

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

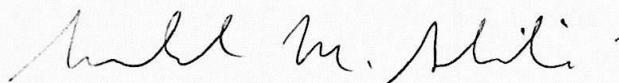
Instituto de Física

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3959 ex. 1

“Estudo do Fenômeno de Bloqueio em Ferronemáticos e Ferrofluidos”

David César Ardiles Saravia



Orientadora: Profa. Dra. Suhaila Maluf Shibli

SBI-IFUSP



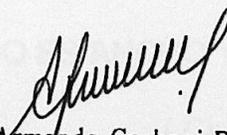
305M810T3959

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Instituto
de Física da Universidade
de São Paulo, para a
obtenção do Título de
Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Suhaila Maluf Shibli (orientadora)	IFUSP
Prof. Dr. Said Rahnamaye Rabbani	IFUSP
Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes	UEM

2003



Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

del. 18/12/03

530.429

A 676e

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Ardiles Saravia, David César

Estudo do Fenômeno de Bloqueio em Ferronemáticos
e Ferrofluídos. São Paulo, 2003

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

Orientador: Profa. Dra. Suhaila Maluf Shibli

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Cristais líquidos;
2. Ferrofluídos; 3. Ferronemáticos;
4. Superparamagnetismo ;
5. Fenômeno de bloqueio.

USP/IF/SBI-077/2003

Agradecimentos

Seja DEUS testemunha nos meus agradecimentos; a ele por ter dado vida e saúde a quem me deram a vida, Domingo Renato e Felicitas Modesta, meus pais, que por muitos anos me deram forças mil com a temperança própria deles e que uma vida não me seria suficiente para ser-lhes grato, aos meus irmãos Júlia Betty e Abnel Renato, que com muito amor e carinho sempre estiveram comigo, sempre esperando por cada fim de ano e passarmos mais um natal juntos. À Maryorie Betty, minha sobrinha, por representar a alegria dos meus pais e da minha família.

Agradeço por sempre a existência de Roseline, minha esposa e Renatinho Daniel, meu filho, dois seres que chegaram para dar luz aos meus dias e me acompanharem nesta estrada da vida.

À professora Suhaila, por ter me dado a oportunidade de realizar mais uma etapa acadêmica, neste longo percurso profissional.

Aos professores Derek Walton da McMaster University (Hamilton – Canadá) pela ajuda com as medidas magnéticas e de transmitância, Gerardo Goya (IFUSP) e Hatsumi Mukai (UEM) pelas importantes e frutíferas discussões e Agnes Bee por nos fornecer os ferrofluidos citrados.

Ao povo brasileiro, que através da USP, me deram toda a minha formação de Físico, desde o início da minha graduação em 1995, até hoje.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro e crédito no projeto de pesquisa culminado.

“ EL MUNDO ES ANCHO Y AJENO “

(Ciro Alegria)

Resumo

Devido ao acoplamento mecânico existente entre os grãos de ferrofluido (FF) e a matriz de cristal líquido liotrópico (CLL), dispersões de partículas ferromagnéticas reduzem consideravelmente os campos magnéticos aplicados aos CLL's, requeridos para adquirir a orientação estrutural desta matriz. Portanto, a relação entre estes dois compostos líquidos, resultando no ferronemático, têm sido amplamente utilizado em nosso laboratório, primeiramente por motivos práticos (aceleração da ordenação das micelas dos CLL's) e posteriormente, devido aos interessantes comportamentos magnéticos e ópticos apresentados neste trabalho.

Observamos que os ferronemáticos apresentam um comportamento de bloqueio rotacional, ou seja, o tempo de reorientação temporal das partículas magnéticas, neste meio, é mais longo do que o tempo do experimento, à temperatura ambiente. Reorientação magnética temporal, de partículas magnéticas com 10nm em tamanho, quando imersos em água (ferrofluidos) ou em cristais líquidos liotrópicos nemáticos (ferronemáticos) apresentaram comportamentos diferentes, sendo superparamagnético no primeiro caso em contraste com o comportamento bloqueado, do segundo. Este resultado foi também encontrado em medidas ópticas (transmissão). Pela técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) confirmamos uma distribuição de tamanhos regulares e com formato de grão quase esférico. No entanto, ferronemáticos contendo partículas com tamanhos menores do que 7 nm não apresentaram o comportamento de bloqueio, se observado magnética e/ou opticamente com tempos longos de relaxação.

Portanto, verificamos que o fenômeno de bloqueio das partículas magnéticas dependem do meio onde se encontram, bem como, de seu tamanho.

Abstract

Due to a well-known mechanical coupling between the magnetic grains of ferrofluids and lyonematic liquid crystals (LLC), is possible to achieve the desired orientation of the LLC's micelles in lower magnetic fields. This behavior has made the mixture of these both fluids, which results in ferronematics, widely used in our laboratory, first of all because of its practical purposes and secondly due to its interesting magnetic and optical results, as shown in this work.

Ferronematics presented an elongated single domain magnetic particles whose moment is static, i.e., that the magnetic grains are blocked. In other words that the reorientation time for reversal of the magnetic moment is longer than an experimental time at room temperature. If the ferrofluid particles are paramagnetic they cannot possibly orient the liquid crystal. In order to do this they must be blocked at room temperature. It will be shown that this is not the case for ferrofluids, but that when the ferrofluid is added to the liquid crystal the particles become blocked, for grains with sizes of 10nm. The same results are observed on the optical measurements. It is also shown, by SAXS measurements, that this behavior is not due to aggregation of the magnetic particles.

Nevertheless, the blocking phenomena for LLC's doped with smaller magnetic grains (2.5 and 4.3 nm) presented superparamagnetic behavior. So, from our results we have verified that the blocking behavior is dependent of the media and also of the size of the magnetic particles.

ÍNDICE:

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	7
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	10
2.1 - OS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	10
2.2 - RESUMO DA HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	10
2.2.1 - ESTADO LÍQUIDO CRISTALINO.....	12
2.2.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	13
2.2.3 - FASES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	13
2.2.3.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.....	13
2.2.3.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS.....	15
2.3 - FERROFLUIDOS.....	17
2.4 - FERRONEMÁTICOS.....	18
CAPÍTULO 3 - SUPERPARAMAGNETISMO.....	20
3.1 - RELAXAÇÃO MAGNÉTICA.....	20
3.2 - CONJUNTOS DE PARTÍCULAS - FÓRMULAS DE LANGEVIN.....	28
3.3 - SUSCEPTIBILIDADE INICIAL.....	31
3.4 - SISTEMAS GRANULARES.....	33
3.5 - DIMENSIONALIDADE DO SISTEMA.....	35
3.6 - ANISOTROPIA MAGNÉTICA.....	36
3.7 - O LIMITE DA PERCOLAÇÃO.....	41
3.8 - HIDRODINÂMICA DE FERRONEMÁTICOS E FERROFLUIDOS.....	41
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1 - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	45
4.1.1 - MATERIAIS.....	45
4.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	48
4.2.1 - MEDIDAS MAGNÉTICAS.....	48
4.2.2 - MEDIDAS ÓPTICAS.....	51
4.2.3 - MEDIDAS CRISTALOGRAFICAS.....	60
CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO.....	63

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....65

CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....67

REFERÊNCIAS.....68

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O intuito deste trabalho foi obter informações à respeito das propriedades físicas das nanopartículas magnéticas, quando introduzidas em ferrofluidos (FF) e ferronemáticos (FN), principalmente relacionados ao fenômeno de bloqueio, reorientação magnética e conduta superparamagnética.

O fenômeno de bloqueio e a relaxação magnética destas partículas foram estudadas, [1-9] parcialmente, em ferrofluidos. Neste trabalho fizemos um estudo similar nos ferronemáticos utilizando ferrofluidos com diferentes tamanhos de grãos de formato esférico. Os ferrofluidos, que utilizamos para dopar o Cristal Líquido, também foram estudados e analisados teoricamente. Estes Fluidos Complexos são materiais de grande importância tecnológica devido às suas propriedades físicas particulares [1- 4]. Os sistemas estudados são magneto-nanoscópicos e são formados por partículas ou aglomerados magnéticos cujo tamanho é da ordem de alguns nanômetros.

Destacamos a utilização de nanopartículas para a produção de ímãs com campos muito intensos, maiores que os construídos com materiais magnéticos doces, com menor perda de energia, bem como, no desenho e construção de microsensores magnéticos [6,7], diagnóstico médico e drogas magnéticas [8,9], catálise, líquidos magnéticos para desenvolver sistemas de aplicação de medicamentos e tratamento, pigmentos em pinturas e cerâmicas, mostradores eletro-ópticos digitais (utilizados, p.ex., em relógios e calculadoras), écrans de computador e TV, janelas de transparência controlada ("cortinas eletrônicas"), sensores de temperatura, válvulas de luz (utilizadas, p. ex., em comunicação por fibra óptica), microamortecedores em sistemas de equipamentos de raios-X, micromáquinas [6, 7,10-12].

Ainda, há enormes perspectivas de seu uso em sistemas computacionais, seja para a leitura ou gravação, ou no próprio armazenamento de informação utilizando a direção e sentido dos momentos magnéticos das nanopartículas [13].

As dimensões reduzidas das partículas, junto com as nanoestruturas formadas, fazem com que os sistemas granulares apresentem uma rica variedade de propriedades físicas interessantes, que além da sua relevância tecnológica formam um conjunto único para estudar diversos conceitos intrincados na Física da matéria condensada, tal como o *superparamagnetismo*.

Nas referências [1,2] anteriormente citadas, nenhum estudo foi realizado à respeito do tamanho e forma do grão a ser usado (p.ex., devido ao tamanho reduzido induz-se o superparamagnetismo e pelo formato do grão aparecem algumas anisotropias), quando dopamos os cristais líquidos com ferrofluido.

O estudo do fenômeno de bloqueio das partículas magnéticas nestes materiais, foi baseado no estudo das reorientações e relaxações temporais observadas por meio de técnicas magnéticas e ópticas.

Utilizamos a técnica de MOLP (microscopia óptica de luz polarizada) disponível no Grupo de Fluidos Complexos (GFCx) do IFUSP, para a caracterização de amostras através de medidas de reorientação temporal por transmitância da amostra e para a análise da textura do CL e do FN para um estudo comportamental dos grãos. A teoria de magnetização, para a análise dos ferrofluidos e ferronemáticos, foi fundamental neste trabalho [1-4]. Para avaliarmos a forma de agregamento das partículas magnéticas dos ferrofluidos utilizou-se a técnica de SAXS (espalhamento de raios-X a baixos ângulos) no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). Através destas medidas morfológicas, em função da concentração dos grãos magnéticos, avaliamos até que ponto nosso modelo de grão monodomínio pode ser estabelecido em nosso trabalho. Complementaram a análise, as medidas magnéticas com o uso de um SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), de onde obtivemos as curvas do momento magnético das partículas magnéticas em função do tempo, para verificarmos a conduta superparamagnética nos ferrofluidos e ferronemáticos. Comparamos as medidas de reorientação magnética dos ferronemáticos com as medidas em ferrofluido puro e diluído em água (por reorientação óptica e magneto óptica) para averiguarmos se magneticamente ocorre o fenômeno de bloqueio. Em todas as técnicas, utilizamos tamanhos de grãos diferentes (entre 2,5 e 10 nm)

com diferentes concentrações de partículas magnéticas. Assim, pudemos estudar se a ocorrência do fenômeno de bloqueio, deveu-se ao meio, forma, tamanho ou concentração das partículas magnéticas presentes em nossos materiais (FN e FF) e verificar até que ponto torna-se relevante a consideração da competitividade entre torques magnético e mecânico presentes nestes materiais.

Embora tenhamos citado nos caps. 2 e 3, aspectos teóricos, entendemos que seja necessário um capítulo a parte para a descrição formal da teoria do superparamagnetismo e sistemas nanoscópicos granulares, fundamentos estes que consideramos necessários e que nos permitiram elucidar aspectos conclusivos em nosso trabalho. Nele descrevemos formalismos como relaxação magnética, viscosidade magnética, o bloqueio e o formalismo de Langevin. Finalmente, são as partículas ferromagnéticas em cristais líquidos liotrópicos (CLL) (monodomínio) que possuem momentos magnéticos grandes, sendo esta a propriedade útil para a dopagem de CLL's com FF's. Isto aumenta a ação rotacional do conjunto e o campo magnético aplicado é muito baixo, da ordem de alguns Gauss. Há um acoplamento mecânico esperado entre os grãos de FF e a matriz de CLL. Portanto, dispersões de partículas ferromagnéticas reduzem consideravelmente os campos magnéticos aplicados a CLL's requeridos para afetar a orientação estrutural.

2.2- RESUMO DA HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

A descoberta do primeiro CL deve-se ao botânico espanhol Félix Reinitzer, que em 1800 ao estudar os efeitos de aquecimento em certas resinas descobriu uma substância que apresentava propriedades muito especiais. Esta substância quando aquecida passava por um estado intermediário, apresentando características de um líquido turbido e, depois de uma temperatura mais elevada passava a uma condição transparente de um líquido "normal". Este

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1- OS CRISTAIS LÍQUIDOS

Existem duas formas extremas de matéria condensada: homogênea, que são líquidos isotrópicos com uma estrutura média invariante sob rotações e translações arbitrárias, e sólidos cristalinos com estruturas médias que são invariantes apenas com respeito a certas translações de redes discretas, e operações de grupo pontual envolvendo o grupo espacial a que pertence o elemento.

O estado líquido tem ordem de curto alcance mas nenhuma ordem de longo alcance. O estado sólido cristalino tem ordem rotacional e posicional de longo alcance. Este tem uma simetria muito menor que a do estado líquido e pode ter a menor simetria possível consistente com um preenchimento regular de espaço.

Entre estes extremos há sistemas que exibem correlações de curto alcance em algumas direções e ordem de longo alcance em outras, e que têm simetrias intermediárias entre aquelas dos líquidos e cristais. Uma forma desta ordem intermediária é a ordem orientacional. Num cristal periódico, há apenas um conjunto discreto de direções definidas por vetores entre as mais próximas partículas vizinhas, as quais ocupam locais numa rede. Estas direções são as mesmas ao longo da rede e definem uma ordem orientacional de longo alcance frequentemente chamada ordem de ligação-ângulo. É notório que é possível ter-se ordem orientacional de longo alcance na ausência de ordem translacional.

2.2- RESUMO DA HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

A descoberta do primeiro CL deve-se ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer, que em 1888 ao estudar os efeitos do colesterol em plantas, descobriu uma substância (benzoato de colesterila) com propriedades muito especiais. Esta substância quando aquecida passava por um estado intermediário, apresentando uma aparência de um líquido turvo e/ou nebuloso e, apenas a uma temperatura mais elevada passava a uma aparência transparente de um líquido "normal". Este

fato chamou a atenção de Reinitzer pois as transições de fase ocorriam diretamente do estado sólido para o estado líquido, a uma determinada temperatura (ponto de fusão), para as outras substâncias até então conhecidas.

Ele observou a existência de dois pontos de fusão no benzoato, como mostrados na figura abaixo.

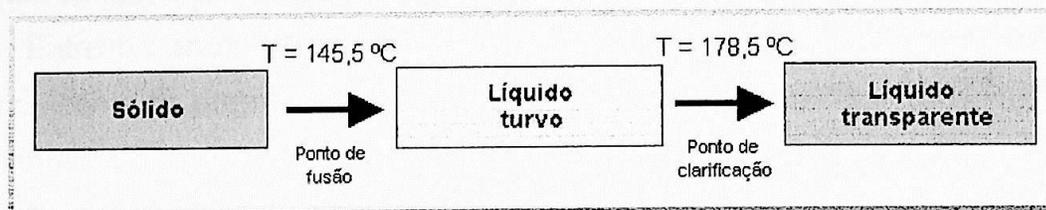


Figura 2.1: Pontos de fusão observados para o benzoato de colesterilo.

Reinitzer suspeitou que algo de especial se passava neste estado intermediário ("mesofase") e enviou uma amostra deste material "misterioso" ao físico alemão Otto Lehmann. Lehmann observou a amostra ao microscópio óptico com luz polarizada (MOLP), que possibilita a observação de certas características ópticas (ex.: birrefringência) dos cristais líquidos, fazendo variar a temperatura, o MOLP possuía uma platina de aquecimento acoplada a ele. Curiosamente, observou que o estado intermediário (um líquido turvo, mas homogêneo) quando observado ao MOLP apresentava as características de um cristal. Daí adveio o nome de Cristal Líquido: uma substância com características mecânicas de um líquido (fluidez) e com características ópticas de um cristal (a luz não se propaga da mesma forma em todas as direções, como aconteceria num líquido "normal"). Lehmann observou, também, o efeito de orientação provocado pelas superfícies fronteira (hoje conhecido como ancoramento).

Pouco tempo depois da descoberta de Lehman, Daniel Vorlander, um químico de origem alemã, conseguiu identificar as características moleculares com mais possibilidades de dar origem aos cristais líquidos. A conclusão mais importante do seu trabalho foi a tendência das moléculas com forma linear, formarem fases líquido-cristalinas.

