Dependência das constantes magneto-cristalinas para o níquel. Dados retirados de [8].

1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Cristal líquido é um estado da matéria com fluidez e viscosidade semelhante a dos líquidos, mas onde é possível observar um grau de ordenamento. O tipo de ordenamento observado nos cristais líquidos determina suas diversas propriedades físicas, tais como: suscetibilidades elétrica e magnética, índice de refração, viscosidade e propriedades elásticas.

Os cristais líquidos podem ser divididos em duas grandes classes: termotrópicos e liotrópicos. O ordenamento nos termotrópicos aparece devido à forma anisotrópica das moléculas, enquanto que os liotrópicos são formados por moléculas anfifílicas e solventes que se agregam na forma de estruturas supramoleculares (como micelas) que podem se ordenar espacialmente. O nome termotrópico é devido à variação de fase que estes cristais líquidos apresentam com a mudança de temperatura. Os cristais líquidos liotrópicos também apresentam esse comportamento, mas o nome "lio" vem da mudança de fase com a concentração das moléculas anfifílicas que formam esse tipo de cristal líquido. Neste projeto foram estudados apenas cristais líquidos liotrópicos, portanto a ênfase será dada a esse tipo de sistema.

1.2.1 Formação das Micelas

As moléculas que formam os cristais líquidos liotrópicos são anfifílicas, ou seja, possuem uma parte polar, que tem afinidade elétrica com a água (e outras moléculas polares), e uma parte apolar, com afinidade com outras cadeias apolares como as cadeias carbônicas. Quando essas moléculas são colocadas na água a parte polar da molécula de sabão (molécula anfifílica) consegue se diluir entre as moléculas de água, enquanto que as cadeias carbônicas das moléculas de sabão tendem a ficar próximas umas das outras. A interação que ocorre entre a água e a cabeça polar é de tipo dipolo elétrico, enquanto que a interação entre as caudas apolares é de tipo Van der Waals. Uma ilustração de uma micela esférica pode ser vista na figura 1.9.

Para que ocorra a formação de micelas existe uma concentração crítica de sabão (soluto), chamada de CMC (concentração micelar crítica), que depende fortemente da temperatura da solução. Abaixo da CMC as moléculas de sabão ficam dissolvidas na solução sem se agregarem para formarem micelas enquanto que acima dessa concentração ocorre a formação das micelas. Com o aumento da concentração de moléculas anfifílicas acima da CMC o número de micelas aumenta enquanto que o número de moléculas anfifílicas isoladas permanece constante.

O formato e tamanho da micela depende de vários fatores: forma da molécula de sabão, concentração de soluto, temperatura, pressão e interação

Figura 1.9: Esquema de uma micela esférica, onde a cadeia hidrofóbica permanece agregada no centro e a cabeça hidrofílica permanece na superfície. Retirado de [9].

entre a cabeça polar e a água. O formato da micela está relacionado à fase do cristal líquido e também aos componentes da mistura.

1.2.2 Ordenamento

Os cristais líquidos liotrópicos podem ter um ordenamento orientacional e translacional (ou de posição). No ordenamento orientacional há uma direção onde as micelas estarão, em média, alinhadas. Pode-se definir um vetor $\hat{n}$, chamado de diretor, para definir a direção dessa orientação.

No ordenamento translacional o sistema pode ser reproduzido com uma translação por um número inteiro dos vetores da rede. Esse tipo de ordenamento é semelhante ao dos sólidos cristalinos, mas nos cristais líquidos ele não necessariamente é encontrado nas três dimensões.

Dependendo da disposição e formato das micelas o cristal líquido se encontrará numa determinada fase. A fase menos ordenada é a isotrópica, que apresenta características semelhante a de outros líquidos isotrópicos. Assim como a água, as fases isotrópicas possuem apenas um índice de refração.

A fase isotrópica aparece normalmente em temperaturas elevadas, no entanto é comum encontrar no mesmo sistema uma outra forma isotrópica em temperaturas menores, pois existem outros fatores como a concentração de moléculas anfifílicas que também influenciam na organização e formato das micelas. Na fase isotrópica as micelas podem ser esféricas, com diâmetros de aproximadamente o dobro do comprimento da cauda apolar do sabão, mas também podem ter outros formatos. Em regiões do diagrama de fases próximas às transições, como da isotrópica para a nemática (que será explicada a seguir), as micelas podem ter um formato anisotrópico, mas distribuídas de tal maneira que ainda são opticamente isotrópicas.

Nos cristais líquidos em fases nemáticas existe uma direção privilegiada, onde as micelas estão em média alinhadas. Existe uma grande ordem orientacional, mas uma baixa ordem de posição. A forma das micelas nas fases nemáticas pode ser de vários tipos, dependendo da composição do cristal líquido, mas geralmente são estruturas alongadas, com anisotropia de forma.

As fases nemáticas podem ser divididas em três: calamítica (N_C), discótica (N_D) e biaxial (N_B), como mostrado na figura 1.10. Na fase nemática calamítica existe apenas um diretor, ou seja, só uma direção espacial é privilegiada. O eixo principal de simetria de cada micela tende a ficar paralelo ao diretor, e as micelas podem girar em torno desse eixo de simetria, sem que isso mude a fase.

Figura 1.10: Figura representando os três tipos de fase nemática: calamítica (N_C), discótica (N_D) e biaxial (N_B). Adaptado de [9]

Na fase discótica também só existe um único diretor, mas agora o eixo principal de cada micela tende a ficar perpendicular a ele e com uma determinada região da superfície da micela apontada paralela ao diretor. Na fase biaxial existem duas direções privilegiadas, como se fosse uma combinação das simetrias das fases discótica e calamítica. Novamente existe um diretor ($\hat{n}_1$) que fica em média paralelo ao eixo de simetria das micelas, e outro ($\hat{n}_2$) paralelo a uma parte da superfície das micelas. Na figura 1.10 essa região da superfície é representado por um ponto. Foi proposto que as fases nemáticas calamíticas possuem micelas cilíndricas e as discóticas possuem micelas no formato de disco.

O grau de ordenamento das fases nemáticas pode ser caracterizado em termos de uma grandeza chamada parâmetro de ordem, denotada pela letra S . Essa grandeza indica, em média, a orientação das moléculas, no caso dos cristais líquidos termotrópicos, em relação ao diretor $\hat{n}$. A orientação relativa entre $\hat{n}$ e o maior eixo da molécula é dada pelo ângulo θ . Como as orientações

θ e $\theta + \pi$ são simétricas, S deve ser uma função par em relação à θ . A escolha mais simples para S é dada por

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (1.21)$$

onde $\langle \dots \rangle$ indica o valor médio das orientações de todas as moléculas em relação ao diretor. O parâmetro de ordem depende da temperatura e na fase isotrópica passa a ser nulo. Os valores que S assume entre 0 e 1 indicam os casos em que o eixo principal das moléculas se alinha com o diretor $\hat{n}$, e os valores entre 0 e $-1/2$ indicam que esse alinhamento é perpendicular. Para os cristais líquidos liotrópicos a expressão para o parâmetro de ordem da fase nemática é mais complexa, pois a temperatura e a concentração dos reagentes afetam o formato das micelas. Abordagens experimentais da mudança de S com T para fases nemáticas discóticas liotrópicas serão apresentadas no capítulo 2.

Além das fases isotrópica e nemática, também existem outros tipos de organização possíveis para os cristais líquidos. Na fase lamelar não existem exatamente micelas, mas sim agregados super moleculares organizados na forma de camadas. A espessura dessas camadas depende do número de carbono na cadeia apolar da molécula anfifílica e da temperatura.

Outra fase é a hexagonal, quando as moléculas anfifílicas se agregam em forma de cilindros longos, também chamados de cilindros infinitos, e estes podem formar um arranjo hexagonal numa rede bidimensional.

1.2.3 Propriedades físicas

Nos cristais líquidos nemáticos o resultado de medidas ópticas, magnéticas e outras, depende da direção em que esta é feita. A suscetibilidade magnética pode ser dividida em $\chi_{\parallel}$, que é a suscetibilidade com o campo magnético paralelo ao diretor, e $\chi_{\perp}$, quando o campo é perpendicular ao diretor.

Quando se aplica um campo magnético intenso ($\sim 10\text{kG}$) os cristais líquidos nemáticos podem ter dois tipos de comportamento. Para diferenciar entre esses dois tipos é conveniente definir a grandeza $\Delta\chi$ como $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$. Os cristais líquidos nemáticos discóticos possuem $\Delta\chi < 0$, enquanto que para os calamíticos pode se observar tanto $\Delta\chi < 0$ quanto $\Delta\chi > 0$, dependendo do sabão utilizado.

Na fase nemática calamítica o diretor se alinha preferencialmente paralelo ao campo magnético, já na fase discótica o alinhamento preferencial é perpendicular ao campo magnético.

Em amostras nemáticas a introdução de nanopartículas magnéticas faz com que o campo necessário para orientar o cristal líquido passe de cerca

de $10^4 Oe$ para algumas dezenas de Oe . O número de partículas magnéticas necessárias para provocar esse ordenamento no cristal em campos baixos é da ordem de 10^{12} partículas por cm^3 de cristal líquido [9].

1.2.4 Teoria Elástica dos Cristais Líquidos

Tanto nos cristais líquidos liotrópicos quanto nos termotrópicos o ordenamento das micelas (ou moléculas, no caso dos termotrópicos) pode sofrer flutuações devido a fatores como a parede do recipiente, temperatura, presença de impurezas etc. Essas mudanças de orientação, ou deformações estão associadas a uma variação de energia do sistema. A energia envolvida nesse caso é chamada de energia elástica.

O modelo elástico nos cristais líquidos é um modelo contínuo, pois é considerado que o comprimento de onda das deformações são desprezíveis em relação ao comprimento das micelas (ou moléculas). Como é uma teoria contínua o diretor é escrito como $\hat{n}(\vec{r})$, onde $\hat{n}$ varia suave e lentamente com $\vec{r}$.

O modelo elástico mais simples é o dos nemáticos. Nesse modelo existem três tipos de deformações possíveis, chamadas de "bend", "splay" e "twist". Essas três deformações são esquematizadas na figura 1.11.

Figura 1.11: Tipos de deformação que podem ocorrer na posição de equilíbrio de um cristal líquido na fase nemática. Adaptado de [10].

Na deformação "bend", mostrada na figura, o diretor não deformado seria paralelo ao eixo z e perpendicular às paredes do recipiente e a deformação

seria equivalente a aumentar o ângulo entre as placas, que eram anteriormente paralelas, com as moléculas acompanhando esse movimento.

Na deformação "splay" as paredes do recipiente são movimentadas da mesma maneira, mas nesse caso o diretor do estado não deformado seria paralelo às paredes. E por fim, na deformação "twist", o diretor permaneceu no plano xy , mas girando em torno do eixo z . Esse três novos estados deformados podem ser escritos em função desse diretor $\hat{n}(\vec{r})$.

Para escrever a energia elástica é necessário fazer algumas considerações: as variações de $\hat{n}$ são pequenas na escala das moléculas; as forças entre as moléculas são de curto alcance, portanto a densidade de energia livre deve ser nula se $\vec{\nabla} \cdot \hat{n} = 0$; a expressão da energia deve ser par em $\hat{n}$ pela equivalência dos estados $\hat{n}$ e $-\hat{n}$; e a energia deve ser sempre positiva, pois uma mudança na orientação das micelas (ou moléculas) deve provocar um aumento na energia.

Como a dedução da densidade de energia livre é um pouco trabalhosa e pode ser encontrada facilmente na literatura [11] ela não será apresentada nessa dissertação.

$$F_d = \frac{1}{2}\mathcal{K}_1(\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}\mathcal{K}_2(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2}\mathcal{K}_3(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2 \quad (1.22)$$

Na equação 1.22 F_d é a densidade de energia elástica (ou densidade de energia livre). O parâmetro $\mathcal{K}_1$ está relacionado à deformação "splay", $\mathcal{K}_2$ à "twist" e $\mathcal{K}_3$ à "bend".

Os parâmetros $\mathcal{K}_1$, $\mathcal{K}_2$ e $\mathcal{K}_3$ (também chamados de constantes de Frank [12]) são positivos, diminuem com o aumento da temperatura e são da ordem de $10^{-11}N$. Em algumas situações pode ser conveniente fazer a aproximação de uma única constante, tomando $\mathcal{K}_1 = \mathcal{K}_2 = \mathcal{K}_3$.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Nanopartículas magnéticas

Atualmente há um grande interesse no estudo de nanopartículas magnéticas devido à quantidade de aplicações tecnológicas em que elas podem ser usadas, como armazenamento de dados [13], imagens por ressonância magnética [14], catálise [15] etc. Além disso, na área biológica também existe uma grande quantidade de técnicas envolvendo o uso de nanopartículas em tratamentos médicos como hipertermia [16], carregamento de drogas [17] e imobilização de enzimas [18].

Abaixo de um certo tamanho crítico, que depende de cada material, nanopartículas são monodomínios magnéticos com alguns milhares de magnetons de Bohr. Acima de uma determinada temperatura, chamada de temperatura de bloqueio (T_B), apresentam um comportamento superparamagnético que pode ser descrito pelo formalismo de Langevin. O valor de T_B varia dependendo do material magnético, do substrato ou líquido onde as partículas estão dispersas, da concentração, do campo magnético aplicado, do tempo de medida entre outros fatores. A reversão da magnetização é por rotação coerente e a frequência com que isto ocorre é dada pela equação 1.15.

Nanopartículas magnéticas apresentam efeitos de superfície devido à quebra de simetria da rede cristalina, já que uma porcentagem não desprezível dos momentos magnéticos se encontram na camada superficial. Esses momentos possuem um número de coordenação menor do que o dos momentos internos, e essa falta de ligações cria uma desordem magnética maior na superfície. Alguns autores chamam essa camada de camada morta (*dead layer*), e atribuem à esse efeito a diminuição da magnetização de saturação observada experimentalmente em nanopartículas ([19], [20], [21]).

As propriedades observadas nas nanopartículas podem variar dependendo

da rota de síntese [22], e os resultados experimentais obtidos para o regime superparamagnético nem sempre são bem descritos pelo formalismo de Langevin. Essa falta de concordância é principalmente devida à distribuição de tamanhos das partículas e interações que não são consideradas pelo modelo. Para sistemas com forte interação dipolar entre as partículas a introdução de uma temperatura fenomenológica na função de Langevin, conhecido como modelo T^* , parece descrever melhor os dados experimentais [3] e [23].

Goya *et al.* [21] publicaram um artigo em 2003 sobre propriedades estáticas e dinâmicas de nanopartículas de magnetita obtidas por mecano-síntese. Nesse trabalho eles observaram a passagem do comportamento ferromagnético para o superparamagnético a temperatura ambiente com a diminuição do tamanho das partículas. Na figura 2.1 são mostradas as curvas ZFC-FC obtida pelos autores para partículas com diâmetros entre 5 e 150nm com as respectivas temperaturas de bloqueio (T_B) e a temperatura de Verwey (T_V), abaixo da qual ocorre uma mudança na estrutura cristalina da magnetita. Além das curvas ZFC-FC, também foram feitos ciclos de histerese a 296K onde a coercividade aumentava com o aumento do tamanho das partículas. Também foi observado uma diminuição da magnetização da saturação para as partículas menores, devido à possível desordem dos momentos magnéticos superficiais. Por meio de medidas AC de suscetibilidade, os autores também encontraram um valor para a barreira de energia efetiva das partículas uma ordem de grandeza maior que a constante magneto-cristalina de primeira ordem da magnetita, que foi atribuído à efeitos de superfície.

