

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP



305M810T2299

PROPRIEDADES ÓPTICAS E ORDEM LOCAL DE
FERROFLUIDOS IÔNICOS INVESTIGADAS POR
MEIO DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X E
MEDIDAS DA BIRREFRINGÊNCIA



 Maria de Fatima da Silva

Orientador: Prof. Dr. ANTONIO MARTINS FIGUEIREDO NETO

Banca Examinadora:

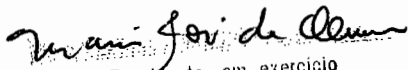
Prof. Dr. Hercílio R. Rechemberg - IF USP.

Prof. Dr. Mário José de Oliveira - IF USP.

Prof. Dr. Oscar Nassif de Mesquita - ICE UFMG.

Prof. Dr. Sérgio Gama - IF UNICAMP.

Tese de Doutorado
apresentada ao Instituto
de Física da Universidade
de São Paulo.


Vice-Presidente, em exercício.

SÃO PAULO
1995

À memória de minha mãe, **Lia** .

Ao meu pai, **Gercino**, ao **Laue** e ao **Yuri** por todo o amor e carinho.

O período durante o qual eu realizei este trabalho se tornou mais agradável devido a amizade, a dedicação, o carinho e o amor expressados pelo **Marco Antonio Lettere** e pela minha amiga **Rita Tereza dos Santos**, a ambos eu dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Expresso meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto, pela sua constante benevolência para comigo e por sua paciente e orientação.

Agradeço ao Prof. Dr. Francisco Augusto Tourinho pelas importantes contribuições a este trabalho, pela concessão das amostras de ferrofluido, mas, principalmente por estar sempre disposto a me ajudar e encorajar nos difíceis momentos que passei.

Também agradeço aos Prof. Dr. Jean-Claude Bacri e Profa. Dra. Régine Perzynski, da "Université Pierre et Marie Curie" em Paris na França, por terem me recebido tão gentilmente em seus laboratórios.

Agradeço ao "Laboratoire pour L'utilisation du Rayonnement Eletromagnetique (LURE)" em Orsay na França, onde foram realizados os experimentos de espalhamento central de raios X.

Deixo registrado meu reconhecimento ao apoio técnico dado a este trabalho pelos funcionários do IFUSP, em especial ao pessoal da eletrônica, ao Ângelo, à Rosana B. Gimenès Biz e ao Marcos Rodrigues Antonio.

Ao meu caro amigo Prof. Dr. José Carlos Sartorelli meu muito obrigado pelas sábias palavras, conselhos, incentivo, e por sua preciosa amizade.

Ao Prof. Dr. Ricardo A. Lera e Dr. Ruy Y. Tanigawa agradeço não só pelo apoio profissional, sem o qual eu não teria condições de realizar este trabalho, mas também pela constante atenção.

À Ana Lucia Loureiro, Cláudio Maekawa, Edson Rodrigues, Luília d'Almeida, Márcia Helena Biaggi, Valdir Okano, Whilk M. Gonçalves, Yara Ridente e Zózia A. Sant'Anna, agradeço pelas inúmeras ajudas e pelos bons momentos passados no IFUSP.

Agradeço à minha amiga Maria Aparecida A. de Souza pela dedicação e pelos desenhos da tese.

O apoio financeiro veio por parte do CNPQ ao qual eu agradeço, inclusive pela concessão da bolsa RHAE/CNPQ que me possibilitou um estágio na França.

RESUMO

Os ferrofluidos iônicos de $MnFe_2O_4$, $\gamma - Fe_2O_3$ e $CoFe_2O_4$ foram investigados pelas técnicas de óptica e espalhamento de raios X.

Investigamos o comportamento desses ferrofluidos, na presença e na ausência de campo magnético e quando submetidos à variação de temperatura.

A birrefringência óptica medida em função da temperatura, sem qualquer campo magnético, mostrou a existência de uma ordem tipo nemática nesses materiais.

Os resultados obtidos com as medidas de anisotropia óptica podem ser explicados através da anisotropia de forma dos grãos e o fator clássico de despolarização da luz.

Experimentos com a técnica de espalhamento de raios X mostrou a existência de pequenos agregados de grãos nas amostras estudadas.