Em 1922 Georges Friedel publica um trabalho onde descreve as diferentes fases de um CL. Aparece então a classificação dos cristais líquidos como

nemáticos, esméticos ou colestéricos. Friedel explica igualmente a razão pela existência de linhas na observação de cristais líquidos em MOLP, sendo estas correspondentes a bruscas variações da orientação das moléculas. Também, pela observação destas linhas, concluiu que para o caso de CL's esméticos existe uma estrutura de camadas. E é, pela primeira vez, observada a orientação provocada por um campo elétrico num CL.

Entre os anos 1920 e 1958 Carl Orseen e F.C. Frank efetuam um estudo teórico sobre as propriedades elásticas nos CL's, denominada então como "Teoria Contínua".

Em 1942 V. Tsevtkov introduz o parâmetro de ordem $S = 1/2 \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$.

Glenn Brown, químico norte-americano, publica um trabalho de revisão sobre as fases líquido-cristalinas em 1957. Brown é também responsável pela organização da primeira conferência internacional de CL's e pela fundação do Instituto de Cristais Líquidos na Universidade de Kent nos Estados Unidos.

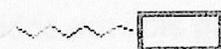
Wilhelm Maier e Alfred Saupe, dois físicos alemães, em 1961 formulam pela primeira vez uma teoria microscópica que relaciona as características moleculares com as fases líquido-cristalinas.

Em 1962 George Gray publica um tratado completo sobre CL's, apresentando grandes contribuições no estudo de CL's macromoleculares-poliméricos.

2.2.1- Estado Líquido-Cristalino

Nas moléculas dos cristais líquidos pelo menos uma das suas dimensões é muito maior do que as outras.

cadeia parafínica



cabeça polar

Figura 2.2: Molécula de Cristal Líquido.

Todas estas formas fazem com que a liberdade total de posição relativa das moléculas que encontramos nos *líquidos normais* (líquidos isotrópicos) estejam parcialmente limitada no caso dos cristais líquidos, ou seja, em certas circunstâncias é mais provável que moléculas em forma de lápis ou de disco se "arrumem" paralelamente às suas vizinhas do que oblíqua ou perpendicularmente a estas, por exemplo. Desta forma vamos encontrar, para determinadas temperaturas, arranjos de moléculas (que se chamam "fases", ou especialmente "mesofases" no caso dos cristais líquidos) menos ordenados que nas fases cristalinas, porém mais ordenados que nos líquidos isotrópicos.

2.2.2- Classificação dos cristais líquidos

As diferentes fases (ou sequências de fases) líquido cristalinas podem surgir devido à variação da temperatura designando-se, neste caso, os cristais líquidos por termotrópicos; ou devido à variação da concentração de uma substância com características especiais num determinado solvente (por exemplo a água), denominados por cristais líquidos liotrópicos.

Tanto os cristais líquidos termotrópicos como os liotrópicos podem ser formados por moléculas de grandes dimensões como polímeros ou macromoléculas, que são formados por sequências flexíveis de um número elevado de unidades moleculares básicas que se repetem, ou por moléculas não poliméricas. No primeiro caso, os cristais líquidos designam-se por macromoleculares ou poliméricos e no segundo, por não- macromoleculares (formados por unidades denominadas micelas).

2.2.3- Fases dos cristais líquidos

Podemos dividir os Cristais Líquidos em dois grandes grupos: Termotrópicos e Liotrópicos.

2.2.3.1- Cristais líquidos termotrópicos

A unidade fundamental é a molécula, de natureza orgânica anisométrica, cujas variações em parâmetros são dadas pela mudança de temperatura.

Fase nemática

Estruturalmente a fase nemática apresenta ordem orientacional de longo alcance e em média as suas moléculas se orientam quase que paralelamente, com uma ordem posicional de curto alcance. O chamado vetor diretor n caracteriza a orientação média na fase nemática e possui um eixo de simetria de ordem infinita, sendo por este motivo $-n$ e $+n$, sentidos indiferentes. Ao longo de n há existência de simetria rotacional, o que caracteriza a uniaxialidade da fase nemática. Uma outra característica, é a não existência de correlação posicional de longo alcance dos centros de massa das moléculas o que determina a fluidez da fase.

Fase esmética

As moléculas, além de se orientarem preferencialmente em torno de uma direção comum, se "arrumam" em camadas. No caso mais simples, o eixo mais longo das moléculas é perpendicular às camadas, podendo em outros casos estar inclinado relativamente a estas. Nestas fases existe uma ordem bem definida segundo a direção perpendicular às camadas (ordem posicional a uma dimensão) e desordem (pelo menos parcial) no plano das camadas. São estas camadas que diferenciam um esmético do outro (A, B, C e H).

Fase colestérica

Pode ser considerada um caso especial da fase nemática. Nesta fase, também conhecida por fase nemática torcida (fase Helicoidal), as moléculas organizam-se localmente como na fase nemática, em torno de uma direção média comum, direção esta que vai rodando helicoidalmente. Os centros de massa não apresentam ordem orientacional de longo alcance e a orientação molecular também é representada por um eixo preferencial, chamado de vetor diretor n . Porém n não é constante no espaço tendo-se um arranjo molecular helicoidal.

2.2.3.2- Cristais líquidos liotrópicos

Cristais líquidos liotrópicos são misturas de moléculas anfifílicas em um solvente (em geral água) que apresentam grau de ordem orientacional dependendo da temperatura e concentrações relativas dos constituintes. Em cristais líquidos liotrópicos as unidades básicas são agregados de moléculas anfifílicas, chamadas de micelas. As micelas diretas (Figura 2.3 a e b) possuem a região polar das moléculas anfifílicas voltadas para o exterior das micelas. As micelas reversas (Figura 2.3 c) são aquelas em que há uma inversão da orientação das moléculas anfifílicas.

Somente em 1950 foi possível a observação deste tipo de cristal líquido, graças aos estudos de Elliott & Ambrose e posteriormente em mais detalhe por Robinson.

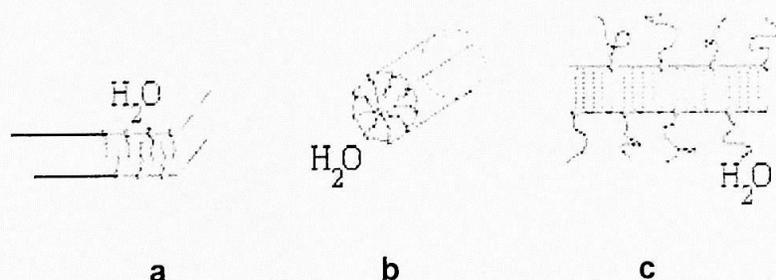


Figura 2.3: Estrutura de uma micela (a e b) direta e (c) reversa.

Acima de uma concentração micelar crítica (cmc), as moléculas se agrupam formando micelas. As micelas possuem um núcleo hidrofóbico, formado pelas cadeias parafínicas e uma parte polar na superfície, formada por grupos iônicos. Os parâmetros relevantes nas transições de fase são: pequenas variações na concentração, temperatura e pressão.

Apresentaremos, apenas, as fases dos CLL's utilizados neste trabalho:

Fase nemática

A obtenção de padrões de difração por raios-X, medidas magneto ópticas, e de espalhamento, permitem caracterizar as diferentes fases. A fase nemática se divide em uniaxial e biaxial; a primeira por sua vez se divide em calamítica e discótica e a segunda é encontrada apenas nos liotrópicos.

Fase nemática uniaxial calamítica (Nc), possui anisotropia de susceptibilidade diamagnética positiva ($\chi_a > 0$) e anisotropia óptica negativa, com um valor de campo $H \geq 10$ KG paralelo ao vetor diretor n , conseguimos que este se oriente após certo intervalo de tempo ($n \parallel H$) (Figura 2.4). As micelas apresentam formato de cilindros.

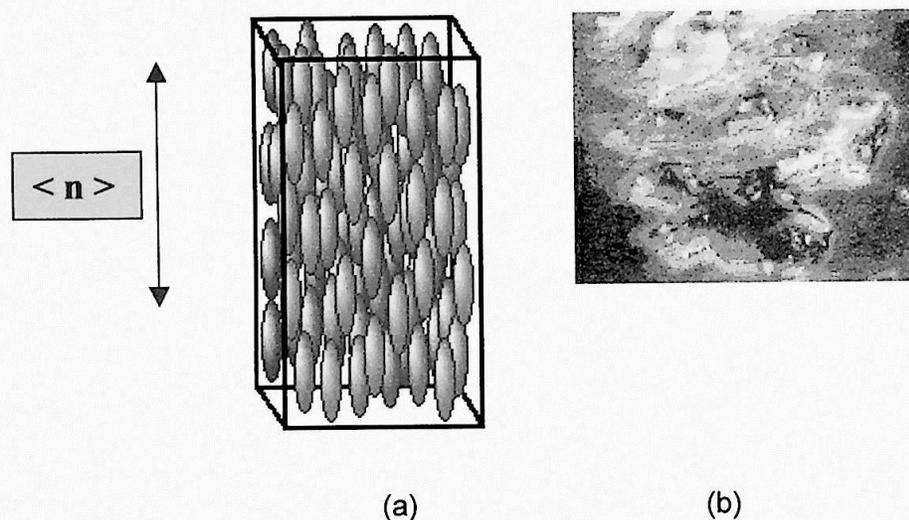


Figura 2.4: (a) Fase nemática uniaxial calamítica e (b) foto por MOLP.

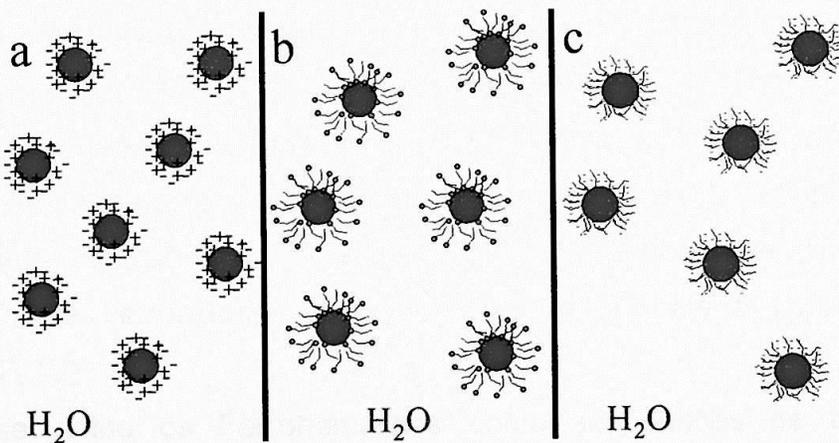
Fase nemática uniaxial discótica (Nd), as micelas apresentam formato de discos.

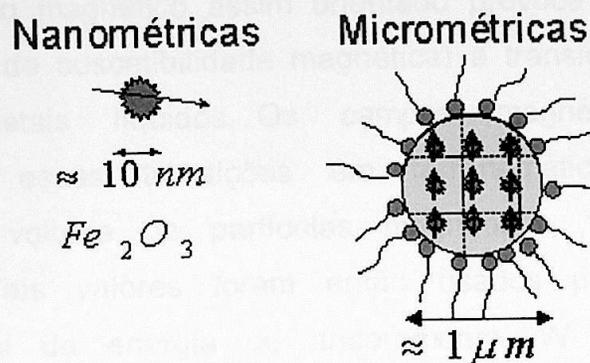
Fase nemática biaxial (NBX), possui três eixos de simetria de ordem dois, ortogonais entre si (simetria D_{2h}). Segundo o modelo de micela única (intrínsecamente biaxiais), as fases nemáticas se originam em torno dos eixos de simetria da micela. Além de apresentar três graus de liberdade nos ângulos respectivos; α , β e γ .

2.3- FERROFLUIDOS

São líquidos magnéticos constituídos de partículas coloidais de pequenos grãos (da ordem de 10 nm) de um material magnético em solução em um líquido carreador (água, óleo, solventes orgânicos). Em virtude de suas propriedades completamente originais em presença de um campo magnético, estes materiais vêm despertando muito interesse, pelo fato de ser líquido e ao mesmo tempo magnético.

Foram utilizados dois tipos de ferrofluidos neste trabalho; os tradicionais (surfactados) (Figura 2.5 b), obtidos a partir da trituração de partículas na presença de um surfactante e os citratados (Figura 2.5 c), (que possuem características de ferrofluidos surfactados e iônicos (Figura 2.5 a),) [10, 11].





d

Figura 2.5: Ferrofluidos: lônico (a), surfactado (b), citratado(c), dimensões (d).

2.4- FERRONEMÁTICOS

A característica fundamental da **ordem nemática** em Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL) é que as micelas possuem uma ordem orientacional de longo alcance, orientando-se paralelamente umas em relação às outras e não apresentam ordem posicional de longo alcance, o que determina a fluidez desta fase. É com base neste fundamento que se faz a *adição de ferrofluido* às misturas liotrópicas, para auxiliar no alinhamento das micelas do CLL [14,15] a fim de reduzir o campo necessário para orientá-lo magneticamente. Tal orientação ocorre devido ao acoplamento mecânico entre os grãos do ferrofluido e o diretor da fase nemática uniaxial, facilitando a orientação dos eixos ópticos das micelas com campos magnéticos reduzidos. Isto origina um novo material, chamado de FERRONEMÁTICO.

Definem-se então os Ferronemáticos como suspensões de baixíssima concentração em volume, de finas partículas magnéticas ($d=10\text{nm}$, aproximadamente), em CLLFN (Cristais Líquidos Liotrópicos Ferronemáticos).

Ferronemáticos de cristal líquido liotrópico compostos por: laurato de potássio, 1-Decanol e água destilada, apresentam baixa anisotropia de suscetibilidade magnética, em presença do alto campo magnético orientado paralelamente com o vetor diretor (alinhamento molecular). Estes materiais apresentam instabilidades que foram estudadas à luz da teoria de Burylov e

Raikher [12]. O campo magnético assim orientado provoca (de acordo com o valor da anisotropia de suscetibilidade magnética) a transição de Fredericksz, conhecida nos cristais líquidos. Os campos magnéticos críticos (B_{FN}) correspondentes a essas transições em ferronemáticos de diferentes concentrações, em volume de partículas magnéticas, foram encontradas experimentalmente. Tais valores foram então usados para se estimar a densidade superficial da energia de ancoramento, W , das moléculas do cristal líquido sobre a superfície da partícula magnética. Isto foi averiguado para W variando de 3 a $50 \times 10^{-7} \text{ N/m}$. O parâmetro calculado da teoria $\omega = (W d) / K \sim 10^{-3} \ll 1$ ($K = 2,15 \times 10^{-11} \text{ N}$) está em acordo com a constante elástica de Frank. Confirmamos assim o fraco ancoramento das moléculas dos ferronemáticos, o que nos permitiu assumir a condição de ancoramento fraco entre nossa mistura e a superfície de contato (microslide).

CAPÍTULO 3 - SUPERPARAMAGNETISMO

Nome introduzido por Bean e Livingston [4], pela analogia com sistemas paramagnéticos, para descrever o comportamento de nanosistemas magnéticos granulares, cujo momento magnético efetivo é maior quando comparado com sistemas magnéticos não granulares.

A primeira suposição da teoria superparamagnética é a de considerar que os momentos magnéticos atômicos no interior de uma partícula se movimentam coerentemente (rotação coerente), ou seja, que o momento magnético total pode ser representado por um único vetor clássico de magnitude $\mu = \mu_{at} N$, de onde μ_{at} é o momento magnético atômico e N é o número de átomos magnéticos que compõem esta partícula. No caso mais simples, a direção do momento magnético é determinada pela anisotropia uniaxial (de origem magnetocristalina), de forma (magnetostática) ou tamanho da partícula (anisotropia de superfície) e magnetostrição, devido a um campo magnético externo aplicado.

Para nosso modelo, consideraremos as propriedades magnéticas de um conjunto de partículas não interagentes (sem considerar uma distribuição de tamanhos muito larga) e com uma distribuição aleatória de eixos de fácil magnetização (interação dipolar fraca).

3.1- RELAXAÇÃO MAGNÉTICA

Depois da aplicação de um campo magnético H , as partículas de um ferrofluido retornam ao equilíbrio por dois mecanismos diferentes:

(1) Relaxação Browniana [3], obtido através da difusão rotacional da partícula dentro do líquido portador, com um tempo de relaxação

$$\tau_B = 3V'\eta / kT \quad (3.1)$$

onde V' é o volume hidrodinâmico da partícula, η a viscosidade dinâmica do líquido portador, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta, e

(2) Relaxação Néel [1], i.e., rotação do vetor magnetização interno à partícula, com uma constante de tempo

$$\tau_N = \tau_0 \exp(\Delta E / kT) \quad (3.2)$$

onde τ_0 é usualmente aproximado para 10^{-9} s, e

$$\Delta E = K\alpha V(1-h)^2 \quad (3.3)$$

é a energia da barreira, assumindo partículas uniaxiais sem interação, $h = H/H_K$ o campo reduzido, sendo H_K o campo interno devido às anisotropias. Um parâmetro importante será $\alpha = \Delta E / kT \gg 1$.