A síntese de nanocristais inorgânicos com estreita distribuição de tamanhos e poucos defeitos na rede cristalina tem sido obtida nos últimos anos. No entanto, geralmente as técnicas produzem nanocristais com uma superfície hidrofóbica, restringindo sua aplicação em sistemas biológicos, já que eles não são solúveis em água. Em um trabalho de 2007, Zhang *et al.* [24] propõem um método que substitui os ligantes hidrofóbicos que recobrem os nanocristais inorgânicos por cadeias hidrofílicas, como pode ser visto na figura 2.2, obtendo dispersões de nanocristais que permanecem estáveis por meses, sem precipitação ou agregação aparente.

A funcionalização das nanopartículas com moléculas orgânicas é um aspecto importante para fins medicinais, pois deve-se assegurar a estabilidade da suspensão, a não toxicidade e também não deve alterar as propriedades magnéticas das partículas. Apesar de muitos trabalhos estudarem os efeitos da escala nanoscópica na magnetização, ainda há poucos estudos sobre como os grupos funcionalizadores e o meio onde as nanopartículas se encontram alteram seu comportamento magnético. Em um trabalho de 2008, Daou *et al.* [25] fizeram um estudo sobre o efeito da interação inorgânica-orgânica entre a magnetita e os grupos funcionalizadores. Eles encontraram que o grupo

Figura 2.1: Curvas ZFC-FC para partículas com diâmetros entre 5 e 150nm, com as respectivas temperaturas de bloqueio. Retirado de [21].

carboxilato diminui a magnetização de saturação da partícula, enquanto que moléculas fosfonadas mantém o ordenamento na camada superficial da partícula, preservando suas propriedades magnéticas. A figura 2.3, retirada do artigo, mostra uma representação da superfície de partículas não funcionalizadas (tipo NP), carboxiladas (tipo C) e fosfonadas (tipo P) na presença de um campo magnético aplicado. Outros artigos também relatam evidências experimentais de desordem dos spins superficiais (*spin canting*) em óxidos ferromagnéticos por meio de técnicas como espectroscopia Mössbauer [26] e ressonância ferromagnética [27].

Figura 2.2: Ilustração a esquerda de uma partícula de óxido de ferro envolvida por ácido oleico, que é hidrofóbico e após ter sido ligada à cadeias hidrofílicas. Retirado de [24].

Figura 2.3: Representação da superfície de nanopartículas sem funcionalização (NP), carboxiladas (C) e fosfonadas (P) na presença de um campo magnético aplicado. Retirado de [25].

2.1.1 Simulações computacionais de nanopartículas magnéticas

O método de Monte Carlo com algoritmo de Metropolis [28] pode ser utilizado para simular o comportamento magnético de nanopartículas, pois introduz a temperatura como um parâmetro que afeta o sistema.

Em trabalhos que buscam estudar a influência da interação dipolar entre partículas na magnetização total desses sistemas, é mais conveniente repre-

sentar uma partícula como um único momento magnético, valendo-se do fato delas serem monodomínios. Em dois trabalhos de 2002 [29] e [30], Porto estudou a influência da anisotropia uniaxial, da desordem na posição das partículas e da interação dipolar, na temperatura de bloqueio extraídas de curvas ZFC-FC geradas por meio de simulações de Monte Carlo. Foi observado que em sistemas de nanopartículas com concentrações moderadas, a desordem posicional de partículas tem importância crucial no comportamento do sistema, aumentando T_B quando tal desordem aumente [29]. Mais ainda, na referência [30], o autor mostra que o peso relativo da anisotropia das partículas na determinação de T_B é fortemente dependente tanto da concentração de partículas quanto da desordem posicional.

Também, considerando um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial e interação dipolar entre elas, Serantes *et al.* em 2008 [31] fazem um estudo da temperatura de bloqueio, extraídas por meio de curvas ZFC, em função do campo magnético aplicado. Os autores observam que é possível determinar a temperatura de bloqueio em sistemas muito concentrados mesmo quando o campo magnético aplicado é maior do que o campo de anisotropia, dado por $2K_1/M_{sat}$, contrariando o previsto pela teoria superparamagnética clássica.

Para estudar os efeitos de superfície na redução da magnetização de saturação das partículas e a não saturação mesmo em altos campos aplicados, a abordagem que considera as partículas como formadas por um único momento magnético não é apropriada. Nesse caso é melhor considerar as partículas como sendo formadas por vários momentos magnéticos interagindo através de uma constante de troca, tornando possível observar as diferenças entre o comportamento dos momentos superficiais em relação aos do *core* e a mudança na magnetização das partículas com o aumento ou a diminuição de seus diâmetros.

Iglesias e Labarta publicaram vários trabalhos ([32], [33] e [34]) com simulações de Monte Carlo seguindo essa abordagem, onde observaram uma redução da magnetização espontânea e do campo coercivo com a diminuição do tamanho de partículas. Os autores, em seu trabalho de 2004 [34], também introduziram um termo de anisotropia radial nos momentos magnéticos superficiais para estudar a histerese e o mecanismo de inversão da magnetização com o aumento do termo de energia radial. Também é possível fazer uma abordagem semelhante, mas com os momentos magnéticos da superfície interagindo de maneira antiferromagnética com o *core*, como feito por Vasilakaki *et al.* em um trabalho de 2008 [35].

Com os avanços dos processadores nos últimos anos, foi possível sofisticar mais as simulações, detalhando mais as estruturas das partículas. L. Berger *et al.* em um trabalho de 2008 [36] fizeram um extenso estudo de nanopar-

tículas tridimensionais com spins seguindo o modelo clássico de Heisenberg sujeitos a uma anisotropia radial superficial. Os autores determinaram o aparecimento de duas estruturas: estrangulado (*throttled*) e ouriço (*hedgehog*), apresentadas na figura 2.4, que surgem dependendo da intensidade da anisotropia radial.

Figura 2.4: Configurações de spin para uma partícula com raio 5 (em unidade de espaçamento interatômico). (a) Configuração colinear sem anisotropia radial, (b) configuração estrangulado (*throttled*) com anisotropia radial 500 vezes maior que anisotropia cúbica, (c) configuração ouriço (*hedgehog*) com anisotropia radial 2000 vezes maior que a anisotropia cúbica e (d) configuração alcachofra (*artichoke*) com anisotropia radial invertida com valor 1500 vezes maior que a anisotropia cúbica. Retirado de [36].

a luz incide passando pelo primeiro polarizador

Outro trabalho de 2008 de Mazo-Zuluaga *et al.* [37] também busca compreender a importância da superfície no comportamento magnético das nanopartículas. Nesse artigo os autores simulam nanopartículas de magnetita com $5nm$ de diâmetro e 6335 íons em uma rede tridimensional com a estrutura *spinel* da magnetita com um sítio tetraédrico (A) e outro octaédrico (B). Neste trabalho os autores também identificam as fases estrangulado e ouriço

(que os autores chamam de *spike* no artigo) dependendo da intensidade da anisotropia radial, como mostra a figura 2.5.

Figura 2.5: Estruturas (a) estrangulado (*throttled*) e (b) ouriço (*hedgehog*) para nanopartículas de magnetita de 5nm de diâmetro com estrutura *spinel*. Retirado de [37].

O método de Monte Carlo também pode ser utilizado para simular fluidos magnéticos [38], que são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas. Castro *et al.* [39] usam essas simulações para estudar a formação de agregados de partículas em ferrofluidos monodispersos e polidispersos. Os autores simulam essa condição considerando partículas como esferas duras uniformemente magnetizadas e que podem transladar e rotacionar dentro de uma caixa cúbica. A interação entre partículas é dada por interações dipolares, repulsão estérica e atração de Van der Waals, além de também ter sido considerado a ação da gravidade e de um campo magnético externo. Os autores encontraram que a fração de monômeros diminui com o aumento da fração volumétrica de partículas, pois ocorre a formação de dímeros, trímeros etc. Um trabalho mais extenso desses mesmos autores foi publicado em 2008 [40], seguindo essa mesma linha de simulação, mas acompanhada de uma extensa parte experimental. Dos resultados, os autores puderam concluir que para partículas adequadamente surfactadas, esses coloides podem se tornar estáveis, em um determinado intervalo de concentração, mesmo quando existe a presença de alguns pequenos aglomerados.

2.2 Cristais líquidos de laurato de potássio (LK)

Cristais líquidos de laurato de potássio são um dos sistemas liotrópicos mais estudados na área de fluidos complexos. Com esse sabão é possível fazer cristais líquidos a partir da mistura binária de água mais LK ou de água deuterada (água pesada) mais LK, ou ainda da mistura ternária de LK, água e decanol.

Os cristais líquidos estudados nesse projeto foram preparados com o sabão laurato de potássio (figura 2.6). Foram preparadas misturas binárias de laurato com água, e ternárias, de laurato, água e decanol.

O diagrama de fases da mistura de laurato de potássio mais água, figura 2.7, mostra que para concentrações baixas de sabão e/ou temperaturas elevadas essa mistura possui uma fase micelar isotrópica. Para misturas feitas com uma concentração alta de sabão não existe uma transição para a fase isotrópica mesmo com o aumento da temperatura. A figura 2.8 mostra o diagrama, para uma concentração fixa de decanol, de uma mistura de água deuterada, decanol e LK, onde é possível ver a existência de uma fase micelar isotrópica em baixas temperaturas (entre 0 e 10°C, aproximadamente) e outra de em altas temperaturas (acima de aproximadamente 43°C). Entre as fases nemática-discótica e nemática-calamítica pode ser observado o aparecimento da fase nemática-biaxial.

Figura 2.6: Representação da molécula de Laurato de Potássio.

As transições de fase geralmente podem ser observadas em um microscópio de luz polarizada com a amostra entre polarizadores cruzados. A transição de fase isotrópica-nemática é de primeira ordem, portanto quando se observa a fase no microscópio em uma varredura de temperatura é possível observar a transição brusca de uma fase a outra.

Galerne *et al.* [42] estudaram o comportamento do parâmetro de ordem S em função da temperatura para um amostra ternária de LK, água deuterada e decanol com transição entre as fases isotrópica e nemática discótica. Os autores fizeram medidas em função da temperatura da birrefringência óptica, diferença entre os índices de refração Δn em cada eixo, que em uma aproximação de primeira ordem é proporcional à S . Além disso, também realizaram difração de raios X para caracterizar a mudança da anisotropia

Figura 2.7: Diagrama de fases para a mistura de água mais laurato de potássio. Retirado de [9].

Figura 2.8: Diagrama de fases para a mistura de água deuterada, laurato de potássio e decanol. Retirado de [41].

de forma das micelas, $d_1 - d_3$, em função de T . A figura 2.9 mostra os resultados obtidos pelos autores para ambas as medidas, onde é possível observar um máximo nas duas curvas em uma temperatura próxima a 20° que corresponderia a temperatura onde ocorre o maior ordenamento da fase nemática coincidindo com uma maior anisotropia das micelas. Nas temperaturas de 16 e $24^\circ C$ ocorre uma descontinuidade das medidas, correspondendo a transição para a fase isotrópica. Próximo da transição para a fase isotrópica, que apresentam micelas quase esféricas, a anisotropia de forma destas diminui o que consequentemente diminui S .

Figura 2.9: (a) Medidas de birrefringência óptica e (b) anisotropia de forma das micelas na fase discótica (determinadas por difração de raios X). Retirado de [42].

2.2.1 Cristais líquidos dopados com nanopartículas magnéticas

Em um artigo publicado em 1970 [43], Brochard e de Gennes propuseram pela primeira vez que a introdução de pequenos grãos magnéticos em forma de

agulhas em um cristal líquido poderia diminuir o campo magnético necessário para alinhar o cristal de aproximadamente $10^4 Oe$ para algumas dezenas de Oe . Em amostras de cristal líquido na fase nemática eles chamaram esse tipo de sistema de ferronemáticos, e ferrocolestéricos para a fase colestérica (fase nemática onde existe a presença de uma molécula quiral na composição).

Nesse artigo eles consideram que há um acoplamento mecânico entre o grão magnético alongado e o diretor da fase nemática. Um acoplamento magnético entre o diretor e o momento magnético do grão não seria suficiente para explicar o alinhamento do cristal líquido em baixos campos, pois a variação de energia livre para o diretor passar do estado paralelo ao campo para o estado perpendicular é muito menor que a energia térmica a 300K [43].

Apesar dos grandes avanços na área dos cristais líquidos termotrópicos, estes formam arranjos instáveis quando dopados com partículas magnéticas. Já para os cristais líquidos liotrópicos existe uma grande quantidade de trabalhos experimentais confirmando os resultados previstos por de Gennes e Brochard.

Apesar de sistemas formados por cristais líquidos liotrópicos e nanopartículas magnéticas serem estudados experimentalmente há 30 anos, poucos trabalhos buscaram compreender como a interação entre as micelas e as partículas altera o comportamento magnético destas últimas.

Em 2001 Walton e Shibli [44] publicaram um artigo sobre a temperatura de bloqueio de nanopartículas de magnetita suspensas em cristais líquidos ternários de laurato de potássio, decanol e água. Nesse artigo eles argumentam que se as partículas estivessem no estado superparamagnético seria impossível alinhar o cristal líquido em baixos campos, pois o momento magnético estaria flipando frequentemente. A figura 2.10 mostra a magnetização normalizada em função do tempo obtido para amostras de ferronemáticos, ferrofluido concentrado e diluído. Para diminuir a contribuição do movimento browniano das partículas a medida foi feita em uma temperatura de $265K$ e foi aplicado um campo de $0,01T$. Para a amostra ferronemática o tempo de relaxação é muito maior que nas amostras de ferrofluido, onde as partículas ficam dispersas na água.

Como uma continuação do trabalho, em 2004 [45] os autores publicaram um artigo investigando a possível agregação das partículas magnéticas dispersas no cristal líquido para verificar se essa era a origem do aumento da temperatura de bloqueio. Eles encontraram que somente 9% do material magnético estava agregado e possuía tamanho suficiente para estar bloqueado a temperatura ambiente. A maioria das partículas possuía tamanho compatível com a média do diâmetro do ferrofluido usado na dopagem do cristal líquido que era de $10nm$.

Figura 2.10: Magnetização normalizada em função do tempo para amostras de ferronemáticos e ferrofluidos com campo aplicado de $0,01T$ e temperatura de $265K$. Retirado de [44].

Goya *et al.* [46] em um trabalho também de 2004 estudaram o comportamento magnético de nanopartículas de óxido de ferro dispersas em ferrofluido congelados e cristais líquidos nemáticos. Os autores encontraram que a temperatura de bloqueio de um ferrofluido comercial congelado com partículas de $10nm$ era de $218K$, no entanto o mesmo ferrofluido disperso no cristal líquido apresentava temperatura de bloqueio de $228K$ numa amostra duas ordens de grandeza menos concentrada que o ferrofluido puro. No entanto as medidas foram feitas em um intervalo de temperatura onde a amostra de cristal líquido está congelada, portanto a formação das micelas fica comprometida.

Em um trabalho de 2009, Santiago-Quñones *et al.* [47] estudaram o comportamento magnético de nanopartículas de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) dispersas em cristais líquidos poliméricos de hidroxipropilcelulose (HPC) e m-cresol. Na figura 2.11 é possível observar o comportamento diamagnético do cristal puro e os ciclos de histerese para os sistemas HPC/m-cresol/ $CoFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ em parafina e $CoFe_2O_4$ em m-cresol. Para a amostra de $CoFe_2O_4$ dispersas em m-cresol o comportamento é o de um material magnético mole, ou até mesmo superparamagnético, enquanto que essas mesmas partículas quando dispersas no cristal e na parafina se tornam claramente mais duras.