ABSTRACT

Ionic ferrofluids of $MnFe_2O_4$, $\gamma - Fe_2O_3$ and $CoFe_2O_4$ have been investigated by means of optical and x-ray- scattering techniques.

An investigation on the behavior of such ferrofluids has been made, when in the presence and absence of a magnetic field, and when submitted to the variation of temperature.

The optical birefringence measured as a function of temperature, without any magnetic field, showed the existence of a nematic-type order in these materials.

The results obtained by the measured optical anisotropy could be explained by the shape anisotropy of the grains and the classical light depolarizing factors.

X-ray scattering results indicate the existence of small aggregates in the samples studied.

Índice

1	INTRODUÇÃO	5
1.1	ASPECTOS GERAIS SOBRE FERROFLUIDOS	5
1.1.1	FERROFLUIDOS CONVENCIONAIS	6
1.1.2	FERROFLUIDOS IÔNICOS	7
1.2	OBJETIVOS DO TRABALHO	11
2	TEORIA	17
2.1	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS FERROFLUIDOS	17
2.1.1	COMPORTAMENTO DE UM MONODOMÍNIO MAGNÉTICO: ANISOTROPIA MAGNETO CRISTALINA	19
2.1.2	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS FERRITES DE MANGANÊS, COBALTO E MAGUEMITA	22
2.1.3	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS E DE FERROFLUIDOS	30
2.2	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FERROFLUIDOS	38

2.2.1	BIRREFRINGÊNCIA DOS FERROFLUIDOS, NA PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO (BIRREFRINGÊNCIA ESTÁTICA)	38
2.2.2	TRANSIÇÃO DE FREDERICKZ	43
2.3	PROPRIEDADES COLOIDAIS	48
2.3.1	ESTABILIDADE DOS COLÓIDES	48
3	TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS	57
3.1	PROPRIEDADES ÓPTICAS DE CRISTAIS	58
3.1.1	ÓPTICA DE MEIOS ANISOTRÓPICOS	58
3.1.2	PROPAGAÇÃO DA LUZ EM CRISTAIS UNIAXIAIS	63
3.1.3	PROPAGAÇÃO DA LUZ EM CRISTAIS BIAXIAIS .	66
3.1.4	DUPLA REFRAÇÃO EM CRISTAIS	67
3.1.5	INTERFERÊNCIA EM CRISTAIS UNIAXIAIS	67
3.1.6	INTERFERÊNCIA EM CRISTAIS BIAXIAIS	71
3.2	MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA	72
3.2.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	73
3.2.2	MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA ÓPTICA	75
3.3	ARRANJOS EXPERIMENTAIS	79
3.3.1	ARRANJO EXPERIMENTAL DE MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA	79
3.4	RADIOCRISTALOGRAFIA	81
3.4.1	ORIGENS E CARACTERÍSTICAS DO ESPALHAMENTO CENTRAL DE RAIOS X	81

3.4.2	A LEI DE GUINIER E O RAIOS DE GIRAÇÃO	84
3.4.3	EXPERIMENTO DE ESPALHAMENTO CENTRAL DE RAIOS X (SAXS)	86
4	RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES	93
4.1	RESULTADOS DE MICROSCÓPIA ÓPTICA DE LUZ PO- LARIZADA	93
4.1.1	MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA DO “MICRO- SLIDE” VAZIO	94
4.1.2	MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA (Δn) EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA AMOSTRA (d)	95
4.1.3	MEDIDAS DA BIRREFRINGÊNCIA (Δn) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO (H)	96
4.1.4	MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA (Δn) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO (H) E DA TEMPERA- TURA (T)	100
4.1.5	MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA (Δn) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO (H) E DA CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS	102
4.1.6	TRANSIÇÃO DE FREDERICKZ	105
4.1.7	MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA (Δn) NA AUSÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO	107
4.1.8	MEDIDAS DO TEMPO DE RELAXAÇÃO (τ)	113
4.2	RESULTADOS DE RAIOS X	115