Partículas que não relaxam pelo mecanismo de Néel dentro do período de medida são conhecidos como *partículas bloqueadas* e não contribuem para a mudança de magnetização dentro do intervalo de tempo considerado. Em geral, ambos mecanismos contribuem para a magnetização de um tempo de relaxação efetivo de:

$$\tau_{ef} = \tau_N \tau_B / (\tau_N + \tau_B) \quad (3.4)$$

quando aplicado em toda fração de partícula única [16]. Se a rotação Browniana é inibida (isto é, por congelamento ou secagem da amostra) τ_{ef} é igual τ_N .

Uma partícula muito pequena terá uma direção preferencial chamada *eixo de fácil magnetização* (também conhecido como eixo fácil), que é a direção onde preferencialmente estará o vetor momento magnético. A relaxação temporal destas partículas monodomínio pode ser descrita com uma lei do tipo Arrhenius (que obedece ao comportamento da Relaxação Néel [1]).

$$M(t) = M(t_0) \exp(-t / \tau_B) \quad (3.5)$$

onde $M(t_0)$ é a magnetização inicial e τ_{ef} é o tempo característico de decaimento

Em sistemas reais, há uma distribuição com a altura da barreira, que leva a um tempo de relaxação logarítmico [17]:

$$M(t) = C \pm S \ln(t) \quad (3.6)$$

A dependência do coeficiente da viscosidade magnética (reversibilidade e irreversibilidade), $S(T)$, com a temperatura T , e o campo magnético, caracterizam também o comportamento de relaxação do sistema.

A primeira suposição da teoria superparamagnética é a de considerar que os momentos magnéticos atômicos no interior de uma partícula se movimentam coerentemente (rotação coerente), ou seja, que o momento magnético total pode ser representado por um único vetor clássico de magnitude $\mu = \mu_{at} N$, de onde μ_{at} é o momento magnético atômico e N é o número de átomos magnéticos que compõem esta partícula. No caso mais simples, a direção do momento magnético é determinada pela anisotropia uniaxial (de origem magnetocristalina), de forma (magnetostática) ou tamanho da partícula (anisotropia de superfície) (Figura 3a) e magnetostrição, devido a um campo magnético externo aplicado (Figura 3 a e b).

Assim, o processo de relaxação magnética é dado por f

$$f = f_0 \exp - (E_B/k_B T) \quad (3.7)$$

onde E_B representa a energia da barreira, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura em Kelvin e f_0 está associado à frequência do momento magnético da partícula entre os sentidos opostos do eixo de fácil magnetização. Vale a pena mencionar que a equação (3.7) não deve ser confundida com a equação (3.2), embora elas se apliquem para um mesmo processo de relaxação.

Os valores aceitos, hoje, para f_0 se encontram entre $10^9 - 10^{10}$ s [10, 18]. A energia da barreira está dada pelo produto do volume da partícula vezes a densidade de energia de anisotropia K_a , que representa a anisotropia efetiva.

Nestes sistemas o comportamento magnético observado depende do valor do tempo típico de medição τ_m da técnica experimental utilizada com respeito ao tempo de relaxação τ próprio do sistema associado à barreira de energia. Se $\tau_m \gg \tau$ (salientamos que τ_{ef} será criteriosamente chamado de τ), a relaxação aparece mais rapidamente que a média temporal de orientação da magnetização observada nessa janela temporal deixando que o sistema chegue ao equilíbrio termodinâmico, pelo qual se aprecia que o conjunto de partículas se comporta de modo análogo a um sistema paramagnético. Se pelo contrário $\tau \gg \tau_m$, a relaxação do sistema resulta muito lenta e se observam propriedades quase estáticas como nos sistemas magneticamente ordenados. Este regime se denomina *bloqueado* e a temperatura que separa estes regimes é conhecido por temperatura de bloqueio T_B , que depende do tempo característico de medição τ_m .

A temperatura de bloqueio, se define como aquela em que $\tau_m = \tau$, está associada à energia de barreira, aumentando com o tamanho da partícula.

Exemplos de técnicas com seus tempos típicos de medição τ_m :

Técnica utilizada	τ_m (s)
Magnetização (SQUID - VSM)	100
Susceptibilidade CA	$10^{-4} - 1$
Espectroscopia Mössbauer	10^{-8}

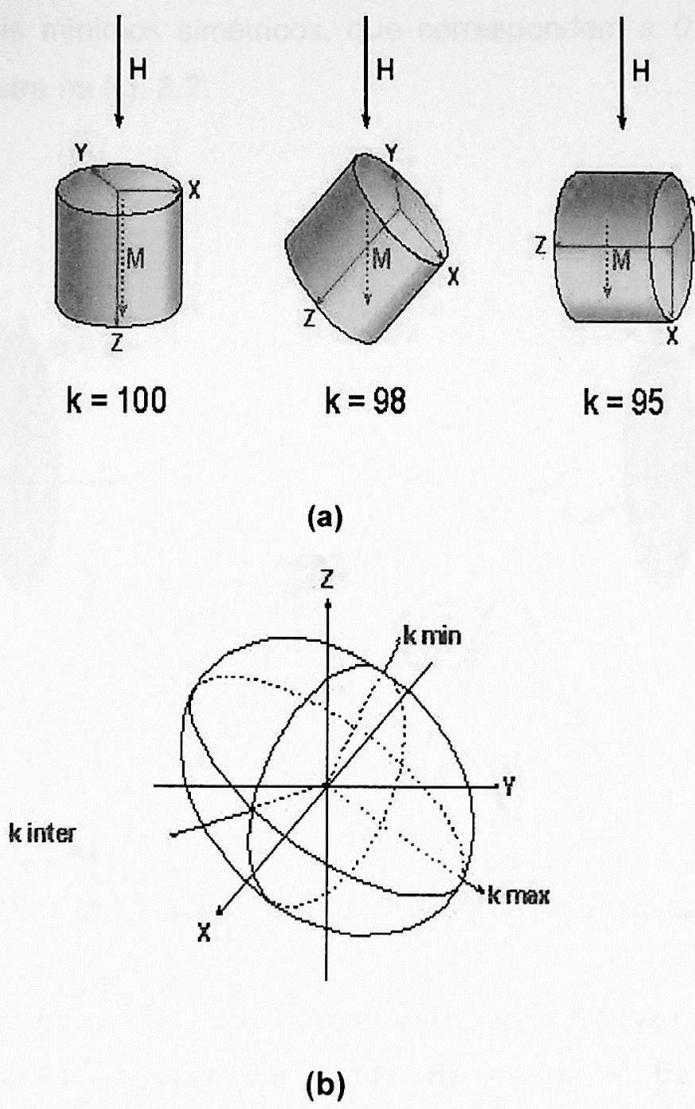


Figura 3.1: (a) Representação da variação de K ($K = K_a$) em função da simetria. (b) Partícula: esfera prolata.

Para simetria uniaxial de uma partícula, a anisotropia magnética pode ser escrita como:

$$E_\theta = E_B \text{sen}^2\theta \tag{3.8}$$

Onde θ é o ângulo entre a magnetização M e o eixo de fácil magnetização (eixos a , b e c da fig. 3.2) e $E_B = E_A = K_a V$, é a energia de barreira. A energia

magnética tem dois mínimos simétricos, que correspondem a 0° e 180° (eixo fácil), como se mostra na fig. 3.2.

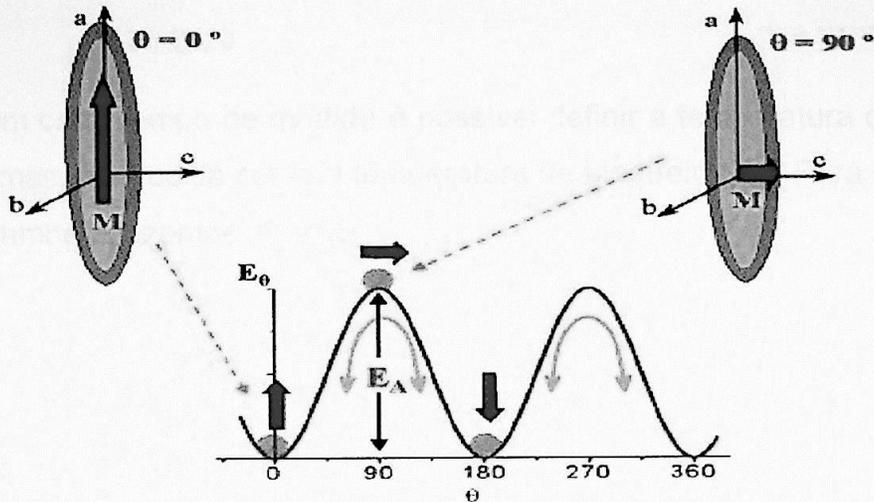


Figura 3.2: Mínimos simétricos da Energia de Ativação ($E_B = E_A = E_\theta$).

Se aplicamos um campo magnético H na direção do eixo a da Fig. 3.2, a energia magnética se reescreverá como $E_\theta = E_c + E_z + E_f = k_1 V \sin^2\theta - \mu H \cos\theta + 0$, onde E_θ representa a energia total do sistema, E_c a energia magnetocristalina (que consideramos sendo uniaxial com valor de anisotropia k_1), E_z a energia Zeeman devido ao campo H aplicado e E_f a energia de forma (consideramos nesta primeira análise como sendo zero, devido a que nosso grão magnético é considerado esférico).

Vamos definir um volume crítico V_{crit} a uma certa temperatura constante T_0 , com $\tau_m = \tau$:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_{crit}}{k_B T_0} = \begin{cases} \ln 10^2 \\ \dots \\ \ln 10^{-8} \end{cases} \quad (3.9)$$

considerando $t_m = 100$ s temos:

$$V_{crit} \approx \frac{25k_B T}{K_a} \quad (3.10)$$

Para um certo tempo de medida é possível definir a temperatura que separa ambos regimes, conhecida como a temperatura de bloqueio (T_B). Para um volume fixo $V = V_0$ também fazemos $\tau_m = \tau$:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_0}{k_B T_B} = \begin{cases} \ln 10^2 \\ \dots \\ \ln 10^{-8} \end{cases} \quad (3.11)$$

para $t_m = 100$ s, obtemos um resultado semelhante ao da equação (3.5):

$$T_B \approx \frac{K_a V_0}{25 k_B} \quad (3.12)$$

A equação (3.10) mostra que o volume crítico para o superparamagnetismo é diretamente proporcional à temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura, maior será o tamanho crítico das partículas e todas aquelas que tenham um tamanho menor ou igual ao crítico estarão em regime superparamagnético. Ou melhor, se temos uma distribuição de tamanhos, ao elevar a temperatura, um maior número de partículas entrará no regime superparamagnético (no presente trabalho, assumimos que tal distribuição de tamanhos é uniforme).

Da equação (3.12), vemos que a temperatura de bloqueio é diretamente proporcional ao volume das partículas e à sua constante de anisotropia, ou seja, partículas maiores vão ser superparamagnéticas a temperaturas mais elevadas.

Para τ igual a 100 s, a uma temperatura de 20 °C, que será então a temperatura de bloqueio temos:

$$D_p = [6V_{\text{crit}}/\pi]^{1/3} \quad (3.13)$$

em função da temperatura (Eq. 3.10), verificamos que para esta temperatura o diâmetro crítico é de 7,6 nm (Eq. 3.13), ou seja, existe claramente uma transição entre o comportamento estável, bloqueado, e o comportamento superparamagnético, onde os momentos magnéticos exploram, em seu conjunto, distintas configurações possíveis.

Para altas temperaturas ou partículas extremamente pequenas, o tempo característico τ de relaxação térmica resulta ser muito menor que qualquer tempo característico utilizado nos equipamentos de medida e, portanto o momento magnético pode “saltar” de um poço de potencial ao outro várias vezes durante a medição e, assim, o sistema se encontrará em regime superparamagnético.

Por outro lado, quando a temperatura é suficientemente baixa, a escala temporal τ se torna muito grande, muito maior que qualquer tempo de observação, e portanto os momentos magnéticos permanecem congelados, sem poder explorar novos estados (a ativação térmica não é suficiente para superar a energia de barreira), assim o estado magnético que se mede depende da história prévia do sistema.

Se uma partícula esférica de Co com 6,8 nm de diâmetro tem um tempo característico de relaxação de apenas um décimo de segundo. Um conjunto de tais partículas alcançaria muito rapidamente o equilíbrio térmico, e durante uma medida os momentos magnéticos das partículas reverteriam muitas vezes. Entretanto se aumentamos o diâmetro para 9,0 nm (ou seja em apenas 2,2 nm) o valor de τ passa para $3,2 \times 10^9$ s, equivalentes a aproximadamente 100 anos!!.

Isto significa que o momento magnético é tão estável que demoraria em média 100 anos para sofrer uma inversão. É interessante notar que o momento magnético tenta ultrapassar a barreira com uma frequência da ordem de dez bilhões de vezes por segundo (τ_0). Estes números mudam de material para

material e dependem da forma da partícula, nível de tensão mecânica, se bem que a variação do tempo de relaxação com a dimensão das partículas é muito abrupta (notar que é uma variação exponencial (Eq. 3.2)). Suponhamos a aplicação de um sistema magnético para manter informações (por exemplo, um disco rígido de computador), o limite da miniaturização está basicamente dado pelo limite superparamagnético, isto significa que, se uma partícula magnética é muito pequena esta não conseguiria permanecer estável (guardar um "bit" de informação) por muito tempo, pois a energia de ativação térmica se encarregaria de tirá-lo desse estado, ao tentar a entropia do sistema [5].

Devido à complexidade do problema só é possível termos soluções exatas nos casos limites como $T = 0$ K, para partículas completamente bloqueadas (conhecido como *modelo de Stoner-Wohlfarth* [19]), ou para $T \gg T_B$, ou seja, um modelo totalmente superparamagnético. A maioria dos resultados de simulações concorda em que interações magnetostáticas produzem um aumento em T_B , em acordo com resultados experimentais [20-22], com uma importante exceção medida por Mørup e Tronč [17].

3.2- CONJUNTOS DE PARTÍCULAS - Fórmulas de Langevin

Consideramos um conjunto de partículas com monodomínio, cada uma com um momento magnético μ e uma anisotropia desprezível. Embora o magnetismo seja um fenômeno puramente quântico, podemos considerar o momento magnético μ como um vetor clássico, pois estaremos considerando que os momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula estão ferromagneticamente acoplados. Deste modo, todos estes momentos magnéticos estarão fortemente acoplados, ainda durante uma rotação do momento total μ (conhecida como *rotação coerente*, ou ao *unissono*). Portanto, o tratamento estatístico deste sistema pode seguir a mesma formulação clássica do paramagnetismo, sendo que os momentos magnéticos são muito maiores que o dos íons. Consideremos que o sistema se encontra a uma temperatura T , em presença de um campo magnético H , e já havendo alcançado o equilíbrio térmico.

A essa temperatura todas as partículas se encontram no estado

superparamagnético. Temos assim uma distribuição de Boltzmann dos momentos μ com relação ao campo \mathbf{H} , de modo análogo ao caso do paramagnetismo clássico [23 - 26]. Cada momento magnético tem uma certa energia potencial E_p (E_z), dada por:

$$E_p = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos \theta \quad (3.14)$$

O número de momentos entre θ e $\theta + d\theta$ é proporcional a dA , multiplicado pelo fator de Boltzmann:

$$dn = K dA \exp[-E_p/k_B T] = 2\pi K \exp[(\mu H \cos \theta)/k_B T] \sin \theta d\theta \quad (3.15)$$

onde K é um fator de proporcionalidade, determinado pela seguinte condição:

$$\int_0^n dn = n$$

Se $a = \frac{\mu H}{k_B T}$ teremos que:

$$2\pi K \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta = n \quad (3.16)$$

Multiplicando o número de momentos magnéticos dn pela contribuição $\mu \cos \theta$ de cada momento, e integrando sobre o número total de momentos, obtemos a magnetização M :

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn \quad (3.17)$$

$$M = 2\pi K \mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{n\mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta} \quad (3.18)$$

$$M = n\mu(\coth a - 1/a) \quad (3.19)$$

onde $n\mu$ é o máximo valor possível do momento que o material poderia ter, e corresponde ao alinhamento perfeito de todos os momentos magnéticos com o campo. Essa magnetização corresponde à magnetização de saturação M_0 :

$$\frac{M}{M_0} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = (L)\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (3.20)$$

onde L é a função de Langevin.