Figura 2.11: (a) Curvas de magnetização para nanopartículas de $CoFe_2O_4$ em parafina, m-cresol, 35% (massa) HPC/m-cresol e 35HPC/m-cresol sem nanopartículas. (b) Detalhe dos ciclos de histerese das mesmas amostras. Retirado de [47].

Como mostrado, há poucos artigos que exploram a mudança do comportamento magnético das nanopartículas e a interação entre elas e as micelas do cristal líquido (ou das moléculas, no caso do cristal líquido polimérico). O modelo que ainda permanece é o proposto por Brochard e de Gennes em

1970 [43] que considera um acoplamento principalmente mecânico entre o diretor da fase nemática e as partículas anisométricas.

2.3 Nanofios magnéticos

2.3.1 Obtenção de nanofios magnéticos

Nanofios magnéticos tem sido exaustivamente estudados nos últimos anos devido às suas potenciais aplicações tecnológicas que vão desde gravação magnética de alta densidade até sensores biológicos. Do ponto de vista teórico, o interesse nesses materiais está nas suas propriedades magnéticas que diferem das do *bulk* devido à baixa dimensionalidade dos fios.

Algumas técnicas foram desenvolvidas para a produção da matriz onde os nanofios são imersos, como irradiação com íons pesados e ataque químico de polímeros [48] e litografia por feixe de elétrons [49], mas o método de anodização em dois passos desenvolvido por Masuda e Fukuda em 1995 [50] é relativamente o mais simples e barato. A figura 2.12 ilustra as etapas para a obtenção da lâmina de alumina porosa por esse método. Primeiramente uma lâmina de alumínio de alta pureza (figura 2.12a) é eletropolida eliminando eventuais ondulações da superfície, essa lâmina é anodizada uma primeira vez em solução ácida (geralmente de ácido oxálico ou sulfúrico) onde ocorre a formação de uma primeira camada de alumina onde os poros ainda não são muito bem ordenados (figura 2.12b). É feito um ataque químico, conhecido como abrasão, que remove essa camada (figura 2.12c) e a amostra é novamente anodizada ocorrendo a formação dos poros ordenados (figura 2.12d). O preenchimento dos poros com material magnético é efeito por eletrodeposição (figura 2.12e).

Na figura 2.12d é possível ver uma barreira de alumina entre os poros e o alumínio. Essa barreira aumenta com o aumento da tensão usada na anodização e possui um papel importante na eletrodeposição do material magnético nos poros, pois atua como um isolante que previne o contato entre o eletrólito e o cátodo, fazendo com que os elétrons tenham que ser transferidos por essa camada até o eletrodo de alumínio [51].

O processo de formação dos poros é devido a uma tensão mecânica entre o alumínio e o óxido causada por forças repulsivas entre poros vizinhos. Para obtenção de poros com diâmetros inferiores à $30nm$ geralmente é usada uma solução de ácido sulfúrico para anodização, enquanto que para diâmetros maiores é mais indicado o ácido oxálico.

A distância entre os poros e a espessura da barreira de alumina dependem da tensão de anodização numa relação de $2,6nm/V$ e $1,3nmV$, respectiva-

Figura 2.12: Figura ilustrando as etapas para a obtenção da lâmina de alumina porosa. (a) Uma lâmina de alumínio de alta pureza é eletropolida eliminando as ondulações da superfície, (b) a primeira anodização é feita em solução ácida leva à formação de poros desordenados. (c) Essa primeira camada é removida por ataque químico e (d) é feita a segunda anodização. (e) Uma vez que os poros foram formados é feito o preenchimento por eletrodeposição.

mente [49]. O diâmetro dos poros também aumenta com o aumento da tensão utilizada na anodização, como mostra a figura 2.13. Para anodização em ácido oxálico um melhor ordenamento é obtido entre 30 e 60V.

Figura 2.13: Gráfico mostrando a dependência do diâmetro dos poros das lâminas de alumina porosa com voltagem aplicada para realizar a anodização. Gráfico retirado de [52]

Dois métodos podem ser usados para preencher as lâminas de alumina porosa com material magnético: corrente DC e corrente AC ou pulsada. No primeiro método o alumínio e a barreira de alumina são removidos por ataque químico e uma fina camada de material condutor é depositado na lâmina de alumina para poder ser feita a eletrodeposição. No segundo método é utilizada uma corrente AC ou pulsada na eletrodeposição e não é necessária a remoção do alumínio nem da barreira de alumina, no entanto alguns métodos para diminuir a barreira e facilitar a deposição foram desenvolvidos como diminuição gradual da tensão no final da anodização ou ataque químico [51]. Além disso uma solução de ácido fosfórico pode ser usado para aumentar o diâmetro dos poros [53].

2.3.2 Propriedades magnéticas

Nanofios magnéticos são caracterizados por sua grande anisotropia de forma devido à proporção entre o diâmetro dos fios (dezenas de nanômetros) e o

comprimento (da ordem de micrômetros). Essa anisotropia pode ser observada facilmente por meio de ciclos de histerese com o campo aplicado ao longo dos fios (perpendicular à superfície) e perpendicular aos fios (paralelo à superfície). A figura 2.14 retirada de [54] mostra ciclos de histerese obtidos nessas condições para nanofios de níquel. A razão entre a magnetização remanente e a de saturação é maior quando o campo magnético é aplicado ao longo dos fios, assim como a coercividade. No caso de nanofios formados por um ferromagneto mole (com coercividade de até dezenas de Oe) uma coercividade maior surge devida basicamente ao formato dos fios e não ao material da amostra, como no caso de nanofios de permalloy.

Figura 2.14: Ciclos de histerese com campo magnético aplicado perpendicular a superfície (paralelo aos fios) e paralelo a superfície. Retirado de [54].

Foi observado que a coercividade dos nanofios de níquel aumenta com a diminuição do diâmetro dos fios [54], pois nesse caso os nanofios se aproximam de estruturas monodomínios, com a magnetização ao longo do eixo principal do cilindro. Um modelo para a reversão da magnetização para diâmetros entre 50 a 400nm é por *curling*, enquanto que para nanofios com diâmetros menores é por rotação coerente [53].

O uso de nanofios para dopar cristais líquidos ainda é uma área pouco explorada, apesar Brochard e de Gennes [43] postularem a utilização de partículas anisométricas em seu trabalho teórico de 1970. Lapointe *et al.* em

2005 [55] publicaram um trabalho sobre cristais líquidos termotrópicos nemáticos dopados com nanofios de níquel com enfoque nas interações elásticas desse sistema. Com o uso de um microscópio de luz polarizada eles puderam observar um nanofio acoplado com o diretor do cristal e a deformação sofrida na presença de um campo magnético aplicado na direção perpendicular ao diretor, como mostra a figura 2.15. Na imagem (c), entre polarizadores cruzados, as vizinhanças do fio apresenta uma cor uniforme e escura, enquanto que na imagem (d) é possível ver uma imagem brilhante, indicando a mudança do diretor nas vizinhanças do fio. Essa mudança do diretor é esquematizada nas figuras (e) e (f). Por meio das observações no microscópio com o campo aplicado, os autores puderam observar a dependência linear entre o torque aplicado pelo campo magnético no fio e a deformação angular sofrida pelo fio, assim como o tempo de relaxação para o fio voltar a se alinhar com o diretor quando o campo magnético era desligado.

Figura 2.15: Imagem microscópica de um nanofio de níquel de $5\mu m$ de comprimento (a) com alinhamento paralelo ao diretor do cristal. Na imagem (b) o nanofio foi rotacionado na direção de um campo magnético de $25G$ aplicado perpendicularmente ao diretor. Nas imagens (c) e (d) a imagem foi feita entre polarizadores cruzados e em (e) e (f) mostrado uma representação da configuração do diretor nas vizinhanças do fio. Retirado de [55].

Capítulo 3

O problema estudado e sua abordagem

Um tema de grande interesse científico e tecnológico é o estudo do comportamento magnético de nanopartículas focando na busca de materiais ou processos que permitam estender o limite superparamagnético, principalmente em sistemas que operam a temperatura ambiente. Dentro desse campo, e focando em sistemas heterogêneos formados por nanopartículas magnéticas imersas em uma matriz diamagnética, o papel que cumpre a matriz através de sua natureza físico-química é ainda um tópico de pesquisa que está longe de ser esgotado.

O presente trabalho de pesquisa surge de uma observação experimental simples. É conhecido que um sistema heterogêneo formado por nanopartículas de magnetita, com tamanhos da ordem de $10nm$, diluídas em água para formar um ferrofluido comum, apresenta um comportamento superparamagnético a temperatura ambiente. Isto é esperado porque utilizando a equação 1.18 para estimar o diâmetro crítico das nanopartículas de magnetita a $300K$, considerando $|K_{ef}| = 12kJ/m^3$ (tabela 1.1), obtém-se $D_c = 25nm$. Porém, se as mesmas nanopartículas são utilizadas para dopar um cristal líquido liotrópico, como laurato de potássio-água-decanol, a resposta magnética do novo sistema é totalmente diferente: neste caso as medidas magnéticas na região da temperatura ambiente mostram irreversibilidades e histerese térmica, compatíveis com um comportamento bloqueado das nanopartículas de magnetita.

Como foi explicado na introdução teórica, o superparamagnetismo surge quando a energia térmica é da mesma ordem de grandeza que a energia de anisotropia da partícula. Nas nanopartículas magnéticas presentes nas amostras de cristal líquido essa barreira de energia aumenta devido, presumivelmente, ao campo elástico no interior do cristal líquido, fazendo com que

a energia térmica, a temperatura ambiente, não seja mais suficiente para que haja uma oscilação entre dois mínimos de energia da magnetização. O processo envolvido na mudança do comportamento magnético dessas partículas devido à presença do cristal líquido ainda não é bem compreendido e é um dos principais interesses deste trabalho.

Além da observação da mudança de comportamento magnético das nanopartículas, outro ponto interessante nesse tipo de sistema é estudar as transições de fase do cristal líquido. Estas transições de fase costumam ser bem caracterizadas por métodos ópticos, no entanto foi verificado que o ancoramento das nanopartículas com as micelas faz com que as nanopartículas acompanham a mudança de orientação destas. Quando ocorre uma transição de fase no cristal líquido, ou seja, uma mudança no ordenamento das micelas, a resposta magnética da amostra também muda. Isso faz com que a dopagem dos cristais com as partículas magnéticas seja uma ferramenta útil para estudar as transições de fase dos cristais líquidos.

Estudar cristais líquidos dopados com nanofios magnéticos também fez parte deste trabalho. Ao contrário das nanopartículas que apresentam um comportamento superparamagnético a temperatura ambiente, os nanofios de níquel são materiais ferromagnéticos com uma grande anisotropia de forma, e ainda não é conhecido como um meio elástico a sua volta pode interferir em seu comportamento magnético.

Este estudo foi realizado com uma intensa parte experimental, onde foram estudados quatro sistemas heterogêneos: nanopartículas de magnetita diluídas em água, cristais líquidos liotrópicos binários dopados com magnetita, cristais líquidos liotrópicos ternários dopados com magnetita e cristais líquidos liotrópicos binários dopados com nanofios de níquel. Todos os sistemas foram caracterizados magneticamente por magnetometria SQUID.

Também, foi realizada uma simulação computacional Monte Carlo (com algoritmo Metropolis) visando entender quais são os principais fatores que poderiam produzir um aumento significativo na temperatura de bloqueio das nanopartículas.

Nos seguintes capítulos são descritas as técnicas experimentais utilizadas, e analisados os resultados experimentais e computacionais.

Capítulo 4

Descrição experimental

Esse capítulo é dividido em uma seção que trata apenas da preparação dos cristais líquidos e em outra, explicando o processo de obtenção dos nanofios para dopar esses cristais. Como foi mencionado, também foi feita uma grande parte experimental em cima de cristais dopados com nanopartículas de magnetita, misturas que são bem conhecidas, enquanto que cristais liotrópicos dopados com nanofios são materiais ainda pouco explorados na literatura. No fim do capítulo, são apresentadas as amostras preparadas de cristais líquidos puros e dopados.

4.1 Preparação das amostras de cristais líquidos liotrópicos de LK

As amostras de cristais líquidos liotrópicos foram preparadas pelo Grupo de Fluidos Complexos (GFCx) do IFUSP. Para o preparo das amostras foi utilizado o sabão laurato de potássio (LK) obtido pela alcalinização do ácido láurico com KOH [56]. Os componentes de cada amostra eram cuidadosamente pesados numa balança analítica sendo que o primeiro reagente a ser pesado era o laurato, em seguida a água e por fim o decanol. O decanol costuma ser sempre o último componente devido à sua maior volatilidade.

Após a pesagem e mistura dos componentes as amostras eram centrifugadas até ficarem homogêneas (durante 24h, aproximadamente) e depois permaneciam em repouso até que toda espuma desaparecesse. Foram preparadas misturas binárias (água e laurato de potássio) e ternárias (água, LK e decanol).

As amostras de cristais líquidos foram dopados com os ferrofluidos EMG605 e EMG509 da *FerroTec* com nanopartículas de magnetita de aproximadamente 10nm de diâmetro (mesma ordem de grandeza das micelas). Essas

nanopartículas são recobertas por uma dupla camada de surfactante (ácido oleico) para prevenir a sua agregação. As informações sobre os ferrofluidos podem ser encontradas na tabela 4.1.

FF	densidade (g/cm ³)	diâmetro (nm)	superfície	solvente
EMG509	1,02	10	aniônico	água
EMG605	1,18	10	catiônico	água

Tabela 4.1: Tabela com as características dos ferrofluidos EMG605 e EMG509 da *Ferrotec* utilizados na dopagem das amostras.

A quantidade de nanopartículas magnéticas por volume do cristal líquido variou de 10^{14} a 10^{16} partículas por cm^3 de cristal. A diluição de 10^{14} é suficientemente baixa para que as temperaturas onde ocorrem transições de fase no cristal líquido não sejam afetadas pela presença da magnetita [56], enquanto que as amostras mais concentradas são interessantes para compreender melhor as propriedades magnéticas desses sistemas.

Todas as amostras foram submetidas à análises ópticas em um microscópio com luz polarizada fazendo uma varredura na temperatura para determinar as regiões de transição de fase, caso houvesse.

Além das amostras ferroliotrópicas, também foram preparadas soluções de água com nanopartículas, e água com laurato de potássio numa concentração inferior à *CMC* para comparar com o comportamento magnético dos ferroliotrópicos.

Na primeira fase do trabalho foi utilizado um porta-amostra cilíndrico de lucite com 0,3cm de diâmetro interno e 2cm de altura vedado com resina utilizada por dentistas. Como esse porta-amostra apresentava problemas de vedação, na segunda parte do projeto ele foi substituído por um de quartzo com 0,3cm de diâmetro interno e 3cm de comprimento também vedado com a mesma resina, como pode ser observado na figura 4.1. O sinal do porta-amostra em campos de 50 Oe era de aproximadamente $-7 \times 10^{-6} emu/g$.