4.2.1	ESPALHAMENTO CENTRAL DE RAIOS X (“SAXS”)	115
4.2.2	EXPERIMENTO DE ESPALHAMENTO CENTRAL DE RAIOS X COM DETECTOR 2D	123
4.3	POSSÍVEL ORIGEM DA BIRREFRINGÊNCIA	126
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	132
5.1	CONCLUSÕES	132
5.1.1	FERROFLUIDOS IÔNICOS À BASE DE $MnFe_2O_4$.	132
5.1.2	FERROFLUIDOS À BASE DE $\gamma - Fe_2O_3$	133
5.1.3	CONSIDERAÇÕES GERAIS	134
5.2	PERSPECTIVAS	135
	APÊNDICES	136

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE FERRO-FLUIDOS

Os ferrofluidos [1] são suspensões coloidais de pequenos grãos magnéticos, com dimensões típicas da ordem de 100Å , dispersos em um meio líquido, como por exemplo água ou óleo. Eles possuem a fluidez de uma solução homogênea, comportam-se como líquidos isotrópicos e possuem alta susceptibilidade magnética. Os ferrofluidos permanecem monofásicos mesmo sob a ação de um campo magnético[2].

Como os ferrofluidos apresentam propriedades magnéticas associadas às propriedades dos líquidos, eles despertam grande interesse para a pesquisa básica e para aplicações tecnológicas; por exemplo, eles são utilizados em bobinas de alto falantes e em telas magnéticas. Na Medicina e na Biologia também têm sido motivo de estudos [1], [2],[3].

Atualmente existem dois tipos de ferrofluidos: os iônicos e os convencionais (comercial).

1.1.1 FERROFLUIDOS CONVENCIONAIS

Os ferrofluidos convencionais são, em geral, não aquosos, sua produção se divide em duas etapas principais: a obtenção de pequenos grãos magnéticos e a solubilização no solvente escolhido.

Os grãos de óxido magnético são obtidos por trituração e por reação química, depois são revestidos com agentes surfactantes para se obter a suspensão no solvente orgânico. Esses ferrofluidos já foram extensivamente estudados por técnicas de espalhamento [4], [5].

Os ombros nas curvas de espalhamento de raios X [5] são similares aos de um gás próximo ao ponto de condensação ou de um líquido [6].

As curvas de espalhamento indicam a existência de uma distância média entre os primeiros vizinhos \bar{D} que decresce com o aumento da concentração. Os grãos são distribuídos sobre uma esfera de raio $\bar{D}/2$. O modelo de um paracristal [5] é usado para analisar esses resultados experimentais.

A razoável concordância entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos indicam que os grãos ocupam todo o espaço disponível como num gás, com distância entre os grãos que varia com a raiz cúbica da concentração.

A aplicação do campo magnético em um ferrofluido pode produzir um longo agregado de grãos, com o eixo maior paralelo ao campo. Sem o campo magnético, as curvas de espalhamento são típicas de um fluido isotrópico.

Em ferrofluidos diluídos, os grãos ficam isolados ou associados em dímeros,

trímeros, etc; dependendo da natureza do ferrofluido.

Para altas concentrações uma ordem do tipo cúbica aparece na distribuição espacial dos grãos, mesmo sem a aplicação do campo magnético.

A dependência linear entre a birrefringência óptica Δn e a concentração c de grãos foi encontrada experimentalmente [7] para ferrofluidos não iônicos de Cobalto, Fe_3O_4 (base orgânica) e Fe_3O_4 (em água). Este modelo porém não se mostrou universal, pois há trabalhos que apresentam [8] medidas de anisotropia óptica em colóides de Fe_3O_4 , maguemita, nas quais um aumento de 10^4 vezes na concentração implicou apenas em um fator 2 na anisotropia óptica.

Do ponto de vista teórico, Scholten [9] analisou o ordenamento espacial anisotrópico de grãos e obteve uma lei quadrática para a anisotropia óptica, $\Delta n \propto c^2$, que não foi verificada experimentalmente.

Os estudos realizados com esses ferrofluidos indicaram que, do ponto de vista óptico, eles se comportam como um fluido isotrópico.

1.1.2 FERROFLUIDOS IÔNICOS

Em 1980 foi proposto, por R. Massart e colaboradores, um novo mecanismo de produção de ferrofluidos [10], [11].