Se tivermos um sistema com uma distribuição de tamanhos de partículas, a magnetização macroscópica será dada por (Eqs. 3.23, 3.24), e $f(\mu)$ seria uma função de distribuição geral dos momentos magnéticos em um sistema superparamagnético:

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) f(\mu) d\mu \quad (3.21)$$

Para aplicar a equação (3.22) a dados experimentais devemos considerar uma função distribuição apropriada. Geralmente, observações através de microscopia eletrônica indicam que a distribuição de tamanhos em sistemas granulares segue uma função distribuição do tipo log-normal [16]:

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right] \quad (3.22)$$

De acordo com a definição dada, o momento magnético médio é dado por $\langle \mu \rangle = \mu_0 \exp(\sigma^2 / 2)$. Deste modo, os parâmetros μ_0 e σ podem ser determinados através de um ajuste apropriado à curva de magnetização experimental [27, 28].

3.3- SUSCEPTIBILIDADE INICIAL

Se $T > T_B$: a partícula é superparamagnética, e a magnetização da partícula está dada pela função de Langevin. Para valores pequenos de a , ou seja, baixos campos magnéticos ou altas temperaturas, a função de Langevin pode ser expandida em série de potências $L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots$ e portanto para $a \rightarrow 0$, a função de Langevin se aproxima de uma reta com uma inclinação de $a/3$. Desta forma, a magnetização da partícula é a:

$$M(H, T) = \frac{n\mu^2 H}{3K_B T} \quad (3.23)$$

e a susceptibilidade inicial para a partícula superparamagnética $\chi_{sp} = M/H$ está

dada por: $\chi_{sp} = \frac{n\mu^2}{3K_B T}$, sendo $\mu = M_s V$ o momento magnético da partícula,

e $n = 1/V$ o número de partículas por unidade de volume. Assim:

$$\chi_{sp} = \frac{M_s M_0 V}{3K_B T}, \text{ é a chamada Lei de Curie.} \quad (3.24)$$

sendo M_0 a magnetização de saturação do material e M a magnetização de saturação do elemento específico.

Se $T < T_B$: a partícula está bloqueada e sua magnetização se orienta de forma a minimizar a energia livre. Quando é aplicado um pequeno campo H , que

forma um ângulo α com a direção de fácil magnetização, temos a seguinte expressão para a energia livre:

$$E = K \operatorname{sen}^2 \theta - M_s H \cos(\alpha - \theta), \quad (3.25)$$

sendo θ o ângulo entre M_s e a direção anisotrópica uniaxial. A susceptibilidade inicial da partícula, considerando a média das orientações possíveis entre o campo aplicado e a direção de fácil magnetização, está dada por:

$$\chi_{bl} = (2/3) \frac{M_s}{H_{an}} \quad (3.26)$$

sendo H_{an} o chamado campo de anisotropia da partícula, $H_{an} = 2K / M_s$.

A susceptibilidade inicial então fica:

$$\chi_{bl} = \frac{M_s^2}{3K} \quad (3.27)$$

E o volume médio das partículas numa amostra é :

$$\int_0^{\infty} V \cdot p_v(V) dV \quad (3.28)$$

Como definimos anteriormente, para uma dada temperatura T , há um volume crítico $V_c(T) = 25K_B T / K$ que é o limite entre as partículas superparamagnéticas ($V < V_c(T)$) e as partículas bloqueadas ($V > V_c(T)$). Deste modo a contribuição para a susceptibilidade da fração superparamagnética das partículas é:

$$\int_0^{V_c} \chi_{SP}(V) p_v(V) dV = \int_0^{V_c} \left(\frac{M_s^2 V}{3K_B T} \right) p_v(V) dV$$

e a contribuição da fração bloqueada é:

$$\int_{V_c}^{\infty} \chi_{bl}(V) p_v(V) dV = \int_{V_c}^{\infty} \left(\frac{M_s^2}{3K} \right) p_v(V) dV \quad (3.29)$$

Para um sistema que não apresenta interações, os ciclos de histerese para diversas temperaturas, apresentados em função de M/M_s vs H/T , se sobrepõem (caso forem um sistema superparamagnético perfeito; curva universal de Langevin) [22].

Quando as interações entre partículas começam a ser consideráveis, se utiliza uma lei do tipo Curie-Weiss. Pode-se então concluir que o modelo de partículas não interagentes não pode ser aplicado a amostras com concentração alta. Para estes sistemas devemos considerar interações entre as partículas, que resultem em processos de relaxação diferentes quando medimos pelas técnicas magnetização em função da temperatura.

3.4- SISTEMAS GRANULARES

Fenômenos como superparamagnetismo ou bloqueio em ferrofluidos (FF) e ferronemáticos (FN), onde há presença de grãos magnéticos, obedecem fortemente às dimensões da partícula, sendo que estas apresentam diversas regiões de tamanho. As dimensões críticas para a observação destes efeitos são [5, 19]:

D_{crit} = diâmetro máximo para a existência de um monodomínio.

d_{term} = diâmetro máximo para a mudança por ativação térmica.

d_{coer} = dimensão abaixo da qual há rotação coerente.

Se $d < d_{term}$ a reversão ocorre por ativação térmica.

Se $d_{term} < d < d_{coer}$ a reversão ocorre por rotação coerente.

Se $d_{coer} < d < D_{crit}$ há reversão por rotação não coerente.

Se $D_{crit} < d$ reversão por rotação de paredes.

Onde d representa o tamanho do grão.

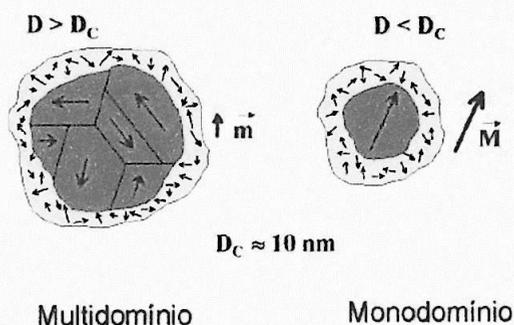


Figura 3.3: Diâmetro crítico em partículas magnéticas

As propriedades de sistemas granulares, em especial propriedades magnéticas, são bem descritas pela teoria de Stoner – Wohlfarth. Nesta perspectiva, também fazemos aplicação de tal formalismo para interpretar o fenômeno de BLOQUEIO em FN e FF [19]. Cada material possui uma faixa de valores para a determinação da criticalidade.

3.5- DIMENSIONALIDADE DO SISTEMA

Tanto ferronemáticos como ferrofluidos têm característica magnética e, as propriedades destes materiais dependem de dois fatores: a dimensionalidade do sistema e os fatores intrínsecos (anisotropias, por exemplo).

Na maioria dos casos, grãos magnéticos são dispersos em matriz não magnética (p.ex.: ferrofluido dopando o cristal líquido: ferronemáticos) [14, 22, 25, 27].

Muitas técnicas são utilizadas na caracterização destes materiais: através de magnetômetros de amostra vibrante, AC e DC, magnetômetros de extração, susceptômetros SQUID (superconducting quantum interference devices), DC e RF entre outros.

A priori, sabemos que nestes sistemas há uma grande dependência no tamanho dos grãos, o que introduz diferenças no comportamento magnético. Até onde sabemos, não há nenhum trabalho em relação ao superparamagnetismo e fenômeno do BLOQUEIO em ferronemáticos. Nestes materiais, há presença de diferentes mecanismos para a reversão da direção da magnetização sob a ação de um campo magnético externo.

Consideraremos grãos magnéticos com monodomínio, e seus tamanhos entre 1 nm e 10 nm, mesmo assim estes apresentam diferentes comportamentos magnéticos em especial, apresentam diferentes mecanismos para a reversão da direção da magnetização sob efeito de um campo magnético externo.

Nos grãos monodomínios, o campo externo aplicado faz girar a magnetização produzindo um torque magnético. Para que esta rotação ocorra precisará vencer a anisotropia magnética, a inércia da partícula (função do tamanho), assim como o mecanismo de reversão da magnetização. Para partículas da ordem de 10 nm a rotação pode não ser coerente (homogênea), principalmente se o formato dos grãos são alongados (rotação "curling" ou enrolamento), sendo que para grãos da ordem de 1 nm, de formato longo a rotação seria do tipo "fanning" (orientação em leque) [5]. Estas considerações podem, com uma boa aproximação, serem evitadas se respeitadas as condições

de monodomínio e não interação entre os grãos, tanto no FF como no FN. Assim podemos fazer uma associação dos motivos que nos levam a interpretar o fenômeno de bloqueio em ferronemáticos.

Grãos com monodomínio

Condições dos grãos magnéticos de FF, para serem considerados monodomínio:

D_{crit} = diâmetro máximo para a existência de um monodomínio (equivalente ao comprimento de intercâmbio = $\sqrt{J/K}$), para a estrutura cúbica simples (γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4) em um plano {100}.

Assim, para os ferrofluidos com estrutura γ - Fe_2O_3 , temos que $J \approx 0,3 k_B T_C$, onde J é a constante de troca.

Seja ϕ_{term} , o diâmetro máximo para a mudança de magnetização por ativação térmica, ϕ_{coer} a dimensão abaixo da qual o monodomínio gira sua magnetização de maneira coerente. Se o tamanho do grão é reduzido, as variações de energia correspondentes a mudanças na direção de magnetização são comparáveis à energia térmica $k_B T$.

A seguir, identificamos as faixas de diâmetro de grãos, para diferentes mecanismos de reversão da magnetização:

- 1) Reversão por rotação coerente (homogênea) : $\phi_{term} < d < \phi_{coer}$
- 2) Reversão por ativação térmica : $\phi < \phi_{term}$
- 3) Reversão por rotação não coerente : $\phi_{coer} < \phi < \phi_{crit}$

3.6- ANISOTROPIA MAGNÉTICA

Assumimos a anisotropia de forma como sendo esférica ou na melhor condição real com solução exata a do tipo prolato, assim, fica fácil interpretar de que forma o campo desmagnetizante intervêm no fenômeno de bloqueio (anisotropia produzida pela energia magnetostática: forma do grão magnético). A

anisotropia magnetocristalina representa o termo intrínseco da anisotropia magnética, que é do tipo uniaxial, para o nosso caso (ver Fig. 3.1b).

Interpretação

a) $E_c = K_1 \text{sen}^2 \theta + O(\text{sen}^4 \theta)$ = energia de anisotropia magnetocristalina.

K_1 = constante de anisotropia magnetocristalina uniaxial.

O termo $(\text{sen}^4 \theta)$, é um termo de quarta ordem (não considerado).

Consideramos o campo desmagnetizante como sendo:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 = \nabla \cdot (-\mu \nabla \phi) = -\mu \nabla^2 \phi$$

onde $\nabla^2 \phi = 0$, é a equação de Laplace.

b) Consideramos um campo uniforme H_0 . Para uma esfera, a magnetização uniforme M é uma solução possível. Resolvendo o problema em coordenadas esféricas, obtemos:

$$H_1 = H_0 - 4/3 \pi M = H_0 - N_d M$$

onde $N_d = 4/3 \pi$ (fator desmagnetizante).

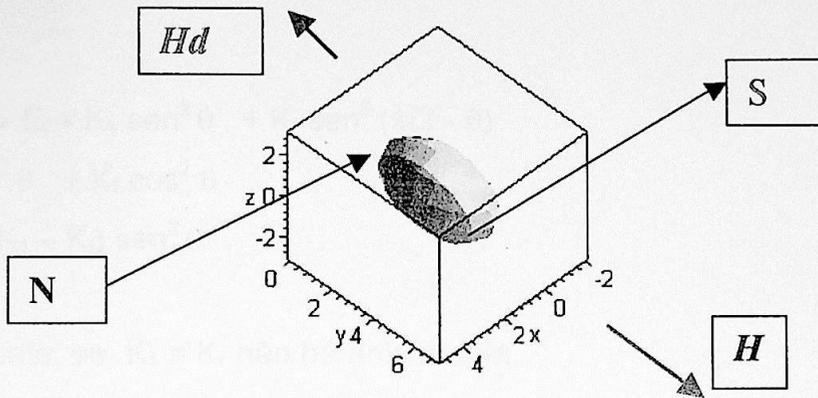


Figura 3.4: Grão de ferrofluido com estrutura química $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os polos induzem o campo desmagnetizante (H_d). H é o campo magnetizante.

Logo $E_f = (\mu_0/2) NdM^2 \approx K_f \text{sen}^2 \theta$ é a energia de anisotropia de forma $K_f = (\mu_0/2) NdM^2$ é a constante de anisotropia de forma.

c) Anisotropia magnetoelástica :

$$E_\sigma = K_\sigma \cos^2 \theta$$

e, a constante de anisotropia magnetoelástica dada por:

$$K_\sigma = 3/2 \lambda_s \sigma,$$

onde λ_s é a magnetostricção de saturação e σ é a tensão mecânica sofrida pelos grãos na presença de um campo magnético. A anisotropia de tensão é descrita também como uma anisotropia uniaxial (que desprezamos em nosso trabalho, pois este valor está entre 0,1 a 1 erg/cm^2).

No final, a energia de anisotropia fica sendo:

$$E_a = E_c + E_f + E_\sigma$$

$$E_a = (K_1 + K_f + K_\sigma) \text{sen}^2 \theta \quad , \text{tomando } K_\sigma = 0 \text{ teremos:}$$

$$K = K_1 + K_f = \text{anisotropia mista ou efetiva.}$$

Mas,

$$\begin{aligned} E_a &= E_c + E_f = K_1 \sin^2 \theta + K_f \sin^2 (\pi/2 - \theta) \\ &= K_1 \sin^2 \theta + K_f \cos^2 \theta \\ &= K_f + (K_1 - K_f) \sin^2 \theta \end{aligned}$$

Obviamente, se $K_1 = K_f$ não há anisotropia.

Se $K_1 \neq K_f$, podemos achar o ângulo θ :

$$\begin{aligned} \partial E_a / \partial \theta &= (K_1 - K_f) \sin 2\theta = 0 \quad (\text{solução: } \theta = 0, \pi/2) \\ \partial^2 E_a / \partial \theta^2 &= 2(K_1 - K_f) \cos 2\theta > 0 \end{aligned}$$

quando $K_1 > K_f$ e $\theta = 0$ é mínimo $M // K_1$ ou,

$K_f > K_1$ e $\theta = \pi/2$ é mínimo $M // K_2$

Contudo, é muito útil simplificar os passos utilizando o modelo de Stoner – Wohlfarth [19]:

$$E = KV \sin^2 \theta - M_s H \cos(\alpha - \theta)$$

Se $E_a = K_1 \sin^2 \theta$, $\partial E / \partial \theta$ é o torque sobre M_s e $-\partial E_a / \partial \theta$ é o torque sobre o grão.

$$\text{Assim, } L = \text{torque/volume} = -\partial E_a / \partial \theta = -2K_1 \sin \theta \cos \theta$$

$$L = -K_1 \sin 2\theta$$

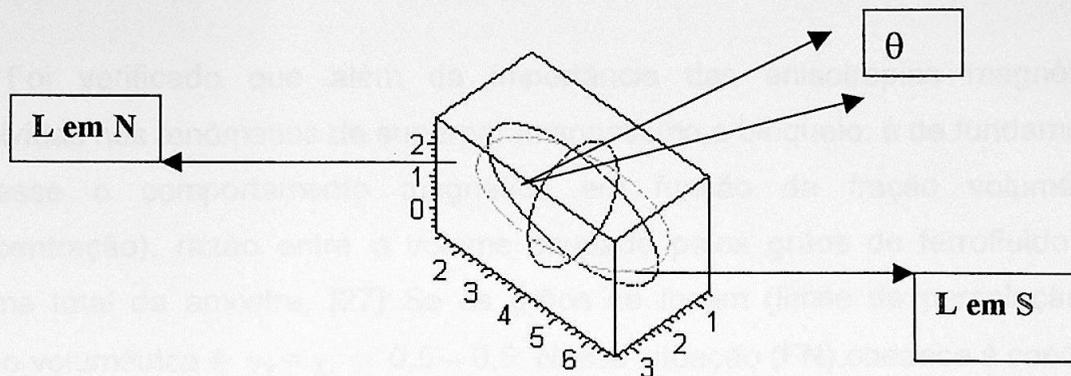


Figura 3.5: Gráfico de E_a (erg/cm²) em função de θ ; e L em função de θ .

Basicamente o modelo de Stoner-Wohlfarth trata sobre monodomínios com anisotropia de forma, embora as anisotropias magnéticas possam ter qualquer origem:

$$E = E_a + E_z = K \sin^2 \theta - M_s H \cos(\alpha - \theta)$$

$$\partial E / \partial \theta = 0 = 2K \sin \theta \cos \theta - M_s H \sin(\alpha - \theta)$$

$$M = M_s \cos(\alpha - \theta)$$

$$\Rightarrow 2K \sin \theta \cos \theta = M_s H \cos \theta, \quad M = M_s \sin \theta$$

$$\text{Então, } m = M/M_s = H(M_s/2K) = H/H_A = h$$

$$M = h, \text{ para } \theta = \pi/2$$

$H \equiv$ magnetização reduzida.