4.2 Obtenção dos Nanofios magnéticos de Ni

Resumidamente, o processo para obter os nanofios consiste em anodizar uma lâmina de Al para a formação de uma membrana nanoporosa de alumina (Al_2O_3), fazer uma eletrodeposição do material magnético, que preenche esses poros e formam os nanofios magnéticos, e por fim, a dissolução da membrana de alumina para liberar os fios dos poros. Essa é uma técnica relativamente

Figura 4.1: Porta-amostra de quartzo utilizado nas medidas de cristais líquidos dopados com nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel.

simples, mas que requer certos cuidados e algum tempo para a preparação das amostras. Os detalhes experimentais são explicados a seguir.

As lâminas de alumina porosas foram obtidas pelo método de anodização em dois passos [57], [58] e [59]. Lâminas de Al de alta pureza (99.9999%) da Alfa Aesar[®] foram limpas usando acetona e água destilada e depois eletropolidas em uma solução de 4:4:2 de H_2SO_4 , H_3PO_4 e H_2O , respectivamente, aplicando uma tensão de 20V entre um eletrodo de grafite e o alumínio durante 10min em temperatura ambiente. O eletropolimento é uma etapa onde se remove uma fina camada do material fazendo com que sua superfície se torne mais plana.

As etapas de anodização foram feitas em solução 0,3M de ácido oxálico aplicando tensões entre 16 e 40V entre o eletrodo de grafite e a lâmina de alumínio, colocando a solução em um banho térmico a 5°C. Na primeira anodização, realizada durante 4h, ocorre a formação da alumina hidratada, dada pela equação 4.1.

Essa alumina hidratada, formada na primeira anodização, ajuda no selamento dos poros [60], sendo necessário sua remoção pelo processo de abrasão. Esse processo é realizado durante 40min a uma temperatura de 60°C dei-

xando a lâmina mergulhada numa solução $0,4M$ H_3PO_4 com $0,2M$ de ácido crômico. A segunda anodização, última etapa no processo de obtenção das membranas nanoporosas, ocorre exatamente nas mesmas condições que a primeira exceto pelo tempo de duração que foi de $1h$. Nessa etapa ocorre um maior ordenamento dos poros [60].

Na deposição dos nanofios de níquel foi usada uma solução $0,1M$ de $NiSO_4$ e $45g/L$ de ácido bórico, para ajudar na condutividade dos íons durante a deposição. A eletrodeposição nas lâminas de alumina foi feita com um gerador de ondas senoidais com um eletrodo inerte de grafite.

Para a dissolução da matriz de alumina foi usada uma solução $1M$ de $NaOH$ com a amostra imersa durante $20min$. Um ímã forte foi colocado embaixo do recipiente com $NaOH$ para atrair os nanofios, enquanto a solução era lavada com água destilada. Após a lavagem, a solução permaneceu em banho de ultrassom durante $5min$. Essa solução de água mais nanofios foi usada para dopar os cristais líquidos.

Um detalhe importante é que entre todas as etapas as amostras eram sempre lavadas em água deionizada e devido à toxicidade de vários reagentes utilizados tudo era feito em uma capela e com a utilização de luvas de látex.

4.3 Dopagem dos cristais líquidos com nanofios de níquel

Após a dissolução da alumina e o banho no ultrassom, a solução de nanofios em água foi pingada em amostras de $0,7ml$ de cristal líquido. Nessas soluções foram dissolvidas $0,5cm^2$ de lâmina de alumina depositada com níquel. Como a densidade superficial de fios para uma amostra anodizada entre 20 e $25V$ é de aproximadamente $17 \times 10^9/cm^2$, a ordem de grandeza de nanofios contidos na solução era de $10^{10}fios/ml$. Um detalhe é que o volume adicionado da solução de água com nanofios era pequena o suficiente para não alterar a fase do cristal. O porta-amostra utilizado nas medidas foi o mesmo apresentado na figura 4.1.

4.4 Magnetometria de Amostra Vibrante VSM

As medidas magnéticas preliminares nas amostras de nanofios foram feitas em um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) acoplado a um eletroímã de $20kOe$ de campo máximo. Os ciclos de histerese eram obtidos a temperatura ambiente aplicando campos de $-10kOe$ a $+10kOe$, nas direções paralela e perpendicular aos fios para ver a mudança na coercividade. Como

a quantidade de material magnético dessas amostras é muito pequena as medidas foram feitas na penúltima casa de precisão do aparelho (10^{-3} emu), gerando algumas medidas com um ruído considerável. Cada ciclo era medido em aproximadamente $40min$, para evitar que uma variação muito rápida do campo magnético influenciasse nos resultados.

4.5 Magnetometria SQUID

O SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) é um aparelho com grande precisão para medidas magnéticas. Nesse projeto ele foi utilizado para fazer as curvas ZFC-FC e medidas de suscetibilidades magnética.

As medidas magnéticas feitas com o SQUID podem ser tanto DC quando AC. Nas medidas DC o campo magnético permanece constante durante a medida, já na AC ele varia com o tempo, fazendo com que o momento magnético da amostra também varie durante a medida. Nas amostras de cristais líquidos dopados foram feitas medidas AC de suscetibilidade magnética e DC de ZFC-FC. Nas amostras de cristal líquido puro foram feitas medidas DC da magnetização em função do campo aplicado para temperaturas de $280K$ a $350K$.

Para baixas frequências as medidas AC devem ser similares às medidas DC e o momento magnético induzido na amostra deve ser $M_{AC} = (dM/dH)H_{AC} \sin(\omega t)$, sendo que H_{AC} é a amplitude do campo magnético aplicado e ω é a frequência em que o campo oscila. Fazendo uma analogia com a equação 1.3 o termo dM/dH é a suscetibilidade magnética na medida AC.

Para frequências mais altas a mudança na magnetização da amostra não acompanha a velocidade de variação do campo, assim aparece uma fase na medida. Como a magnetização é escrita em função da suscetibilidade é conveniente escrever essa fase numa suscetibilidade complexa, com uma parte real e outra imaginária. Essa representação é dada nas equações 4.2 e 4.3, onde χ' é a parte real e χ'' a parte complexa.

$$\chi' = \chi \cos(\phi) \quad (4.2)$$

$$\chi'' = \chi \sin(\phi) \quad (4.3)$$

onde ϕ é a fase entre a magnetização e o campo magnético aplicado.

Medidas AC são muito sensíveis à transições de fase magnéticas, devido à suscetibilidade estar associada a uma derivada de M com relação à H . Por essa razão elas podem ser usadas como uma fonte confiável para estudar transições de fase em cristais líquidos dopados com material magnético.

4.6 Amostras

4.6.1 Lâminas de alumina e nanofios

A tabela 4.6.1 mostra as condições de preparo das lâminas de alumina e de eletrodeposição AC do níquel.

Amostra	Tensão anod. (V)	Tensão dep. (Vrms)	Tempo dep. (min)	Freq. dep. (Hz)
01	16	20	2	125
02	20	25	1,5	125
03	22	25	2	125
04	25	25	1,5	125
05	30	-	-	-
06	35	-	-	-
07	40	-	-	-

4.6.2 Amostras de cristal líquido

A tabela 4.2 mostra as amostras preparadas de cristais líquidos liotrópicos dopadas com ferrofluido. Nesta tabela encontra-se a fase da amostra a temperatura ambiente, a quantidade em % de massa dos componentes e o número de partículas por unidade de volume de amostra. As amostras de cristal líquido são divididas em dois tipos: I e T. As amostras do tipo I são misturas binárias (água e LK) que levam a uma fase isotrópica no intervalo de temperatura da medida, enquanto que as T são misturas ternárias (água, LK e decanol) que apresentam transições de fase nesse intervalo. Dentre as amostras do tipo I, duas delas (I1 e I2) foram preparadas com uma concentração de LK inferior à concentração micelar crítica. Foi também preparada uma amostra de água dopada com nanopartículas, chamada de AFF na tabela 4.2. As amostras de cristal líquido dopados com nanofios magnéticos são mostrados na tabela 4.3.

Amostra	%LK	%H₂O	%De	FF	10¹⁴ (part./cm³)	fase a 300K
AFF	-	100	-	509	1	-
I1	0,06	99,94	-	605	1	antes da CMC
I2	0,06	99,94	-	509	1	antes da CMC
I3	9,10	90,90	-	605	1	micelar isotrópica
I4	32,35	67,65	-	605	100	micelar isotrópica
I5	32,35	67,65	-	605	1	micelar isotrópica
T1	25,00	68,00	7,00	605	100	nemática discótica
T2	26,00	67,00	7,00	605	100	nemática discótica
T3	26,00	67,00	7,00	605	1	nemática discótica
T4	27,00	66,00	7,00	605	100	nemática discótica
T5	28,52	64,28	7,20	605	100	nemática discótica

Tabela 4.2: Tabela com a composição (em % de massa) de laurato de potássio, água e decanol de cada amostra, assim como o ferrofluido utilizado na dopagem e o número de partículas magnéticas por cm^3 de amostra

Amostra	%LK	%H₂O	nanofio	fase a 300K
Ifios1	32,35	67,65	01	micelar isotrópica
Ifios2	3,03	96,97	04	micelar isotrópica

Tabela 4.3: Tabela com a composição (em % de massa) de laurato de potássio e água de cada amostra e o nanofio usado na dopagem.

Capítulo 5

Resultados experimentais e discussão

Este capítulo se inicia com uma análise do comportamento diamagnético de uma amostra isotrópica de cristal líquido puro. Depois ele é dividido em duas seções principais, uma voltada aos resultados obtidos para as amostras dopadas com nanopartículas magnéticas de magnetita e outra para as dopadas com os nanofios de níquel. Na seção dedicada às nanopartículas são apresentados os resultados para o caso em que elas permanecem superparamagnéticas a temperatura ambiente: dispersas em água e dispersas em água com laurato de potássio, mas sem a presença de micelas; e também para o caso em que elas estão bloqueadas a temperatura ambiente: dispersas em cristais líquidos liotrópicos. Além desses resultados, também foi feito um estudo sobre observação de transição de fase em cristais líquidos liotrópicos por meio de medidas magnéticas.

Na seção sobre nanofios encontra-se a caracterização por imagens feitas em um microscópio eletrônico de varredura, assim como uma medida de ciclo de histerese para verificar a anisotropia de forma dos fios. Por fim, são apresentadas as curvas ZFC-FC dos cristais líquidos dopados com os nanofios de níquel.

5.1 Suscetibilidade diamagnética de uma amostra de cristal líquido isotrópico

Em uma amostra binária com concentração em massa de 32,35% de laurato de potássio e 67,65% de água, foram feitas medidas de M por H em temperaturas de 280 a 350K, em passos de 10K. Para cada valor de temperatura foi calculada a suscetibilidade diamagnética, por meio de um ajuste linear M

por H para campos de 10^4 a $5 \times 10^4 Oe$. O gráfico 5.1 mostra a dependência de χ com a temperatura para essa amostra.

Figura 5.1: Dependência de χ com a temperatura para uma amostra isotrópica binária.

O gráfico 5.1 mostra uma suave dependência da suscetibilidade diamagnética do cristal líquido com a temperatura, sendo que o módulo de χ decresce com o aumento de T , ao contrário do esperado, já que a princípio a suscetibilidade diamagnética é independente de T . Uma possível explicação para isso é que, apesar da amostra se manter isotrópica durante toda faixa de temperatura estudada, as micelas não são estáticas e podem mudar sua forma com a mudança na temperatura, fazendo com que a resposta magnética do material também mude.

Considerando a ordem de grandeza da suscetibilidade diamagnética do cristal como sendo de $-10^{-6} emu/gOe$ para campos magnéticos da ordem de 50 Oe a magnetização do cristal líquido puro será de aproximadamente $-5 \times 10^{-5} emu/g$. Este número é importante para observar que a contribuição do sinal diamagnético do cristal líquido puro nas curvas ZFC-FC apresentadas nas próximas seções é somente da ordem da incerteza das medidas.

5.2 Cristais líquidos dopados com nanopartículas magnéticas

Para estudar o comportamento magnético das amostras foram feitas medidas ZFC-FC em campos DC de 50 Oe em um SQUID. O intervalo de temperatura das medidas foi em torno da temperatura ambiente (de 10 a 60°C) para que os componentes das amostras (água e decanol) não congelassem ou evaporassem. Para as amostras T1 e T2 também são apresentadas medidas da suscetibilidade AC para comparar com os resultados obtidos nas curvas ZFC-FC.

5.2.1 Amostras com comportamento superparamagnético

As nanopartículas de magnetita presentes no ferrofluido usado na dopagem dos cristais líquidos têm um diâmetro esperado de 10nm. É conhecido que a magnetita com tal tamanho de partícula apresenta comportamento superparamagnético a temperatura ambiente [21], assim, espera-se que estas nanopartículas quando diluídas em água (e outros líquidos comuns) também permaneçam superparamagnéticas. A figura 5.2 mostra a curva ZFC-FC para a amostra AFF de água dopada com o ferrofluido. Como pode ser observado, as curvas ZFC e FC são coincidentes dentro da flutuação da medida, portanto, como não há irreversibilidade, as nanopartículas permanecem superparamagnéticas durante essa faixa de temperatura quando imersas em água, como o esperado.

Isto também é verificado nas amostras I1 e I2. Nessas duas amostras a concentração de laurato de potássio é inferior à necessária para que haja formação de micelas, portanto as moléculas de LK permanecem em solução sem formar um cristal líquido. A diferença entre essas duas amostras é na carga do surfactante das nanopartículas: para a amostra I1 ela é positiva, enquanto que na I2 é negativa, pelo tipo de ferrofluido utilizado. As curvas ZFC-FC para I1 e I2 (figuras 5.3 e 5.4) mostram um comportamento superparamagnético como na amostra AFF, indicando que as moléculas de LK na solução também não alteram o comportamento superparamagnético das partículas de magnetita.

Figura 5.2: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra AFF de água dopada com ferrofluido.

Figura 5.3: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra I1.

Figura 5.4: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra I2.

5.2.2 Amostras binárias com comportamentos irreversíveis

As amostras I3, I4 e I5 são misturas binárias com uma concentração de sabão superior à necessária para que haja formação de micelas, permanecendo na fase micelar isotrópica na faixa de temperatura da medida.

O comportamento magnético de I3, de acordo com as curvas ZFC-FC mostradas na figura 5.5, é bem distinto do comportamento observado nas amostras apresentadas na seção anterior (Água, I1 e I2). Neste caso a curva FC se separa da curva ZFC em uma temperatura de aproximadamente $317(2)K$, isto é, o comportamento magnético das nanopartículas de magnetita apresentam agora irreversibilidade abaixo da temperatura mencionada. Acima desta temperatura ambas as curvas são coincidentes. Pode-se identificar então essa temperatura como uma temperatura de bloqueio para este sistema: $T_B = 317(2)K$.

Esse comportamento contrasta com o visto na seção anterior, em que foi possível observar o comportamento superparamagnético das nanopartículas nas amostras em que as moléculas de LK estavam isoladas (antes da CMC) e na de água, o que indica que para observar o bloqueio das nanopartículas magnéticas a temperaturas próximas à ambiente é necessária a presença de

micelas na solução.

No caso da amostra I4 o comportamento magnético irreversível de suas nanopartículas está presente em toda a faixa de temperatura estudada, como se deduz das curvas ZFC e FC mostradas na figura 5.6. Assim, neste caso, não é possível determinar uma temperatura de bloqueio das partículas, pois esta está acima de $350K$.

As curvas ZFC e FC correspondentes à amostra I5 são mostradas na figura 5.7. Novamente é possível ver claros sinais de irreversibilidade para temperaturas menores do que aproximadamente $332(2)K$. Como a amostra I4 possui uma concentração de partículas com vezes maior que a amostra I5, é possível que a interação dipolar entre as partículas nesse caso deixe de ser desprezível [46], o que causa o aumento de T_B em relação à amostra I5. Outra explicação é que nessa concentração poderia ocorrer a formação de pequenos aglomerados de partículas, o que também aumentaria a temperatura de bloqueio.