Nesse novo processo os grãos coloidais de material magnético ($CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ [12], $\gamma-Fe_2O_3$ [13]) são sintetizados por condensação alcalina dos íons de ferro, depois de carregados eletricamente são dispersos numa solução aquosa, podendo o meio ser ácido ou básico. Como a repulsão entre os grãos é de origem elétrica, os ferrofluidos obtidos por esse processo são denominados

iônicos.

O esquema da elaboração dos ferrofluidos iônicos está representado na Figura 1.1 [14].

Na elaboração dos ferrofluidos iônicos, inicialmente, faz-se a coprecipitação em meio alcalino de uma mistura de Fe(III) e Fe(II). A inserção dos grãos na solução é feita através do controle de sua carga superficial. Para que a solução possa ficar globalmente neutra, esta carga é contrabalaneada por um conjunto de contra-íons igualmente presentes na solução. A carga pode ser modificada para que sejam controladas as propriedades coloidais do líquido magnético, assim como sua estabilidade.

Para que haja um controle da força iônica, é necessária a passagem pelo ponto de carga nula, para eliminar completamente os íons presentes. O precipitado neutro obtido pode ser recarregado em meio ácido ou básico.

O ferrofluido básico é obtido quando o precipitado é recarregado por uma base, originando uma solução estável.

Em meio ácido, as partículas catiônicas, por exemplo, ferrite de cobalto ou manganês, se degradam espontaneamente, mas a estabilidade química pode ser assegurada através de um tratamento de nitrato férrico $Fe(NO_3)_3$ à ebulição. Este tratamento, mais as outras etapas análogas às seguidas para obtenção de ferrofluido básico, fornecem os ferrofluidos ácidos.

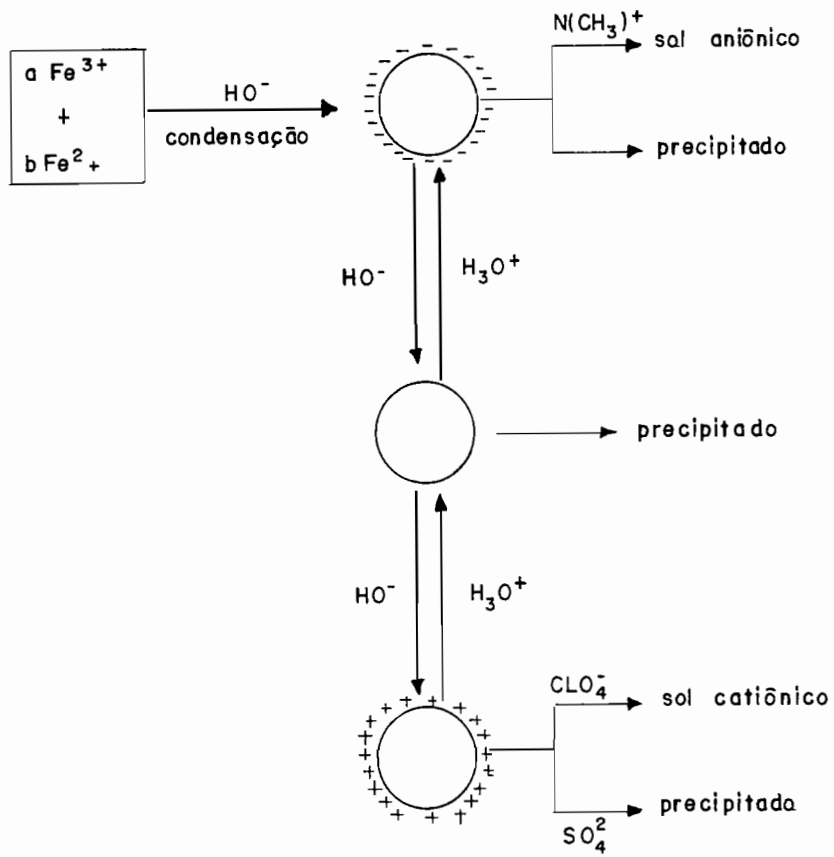


Figura 1.1 - Esquema clássico de elaboração de ferrofluido iônico.

Os ferrofluidos iônicos apresentam algumas características diferentes dos ferrofluidos convencionais.