3.7- O LIMITE DA PERCOLAÇÃO

Foi verificado que além da importância das anisotropias magnéticas envolvidas nos fenômenos de superparamagnetismo e bloqueio, é de fundamental interesse o comportamento magnético em função da fração volumétrica (concentração), razão entre o volume ocupado pelos grãos de ferrofluido e o volume total da amostra. [27] Se os grãos se tocam (limite de percolação), a fração volumétrica é $\chi_v = \chi_p \cong 0,5 - 0,6$. Nossa situação (FN) obedece à condição $\chi_v < \chi_p$. Nesta condição os grãos tendem a ser monodomínios e observa-se o fenômeno de superparamagnetismo. A condição $\chi_v > \chi_p$ corresponde a altas concentrações volumétricas.

Nos FN's a separação entre os grãos é atribuída às dimensões das micelas ($85 \times 55 \times 25 \text{ nm}^3$).

3.8- HIDRODINÂMICA DE FERRONEMÁTICOS E FERROFLUIDOS

As conseqüências de um diretor desalinhado são a existência do calor e das correntes de partícula devido à temperatura e aos gradientes de concentração. Condução de calor, difusão, termodifusão, viscosidade, são modificadas, devido à presença de um campo magnético externo.

Em seu trabalho original Brochard e de Gennes [2], começaram com a aproximação de "ancoramento rígido", com a hipótese de que as direções do diretor \mathbf{n} e a magnetização local \mathbf{M} são perfeitamente co-alinhados.

Entretanto com a síntese de ferronemáticos termotrópicos isto fez com que a aproximação de ancoramento rígido não interpretasse bem o fenômeno. Um modelo microscópico de grãos ferronemáticos sugerido por Burilov e Raikher, reconsiderou a integração superficial (nematógenos) [12], e uma expressão deduzida para a energia livre de um ferromagnético: desse modo as orientações de \mathbf{n} e \mathbf{M} foram "submetidas" a graus de liberdade

separadamente. A intensidade de magnetização foi assumida estar no limite de saturação, mesmo que não haja campos externos.

Em nemáticos comuns a interação diamagnética com adição de energia ao campo molecular do diretor geralmente é considerado relevante no que diz respeito às contribuições magnéticas, entretanto, nos ferronemáticos há efeitos desprezados até aqui, sendo que a maioria poderia tornar-se significativa.

Nesse sentido nós nos concentramos nesses efeitos, os quais são lineares em campos magnéticos de intensidade H , numa dinâmica de relaxação em campos baixos. Há uma nota importante na aplicação de um campo H externo, e é o fato dele quebrar a simetria rotacional externamente, os outros efeitos são aceitos como desprezíveis [13] pois, são funções quadráticas num intenso campo externo, e representam as somas dos efeitos já presentes. Como exemplo consideremos o alinhamento de fluxo na presença de um campo magnético, devido à relação de Onsager garantindo uma produção entrópica positiva (zero), devido às partes do campo dependentes (independentes).

No final, há mais um aspecto importante, que é o tratamento nanopolar para relacionar a situação final do FN na interpretação do Fenômeno de Bloqueio. Isto se as partículas magnéticas do FF possuírem (por hipótese inicial) tamanho constante (por exemplo, 10nm de diâmetro) nas condições de temperatura ambiente, concentração fixa, campo magnético estático orientacional constante (7 KG) e campo magnético estático reorientacional constante (470 G). Assim a presença de um campo magnético externo resulta na promoção da rotação das partículas magnéticas no FN com o aparecimento de um mecanismo de viscosidade rotacional, o que vemos claramente nas medidas por MOLP de nossos materiais em estudo. Este campo externo produz um aumento efetivo desta viscosidade no FN (com um fluxo laminar quase estático). Consideramos a cinética de uma partícula magnética (fig.3.6) como sendo $\Omega = (1/2) \nabla \times u = \text{cte.}$ (na ausência de H , $\Omega = \omega$ (fluxo laminar ~ 0))[29, 30].

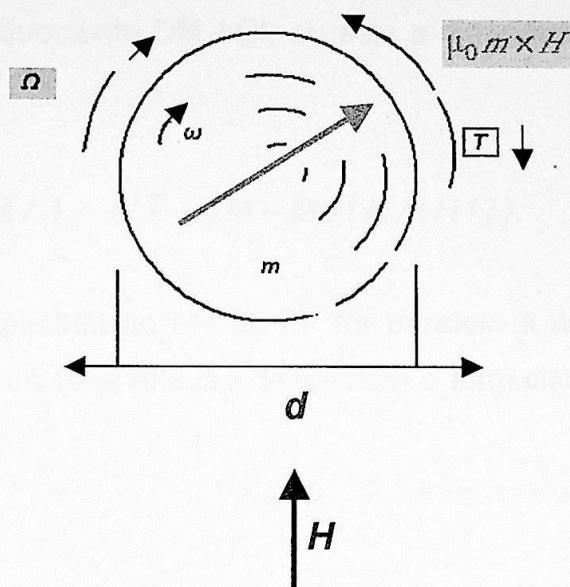


Figura 3.6 : Dinâmica de uma partícula esférica

Agora, se H atua sobre a partícula, há um torque magnético que conseqüentemente muda o estado de rotação da mesma. Como conseqüência aparece um segundo torque, o torque mecânico $T = \pi d^3 \eta_0 (\Omega - \omega)$, desta forma se produz o mecanismo de viscosidade rotacional. É claro que há uma relação entre as grandezas anteriores com o momento angular interno, assim a densidade de volume do momento angular interno fica sendo $S = I \omega$, onde $I = \pi r^5 \rho_s n / 15$ representa a soma de todos os momentos de inércia das esferas magnéticas por unidade de volume (n é o número de partículas e r o raio da partícula) [31]. Assim em [32] se encontra um estudo detalhado das leis do momento e momento angular de sistemas fluidos. Deste formalismo verificamos o coeficiente de difusão $C_d = 2 r^2 / 3 \tau_B$ (τ_B representa o tempo de relaxação browniano), $\tau_s = r^2 \rho_s / (15 \eta_0)$ é o tempo de relaxação da rotação da partícula e $\eta_r = I / (2 \tau_s)$ mede a viscosidade rotacional (quantidade esta que também relacionaremos pelas medidas através da técnica de MOLP.

Para termos uma conexão com o superparamagnetismo e a teoria de Langevin faz-se necessário uma equação que ligue estes formalismos. A parcela a que nos referimos é o quociente DM / Dt , ou seja a magnetização em função do tempo.

$$DM / Dt = \{ S \times M / I - I / \tau_B [M - M_0 (H / |H|)] \}$$

Se o campo H aplicado ao FN ou FF for paralelo à amostra sob teste, a equação anterior possuirá uma relação direta com o formalismo de Langevin por meio de M_0 [31].

Desta forma só está faltando a ligação e interpretação destes sistemas com a técnica de MOLP e o fenômeno de bloqueio:

$$I = I_H \exp(-t / \tau_R) \quad (3.30)$$

onde τ_R é o tempo de relaxação para a técnica de MOLP (este tempo é de natureza mecânica).

Experimentalmente τ_R é da ordem de minutos e $I_H = I(t=0) \approx \Delta n (H)^2$, com o fator $\Delta n (H) \approx$ birrefringência. Observamos que sempre que a matriz nemática, que sustenta o FF, possuir viscosidade maior do que a do FF puro, haverá necessidade de se colocar um fator (α) como função do ângulo de rotação da matriz, provocado pelo campo magnético reorientacional [33].

$$I = I_H \exp(-t / \tau_R)^\alpha \quad (3.31)$$

A eq.(3.31) é a expressão que será utilizada no ajuste das curvas experimentais de transmitância (MOLP).

Desta forma, justificamos o formalismo teórico da competição entre torque magnético e torque hidrodinâmico.

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

4.1.1- Materiais

O Cristal líquido liotrópico (CLL)

Os sistemas liotrópicos utilizados neste trabalho são compostos por laurato de potássio/1-decanol/água (LK/DeOH/H₂O) nas concentrações, em massa percentual, de 28,9/7,1/64,0, respectivamente. A preparação do CLL é inteiramente feita nos nossos laboratórios do IFUSP. Na confecção das amostras utilizamos uma balança digital, pipetas calibradas de 1 ml e 2 ml, banho por ultrassom, centrífuga de alta rotação, agitador mecânico, estufa, tubos de ensaio de 10 ml em pyrex, ambiente de temperatura controlada. A matriz de CLL(Nc) foi mantida constante, com relação à concentração em peso, para todas as amostras medidas.

Preparação do CL :

- a- Determinar a massa do tubo de ensaio e o porta tubos (a serem descontadas no final), a seguir se mede a massa do LK, depois a massa do DeOH e por último, a da H₂O.
- b- Uma vez feito isto colocamos o tubo de ensaio vedado com parafilme no Vortex, onde por agitação mecânica homogenizamos a amostra por um tempo de 10 a 15 minutos, umas duas vezes.
- c- Logo após a primeira homogenização, colocamos o tubo de ensaio contendo a amostra num banho de ultrassom por 5 minutos, duas vezes também.
- d- Alternamos os itens b e c por duas vezes, antes de colocar na centrífuga.
- e- Por algumas horas deixamos nossa amostra na centrífuga sob alta rotação.

- f- Na etapa final verificamos se o material é birrefringente (ANISOTRÓPICO) por inspeção visual, colocando o tubo de ensaio com o CLL pronto entre 2 polarizadores cruzados.

O Ferrofluido (FF)

O ferrofluido consiste de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), suspensas em água, adquiridas na companhia americana *Ferrotec* (do tipo *surfactado*). Utilizamos, também, um grupo de citratados com nanopartículas de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cedido pela Profa. A. Bee da *Université Pierre et Marie Curie* de Paris, que nos forneceu amostras com variações nos tamanhos de grãos magnéticos entre 2,5 a 9,5 nm.

FF EMG 807	(10,0 nm)	: surfactado
FF D10	(2,5 nm)	: citratado
FF D9	(7,2 nm)	: citratado
FF D8	(9,5 nm)	: citratado
FF D5	(4,3 nm)	: citratado

Portanto, as amostras analisadas neste projeto diferiram entre si com relação ao tamanho das partículas magnéticas adicionadas ao cristal líquido e tipo de ferrofluido (surfactado ou citratado).

O FF (10 μl) é colocado numa lamínula de mica, cuja massa foi previamente determinada (20g numa área de 18 cm^2) na estufa. O processo para determinação da massa de FF dura aproximadamente 12 horas a 70 $^\circ\text{C}$, onde por evaporação da água do FF e eliminação das duas camadas de solvatação (por eliminação do volume hidrodinâmico), ficamos exatamente com a massa de FF (dos grãos magnéticos), daí medimos a massa novamente do FF; tirando a massa da lamínula. No caso das partículas de 10 nm de diâmetro e considerando as com formato esférico, o volume corresponde a $5,2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$. A densidade do Fe_3O_4 é de $5,1 \text{ g/cm}^3$, portanto a massa de uma partícula (grão magnético) é de $2,7 \times 10^{-18} \text{ g}$, além disto faz-se necessário o cálculo do número de partículas por ml:

massa do FF / volume do FF = 0,03 em g/ml \rightarrow X partículas / ml

$2,7 \times 10^{-18}$ g \rightarrow 1 partícula

Portanto, $X = 1,0 \times 10^{16}$ partículas / ml = $1,0 \times 10^{16}$ partículas / cm³.

O Ferronemático (FN)

Uma vez obtido o CLL, o dopamos com FF, obtendo assim o Ferronemático. Esta dopagem é feita com a introdução de uma fração de volume de FF (calculada previamente), com ajuda de uma microseringa, no tubo de ensaio contendo o CLL, a seguir com uma caneta metálica se homogeniza lentamente esta nova mistura. Um cuidado a ser seguido é não usar FF envelhecido, pois apresentará problemas de percolação devido à perda das camadas de solvatação (proteção). Uma etapa posterior é verificar novamente no microscópio (MOLP) se há conservação da matriz líquido cristalina.

Para a dopagem há ainda um critério a seguir [29] : concentração mínima = $C_m = 1 / L D^2$, onde L é o diâmetro do grão e D, a espessura do microslide (L = 10 nm e D = 0,03 mm), então $C_m = 1,1 \times 10^{11}$. Além disto também teve de ser feito o cálculo do número de grãos/cm³ (N) de ferrofluido puro, considerando o intervalo de frações volumétricas entre 1 e 4 %: frac. Vol. = N x Vpart. , se considerarmos 1% de fração volumétrica, o valor de N é de $2,0 \times 10^{16}$ grãos/cm³ e se a fração volumétrica for de 4%, N vale $8,0 \times 10^{16}$ grãos/cm³, e calculando-se um <N> (N médio), ele é aproximadamente $5,0 \times 10^{16}$ grãos/cm³.

Considerando os valores de C_m e <N>, há necessidade de uma interpolação para obtermos um valor que garanta a formação de um Ferronemático. Assim numa proporção experimental de 10:1, 500µl de H₂O destilada são a base de diluição para 50µl de FF puro, portanto um novo parâmetro é calculado: <C> = <N> x (50 µl / 500 µl) = $5,0 \times 10^{15}$ grãos/ ml.

Se considerarmos que 1 gr de CLL equivale a aproximadamente 1 ml e tomarmos 2 µl do Ferrofluido diluído (550 µl), obteremos o valor de C_{final} : $C_{final} = <C> \times FF_{diluído} / 1ml = 5,0 \times 10^{15}$ grãos/ ml x 0,02 ml / 1 ml = 1×10^{14} grãos/cm³.

Assim fica que a quantidade de ferrofluido adicionado ao cristal líquido foi mantido em 1×10^{14} grãos magnéticos/cm³. Um dado adicional do CL é que cada

micela contém 80 moléculas anfífilas em média, portanto cada grama de CLL contém $1,2 \times 10^{19}$ micelas, sendo que o volume médio de uma micela é de 2,5 nm x 5,0 nm x 8,5 nm, dados estes que comparamos com os do FF.

4.2- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.2.1- Medidas Magnéticas

No Laboratório de Magnetismo da McMaster University, em Hamilton no Canadá, diversas medidas de magnetização e/ou susceptibilidade magnética foram realizadas em nossas amostras (ferrofluido puro, ferrofluido diluído e ferronemáticos) pelo Prof. Derek Walton e Profa. Suhaila Maluf Shibli. O equipamento utilizado para as medidas magnéticas foi um magnetômetro supercondutor, conhecido como SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) da Quantum Design. O intuito destas medidas foi obter informações à respeito das propriedades magnéticas dos ferronemáticos e compará-las com os dos ferrofluidos. Nas medidas magnéticas, as amostras foram encapsuladas em um porta-amostra de vidro pyrex com diâmetro de 0,5 cm de espessura.

A evolução da magnetização temporal para a amostra de cristal líquido liotrópico com a adição de ferrofluido (ferronemático), foi verificada e avaliada com relação ao fenômeno de bloqueio das partículas magnéticas.

Destas medidas observamos que, o estado de bloqueio das partículas magnéticas (10 nm) é verificado nos ferronemáticos, mas não nos ferrofluidos puros ou diluídos em água (Figura 4.1). Se vê claramente que a curva normalizada da magnetização do ferronemático em função do tempo é tipicamente a de um conjunto de grãos bloqueados. Também, verificamos que para a amostra de ferrofluido diluída em água, a curva normalizada da magnetização não difere muito quando comparada ao ferrofluido puro e, que ambos não se comportam como no caso da curva dos ferronemáticos, onde não ocorre uma saturação quase imediata da magnetização dos grãos. Este comportamento de saturação verificado no caso das curvas dos dois tipos de ferrofluidos, puro e diluídos em água, evidencia que as partículas são superparamagnéticas, ou seja, sua rotação é mais rápida do que

o tempo de medida. Portanto, concluímos que o bloqueio das partículas magnéticas ocorre somente em meio ao cristal líquido.

Assim, a interação entre os grãos magnéticos do ferrofluido e as micelas do cristal líquido é responsável pelo aumento dos valores da relaxação temporal e, conseqüentemente, pelo efeito de bloqueio. Tal análise foi verificada teoricamente, partindo-se do formalismo desenvolvido no capítulo 3, avaliando-se a relação entre os parâmetros $K_a V$ e $k_B T$. Aprofundamos este estudo realizando medidas em mais quatro amostras ferronemáticas, dopadas com partículas magnéticas provenientes de ferrofluidos citratados, de diferentes tamanhos (2,5; 4,5; 7,2 e 9,5 nm). Verificamos que para as amostras de ferronemáticos e ferrofluidos com partículas do tamanho de 9,5 nm, o comportamento é similar ao encontrado nas amostras com partículas de 10 nm de comprimento, isto é, há bloqueio magnético das partículas quando estas encontram-se em meio ao ferronemático, mas não ocorre bloqueio em meio ao ferrofluido (Fig.4.2). No entanto, para a amostra com partículas de dimensões menores, ou seja, 2,5 nm de comprimento, o efeito de bloqueio não é verificado em nenhum dos meios analisados; nem nos ferrofluidos, nem nos ferronemáticos (Fig.4.3).