Figura 5.5: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra I3.

Um ponto interessante é que a temperatura de bloqueio da amostra I3 é aproximadamente $15K$ menor do que T_B de I5, apesar de essas duas amostras possuírem a mesma concentração de partículas magnéticas, indicando que um aumento da concentração de LK (e consequentemente um aumento no número de micelas) também provoca um aumento de T_B das partículas. Isto

Figura 5.6: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra I4.

Figura 5.7: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra I5.

reforça a ideia de que existe um vínculo entre a presença das micelas e o bloqueio das nanopartículas.

Apesar de a água também ser isotrópica, suas moléculas são muito pequenas em comparação ao tamanho das nanopartículas, enquanto que as micelas possuem aproximadamente o mesmo tamanho que estas. A natureza do acoplamento entre as micelas e as partículas ainda não é bem compreendida, pois apesar das fortes evidências de um acoplamento mecânico, pouco se sabe sobre as interações elétricas e magnéticas entre a cabeça polar da molécula de LK e a superfície das partículas magnéticas. As medidas apresentadas nesta seção mostram que este acoplamento é capaz de alterar o comportamento magnético esperado para objetos na escala de nanômetros.

5.2.3 Amostras ternárias com transições de fase

As misturas ternárias de água, laurato de potássio e decanol estudadas nesse projeto apresentavam transições entre as fases micelar isotrópica e nemática discótica. Essas transições foram confirmadas para todas as amostras do tipo T por meio de observações ópticas. A figura 5.8 mostra fotografias de cada fase para três temperaturas em uma amostra com composição similar à amostra T2, mostrando a existência de uma fase nemática discótica em torno da temperatura ambiente para esses sistemas.

Figura 5.8: Imagens ópticas para uma amostra ternária registrando a transição entre as fases isotrópica e nemática com a mudança na temperatura.

Nas imagens apresentadas na figura 5.8 foi usado um microscópio de luz polarizada para determinar as fases do cristal. Nas imagens correspondentes à fase isotrópica, a luz incide na amostra sem que esta modifique sua

polarização, portanto o resultado é uma imagem clara. Na figura central, correspondente à fase nemática discótica, a amostra foi colocada entre dois polarizadores cruzados e o que se vê é uma imagem mais escura, pois a o diretor da fase, também chamado de eixo óptico, tem a mesma orientação de propagação da luz, portanto o segundo polarizador elimina a luz que sai da amostra. As bordas brilhantes é que acabam caracterizando essa fase discótica (e assim distinguindo-a da fase isotrópica), pois nessa região existem os efeitos de borda onde a orientação das micelas é diferente em relação ao restante da amostra.

Como será mostrado a seguir, medidas magnéticas, tanto com campo DC quanto AC, podem ser úteis para estudar as transições de fase dos cristais líquidos. Essas medidas são feitas dopando esses cristais com nanopartículas magnéticas e, devido à grande sensibilidade das medidas de magnetização com as mudanças de ordenamento no cristal, as temperaturas onde ocorrem as transições podem ser identificadas.

A figura 5.9 mostra a curva ZFC para a amostra T1, onde é possível identificar a fase nemática discótica no intervalo de temperatura onde a magnetização apresenta o mesmo comportamento de um sino (entre $286(1)$ e $312(1)K$) característico da mudança do parâmetro de ordem S da fase nemática discótica com a temperatura. Esse mesmo comportamento também foi observado em medidas de birrefringência óptica e anisotropia de forma das micelas em um trabalho de 1985 de Galerne *et al.* [42], mencionado na seção 2. A birrefringência óptica em uma aproximação de primeira ordem é linear com o parâmetro de ordem S , enquanto que uma medida da anisotropia das micelas também acaba refletindo o comportamento de S , pois próximo da transição nemática-isotrópica o formato das micelas é mais esférico diminuindo o ordenamento do cristal. Como as nanopartículas se acoplam com as micelas, a medida de magnetização também acaba refletindo a mudança de S com a temperatura. O ponto de máximo das curvas ZFC e FC corresponderia ao máximo ordenamento do cristal.

Uma possível explicação para entender como o acoplamento entre as nanopartículas e as micelas nas amostras ferronemáticas refletem o parâmetro de ordem é dada a seguir. Na fase discótica o diretor do cristal se alinha na direção perpendicular ao campo magnético aplicado, como ilustrado nas figuras 5.10 (a) e (b). Considerando que as nanopartículas não possuem um formato perfeitamente esférico, mas sim de um elipsoide, o seu eixo principal será o de fácil magnetização. Por razões geométricas a nanopartícula seguirá o alinhamento das micelas, fazendo com que o seu eixo de fácil magnetização se alinhe com o campo. Como ilustrado na figura 5.10 (a), na configuração de maior ordenamento, quando o parâmetro de ordem é máximo e as micelas mais alongadas, a magnetização da amostra também será máxima. No

Figura 5.9: Curva ZFC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra T1.

entanto quando o ordenamento do cristal for menor, com as micelas mais esféricas e próximas da transição para a fase isotrópica, isso também será refletido na magnetização, pois as nanopartículas estarão menos alinhadas com o campo magnético, como ilustrado na figura 5.10 (b).

Na fase isotrópica o parâmetro de ordem é nulo, assim a magnetização apenas decresce com o aumento da temperatura, como observado na figura 5.9 para temperaturas menores do que 286(1)K e maiores do que 312(1)K.

As transições de fase isotrópica-discótica também foram observadas em medidas ZFC-FC para outras amostras ternárias com concentrações diferentes de LK, decanol e ferrofluido.

As amostras T2 e T3 possuem a mesma composição, mas com concentração de nanopartículas magnéticas diferentes. Essas duas amostras possuem uma concentração maior de laurato de potássio (26%) em relação à amostra T1 (25%). Novamente foi possível observar o comportamento característico da fase nemática entre as temperaturas de 289(1) e 312(1)K para T2 (figura 5.11), enquanto que para T3 as temperaturas da transição nemática isotrópica divergiram entre as curvas ZFC e FC, sendo de 310(1)K na curva FC e 314(1)K na ZFC, como mostra a figura 5.12, mas permanecem compatíveis dentro de três incertezas.

Para as amostras T4, com concentração de laurato de 27% (figura 5.13), e T5, com concentração de 28,52% de LK (figura 5.14), o comportamento

Figura 5.10: Esquema indicando a orientação das micelas (discos azuis) e de uma partícula magnética (elipsoide roxo) em relação ao campo magnético e o diretor da fase nemática no casos em que o parâmetro de ordem S (a) é próximo do máximo e (b) menor do que o máximo.

Figura 5.11: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra T2.

magnético da transição isotrópica-discótica novamente se repete assim como nas amostras anteriores, que possuem as mesmas transições de fase.

Para a amostra T5 é possível observar que a curva FC volta abaixo da ZFC. Isso é devido ao primeiro modelo de porta-amostra utilizado que não

Figura 5.12: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra T3.

vedava completamente o sistema, e também à faixa de temperatura das medidas iniciais, que ia acima de 70°C , o que provavelmente provoca a evaporação da água e do decanol.

Também é possível observar que as temperaturas da transição entre as fases nemática discótica e isotrópica nas amostras de T1 a T5 aumentam de $312(1)\text{K}$ para T1 a $324(1)\text{K}$ para T5, indicando que o aumento da concentração de laurato de potássio, que é de 25% para T1 e 28,5% para T5, aumenta o intervalo de existência da fase nemática.

5.2.4 Medidas de suscetibilidade AC

Para as amostras T1 e T2 além das curvas ZFC-FC também foram feitas medidas AC da suscetibilidade em função da temperatura para frequências de 0, 1; 1, 10 e 100Hz . Como mostram as figuras 5.15 e 5.16 para a amostra T1 e 5.17 e 5.18 para T2, a mudança no comportamento das curvas de suscetibilidade real e imaginária ocorrem aproximadamente nas mesmas temperaturas das curvas ZFC-FC, confirmando as temperaturas onde ocorrem as transições de fase isotrópica-discótica no cristal líquido.

Para a suscetibilidade real, a intensidade do sinal diminui com o aumento da frequência, pois a variação do campo magnético se torna mais rápida fazendo com que os momentos magnéticos não acompanhem essa variação. Em

Figura 5.13: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra T4.

Figura 5.14: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra T5.

sistemas superparamagnéticos a medida de suscetibilidade é independente da frequência do campo aplicado, no entanto as curvas para cada frequência apresentadas nesta seção são distintas, indicando o comportamento bloqueado das nanopartículas.

Figura 5.15: Componente real da suscetibilidade em função da temperatura para a amostra T1.

5.3 Cristais líquidos dopados com nanofios de níquel

Nesta seção são apresentadas imagens das lâminas de alumina e dos nanofios de níquel obtidos por eletrodeposição AC. Além das imagens também foram feitos ciclos de histerese em um *VSM* para verificar a alta anisotropia de forma dos fios obtidos.

5.3.1 Caracterização das lâminas de alumina e dos nanofios de níquel

As imagens das lâminas de alumina e dos nanofios foi feita no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) na Escola Politécnica, USP. Foi utilizado

Figura 5.16: Componente imaginária da suscetibilidade em função da temperatura para a amostra T1.

Figura 5.17: Componente real da suscetibilidade em função da temperatura para a amostra T2.

Figura 5.18: Componente imaginária da suscetibilidade em função da temperatura para a amostra T2.

um microscópio eletrônico de varredura com capacidade de até $400000\times$ de aumento.

Como a alumina não é um material condutor foi necessário depositar uma fina camada de platina nas amostras para fazer as imagens, o que impossibilitou uma análise confiável do valor dos diâmetros dos poros, pois nas imagens é possível perceber que a platina parece preencher um pouco os poros (a textura granular nas imagens também é devida a platina). Na literatura é possível encontrar gráficos que mostram a dependência entre o diâmetro e a voltagem durante a anodização, como mostra a figura 2.13, então é bem conhecido que quando se aumenta a voltagem durante a anodização o valor do diâmetro também aumenta.

A figura 5.19 mostra as imagens com um aumento de $100000\times$ para aluminas obtidas com anodizações feitas a 25, 30, 35 e 40V. Observa-se que com o aumento da tensão da anodização o ordenamento de longo alcance também aumenta. A figura 5.20 mostra as mesmas amostras em imagens obtidas com um aumento de $400000\times$. Não é possível estimar um valor confiável para o diâmetro médio dos poros de cada amostra, devido a presença da platina, no entanto é possível observar que a amostra anodizada a 40V possui um diâmetro médio maior do que a de 25V.

Além das imagens de superfície, também foram feitas imagens de um

Figura 5.19: Imagens com um aumento de 100000 $\times$ de alumina recoberta com platina para anodizações feitas a (a) 25; (b) 30; (c) 35 e (d) 40V.

Figura 5.20: Imagens com um aumento de $400000\times$ de alumina recoberta com platina para anodizações feitas a (a) 25; (b) 30; (c) 35 e (d) 40V.

corte lateral das amostras. A figura 5.21 mostra a lâmina de alumina anodizada a 35V, amostra 06, e alumina anodizada a 25V depositada com níquel, amostra 04. Na amostra depositada, imagem à direita, foi usado o feixe retroespalhado que mostra um contraste de cores para materiais com números atômicos diferentes. É possível ver por esse método, no local indicado pela seta vermelha, os nanofios depositados na membrana de alumina.

Figura 5.21: (a) imagem lateral com aumento de 50000× para a amostra 06; (b) imagem lateral feita com feixe retroespalhado com aumento de 100000× da lâmina de alumina anodizada a 25V e depositada com níquel (amostra 02). Nessa imagem é possível ver os nanofios depositados pelo contraste de cores, indicado pela seta vermelha.

Apesar das amostras anodizadas com mais de 30V serem muito mais ordenadas e possuírem um arranjo hexagonal bem nítido a deposição AC de níquel nessas amostras é dificultada pela barreira formada entre o alumínio e o início da alumina. Quanto maior essa barreira, é mais difícil ocorrer a eletrodeposição. Como neste trabalho o interesse é nos fios dissolvidos, foram utilizadas amostras anodizadas entre 16 e 25V para a dopagem do cristal líquido.

A dissolução da alumina foi feita em solução básica de $NaOH$ 1M. A amostra 02 (anodizada a 20V) foi dividida em duas: uma que ficou em um banho de ultrassom por 5min após a dissolução e outra que não recebeu nenhum outro tipo de tratamento adicional. Uma gota de cada uma das duas soluções foi pingada em uma lâmina de alumínio de alta pureza para fazer as imagens. Nas figuras 5.22 e 5.23 estão as imagens para as amostras sem e com banho de ultrassom, respectivamente.

Figura 5.22: (a) imagem com aumento de 40000 $\times$ dos nanofios dissolvidos da amostra 02 sem banho de ultrassom; (b) outra região dessa mesma amostra com aumento de 120000 $\times$.

Figura 5.23: (a) imagem com aumento de 15000 $\times$ dos nanofios dissolvidos da amostra 02 com banho de ultrassom; (b) outra região dessa mesma amostra com aumento de 120000 $\times$.

Nas imagens 5.22 e 5.23 é possível ver "ilhas" com grupos de milhares de nanofios unidos ainda pela membrana de alumina. Além da membrana que não foi totalmente dissolvida, também há uma grande atração eletrostática entre os fios que favorece a sua aglomeração. No entanto na amostra que recebeu o banho de ultrassom a frequência desses aglomerados é menor, mas alguns fios podem se quebrar nesse processo. Na dopagem dos cristais líquidos com os nanofios espera-se que esses grandes grupos de fios precipitem e não permaneçam dispersos no líquido.

5.3.2 Ciclos de Histerese

Nanofios magnéticos possuem uma alta anisotropia de forma, caracterizada pela diferença da coercividade e magnetização remanente quando o campo magnético é aplicado no sentido paralelo e perpendicular aos fios. Quando o campo é aplicado ao longo do fio o sistema é magneticamente duro (alta coercividade) e possui uma alta magnetização remanente. A figura 5.24 mostra os ciclos de histerese para a amostra 02, com coercividade paralela de $735(10)Oe$ e perpendicular de $393(10)Oe$, confirmando a anisotropia prevista. No ciclo não é possível determinar a saturação da amostra, pois pode ser observada uma forte componente diamagnética da alumina. A medida foi realizada na última casa de precisão do *VSM*, portanto possui bastante ruído.

5.3.3 Cristais líquidos dopados com nanofios de níquel

As figuras 5.25 e 5.26 mostram as curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para as amostras *Ifios1* e *Ifios2*. Em todas as curvas as amostras estão bloqueadas durante toda a medida, o que era esperado, já que os nanofios não possuem o comportamento superparamagnético em temperatura ambiente devido a sua alta anisotropia de forma. Além disso, como mostram as imagens 5.22 e 5.23, nem todos os fios são totalmente dissolvidos, portanto também há a presença de aglomerados de fios dispersos nas amostras de cristal líquido.

Além do sinal muito baixo, que gerou medidas extremamente ruidosas mesmo medindo em um SQUID, o principal problema encontrado na dopagem dos cristais líquidos com os nanofios foi a solubilidade dos mesmos. Algumas horas após a dopagem era possível observar minúsculos pontos pretos depositados no fundo das amostras. Esses pontos são as "ilhas de nanofios" observadas nas figuras 5.22 e 5.23, já que no preparo das amostras para fazer as imagens no *MEV* alguns pontos também eram visíveis a olho nu. Para trabalhos futuros é necessário encontrar alternativas para evitar a aglomeração dos fios, já que o banho no ultrassom não foi totalmente eficaz.