Os ferrofluidos convencionais apresentam grande formação de aglomerados de grãos; já nos ferrofluidos iônicos a presença de aglomerados é menor.

Os ferrofluidos de ambos os tipos: iônicos e convencionais, tornam-se opticamente anisotrópicos [15] quando submetidos a campos magnéticos. Esta birrefringência induzida pelo campo magnético ocorre devido à orientação de pequenos agregados dos grãos magnéticos, ou da agregação secundária em grandes agregados. Na ausência do campo estas estruturas desaparecem e o fluido volta a ser isotrópico. Esta birrefringência foi medida e calculada teoricamente [16]. Foi sugerido que sua origem pode ser devido a anisotropia de forma ou a anisotropia cristalina do grão [17].

Os grãos de ferrofluido têm comportamento superparamagnético, o momento associado a cada grão pode encontrar o equilíbrio térmico por rotação browniana ou por relaxação de Néel. O tempo de relaxação característico, para o movimento browniano, pode ser medido [18], assim como o tempo de relaxação de Néel [19].

Estudos sobre a forma da curva de magnetização foram realizados, observou-se que a polidispersão dos ferrofluidos introduz uma distorção nestas curvas[16].

A lei que melhor representa a distribuição dos grãos por tamanho, é a log-normal [16], [20].

Estudos de espalhamento óptico mostraram que os ferrofluidos iônicos

tornam-se termodinamicamente instáveis em seus estados monofásicos quando submetidos a campos magnéticos [21]. Esta característica ocorre para alguns tipos de ferrofluidos iônicos e para algumas intensidades de campo magnético.

O estudo de espalhamento central de neutrons [22], feito em ferrofluidos iônicos de maguemita, forneceu o raio de giração dos grãos, em concordância com as medidas de magnetização. Para sistemas diluídos, o espalhamento é típico dos obtidos com grãos isolados. Em concentrações intermediárias (fração volumétrica $\phi \sim 10\%$), as interações entre-grãos pode ser descrita [22] considerando o segundo coeficiente virial da pressão osmótica. Nestes estudos a amostra não foi submetida a campo magnético.

As características óptica e estrutural dos ferrofluidos convencionais já foram amplamente estudadas, o mesmo não ocorreu com os ferrofluidos iônicos, principalmente, os de manganês e cobalto.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Neste trabalho objetivamos estudar, por meio de técnicas de óptica e radiocristalografia, a estrutura e a ordem local dos seguintes ferrofluidos iônicos: $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $\gamma - Fe_2O_3$.

Serão investigadas, por meio de microscopia óptica de luz polarizada e espalhamento central de raios X, as características dos ferrofluidos iônicos.

Investigaremos, também, o comportamento desses ferrofluidos, na presença e na ausência de campo magnético e quando são submetidos à variação de temperatura. A origem da birrefringência óptica na ausência de campo

magnético será discutida.

Realizaremos medidas da birrefringência óptica em função:

- a) do campo magnético;
- b) da espessura da amostra;
- c) do campo magnético e da concentração de grãos na amostra;
- d) da temperatura, na ausência de campo magnético.

Através dos experimentos de espalhamento central de raios X, investigaremos a estrutura e a ordem local dos ferrofluidos. Estes experimentos serão realizados em função da temperatura e do campo magnético.

Os resultados deste trabalho constam das publicações [23],[24], ver Apêndice C.

Utilizaremos como editor de textos "LATEX" . Neste editor as funções matemáticas estão em inglês, portanto em nosso texto as funções estarão neste idioma. A saber:

$$\sin x = \text{sen } x,$$

$$\cot x = \text{cotg } x,$$

$$\coth x = \text{cotgh } x,$$

$$\tan x = \text{tg } x .$$

A apresentação do trabalho será feita da seguinte forma:

O Capítulo 1 é destinado à introdução, onde constam aspectos gerais sobre os ferrofluidos (convencionais e iônicos) e os objetivos do trabalho, η

No Capítulo 2, apresentamos a teoria referente aos ferrofluidos, suas propriedades magnéticas e ópticas, assim como as propriedades dos colóides.