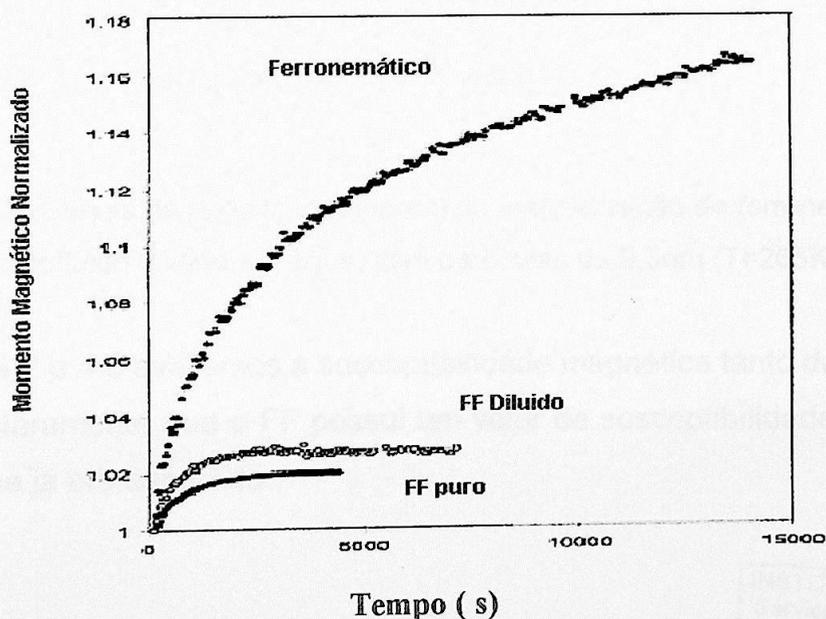


Figura 4.1: Curvas da magnetização temporal de ferronemático, ferrofluido puro e diluído em água, com partículas de 10nm (T=265K).

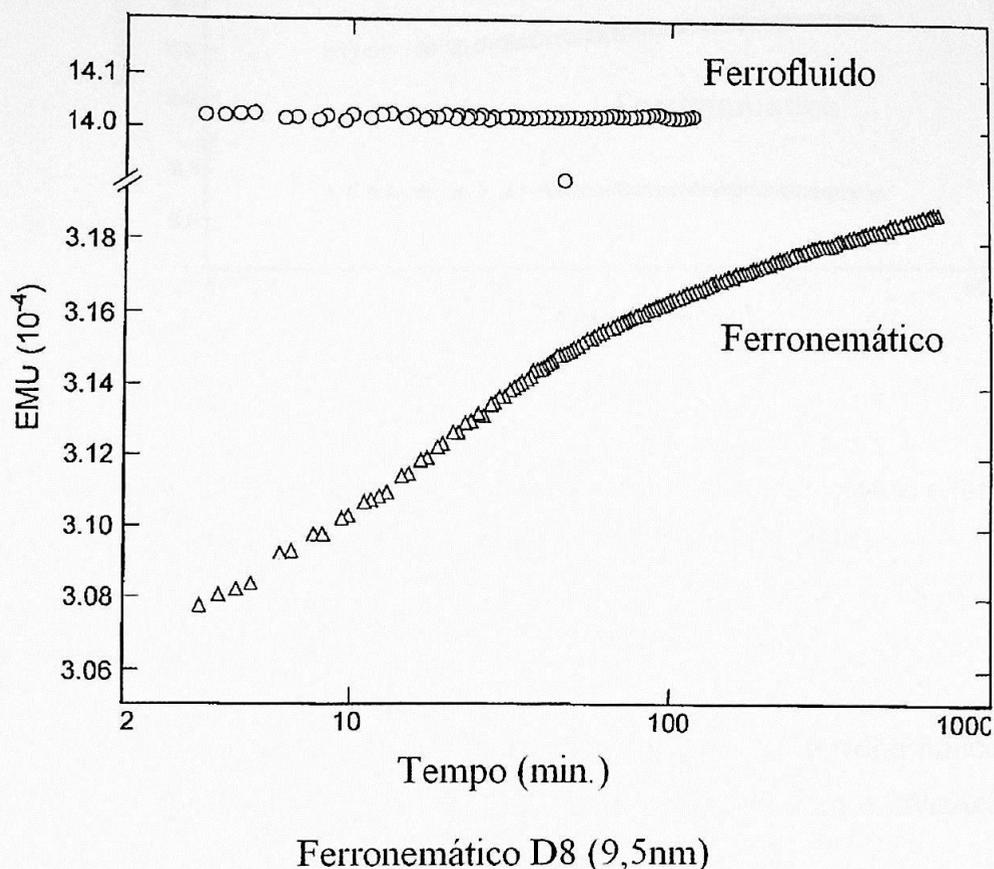
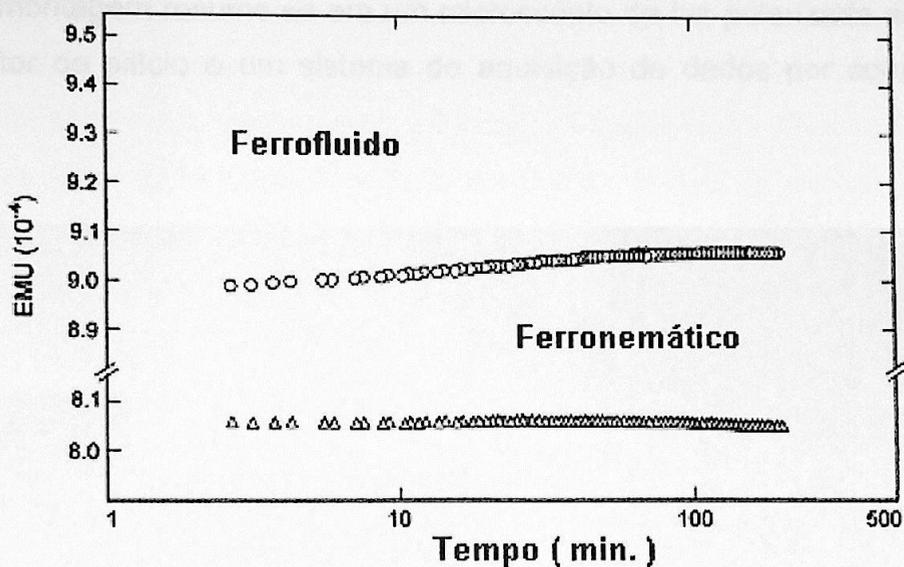


Figura 4.2: Curvas de relaxação temporal da magnetização de ferronemático e ferrofluido diluído em água, com partículas de 9,5nm ($T=265K$).

Nas Figs. 4.2 e 4.3 avaliamos a susceptibilidade magnética tanto do FF como do FN, vemos claramente que o FF possui um valor de susceptibilidade maior do que do FN, o que já era esperado.

INSTITUTO DE FÍSICA
 Serviço de Biblioteca e
 Informação
 Tombo: 3959



Ferrofluido D10 (2,5 nm)

Figura 4.3: Curvas da magnetização temporal de ferronemático e ferrofluido diluído em água, com partículas de 2,5nm (T=265K).

4.2.2- Medidas ópticas

Estudamos opticamente a reorientação temporal de ferronemáticos (FN) à temperatura ambiente (T=300K). Tal estudo foi realizado com a utilização de um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP).

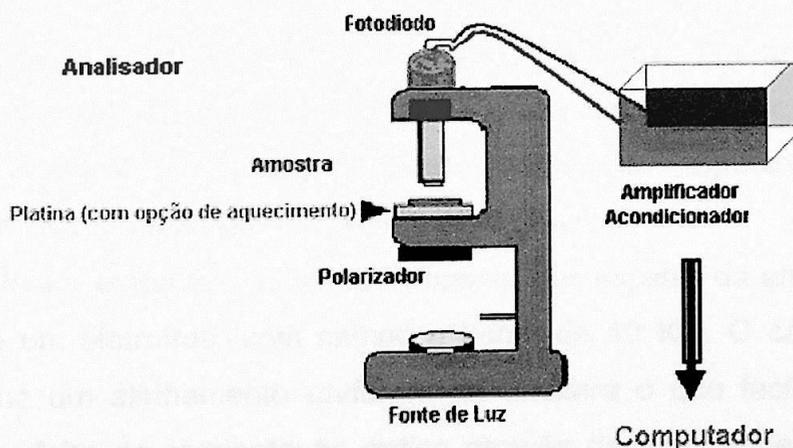
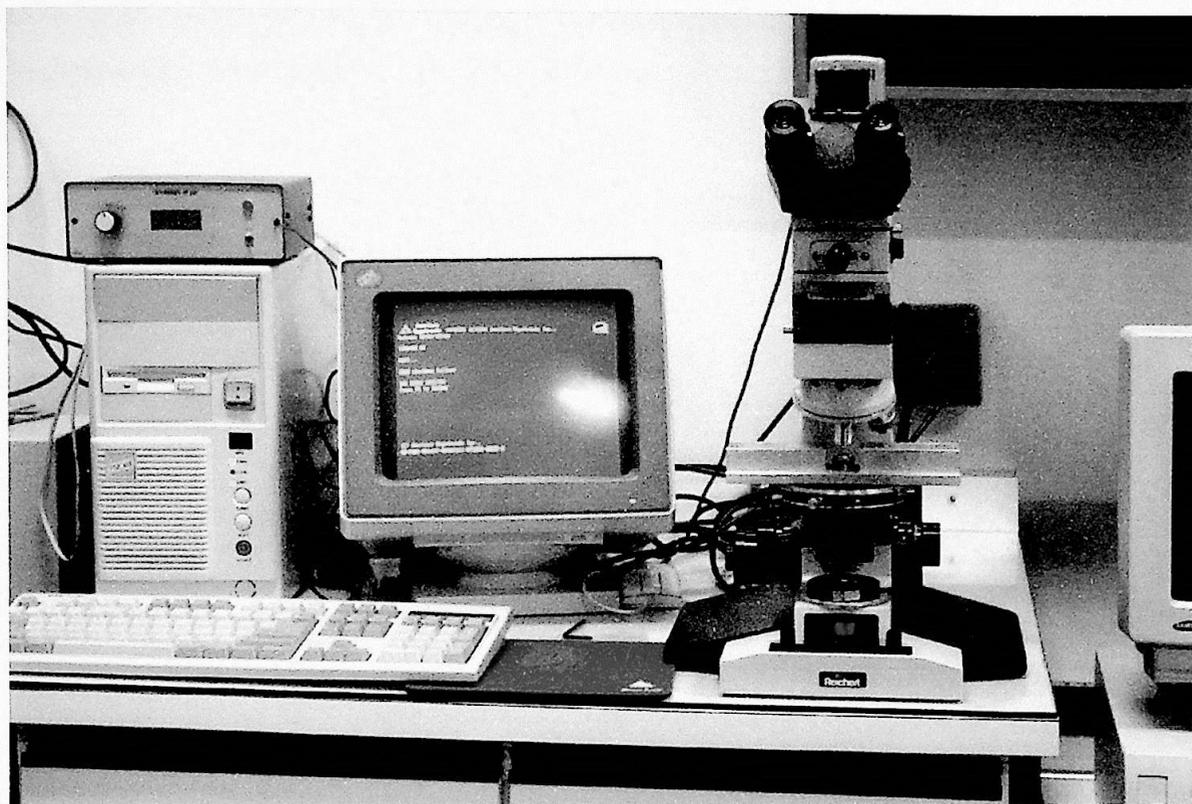


Figura 4.4: Esquema de um microscópio óptico de luz polarizada moderno(MOLP).

Esta montagem resume-se em um microscópio de luz polarizada acoplado a um detector de silício e um sistema de aquisição de dados por computador (FOTO 1).



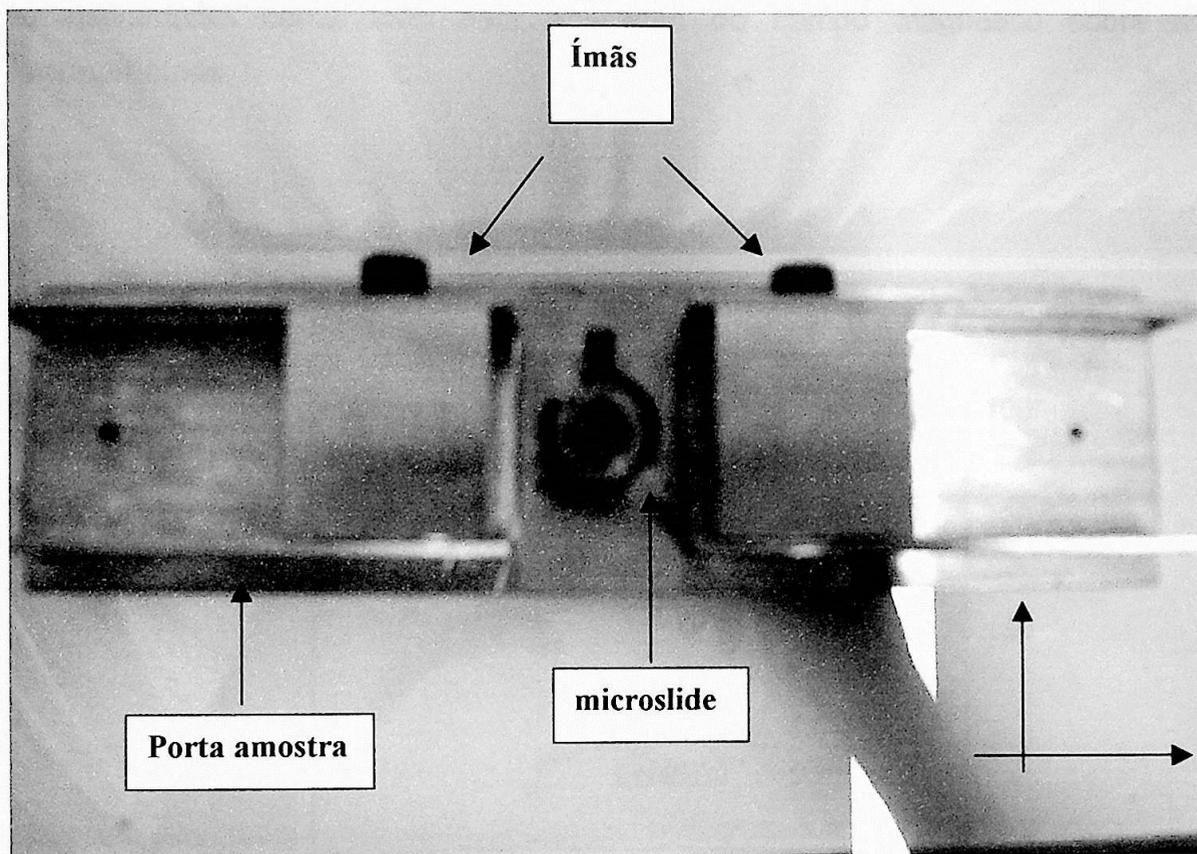
(FOTO 1): MOLP – Aparato Experimental utilizado para as Medidas de Transmitância

Estas medidas são possíveis de serem realizadas em ferronemáticos, graças a propriedade anisotrópica dos cristais líquidos, que induz uma birrefringência nestas amostras e permite evidenciar aspectos reológicos promovidos pelo campo magnético aplicado (470 Gauss).

Numa primeira etapa faz-se um alinhamento das micelas da amostra de FN, com o uso de um eletroímã, com campo máximo de 10 KG. O campo externo aplicado produz um alinhamento uniforme na amostra o que facilita (7 KG) a verificação do efeito de reorientação óptica através da técnica de MOLP. Este campo é contínuo e sua direção é paralela à direção do eixo principal da amostra (comprimento "microslide"), este campo magnético aplicado à amostra induziu o

eixo principal das moléculas a se alinharem paralelamente com este. Sob efeito do campo magnético, as micelas do ferronemático orientam-se em algumas horas.

A seguir a amostra previamente alinhada é colocada no arranjo MOLP e seus diretores ópticos são forçados a se deslocar a um ângulo de 45° utilizando-se dois ímãs permanentes de 470 G. A reorientação do alinhamento destas micelas são medidas em função do tempo (FOTO 2).



(FOTO 2): Reorientação da amostra (microslide), colocada entre ímãs permanentes para reorientação.

Realizamos medidas de reorientação óptica para ferronemáticos dopados com ferrofluidos citratados, com tamanhos diferentes de grãos magnéticos de maguemita. Da figura 4.5 observamos que, o fenômeno de bloqueio ocorre para a amostra com o maior tamanho de grão (9,5nm), enquanto que para as outras duas amostras medidas, com grãos menores, de 2,5 e 4,3 nm, este comportamento

não se repete, havendo a saturação quase imediata, tal como ocorreu nas medidas de magnetização temporal.