Figura 5.24: Ciclo de histerese para os nanofios 02 (anodização a 20V) com campo aplicado no sentido paralelo e perpendicular aos fios.

Figura 5.25: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra *Ifios1*.

Figura 5.26: Curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra *Ifios2*.

Devido ao sinal extremamente baixo não foi possível fazer a medida ZFC-FC de água dopada com nanofios para comparar com os resultados obtidos para o cristal líquido.

Capítulo 6

Simulação computacional e discussão

As simulações apresentadas neste capítulo são uma tentativa de compreender se um termo de anisotropia introduzida na superfície das nanopartículas - simulando o efeito do cristal líquido - é capaz de tornar o sistema mais duro a ponto de eliminar o comportamento superparamagnético a temperatura ambiente. Para validar o modelo, também é feito um estudo preliminar das nanopartículas sem a influência de anisotropias de superfície para ver se o sistema se comporta conforme o esperado.

No modelo elaborado, o algoritmo de Metropolis [28] é usado para simular o comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e ver como este é afetado pela mudança da temperatura. O sistema apresentado é formado por N partículas não interagentes de magnetita, sendo que cada partícula possui 1180 momentos magnéticos.

A expressão da energia é dada em termos do estado de cada momento magnético que constitui a partícula. Esse tipo de abordagem é interessante para estudar o comportamento na escala nanoscópica, pois neste caso boa parte dos momentos magnéticos estão na superfície do material, então é interessante tratar os momentos isoladamente, ao invés de considerar a nanopartícula como um monodomínio ([37] e [36]).

A primeira aproximação considerada neste modelo é representar uma célula unitária da magnetita como um único momento magnético. A magnetita possui uma estrutura cristalina chamada *spinel*, onde alguns íons interagem de forma ferromagnética com seus vizinhos e outros de maneira antiferromagnética, porém considerar cada íon seria muito custoso computacionalmente, por isso foi feita essa aproximação. O momento magnético da célula unitária de magnetita usado nos cálculos foi de $4,1\mu_B$ (retirado de [1]). O parâmetro de rede da magnetita é de $0,84nm$, e isso faz com que as partículas simuladas

possuam um diâmetro aproximado de $10nm$.

Outra aproximação foi representar o formato esférico de uma partícula por um conjunto de pontos em uma matriz tridimensional, selecionando-os com um algoritmo em que eram aceitas as posições que estavam a uma distância menor ou igual ao raio estabelecido para a partícula. A figura 6.1 mostra a estrutura da partícula.

Figura 6.1: Partícula esférica com aproximadamente $10nm$. As pequenas setas representam os momentos magnéticos da partícula e a seta grande a direção do campo magnético. A ilusão de um formato de elipsoide para a partícula se deve à distorção dos eixos para criar a visão 3D e a abreviação u.a. significa unidades arbitrárias.

As energias consideradas no comportamento magnético de cada partícula são: de troca, magneto-cristalina e Zeeman. A interação de dipolo magnético entre os momentos $\vec{\mu}_i$ e $\vec{\mu}_j$ (primeiros vizinhos) foi considerada inicialmente, mas não tinha uma contribuição relevante para os resultados finais já que é cerca de dez ordens de grandeza menor que a energia de troca e 10^8 vezes menor que a cristalina.

Foi definido um sistema de coordenadas esféricas, apresentado na figura 6.2, onde o eixo z corresponde ao eixo fácil da partícula e portanto, de cada

momento magnético pertencente a essa partícula. Usando esse sistema de coordenadas, pode-se descrever cada momento da partícula e o campo magnético usando os ângulos θ e ϕ . As expressões para $\vec{H}$ e $\vec{\mu}_i$ são dadas pelas equações:

$$\vec{H} = H(\sin \theta_H \cos \phi_H \hat{i} + \sin \theta_H \sin \phi_H \hat{j} + \cos \theta_H \hat{k}) \quad (6.1)$$

$$\vec{\mu}_i = \mu(\sin \theta_i \cos \phi_i \hat{i} + \sin \theta_i \sin \phi_i \hat{j} + \cos \theta_i \hat{k}) \quad (6.2)$$

Figura 6.2: Sistema de coordenadas esféricas usado para fazer a simulação.

Na aproximação utilizada, a energia de troca só atua entre primeiros vizinhos, de modo que um momento magnético central interage com 6 momentos, enquanto que os momentos da superfície possuem menos do que 6 vizinhos. Na expressão 6.3 para a energia total de um momento i com vizinhos j , é usada uma anisotropia magneto-cristalina uniaxial, pois facilita a interpretação dos resultados obtidos.

$$E_i = -\mu_0 \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} - \sum_j \mathcal{J} \cos \theta_{ij} + K_1 V \sin^2 \theta_i \quad (6.3)$$

A constante $\mathcal{J}$ na expressão 6.3 representa a constante de troca, que é a mesma para todos os vizinhos e o termo $K_1 V$ é a constante magneto cristalina uniaxial vezes o volume de uma célula unitária de magnetita, dado por a^3 , onde $a = 0,84nm$ é o parâmetro de rede da magnetita.

Assim como a interação de dipolo entre os momentos magnéticos, a energia magneto-cristalina para uma estrutura cúbica também foi usada inicialmente, mas pouco alterava (décimos de Kelvin) as temperaturas de bloqueio obtidas das curvas ZFC-FC.

Com o intuito de estudar a dependência da magnetização com a temperatura, foram simuladas curvas ZFC-FC, ciclos de histerese, magnetização em função do número de passos de Monte Carlo e magnetização versus temperatura.

Cada passo de Monte Carlo consiste em varrer todos os momentos que formam a partícula, calculando, para cada momento, sua energia de troca, Zeeman e magneto-cristalina, seguindo o algoritmo de Metropolis para verificar se a nova configuração é aceita ou não. Para a termalização (conjunto inicial de passos de Monte Carlo) eram feitos 1000 passos por momento magnético da partícula, enquanto que para o restante dos cálculos foi verificado que 250 passos por momento eram suficientes.

6.1 Curvas ZFC-FC

Para gerar curvas ZFC-FC foi calculada a magnetização em função da temperatura em um sistema formado por 360 partículas (como mostrada na figura 6.1) não interagentes, cujos os eixos de fácil magnetização foram distribuídos propositalmente de maneira uniforme em relação ao campo magnético. Inicialmente todos os momentos magnéticos estão alinhados com os eixos fáceis das partículas, e é escolhida uma temperatura para fazer a termalização do sistema. Terminada a termalização, o sistema é resfriado e um campo magnético é aplicado em uma certa direção. Este campo magnético permaneceu constante durante todos os cálculos. Uma vez aplicado o campo, a temperatura aumenta em passos até um determinado valor e depois o sistema é resfriado novamente até a temperatura inicial. A cada mudança de temperatura foram feitos novos passos de Monte Carlo para calcular o novo valor da magnetização do sistema na direção do campo aplicado.

6.1.1 Temperatura de bloqueio em função da constante de troca

Não é possível determinar o valor da constante $\mathcal{J}$ da expressão 6.3, pois neste modelo a energia de troca ocorre entre duas células unitárias. Na literatura os valores obtidos por Néel [61] para as constantes de troca $\mathcal{J}_{AA}$, $\mathcal{J}_{AB}$ e $\mathcal{J}_{BB}$ entre as duas sub-redes da estrutura spinel são de $-2,4 \times 10^{-22} J$, $-3,2 \times 10^{-22} J$ e $0,6 \times 10^{-23} J$, respectivamente. Foi feito, portanto, um estudo da temperatura de bloqueio em função da constante $\mathcal{J}$ com valores entre $1,0 \times 10^{-22}$ e $2,3 \times 10^{-21} J$. A temperatura de bloqueio foi extraída da curva ZFC-FC tomando-se o ponto onde começa a irreversibilidade do

sistema, região onde as curvas ZFC e FC se separam (ver círculo indicando T_B na figura 6.3(a)).

A figura 6.3 mostra as curvas ZFC-FC obtidas considerando vários valores para a constante de troca $\mathcal{J}$ e para K_1V igual a $5,334 \times 10^{-24} J$ que corresponde ao valor da primeira constante magneto-cristalina para a magnetita na região de temperatura ambiente vezes o volume de sua célula unitária. Nessas curvas nem sempre o ponto de máximo da curva ZFC corresponde ao início da irreversibilidade, mas esses pontos são compatíveis dentro da incerteza estatística da simulação. Nos gráficos, $M_{norm.}$ significa que todas as curvas foram divididas pela maior magnetização a $0,5K$ entre o conjunto de curvas FC apresentadas.

A figura 6.4 mostra a temperatura de bloqueio extraída das curvas ZFC-FC em função da constante de troca. No gráfico é possível observar que a temperatura de bloqueio tem uma relação linear com $\mathcal{J}$, onde foi obtido um ajuste pelo método dos mínimos quadrados com um coeficiente angular de $1,505 \times 10^{23}(4)K/J$ e linear de $1,5(3)K$. Um resultado conhecido da literatura [62] usando teoria de campo médio diz que $\mathcal{J}$ tem um comportamento linear com T_C , dado pela relação:

$$\mathcal{J} = \frac{3k_B T_C}{2zS(S+1)} \quad (6.4)$$

onde z indica o número de primeiros vizinhos de um átomo com *spin* S . Na simulação o início do superparamagnetismo, dado por T_B , não indica o fim do ferromagnetismo das nanopartículas, mas sim o fim da observação do comportamento ferromagnético determinado pelo tempo de medida (ou número de passos de Monte Carlo, na simulação). A temperatura de bloqueio de um conjunto de nanopartículas deve ser menor do que sua temperatura de Curie, no entanto pode-se esperar que um aumento de T_C , dado pelo aumento de $\mathcal{J}$, também leve a um aumento de T_B .

Um detalhe importante nessas simulações é que as curvas ZFC-FC apresentadas até o momento não possuíam barras de incerteza nos valores da magnetização. Nesse caso, seria necessário fazer uma média de várias curvas e calcular o desvio padrão e adotá-lo como incerteza. No entanto, como as simulações são muito demoradas (em média 15h para gerar uma curva) e o interesse é no resultado qualitativo, isso não foi feito para cada curva. Na região ferromagnética das curvas, antes de T_B , a incerteza em $M_{norm.}$ é praticamente da dimensão dos pontos, enquanto que na região superparamagnética, pode-se estimar uma incerteza de aproximadamente 5%. A incerteza dos valores de T_B foi estimada para cada curva dependendo da flutuação dos valores de $M_{norm.}$ na região de T_B .

(a)

Figura 6.3: Curvas ZFC-FC para vários valores da constante de troca $\mathcal{J}$ de um conjunto de 360 partículas com campo aplicado de $5 \times 10^4 A/m$ ($\simeq 628 Oe$).

Figura 6.4: Dependência da temperatura de bloqueio com a constante de troca. O ajuste de reta é representado pela linha pontilhada. As incertezas nas temperaturas de bloqueio têm as mesmas dimensões que os pontos.

6.1.2 Temperatura de bloqueio em função da constante de anisotropia cristalina uniaxial

Mantendo a constante de troca fixa em um valor de $\mathcal{J} = 1 \times 10^{-22} J$ foi variado o valor da constante de anisotropia cristalina uniaxial K_1 . Apesar do valor de K_1 ser conhecido para a magnetita no caso da simetria cúbica, o objetivo é observar como a temperatura de bloqueio se comporta com o aumento dessa constante, já que a expressão da energia magneto-cristalina é diferente da expressão da energia de troca. A energia magneto-cristalina uniaxial não distingue os dois sentidos do eixo fácil, enquanto que a energia de troca com $\mathcal{J}$ positivo favorece o alinhamento dos momentos magnéticos no mesmo sentido. A figura 6.5 (a) e (b) mostra as curvas ZFC-FC obtidas para alguns valores de $K_1 V$, $M_{norm.}$ significa que todas as curvas foram divididas pela maior magnetização a $0,5 K$ entre o conjunto de curvas FC apresentadas.

A dependência da temperatura de bloqueio com a constante de anisotropia cristalina não é linear, conforme pode ser observado na figura 6.6. Isso pode ser entendido analisando-se a expressão da energia e a maneira como o método de Monte Carlo é implementado. A cada passo uma nova configuração é gerada sorteando-se novos θ e ϕ . Como a energia magneto-cristalina uniaxial possui um mínimo para θ igual a 0 e π , pois é um $\sin^2\theta$, a nova configuração sorteada pode estar mais próxima do mínimo oposto à configuração anterior, sem que o momento magnético tenha enfrentado uma barreira de energia para passar de uma configuração a outra. Nesse caso, a única barreira de energia que o sistema tem que enfrentar é devida à energia de troca (e Zeeman, que nas curvas ZFC-FC é duas ordens de grandeza menor que $\mathcal{J}$), fazendo com que, mesmo aumentando o valor de K_1 , a temperatura de bloqueio não tenha um aumento linear como para $\mathcal{J}$.

Outro ponto interessante é que, como mostrado na seção anterior, variando o valor de $\mathcal{J}$ de 1×10^{-22} para $2 \times 10^{-21} J$ a temperatura do bloqueio passa de aproximadamente 16 para $300 K$, enquanto que com uma variação ainda maior de $K_1 V$, de $5,334 \times 10^{-24}$ para $7 \times 10^{-21} J$, a temperatura de bloqueio passa a ser apenas cerca de $30 K$. Isso indica que a energia de troca é a mais relevante no valor de T_B nessas partículas simuladas.

Nas simulações apresentadas a partir de agora foi utilizado o valor para $K_1 V$ de $5,334 \times 10^{-24} J$, que corresponde ao valor de K_1 para magnetita vezes o volume de sua célula unitária, como indicado na seção anterior.

Figura 6.5: Curvas ZFC-FC para vários valores da constante de anisotropia cristalina de um conjunto de 360 partículas com campo aplicado de $5 \times 10^4 \text{ A/m}$ ($\simeq 628 Oe$).

Figura 6.6: Dependência da temperatura de bloqueio com a constante de anisotropia cristalina, em escala logarítmica no eixo $K_1 V$.

6.2 Distribuição log-normal de tamanhos de partículas

Grande parte das nanopartículas sintetizadas experimentalmente segue uma distribuição de tamanhos que pode ser ajustada por uma função log-normal, justificando o fato de geralmente o máximo da curva ZFC não coincidir com a separação entre as curvas ZFC e FC. A distribuição log-normal é dada pela equação 6.5, onde os parâmetros d_0 e σ são a média e o desvio-padrão do logaritmo da variável, respectivamente. A moda (valor mais frequente) desta distribuição é dada por $d_0 e^{-\sigma^2}$ e a variância (desvio-padrão ao quadrado) por $(e^{\sigma^2} - 1)e^{2\ln d_0 + \sigma^2}$.

$$f(d; d_0, \sigma) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln d - \ln d_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6.5)$$

Como a distribuição de tamanhos é um fator importante na determinação da temperatura de bloqueio de sistemas experimentais, foram simuladas curvas ZFC-FC para um sistema de nanopartículas com distribuição de diâmetros. A figura 6.7 mostra a curva obtida considerando uma distribuição log-normal com moda 11 e variância 3,5, correspondendo à nanopartículas de diâmetros entre 2 e 18nm. Foi simulada uma curva ZFC-FC com 360 partículas para cada diâmetro e foi dado um peso - obtido pela integral da distribuição na região correspondente - à curva obtida. Na figura, a separação entre o ponto de início da irreversibilidade do sistema e o máximo da curva ZFC são ligeiramente distintos, portanto não é possível ver de maneira brusca a influência das partículas maiores no aumento de T_B .