O Capítulo 3 é destinado às técnicas e arranjos experimentais por nós utilizados para o estudo dos ferrofluidos. Estas técnicas estão fundamentadas nas propriedades ópticas dos meios anisotrópicos (microscopia óptica de luz polarizada) e na interação dos raios X com a matéria (espalhamento central de raios X).

No Capítulo 4, estão os resultados obtidos e realizamos as discussões sobre os fenômenos apresentados pelos ferrofluidos iônicos.

As conclusões e as perspectivas abertas pelo trabalho estão no Capítulo 5.

Os Apêndices serão apresentados da seguinte forma:

Apêndice A - programas de computador por nós utilizados para o cálculo da birrefringência e ajustes;

Apêndice B - gráficos obtidos através de nossos experimentos. Os resultados típicos são apresentados no corpo da tese;

Apêndice C - Artigos publicados sobre os resultados do nosso trabalho.

r n

Bibliografia

- [1] A.R.V.Bertrand, Rev.L'Institut Franc.du Pétrole, 25, 15 (1970).
- [2] R.E. Rosensweig in "Ferrohydrodynamic" (Cambridge University Press, Cambridge,MA, 1985).
- [3] Biological and Medical Applications, J.Magn.and Magn.Mat.,122, 329 (1993).
- [4] R. Antore, C.Petipas, D. Chandesris and A.Martinet, J.Phys(Paris), Colloque C2, supplément 38, 203 (1977).
- [5] R. Antore , S. Gauthier, A, Martinet and C.Petipas, I.E.E.E. Trans.Magn. MAG -16, 197 (1980).
- [6] A. Guinier and G. Fournet, in "Small Angle Scateering of X-Rays" (J.Wiley and Sons,Inc. N.York 1955).
- [7] A. Martinet, Rheol.Acta 13, 260 (1974).
- [8] C.Hayes, J.Colloid Interf.Sci, 52, 239 (1975).
- [9] P.C.Scholten, I.E.E.E.Trans.Magn.MAG -16, 221 (1980).

- [10] R.Massart, C.R. Acad. Sci.Paris, 291C, 1 (1980).
- [11] R.Massart, I.E.E.E. Trans.Magn.MAG-17, 1247 (1981).
- [12] F.A.Tourinho, R.Franck and R.Massart, Jour.Mat.Sci.25, 3249 (1990).
- [13] R.Massart and V.Cabuil, J.Chim.Phys. 84, 967 (1987).
- [14] F.A.Tourinho - thèse de Doctorat d'État - Université Pierre et Marie Curie - Paris -France (1988).
- [15] P.C. Scholten, I.E.E.E. Trans.Magn.MAG-16, 221 (1980).
- [16] J.C. Bacri, V. Cabuil, R. Massart, R. Perzynski and D. Salin, J.Magn.Mag.Mat 65, 285 (1987).
- [17] E.Fredericq and C.Houssier - in "Electric Dichroism and Electric Birefringence", Oxford Univ.Press Cap1.
- [18] M.Shliomis, Sov.Phys. Usp17, no.2, 153 (1974).
- [19] L. Néel, C.R.Acad.Sci. Paris 228, 664 (1949).
- [20] R.W.Chantrell, J.Popplewell, S.W.Charles, I.E.E.E. Trans. on Magn MAG -14, 975 (1978).
- [21] J.C.Bacri and D.Salin, J.Phys (Paris) Lett 43, 1-649 (1982).
- [22] F.Boué, V.Cabuil, J.C.Bacri and R.Perzynski, J.Magn.Mag.Mat . '122, 78 (1993).

[23] M.F.da Silva, F.A.Tourinho, L.Liebert and A.M.Figueiredo Neto,
J.Magn.Mag.Mat. 122, 57 (1993).

[24] M.F.da Silva and A.M.Figueiredo Neto, Phys. Rev. E, 48, 4483 (1993).

Capítulo 2

TEORIA

2.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS FERROFLUIDOS

Uma importante propriedade dos ferrofluidos surge quando eles são submetidos a um campo magnético [1]. Cada grão é um monodomínio magnético. Na ausência do campo magnético, se o grão é suficientemente pequeno (diâmetro da ordem de 100Å), a direção do momento magnético é a direção de fácil imantação. A aplicação do campo magnético em um ferrofluido tende a alinhar os momentos de dipolo paralelos ao campo. Com o aumento do campo magnético, os grãos tornam-se cada vez mais alinhados.