Por motivos de comparação, com as curvas de medidas magnéticas - apresentadas na seção anterior, invertamos os sentidos dos eixos da transmitância (eixo y), para que todas apresentem um comportamento similar.

Nenhum processo de alinhamento prévio foi aplicado às paredes do porta amostra (microslide), pretendemos assim que todo o alinhamento fosse exclusivamente comandado pela aplicação do campo magnético sobre as ferropartículas.

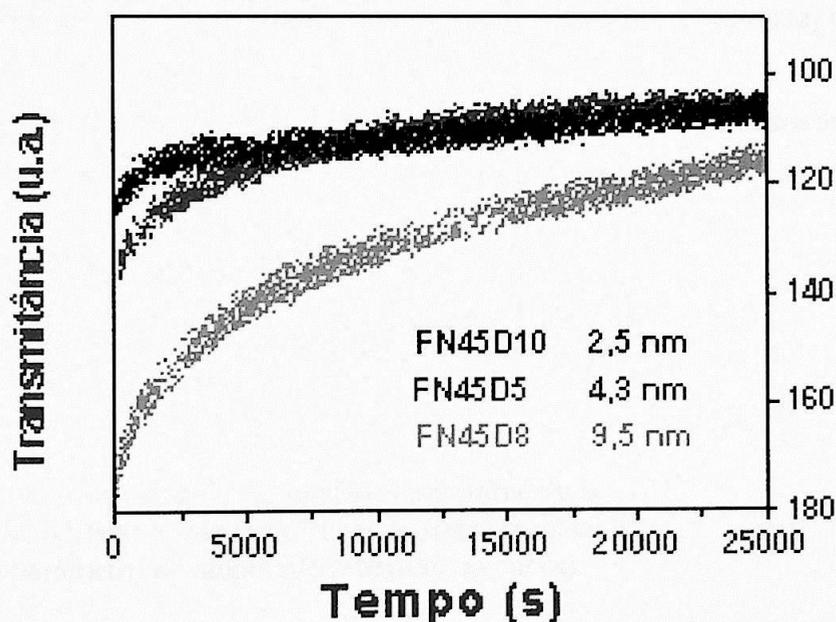


Figura 4.5: Curva de reorientação temporal da transmitância óptica de ferronemático dopado com partículas magnéticas citratadas de maguemita de 9,5, 4,3 e 2,5 nm à temperatura ambiente ($T=300\text{K}$).

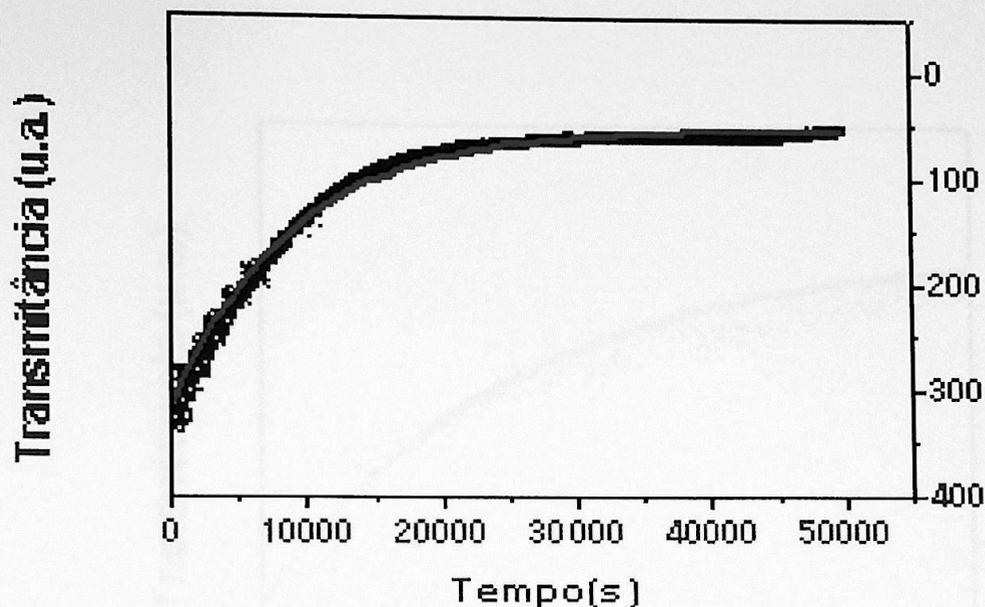


Figura 4.6: Curva do ajuste da reorientação temporal da transmitância óptica de ferronemático dopado com partículas magnéticas surfactadas (magnetita) de 10,0nm.

O ajuste da curva mostrada na figura 4.6 tem como exponencial encontrada e seus respectivos parâmetros de ajuste (em módulo), o seguintes termos:

Ajustado para a exponencial de forma: $y = y_0 + A e^{(-x/t)}$:

Em nosso caso seria interpretado da seguinte forma:

$$I = I_0 + A e^{(-t/\tau)}$$

onde I é o eixo da transmitância em unidades arbitrárias (u.a.),
 I_0 é calculado pelo ajuste (valor final de transmitância) e
 A é um parâmetro de amplitude (abertura da curva).

χ^2/DoF 35,45099
 R^2 0,91814

Parâmetro	Valor	Erro
y_0	53,27805	0,66429
A	263,11884	1,79412
t	8863,33643	121,0594

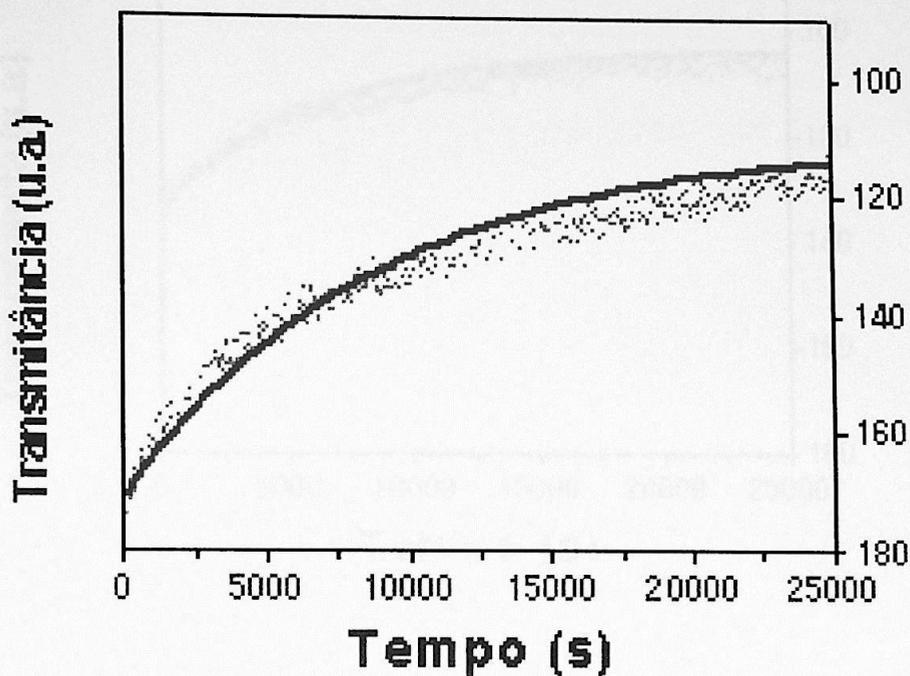


Figura 4.7: Curva do ajuste da reorientação temporal da transmitância óptica de ferronemático dopado com partículas magnéticas citratadas de 9,5nm (T=300K).

Os parâmetros de ajuste encontrados para este caso (Fig.4.7) são:

Parâmetro	Valor	Erro
y_0	114,92545	1,18659
A	60,15219	1,14506
t	9157,92303	662,21625

Comparando com o valor t encontrado para o FN da Fig 4.6, vemos que ambos os casos apresentam altos valores de medidas e, que o ajuste é bem razoável para os dois casos de FN dopados com FF diferentes, mas com tamanho similar de partículas. Este comportamento indica que a rotação das micelas do cristal líquido evolui mais lentamente do que o tempo real da medida, o que chamamos de *fenômeno de bloqueio*.

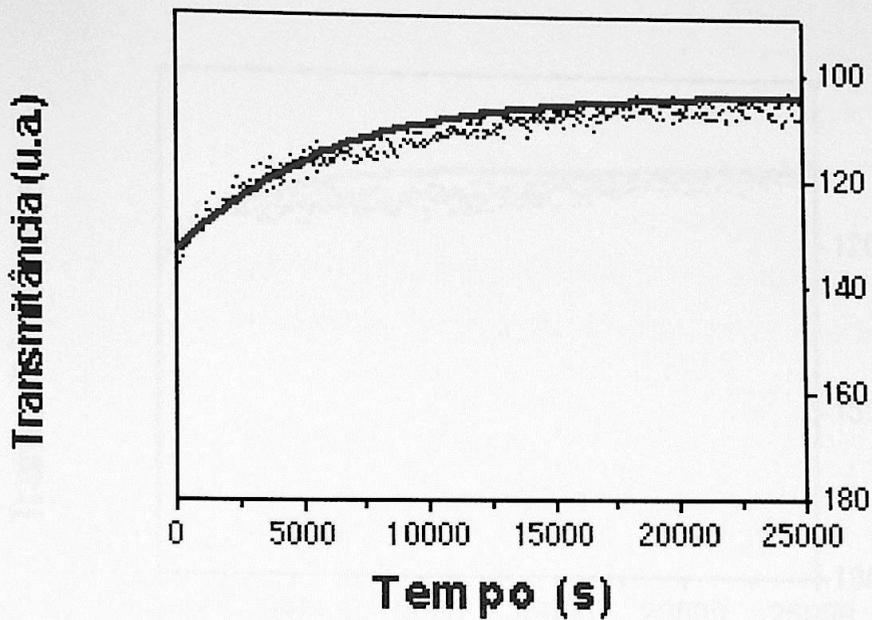


Figura 4.8: Curva do ajuste da reorientação temporal da transmitância óptica de ferronemático dopado com partículas magnéticas citratadas (maguemita) de 4,3 nm ($T=300K$).

Os parâmetros de ajuste encontrados para este caso (Fig.4.8) são:

Parâmetro	Valor	Erro
y_0	104,92545	0,79146
A	30,15219	0,73575
t	6000,92303	692,21625

Comparando com o valor t encontrado para o FN da Fig 4.7, vemos um decréscimo dos valores de medidas de aproximadamente 9000s para 6000s, ou seja, o tempo de reorientação cai bastante com a diminuição do tamanho da partícula magnética. Neste caso, o ajuste continua razoável.

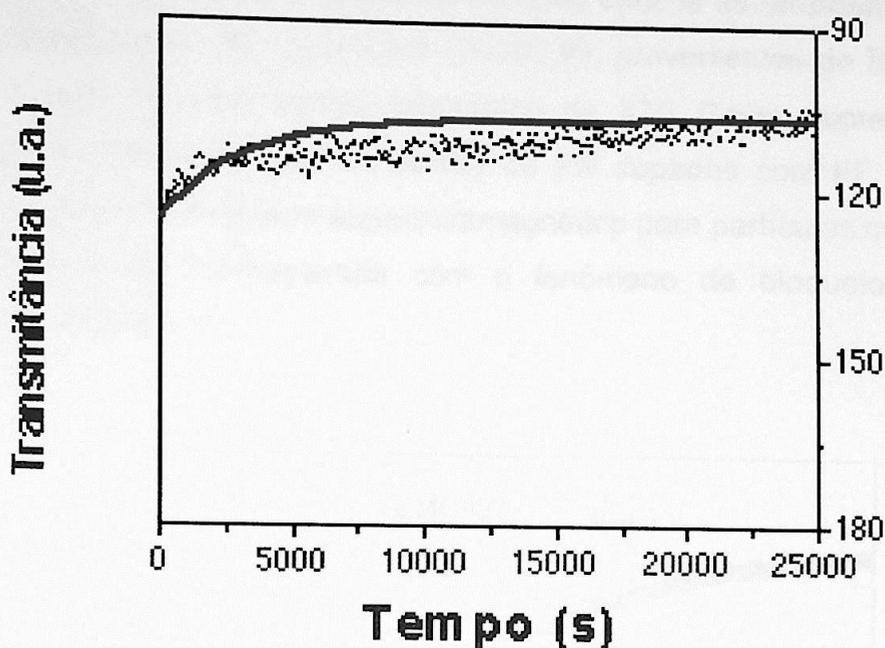


Figura 4.9: Curva do ajuste da reorientação temporal da transmitância óptica de ferronemático dopado com partículas magnéticas de 2,5nm ($T=300K$).

Os parâmetros de ajuste encontrados para este caso (Fig.4.9) são:

Parâmetro	Valor	Erro
y_0	107,31733	0,20836
A	18,65888	0,72499
t	3000,90227	344,48154

Neste caso o valor t cai para a metade do valor encontrado para o FN da Fig 4.8. Isto indica que o tempo de reorientação é quase que imediato para FN's dopados com partículas magnéticas pequenas (2,5nm). Este comportamento indica fortemente que a rotação das micelas é quase que instantânea, o que reflete um comportamento *superparamagnético* para este material, ou seja, o tempo de rotação é mais lento do que o tempo da medida, propriamente dito.

Curvas de reorientação temporal de medidas ópticas de ferronemático com partículas magnéticas de 10 nm e 3 nm ($T=300$ K), provenientes de ferrofluidos surfactados (Fig.4.10), com campo magnético de 470 Gauss, apresentam o mesmo resultado verificado para as curvas de FN dopados com FF citratados (Figs. 4.5). Isto é, comportamento superparamagnético para partículas magnéticas pequenas (3,0nm) em contrapartida com o fenômeno de bloqueio para as partículas maiores (10 nm).

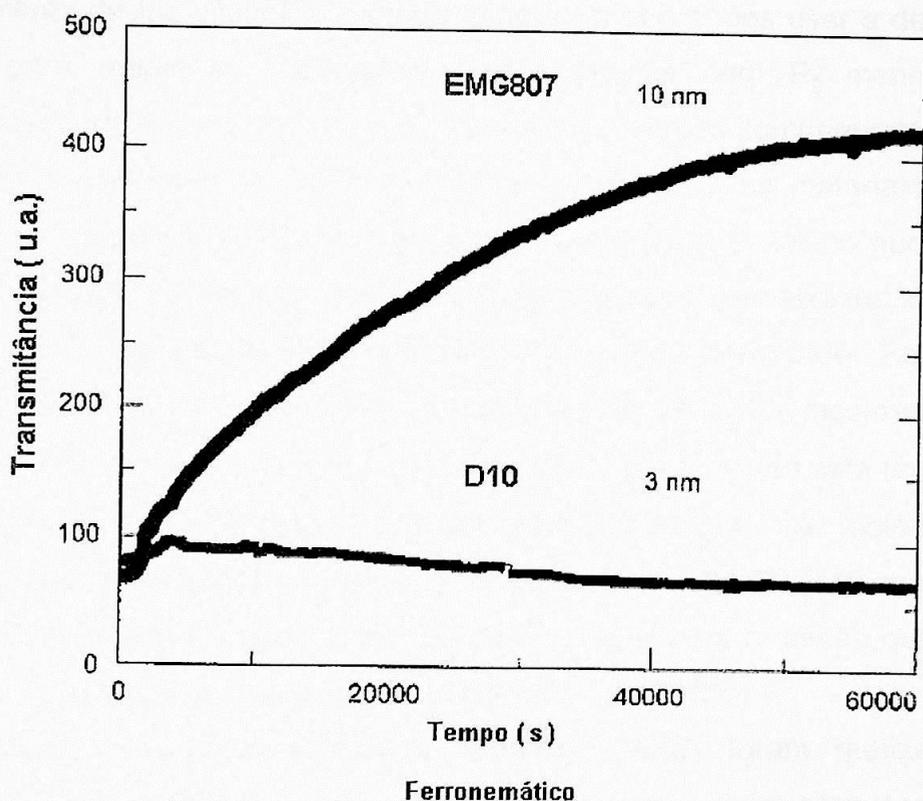


Figura 4.10: Curvas de reorientação temporal da transmitância óptica de ferronemáticos dopados com partículas magnéticas de 10 e 3 nm ($T=300$ K).

Verificamos, então, que uma única exponencial nos permite ajustar as curvas por MOLP para os ferronemáticos dopados com partículas magnéticas maiores (10 e 9,5 nm), o que mostra um único tempo de relaxação, portanto um único processo. Por outro lado, para a amostra dopada com tamanhos intermediários (4,3nm) de partículas magnéticas, o ajuste não é tão perfeito, indicando que há um

segundo processo de relaxação que deve ser levado em consideração neste material. Finalmente, para o FN dopado com partículas de 2,5nm o ajuste piora bastante, sendo impossível considerarmos a monoexponencial usada neste trabalho, para descrever o processo de relaxação/reorientação deste FN.