6.3 Determinação do limite superparamagnético por meio de outras medidas

A medida experimental mais comum para determinar a temperatura de bloqueio de um sistema de nanopartículas é a curva ZFC-FC. No entanto, numa simulação computacional, pode-se determinar a temperatura em que a partícula perde o comportamento ferromagnético de outras maneiras. Nesta seção são apresentadas curvas de magnetização de uma única partícula em função do tempo e sua magnetização em função da temperatura, além de ciclos de histerese para um conjunto de 360 partículas.

Uma das propriedades de partículas superparamagnéticas é não possuir coercividade, pois a inversão da magnetização é devida à energia térmica. Na figura 6.8 são apresentados ciclos de histerese em quatro temperaturas para

Figura 6.7: Curva ZFC-FC para um conjunto de nanopartículas considerando uma distribuição log-normal com $\sigma = 0,162$, $\ln d_0 = 2,424$ e interação de troca de $\mathcal{J} = 1,0 \times 10^{-22} J$

um conjunto de 360 partículas considerando $\mathcal{J} = 1 \times 10^{-22} J$. Observa-se que a $5K$ o sistema apresenta coercividade, mas a temperaturas acima de $16K$ a coercividade é nula.

Figura 6.8: Ciclos de histerese a temperaturas de 5, 16, 30 e $50K$ para um conjunto de 360 partículas com $\mathcal{J} = 1 \times 10^{-22} J$.

O fenômeno que caracteriza a ausência de coercividade de um conjunto de nanopartículas superparamagnéticas é a inversão do momento magnético em pequenos intervalos de tempo em comparação com o tempo de medida. Na simulação a passagem do "tempo" é simulada pelo número de passos de Monte Carlo (NMC), portanto, se for possível observar uma oscilação da magnetização com NMC a uma certa temperatura, esta seria a temperatura de bloqueio do sistema. Vale lembrar que nesse caso a medida da magnetização é projetada no eixo fácil da partícula e que não há campo magnético aplicado para alterar a barreira de energia do sistema. A figura 6.9(a) mostra o valor de M em função do NMC para três comportamentos: ferromagnético ($5K$), superparamagnético ($16K$) e paramagnético ($50K$) para uma única partícula com $\mathcal{J} = 1 \times 10^{-22} J$. A figura 6.9 (b) mostra a passagem de comportamento ferromagnético para SPM entre as temperaturas de $14, 75$ e $15K$. Nas curvas ZFC-FC, a temperatura de bloqueio obtida com $\mathcal{J} = 1 \times 10^{-22} J$ era de $16K$, ver figura 6.4, um pouco maior do que a obtida na figura 6.9,

pois nesse caso a medida T_B era o resultado de uma média realizada em um conjunto de muitas partículas (360), com diferentes orientações entre o eixo fácil e o campo aplicado.

Outra maneira de observar a inversão da magnetização em uma partícula é determinando o comportamento de sua magnetização em função da temperatura. A figura 6.10 (a) ilustra esse comportamento para uma curva de uma única partícula com $\mathcal{J} = 10^{-22}J$, onde é possível ver a magnetização caindo com o aumento de T e uma região onde o valor de M/M_{sat} oscila entre o negativo e o positivo - região superparamagnética. Na figura 6.10 (b) é apresentada uma curva com a média de M/M_{sat} para cem sementes (valor de entrada para gerar um número aleatório) diferentes e sua respectiva derivada. Na curva para a média com várias sementes a oscilação de M/M_{sat} é bem menor, pois como ela é aleatória a média de várias curvas se anula nessa região superparamagnética, no entanto pelo gráfico de sua derivada é possível determinar a temperatura de bloqueio que é de aproximadamente $15K$.

6.4 Termo adicional de anisotropia na superfície das nanopartículas

Para os momentos magnéticos localizados na superfície da partícula, a expressão de energia 6.3 pode ser modificada. Isso pode ser feito de várias maneiras, dependendo do que se pretende modelar. Nesta parte do trabalho o objetivo é modificar a expressão da energia nos momentos magnéticos da superfície buscando que a temperatura de bloqueio do sistema aumente.

Além disso, outro objetivo é verificar se a introdução de um termo a mais de energia nos momentos superficiais em um determinado intervalo de temperatura é capaz de alterar o comportamento da curva ZFC-FC, como foi observado nas medidas experimentais de cristais líquidos dopados com nanopartículas que apresentam transição de fase (seção 5.2.3).

No sistema experimental que este trabalho tenta modelar, a interação entre as micelas e as nanopartículas não é bem conhecida. Acredita-se que exista um ancoramento mecânico entre as micelas e os momentos magnéticos da superfície, o que justifica a mudança de comportamento magnético dependendo da fase em que o cristal líquido se encontra.

Figura 6.9: Magnetização de uma única partícula em função do número de passos de Monte Carlo (NMC) a diversas temperaturas.

Figura 6.10: Curvas de magnetização em função da temperatura para uma única partícula com $\mathcal{J} = 10^{-22}J$ considerando (a) uma única semente e (b) a média de cem sementes distintas e sua respectiva derivada. É possível observar uma região superparamagnética, onde a magnetização oscila entre valores positivos e negativos para a curva de uma semente, enquanto que a média das curvas se aproxima de zero nessa região. A a curva de derivada na figura (b) indica a região onde a partícula se torna superparamagnética.

6.4.1 Anisotropia radial nos momentos magnéticos superficiais

No modelo *core-shell*, a partícula possui um núcleo (*core*) onde os spins são idênticos e uma camada externa (*shell*) onde os spins são mais livres, pois possuem menos vizinhos que os spins internos. Essa camada da superfície é a responsável por introduzir um grau de desordem no comportamento magnético, por isso muitas vezes é chamada de camada morta (*dead layer*).

Nesta simulação, a anisotropia cristalina uniaxial dos momentos magnéticos superficiais foi trocada por uma anisotropia radial. Uma vez que a anisotropia radial aumenta a desordem do sistema, espera-se que a temperatura de bloqueio diminua com o aumento da intensidade dessa anisotropia. A equação 6.6 mostra a nova energia para os momentos magnéticos superficiais, onde A é um parâmetro que foi variado entre 2 e 100.

$$E_{i,sup} = -\mu_0 \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} - \sum_j \mathcal{J} \cos \theta_{ij} + AK_1 V \hat{\mu}_i \cdot \hat{r} \quad (6.6)$$

$$\hat{r} = \sin \theta \cos \phi \hat{i} + \sin \theta \sin \phi \hat{j} + \cos \theta \hat{k}$$

A figura 6.11 mostra as curvas ZFC-FC obtidas para os diversos valores assumidos por A , mostrando que de fato T_B diminui com o aumento da energia radial na superfície.

As figuras 6.12 (a) e (b) mostram a configuração das partículas no último ponto da curva FC (temperatura de 0,5K), com a energia radial superficial de $10K_1V$ e $100K_1V$ respectivamente, onde a seta indica o campo magnético aplicado. Na figura 6.12 (a) é possível ver um pequeno ordenamento radial nos momentos da superfície, enquanto que na figura 6.12 (b) esse comportamento é mais evidente.

6.4.2 Transformando a camada superficial em uma camada morta

Para simular o efeito de uma camada morta, que foi discutido no capítulo 2, os momentos magnéticos superficiais passaram a não ter mais nenhuma energia de anisotropia, portanto a expressão de energia para os momentos magnéticos superficiais passou a ser:

$$E_{i,sup} = -\mu_0 \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} - \sum_j \mathcal{J} \cos \theta_{ij} \quad (6.7)$$

A figura 6.13 mostra as curvas ZFC-FC obtidas para 360 nanopartículas com uma camada morta e $\mathcal{J} = 1 \times 10^{-22} J$, $K_1V = 5,334J$. Nessa mesma

Figura 6.11: Curvas ZFC-FC a $5 \times 10^4 A/m$ para um conjunto de 360 partículas com intensidade da anisotropia radial proporcional à constante cristalina $K_1 V$.

(a)

(b)

Figura 6.12: Configuração da partícula a $0,5K$ com anisotropia radial na superfície com intensidades de (a) $10K_1V$ e (b) $100K_1V$. A seta indica o campo magnético aplicado.

Figura 6.13: Curvas ZFC-FC para um conjunto de 360 nanopartículas com $\mathcal{J} = 1 \times 10^{-22} J$ e $K_1 V = 5,334 J$ com e sem camada morta.

figura também é apresentada novamente a curva obtida para as nanopartículas com esse mesmo valor de $\mathcal{J}$ e K_1V onde não foi considerada a camada morta. Observa-se que a temperatura de bloqueio das duas curvas é compatível dentro da incerteza estimada para elas: $15,5(5)$ e $16,0(5)K$, para as nanopartículas com e sem camada morta, respectivamente. Isso se deve à predominância da energia de troca no valor de T_B , como discutido na seção anterior. Apesar da temperatura de bloqueio pouco mudar, é possível ver que a curva FC para as partículas com camada morta apresenta valores superiores à curva FC das partículas sem camada morta, já que para o primeiro caso os momentos magnéticos superficiais não possuem um eixo preferencial (eixo fácil) para competir com a direção do campo magnético aplicado.

6.4.3 Simulação de um ancoramento entre os momentos magnéticos superficiais e o cristal líquido

Como visto na seção anterior, um termo de energia que diminui a ordem magnética diminui a temperatura de bloqueio do sistema. No caso das amostras de cristal líquido dopado com nanopartículas magnéticas não é isto que ocorre, pois as partículas permanecem bloqueadas a temperatura ambiente. Na simulação, um termo adicional de energia nos momentos superficiais que provocou um aumento significativo de T_B do sistema foi obtido da seguinte maneira: na superfície da partícula, foi adicionada uma camada extra, representando o efeito do cristal líquido, e foi introduzido um termo de energia similar à de troca entre os momentos superficiais da partícula e a camada adicional. Nessa camada extra, não foi considerada a energia de anisotropia magneto-cristalina, pois essa é uma característica apenas da nanopartícula, e somente uma pequena energia Zeeman (duas a três ordens de grandeza menor do que $\mathcal{J}$), representando o alinhamento do diretor do cristal com o campo magnético.

As figuras 6.14 e 6.15 mostram as curvas ZFC-FC para um conjunto de 360 nanopartículas com uma camada superficial a mais. Nessa simulação os momentos magnéticos superficiais e essa camada são conectados por um termo de energia $-C\vec{\mu}.\vec{n}$, com a constante C assumindo valores entre $\mathcal{J}$ e $5\mathcal{J}$. Para um conjunto de nanopartículas com $\mathcal{J} = 10^{-22}J$, a temperatura de bloqueio desse sistema passa de 16 para $32K$ com essa camada extra se acoplando aos momentos superficiais com constante $4\mathcal{J}$ e para $39K$, com $5\mathcal{J}$. Já para um conjunto com $\mathcal{J} = 10^{-21}J$, a temperatura de bloqueio passa de 154 para aproximadamente $316K$ com $4\mathcal{J}$.

Apesar da introdução dessa camada extra, simulando o ancoramento do cristal com os momentos magnéticos superficiais, provocar um aumento con-

Figura 6.14: Curvas ZFC-FC para um conjunto de 360 nanopartículas com ancoramento 2, 4 5 vezes maior que $\mathcal{J} = 10^{-22} J$.

Figura 6.15: Curvas ZFC-FC para um conjunto de 360 nanopartículas com ancoramento 2 e 4 vezes maior que $\mathcal{J} = 10^{-21} J$.

siderável na temperatura de bloqueio das nanopartículas esse não é necessariamente o modelo mais adequado para descrever esse sistema. Nos sistemas reais as micelas são estruturas dinâmicas que se rearranjam continuamente, enquanto que as nanopartículas também estão sujeitas a girarem e se movimentarem pelo fluido, no entanto nessa simulação as partículas eram totalmente estáticas.

Outro ponto que atualmente está sendo melhor investigado em sistemas reais é se a vizinhança das nanopartículas podem diminuir o efeito da desordem magnética na superfície devido a quebra de simetria da rede cristalina. Em trabalhos mais recentes [25], Daou *et al.* investigam a mudança da magnetização de saturação de nanopartículas dependendo do meio em que essas se encontram, mas ainda não se sabe como isto ocorre.

6.4.4 Simulação do comportamento da magnetização na fase discótica

Para simular o comportamento da magnetização na fase discótica, observado nas figuras 5.9, 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14, foi feita uma simulação em que a orientação dos eixos fáceis das partículas em relação ao campo magnético aplicado mudava durante um determinado intervalo de temperatura. Esse argumento é válido, uma vez que a fase discótica introduz um ordenamento nas partículas, como discutido no capítulo passado.

O grau de ordenamento da fase discótica é expresso em termos do parâmetro de ordem S . O comportamento de S com a temperatura pode ser observado na figura 2.9, no entanto como sua expressão com T não pode ser escrita de maneira simplificada, foi considerado nessa simulação que $S(T)$ pode ser aproximado por uma parábola, dada por $S(T) = -(1/242)T^2 + (301/121)T - 90359/242$, com máximo ($S = 1$) em $T = 301K$. Para valores de temperatura entre 290 e 312K o ângulo θ_H entre o eixo fácil das partículas e o campo magnético era dado pegando-se o valor de S naquela temperatura e calculando o θ_H esperado por meio da equação 1.21. O valor de θ_H para cada partícula durante esse intervalo de temperatura era sorteado usando uma distribuição de números aleatórios gaussianas, com o valor esperado de θ_H sendo o encontrado por 1.21. A curva FC média para 25 simulações com 360 partículas com $\mathcal{J} = 2,3 \times 10^{-21} J$, é mostrado na figura 6.16.

A figura 6.16 mostra que a simulação descreve bem os resultados experimentais, indicando que a mudança da magnetização na fase discótica deve ser provocado pelo ordenamento do cristal.

Figura 6.16: Curva FC média para 25 simulações de 360 nanopartículas com $\mathcal{J} = 2,3 \times 10^{-21} J$ simulando uma transição entre as fases isotrópica e nemática discótica nas temperaturas de 290 e 312K.

6.5 Detalhes Computacionais

Em simulações de Monte Carlo, uma das coisas mais importantes é a geração dos números aleatórios. Nessa simulação, foi usado o gerador de números pseudo-aleatórios *Mersenne Twister* [63]. Este gerador tem um período de repetição dos números gerados de 2^{19937} , sendo muito usado em simulações de Monte Carlo de um modo geral, pois é possível garantir que durante a simulação os números aleatórios gerados não voltarão a se repetir, o que garante a flutuação estatística dos resultados.

Como a simulação descrita aqui é muito longa, podendo demorar mais de 24 horas para finalizar, o compilador usado é muito importante. A Intel disponibiliza gratuitamente para fins acadêmicos um compilador que otimiza o funcionamento dos processadores.

Capítulo 7

Conclusões e perspectivas

7.1 Conclusões

O comportamento superparamagnético em temperatura ambiente de nanopartículas de magnetita com $10nm$ de diâmetro foi observado em medidas ZFC-FC a 50 Oe de amostras de ferrofluido comercial diluído em água com concentrações da ordem de $10^{14}part./ml$.

Em amostras de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica, formadas pela mistura binária de LK e água, e dopadas com a mesma concentração de partículas, foram observadas temperaturas de bloqueio com valores de $317(2)K$ (amostra I3) e $332(1)K$ (amostra I5). Quando a concentração de LK era inferior à necessária para a formação de micelas no sistema, as nanopartículas magnéticas voltavam a apresentar comportamento superparamagnético. Pode-se concluir então que o ancoramento entre micelas e nanopartículas é uma condição necessária para o aumento dramático da temperatura de bloqueio.

A concentração de partículas magnéticas também interfere no aumento da temperatura de bloqueio, como foi observado na medida ZFC-FC para a amostra I4, com uma concentração de partículas 100 vezes maior do que I5. Para esta amostra T_B estava acima de $350K$, fora do intervalo de temperatura da medida. Em sistemas com uma concentração maior de material magnético a interação dipolar entre as partículas pode não ser desprezível, fazendo com que T_B do sistema também aumente. Outra explicação é que a partir de uma determinada concentração ocorra a formação de aglomerados de partículas, o que também provocaria um aumento da temperatura de bloqueio.

A concentração de laurato de potássio também está associada a um aumento de T_B , como foi observado para as amostras I3 e I5, pois com uma concentração maior de LK o número de micelas também aumenta. Como a

mudança no comportamento magnético das nanopartículas está relacionado ao seu ancoramento com as micelas do cristal, a quantidade destas últimas tem um papel importante na caracterização magnética desses sistemas.

Em amostras de cristal líquido formadas por LK, água e decanol, e dopadas com nanopartículas de magnetita, foi possível determinar, por meio de medidas ZFC-FC, as transições entre as fases micelar isotrópica e nemática discótica. Na região de temperatura da fase discótica, a curva de magnetização mostrou um aspecto de sino, similar ao comportamento esperado pelo parâmetro de ordem desta fase. Isto pode ser entendido como uma consequência do bloqueio das nanopartículas dispersas no cristal líquido, junto com um ordenamento delas devido ao ordenamento do cristal. As temperaturas de transição foram confirmadas por medidas de suscetibilidade AC.

Também foram estudados cristais líquidos dopados com nanofios de níquel eletrodepositados em lâminas porosas de alumina. O processo de síntese dos nanofios foi dominado, assim com a sua liberação da matriz de alumina para dopar as amostras de cristal líquido. No entanto, foram observados grandes aglomerados de fios, indicando que são necessários mais estudos para melhorar a estabilidade dessas amostras. As curvas ZFC-FC obtidas para esses sistema mostram um comportamento bloqueado durante toda medida, como o esperado devido a alta anisotropia de forma dos fios.

Foram feitas simulações Monte Carlo para estudar possíveis mecanismos que levam a um aumento significativo da temperatura de bloqueio de nanopartículas de magnetita, como as utilizadas para dopar os cristais líquidos estudados. Nas simulações foram determinadas as dependências de T_B de um sistema de nanopartículas com a anisotropia magneto-cristalina e com a constante de troca entre momentos vizinhos. Foi verificado que as maiores mudanças de T_B são obtidas com variações relativamente pequenas da constante de troca. Foi observado também que a introdução de uma anisotropia radial nos momentos da superfície das nanopartículas leva a uma diminuição de T_B , indicando que não seria esse o efeito do cristal líquido nas nanopartículas. No entanto uma anisotropia superficial com uma expressão similar à energia de troca levou a um aumento significativo da temperatura de bloqueio, sugerindo que o efeito do ancoramento entre micelas e nanopartículas pode ser mais de caráter eletromagnético do que mecânico. Porém, não se pode afirmar que estes resultados sejam conclusivos, havendo a necessidade de mais estudos, principalmente experimentais.

7.2 Perspectivas

Uma das conclusões desta dissertação é que ainda há vários pontos a serem explorados como: estudo mais detalhado da influência da concentração das partículas e da sua carga superficial na temperatura de bloqueio, medidas de ciclos de histerese no regime bloqueado e superparamagnético para observar a coercividade, medida de ressonância ferromagnética para determinar a barreira efetiva de anisotropia das partículas no ferrofluido e no cristal líquido, entre outros. Também é necessário investigar a possível formação de aglomerados de nanopartículas acima de uma determinada concentração.

Para uma melhor compreensão da origem do acoplamento entre o cristal líquido e as nanopartículas também seria necessário um estudo de nanopartículas dispersas em cristais líquidos termotrópicos, apesar das dificuldades da formação de sistemas estáveis com esses materiais, e em outros meios viscosos.

Com relação aos nanofios magnéticos em cristais líquidos liotrópicos é necessário melhorar a estabilidade das amostras para poder observar se a introdução de materiais com alta anisotropia de forma influencia no alinhamento do cristal na presença de um campo magnético, como foi proposto por Brochard e de Gennes.

Referências Bibliográficas

- [1] Robert C. O’Handley. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley-Interscience Publication, Massachusetts Institute of Technology, 2000.
- [2] C. P. Bean and J. D. Livingston. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.*, 30(4):120S–129S, 1959.
- [3] Paolo Allia, Marco Coisson, Paola Tiberto, Franco Vinai, Marcelo Knobel, M. A. Novak, and W. C. Nunes. Granular cu-co alloys as interacting superparamagnets. *Phys. Rev. B*, 64(14):144420, Sep 2001.
- [4] G. F. Goya. Spinel oxides. Website acessado em 31.05.2010. <http://knol.google.com/k/gerardo-f-goya/spinel-oxides/19zqxfeerpqe7/3>.
- [5] D. O. Smith. Magnetization of a magnetite single crystal near the curie point. *Phys. Rev.*, 102(4):959–963, May 1956.
- [6] Ricardo Aragón. Cubic magnetic anisotropy of nonstoichiometric magnetite. *Phys. Rev. B*, 46(9):5334–5338, Sep 1992.
- [7] A. P. Guimarães. *Introdução ao Nanomagnetismo*. Notas de aula, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2006.
- [8] E. M. Lifshitz and G. T. Rado. Torque measurements of the anisotropy of energy and magnetization of nickel. *Journal of Applied Physics*, 39(2):504–510, 1968.
- [9] Antônio M. Figueiredo Neto and Silvio R. A. Salinas. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystal*. Oxford, New York, 2005.
- [10] Satyendra Kumar. *Liquid Crystal, Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions*. Cambridge, United Kingdom, 2001.

- [11] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford Science Publications, United States, 1993.
- [12] F. C. Frank. On the theory of liquid crystals. *Discuss Faraday Soc.*, 25:19–28, 1958.
- [13] Günter Reiss and Andreas Hütten. Magnetic nanoparticles: Applications beyond data storage. *Nature Materials*, 4:725–726, 2005.
- [14] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, and E. Duguet. Magnetic nanoparticle design for medical applications. *Progress in Solid State Chemistry*, 34(2-4):237 – 247, 2006. Advanced Functional Nanomaterials - from Nanoscale Objects to Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials.
- [15] Shik Chi Tsang and Valérie Caps. Magnetically separable, carbon-supported nanocatalyst for the manufacture of fine chemicals. *Angew. Chem. Int.*, 43:5645–5649, 2004.
- [16] Rudolf Hergt, Silvio Dutz, Robert Müller, and Matthias Zeisberger. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(38):S2919, 2006.
- [17] Tobias Neuberger, Bernhard Schöpfa, Heinrich Hofmannb, Margarete Hofmannc, and Brigitte von Rechenberg. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1):483–496, 2005.
- [18] Min-Hung Liao and Dong-Hwang Chen. Immobilization of yeast alcohol dehydrogenase on magnetic nanoparticles for improving its stability. *Biotechnology Letters*, 23(20):1723–1727, 2001.
- [19] Xavier Batlle and Amílcar Labarta. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D*, 35(6):R15–R42, 2002.
- [20] Toshihiko Sato, Tetsuo Iijima, Masahiro Seki, and Nobuo Inagaki. Magnetic properties of ultrafine ferrite particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 65(2-3):252 – 256, 1987.
- [21] G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 94(5):3520, 2003.

- [22] D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair, and A. E. Berkowitz. Anomalous moment and anisotropy behavior in Fe_3O_4 films. *Phys. Rev. B*, 53(14):9175–9187, Apr 1996.
- [23] J. M. Vargas, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, M. Knobel, and D. Zanchet. Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 72(18):184428, Nov 2005.
- [24] T. Zhang, J. Ge, Y. Hu, and Y. Yin. A general approach for transferring hydrophobic nanocrystals into water. *Nano Letters*, 7(10):3203–3207, 2007.
- [25] T. J. Daou, J. M. Grenche, and G. Pourroy. Coupling agent effect on magnetic properties of functionalized magnetite-based nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 20(18):5869–5875, 2008.
- [26] A. H. Morrish and K. Haneda. Magnetic structure of small $NiFe_2O_4$ particles. *Journal of Applied Physics*, 52(3):2496 – 2498, 1981.
- [27] F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, and R. Perzynski. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects. *J. Magn. Magn. Mater.*, 186:175 – 187, 1998.
- [28] N. Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *J. of American Statistical Association*, 44:335–341, 1949.
- [29] Markus Porto. Effect of positional disorder in systems of ultrafine ferromagnetic particles. *The European Physical Journal B*, 26(2):229–234, 2002.
- [30] Markus Porto. Relative significance of particle anisotropy in systems of ultrafine ferromagnetic particles. *J. Appl. Phys.*, 92(10):6057–6061, 2002.
- [31] D. Serantes, D. Baldomir, M. Pereiro, J.E. Arias, C. Mateo-Mateo, M.C. Buján-Núñez, C. Vázquez-Vázquez, and J. Rivas. Interplay between the magnetic field and the dipolar interaction on a magnetic nanoparticle system: A monte carlo study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(47-51):5224 – 5226, 2008. Non-Crystalline Solids 9, 9th International Workshop on Non-Crystalline Solids.
- [32] Òscar Iglesias and Amílcar Labarta. Finite-size and surface effects in maghemite nanoparticles: Monte carlo simulations. *Phys. Rev. B*, 63(18):184416, Apr 2001.

- [33] Òscar Iglesias and Amílcar Labarta. Role of surface disorder on the magnetic properties and hysteresis of nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 343(1-4):286 – 292, 2004. Proceedings of the Fourth Intional Conference on Hysteresis and Micromagnetic Modeling.
- [34] Òscar Iglesias and Amílcar Labarta. Influence of surface anisotropy on the hysteresis of magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290-291(Part 1):738 – 741, 2005. Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia (JEMS’ 04).
- [35] Marianna Vasilakaki and Kalliopi Trohidou. Surface effects on the magnetic behaviour of nanoparticles with core/shell morphology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(13), 2008.
- [36] L. Berger, Y. Labaye, M. Tamine, and J. M. D. Coey. Ferromagnetic nanoparticles with strong surface anisotropy: Spin structures and magnetization processes. *Phys. Rev. B*, 77(10):104431, Mar 2008.
- [37] J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo, and J. Mejia-Lopez. Effect of surface anisotropy on the magnetic properties of magnetite nanoparticles: A heisenberg–monte carlo study. *Journal of Applied Physics*, 103(11):113906, 2008.
- [38] Alberto Striolo. On the solution self-assembly of nanocolloidal brushes: insights from simulations. *Nanotechnology*, 19(44), 2008.
- [39] L.L. Castro, M.F. da Silva, A.F. Bakuzis, and R. Miotto. Aggregate formation on polydisperse ferrofluids: A monte carlo analysis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1):553 – 558, 2005. Proceedings of the Fifth International Conference on Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers.
- [40] L. L. Castro, G. R. R. Gonçalves, K. Skeff Neto, P. C. Morais, A. F. Bakuzis, and R. Miotto. Role of surfactant molecules in magnetic fluid: Comparison of monte carlo simulation and electron magnetic resonance. *Phys. Rev. E*, 78(6):061507, Dec 2008.
- [41] L. J. Yu and A. Saupe. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, 45(12):1000–1003, Sep 1980.
- [42] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liébert. Orientational order parameter and shape anisotropy of the micelles in a lyotropic nematic phase. *Phys. Rev. A*, 31(6):4047–4048, Jun 1985.

- [43] F. Brochard and P. G. de Gennes. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals. *Journal de Physique*, 31:691–708, julho 1970.
- [44] Derek Walton and Suhaila M. Shibli. Magnetic blocking in ferronematics liquid crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226:1948–1950, 2001.
- [45] Derek Walton and Suhaila M. Shibli. Effect of the liquid crystal occur environment on the aggregation of magnetic grains in ferronematics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 279:283–288, 2004.
- [46] G. F. Goya, S. L. Gómez, and S. M. Shibli. Magnetic dynamics of iron-oxide nanoparticles in frozen ferrofluids and ferronematics. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 22:33–38, 2004.
- [47] Darlene I. Santiago-Quñones, Aldo Acevedo, and Carlos Rinaldi. Magnetic and magnetorheological characterization of a polymer liquid crystal ferronematic. *Journal of Applied Physics*, 105(7):07B512, 2009.
- [48] T. M. Whitney, P. C. Searson, J. S. Jiang, and C. L. Chien. Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires. *Science*, 261(5126):1316–1319, 1993.
- [49] K. Nielsch, F. Muller, A. P. Li, and U. Gosele. Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition. *Advanced Materials*, 12(8):582–586, 2000.
- [50] Hideki Masuda and Kenji Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268(5216):1466–1468, 1995.
- [51] Gaurav Sharma, Michael V. Pishko, and Craig A. Grimes. Fabrication of metallic nanowire arrays by electrodeposition into nanoporous alumina membranes: effect of barrier layer. *Journal of Materials Science*, 13(42):4738–4744, 2007.
- [52] Sachiko Ono and Noboru Masuko. Evalution of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum. *Surface & Coatings Technology*, 169:139–142, 2003.
- [53] M. Vazquez, K. Pirola, M. Hernandez-Velez, V. M. Prida, D. Navas, R. Sanz, F. Batallan, and J. Velazquez. Magnetic properties of densely packed arrays of ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter. *Journal of Applied Physics*, 95(11):6642–6644, 2004.

- [54] S. W. Lin, S. C. Chang, R. S. Liu, S. F. Hu, and N. T. Jan. Fabrication and magnetic properties of nickel nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 282:28–31, 2004.
- [55] C. Lapointe et al. Static and dynamic properties of magnetic nanowires in nematic fluids. *J. of Applied Physics*, 97:10Q304, 2005.
- [56] V. Berejnov et al. Lyotropic system potassium laurate/1-decanol/water as a carrier medium for a ferronematic liquid crystal: Phase diagram study. *J. Phys. Chem. B*, 102:7132–7138, 1998.
- [57] Feiyue Li, Lan Zhang, and Robert M. Metzger. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. *Chem. Mater.*, 10:2470–2480, 1998.
- [58] Robert M. Metzger and Valery V. Konovalov et al. Magnetic nanowires in hexagonally ordered pores of alumina. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36:30–35, 2000.
- [59] Yanchun Zhao and Miao Chen et al. A facile approach to formation of through-hole porous anodic aluminum oxide film. *Materials Letter*, 59:40–43, 2005.
- [60] Charles da Rocha Silva. *Estudo das Interações Magnéticas em Nanofios de Ni obtidos por eletrodeposição AC*. Dissertação, Universidade de São Paulo, Instituto de Física, 2007.
- [61] L. Néel. Theorie du ferrimagnetisme, applications aux ferrites. *Annales de physique*, 3:137, 1948.
- [62] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, 1996.
- [63] Makoto Matsumoto and Takuji Nishimura. Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Trans. Model. Comput. Simul.*, 8(1):3–30, 1998.