4.2.3- Medidas Cristalográficas

Embora os pesos de pequenas moléculas possam ser determinados pelo espalhamento de luz visível, o método falha ao procurarmos usar a dependência angular para medir as dimensões das partículas com R_g menor do que aproximadamente 10nm, poder-se-ia usar luz de menores comprimentos de onda. Nesse ponto entretanto a natureza não cooperou, pois os materiais que mais gostaríamos de investigar (proteínas, fluidos complexos e ácidos nucléicos, por exemplo) começam a absorver muito fortemente um pouco abaixo de 300 nm, pois abaixo de 200 nm quase tudo absorve com muita intensidade. Felizmente é possível colimar um feixe de raios-x, portanto podem ser feitas medidas a ângulos pequenos, produzindo-se uma extrapolação para $\theta = 0$, tendo esta técnica como característica a consideração dos elétrons individuais na molécula como espalhadores. Geralmente muitos materiais como o CLLFN por exemplo, são opacos à luz sensível, sendo assim necessária usar uma radiação que não seja absorvida, como foi em nosso caso o uso da técnica SAXS.

Medidas de raios-X a baixos ângulos (SAXS) foram realizadas para verificarmos qual o tipo de agregação dos nossos materiais, para cada meio e, como estes diferem entre si. A linha SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), foi utilizada para a realização destas medidas. Através do formalismo de Guinier, obtemos o comportamento cristalográfico dos grãos magnéticos e a relação destes entre si. Esta técnica de medida elucidada que o fenômeno de bloqueio verificado magnética e opticamente nos ferronemáticos, não é resultado de uma aglomeração das partículas magnéticas. Através das medidas SAXS foi possível verificarmos que no caso do ferrofluido, a

concentração de partículas magnéticas no meio aquoso, não modifica o valor encontrado para o raio de giração observado [34, 35].

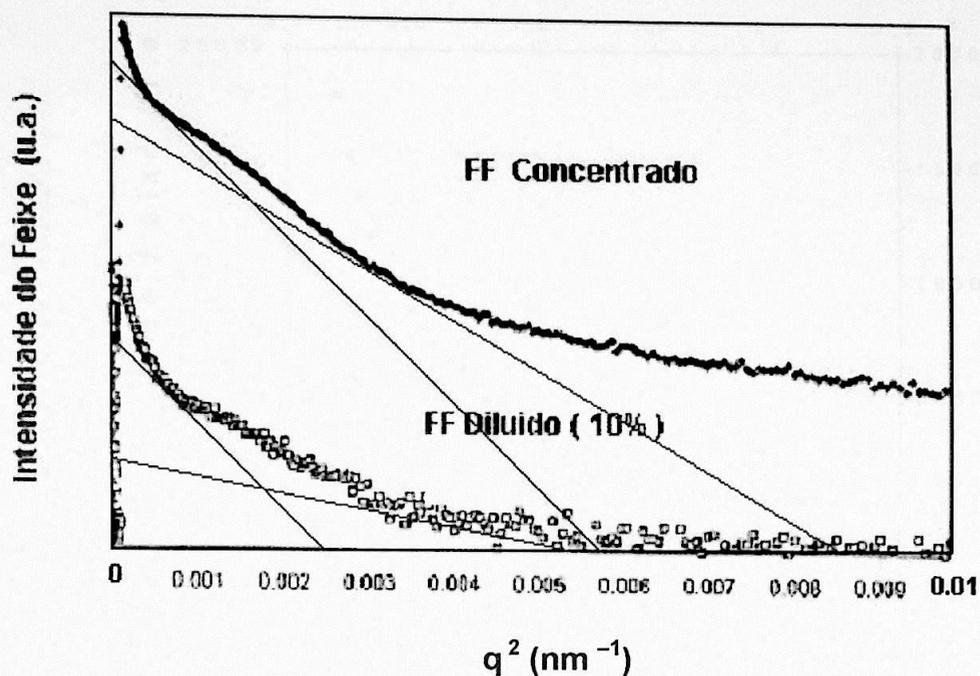


Figura 4.11: Curvas de Guinier medidas através de SAXS ($T=300\text{K}$), de ferrofluido puro e diluído com água, com partículas magnéticas de 10nm.

As retas em vermelho e azul representam os ajustes para os ombros de dispersão da amostra, este número é de dois em cada caso, interpretamos esta situação como um sistema monodisperso (10 nm). As medidas foram à temperatura ambiente e normalizado o feixe principal através da curva na fig. 4.12, foi extraída a intensidade de fundo (intensidade parasita, medida feita sem amostra).

$$I = (I_m / T_{\text{amostra}}) - I_{\text{parasita}}$$

Onde:

I_m = Intensidade medida (espalhada pelo ferrofluido).

I_{parasita} = Intensidade de fundo, medição em SAXS sem amostra.

Tamostra= Coeficiente de transmissão da amostra.

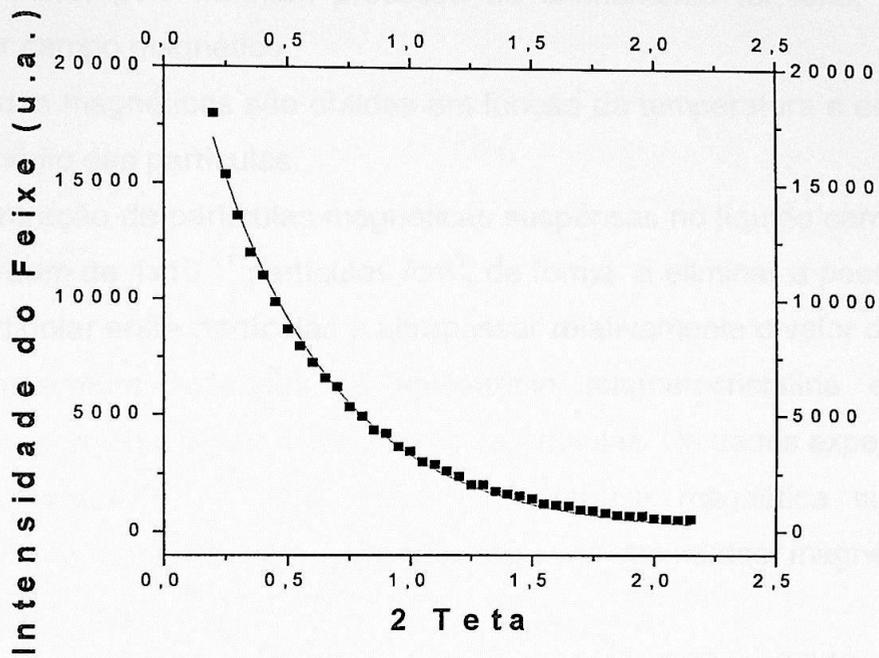


Figura 4.12: Normalização da intensidade do feixe de raios-X, através de SAXS.

CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO

Experimentalmente consideramos em nosso trabalho a condição de ancoramento fraco, pois nenhum processo de alinhamento foi feito, além da orientação por campo magnético.

As medidas magnéticas são obtidas em função da temperatura e em função do diâmetro médio das partículas.

A concentração de partículas magnéticas suspensas no líquido carreador foi mantida na ordem de 1×10^{14} partículas / cm^3 , de forma a eliminar a possibilidade de interação dipolar entre partículas e ultrapassar relativamente o valor de C_m . Na faixa de temperatura estudada, a anisotropia magnetocristalina efetiva é diretamente proporcional ao diâmetro das nanopartículas. Os dados experimentais revelam uma mudança do sinal para a anisotropia magnética superficial, interpretado como uma mudança orientacional dos momentos magnéticos na superfície da partícula.

Observamos em primeira análise que a inclusão de ferrofluido num CLL corresponde em considerar os grãos do ferrofluido como não sendo interagentes entre si. Este fato é bastante desejável dado que a matriz de CLL separa mecanicamente – distâncias da ordem de 2nm - os grãos de ferrofluido que variam de 1 a 10 nm. Verificamos nesta primeira análise que há acoplamento mecânico entre as unidades estruturais do CLL (micelas) e os grãos magnéticos através do vetor diretor n . Mostramos, através de medidas magnéticas e ópticas de amostras FF, que os grãos magnéticos comportam-se como superparamagnéticos quando em meio aquoso, mas estas características mudam quando o material é adicionado em CLL. Neste caso, o comportamento embora superparamagnético, passa a ter relaxação temporal de bloqueio, com tempos longos para amostras de FN dopadas com partículas magnéticas maiores do que 7,2 nm. Portanto, atribuímos este comportamento ao tamanho da partícula (relação superfície/volume), formato do grão (anisotropia magnetostática), diluição das amostras (variação na concentração dos grãos magnéticos), orientação (anisotropia magneto cristalina).

Esperamos também uma independência do valor do campo magnético, apenas limitado por um valor crítico inferior para aparecimento do fenômeno e que deve ser o valor aproximado do controle magnético da orientação também (da ordem de 100 Gauss). Isto nos leva a uma ordem de grandeza para a magnetita (de 10 nm), sendo que para este mesmo material o $D_{crít.}$ é de $K_a V \sim k_B T \sim 25$ nm, dimensão abaixo da qual observaremos ou superparamagnetismo ou bloqueio.

O acoplamento mecânico entre os grãos magnéticos do fluido magnético com o vetor diretor \mathbf{n} dos CLL's, é o responsável pelo processo de orientação. A orientação é do tipo *macroscópica* por ação de um campo magnético, graças à combinação de uma **FORTE ANISOTROPIA DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLECULAR COM A FLUIDEZ QUE APRESENTA O CLL NA FASE Nc.**

À luz destas afirmações, realizamos algumas experiências que nos permitiram confirmar o efeito macroscópico coletivo. Sabemos que Liang e Chen [34] investigaram também os efeitos do acoplamento magnético e elétrico nos FN's, mas não o fenômeno de bloqueio..

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

Avaliamos através de três diferentes técnicas de medidas as propriedades físicas dos ferronemáticos e ferrofluidos. Diversas análises destes materiais com relação às suas propriedades ópticas, magnéticas e cristalográficas resultaram em uma análise original com relação ao fenômeno de bloqueio das partículas magnéticas, em diferentes meios e com variados tamanhos. Obviamente, ainda há muito trabalho a ser realizado em todas estas linhas de pesquisa, mas pelo material apresentado, verificamos que um bom estudo sobre o assunto foi realizado.

Concluimos, assim, termos alcançado o objetivo proposto inicialmente para este projeto de pesquisa, que era o de analisar as informações experimentais obtidas magnética, óptica e cristalograficamente das nossas amostras.

Verificamos que o campo magnético induziu um eixo de fácil orientação com baixíssima energia de ancoramento ($W = 10^{-6}$ erg/cm²), na superfície interna do microslide.

Acreditamos que o alinhamento magneticamente induzido da suspensão ferro – cristal líquido é causada pela *adsorção* das ferro-partículas numa superfície teste e se dá pelo controle de um campo magnético. As medidas ópticas evidenciam limites do fenômeno, observamos o estado de bloqueio para partículas de tamanhos da ordem de 10nm. Interpretamos isto como consequência de um tempo de relaxação Browniano em competição com o tamanho da micela. Ficou claro que este corresponde a um tempo de relaxação rotacional que é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão rotacional ($D_r = 1 / \tau_B = 3V'\eta / kT$).

Finalmente, sugerimos que a tensão superficial entre a micela e o grão magnético, acopladas mecânicamente e levando em conta a relação superfície/volume [2], junto a um processo reológico-magnético completo evidenciado pela viscosidade dinâmica entre o FF e o CL [22,29,30,31,32,33], são responsáveis pelo fenômeno de bloqueio verificado nos ferronemáticos. Mas, quando estas partículas têm dimensões inferiores às dimensões das micelas dos

cristais líquidos liotrópicos usados neste trabalho, que é de aproximadamente 7 nm, tal efeito de bloqueio magnético não é encontrado nem nos ferronemáticos.

Ainda mais, verificamos que o processo de reorientação óptica obedece a uma monoexponencial para os casos das FN's bloqueadas, enquanto que para as FN's com comportamento superparamagnético, um segundo processo aparece.

CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Adquirir uma maior compreensão dos processos envolvendo nanosistemas magnéticos em distintos graus de interação dos mesmos e um melhor entendimento da dinâmica dos momentos magnéticos nas superfícies das partículas magnéticas em contato com a matriz e como isto influencia sobre a magnetização total, e tudo isto em ferrofluidos e ferronemáticos, foi nosso objetivo neste trabalho.

Precisamos ainda, verificar a percentagem de grãos que numa mesma amostra bloqueiam e quais são efetivamente superparamagnéticos a fim de determinar a história magnética final, para isto deve-se determinar a distribuição de tamanhos de grãos experimentalmente.

Verificar a consistência da técnica MOLP com a Transmitância Laser.

O presente trabalho é uma primeira etapa para a obtenção de cristais líquidos *precisa e propositalmente* controlados magneticamente, para estocagem e processamento de informações, através do dimensionamento do tamanho, concentração e tipo de partícula de FF,

Fica, ainda, em aberto a interpretação do tempo de subida das curvas por MOLP até o primeiro sinal de transmitância de reorientação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. Néel, Ann. Geophys. 5, 99 (1949).
- [2] F. Brochard and P.G. de Gennes, J.Phys. (Paris) 31, 691 (1971).
- [3] P. Debye, Polar Molecules (Chemical Catalog Company, NY, 1929).
- [4] C.P. Bean y J.D. Livingston, J. Appl. Phys. 30 (1959) 120.
- [5] Introduction to Magnetic Materials, B. D. Cullity, (Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Massachusetts, 1972).
- [6] R. Kotitz et al., J.Mag.Mag.Mater. 149, 42 (1995).
- [7] Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials, editado por G.C. Hadjipanayis y G.A. Prinz, Vol. 259 de NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics (Plenum Press, New York, 1991).
- [8] M. N. Baibich en Magnetism, Magnetic materials and their applications, F. Leccabue y V. Sagredo, págs. 69 - 80 (World Scientific, Singapur, 1996).
- [9] J. Tejada et al., Phys.Rev. B 47,14977 (1993).
- [10] L. M. Socolovsky, tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata (2001).
- [11] E. Blums, A. Cebers, M.M. Maiorov, Magnetic Fluids, 1997.
- [12] S. Burylov and Yu. Raikher, Phys. Rev. E 50, 358 (1994).
- [13] <http://www.apf-ferrofluidics.com> e <http://www.fero.com>
- [14] Figueiredo Neto, A.M., Saba, M.M.F., Phys. Rev. A. Gen. Phys. 34, (4), (1986), 3483-3485.
- [15] Liebert, L., Martinet, A., J. Phys. Lett. 40, (15), (1979), L363- L368.
- [16] M.I. Shliomis and Y.L. Raiker, IEEE Trans.Magn. 16, 237 (1980).
- [17] S. Mørup y E. Tronc, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3278.
- [18] Magnetic Properties of Fine Particles, editado por J.L. Dormann y D. Fiorani, (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- [19] E.C. Stoner y E.P. Wohlfarth, Phil. Trans. Roy. Soc. A 240 (1948) 599; Reimpreso por IEEE Trans. Magn. 27 (4) (1991) 3475.
- [20] X.X. Zhang et al., J.Mag.Mag.Mater. 140, 1853 (1995).
- [21] L.Liebert and A. Martinet, J.Phys.(Paris) Lett. 40, L-363 (1979).

- [22] D. Walton and S.M. Shibli, *J.Mag.Mag.Mater.* 226-230, 1948 (2001).
- [23] M.G.M. Miranda, G.J. Bracho Rodríguez, A.B. Antunes, M.N. Baibich, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel, *J. Magn. Magn. Mater.* 185 (1998) 331.
- [24] E.F. Ferrari, F.C.S. Silva y M. Knobel, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 6086.
- [25] J.C. Bacri, R. Perzinsky and D. salin, *J. Magn. Magn. Mat.* 62, 36 (1986).
- [26] F. Braisford, em " Physical Principles of Magnetism " (D. Van Nostrand Co. Ltd. London – England, 1996).
- [27] Magnetism, Cap. 6, I. S. Jacobs y C.P.Bean, V. III, Colección Rado & Jul.
- [28] S. Roath, *J.Mag.Mag.Mater.* 122,329 (1993).
- [29] M.I. Shliomis, *Sob. Phys . JETP*, 34-6, 1292 (1972).
- [30] S. Kamiyama, K. Koike and N. Iizuka, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., in Japanese*), 45-389, B, 37 (1979)
- [31] S. Kamiyama, K. Koike, *Hydrodynamics of Magnetics Fluids. Brazilian Journal of Physics*, vol.25, no. 2, June, 1995.
- [32] I.G. Shaposhnicov and M.I. Shliomis, *Magn. Hidro.*, (in Russian), 1, 47 (1975).
- [33] J. C. Bacri and D. Gorse, *J. Physique (France)* 44, 985, (1983).
- [34] *Physical Biochemistry*, Kensal Edward Van Holde , (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, EUA, 1971).
- [35] Xiang, Y. W. et al., may 2000. Verification for particle size distribution of ultrafine powders by the SAXS method. *Materials Characterization*, 44: 435-439.