A magnetização do ferrofluido aumenta até um valor máximo, que corresponde a orientação de todos os momentos magnéticos na direção do campo (saturação).

A curva de magnetização de um ferrofluido é uma curva do tipo Langevin,

como no caso de um gás paramagnético, admitindo que as interações magnéticas grão - grão são desprezíveis.

O momento magnético de um grão é bem maior que o de uma única molécula, então dizemos que os ferrofluidos têm comportamento superparamagnético.

Através da análise da curva de magnetização, do valor da saturação e da forma da curva, podemos obter informações sobre diversas propriedades dos ferrofluidos, como a estrutura dos grãos e suas dimensões.

Outro aspecto interessante é a modificação das propriedades ópticas de um ferrofluido quando submetido a um campo magnético. Os momentos magnéticos dos grãos de ferrofluido tendem a se alinhar paralelos ao campo, e o meio (grãos magnéticos mais água) torna-se birrefringente; ou seja, o índice de refração numa determinada direção (n_1) é diferente do índice de refração na direção perpendicular àquela (n_2).

Se o campo magnético é retirado, os grãos retornam por agitação térmica às suas direções aleatórias e a birrefringência diminui exponencialmente, com um tempo característico, dependente da viscosidade do ferrofluido.

Para termos uma melhor compreensão do comportamento de um ferrofluido e do material magnético que o constitui, é necessário analisarmos as origens do momento magnético de cada grão e as propriedades magnéticas dos sólidos que os constituem.

Os grãos dos ferrofluidos, por nós estudados, são constituídos de ferrite de manganês, cobalto e maguemita.

2.1.1 COMPORTAMENTO DE UM MONODOMÍNIO MAGNÉTICO: ANISOTROPIA MAGNETOCRI- STALINA

Em cristais ferromagnéticos, existe uma energia que direciona a magnetização ao longo de um eixo cristalográfico definido, chamado de direção de fácil magnetização. Esta energia é chamada de energia magnetocristalina ou energia de anisotropia. O valor desta energia é função de parâmetros cristalográficos e de constantes, as chamadas de constantes de anisotropia, que são representadas usualmente por K .

No caso de um cristal tipo espínélio, que tem simetria cúbica, a energia de anisotropia é escrita como [2],[3]:

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_1^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots, \quad (2.1)$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, são os cossenos diretores dos ângulos formados pelos momentos magnéticos com as três direções cristalinas. Os coeficientes K_1, K_2 , positivos ou negativos, variam com a temperatura, são as constantes de anisotropia de primeira e segunda ordem respectivamente.

Em geral, podemos negligenciar K_2 em relação a K_1 , e pode-se, então, em muitos casos, limitar-se ao desenvolvimento do termo principal [2], [3].

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) \quad (2.2)$$

A energia que deve vencer o momento magnético para se alinhar na direção de fácil magnetização, dentro de um monodomínio, de volume V

é igual à K_1V . Esta energia pode ser fornecida ao sistema por uma energia magnética μH , através da aplicação de um campo magnético \mathbf{H} , ou por uma energia térmica kT , elevando-se a temperatura, onde k é a constante de Boltzmann.

O comportamento magnético de um monodomínio depende da comparação de K_1V com kT (termo entrópico).

Se $K_1V \gg kT$, o momento magnético é bloqueado na direção de fácil magnetização e o sistema tem comportamento ferro(ferri)magnético.

Os espinélios representam um exemplo clássico de estrutura cristalina que apresenta este tipo de ordem magnética, chamada de ferrimagnetismo.

Se $K_1V \ll kT$, a direção do momento magnético pode flutuar no interior do monodomínio e o sistema tem um comportamento paramagnético. Este tipo de comportamento é chamado de superparamagnetismo de Néel [4],[5].

Na ausência de um campo magnético externo, a magnetização total de um composto ferro(ferri)magnético é nula, isto significa que há uma compensação mútua da magnetização espontânea dos diferentes domínios.

Essa compensação da magnetização dos domínios é explicada pela criação de fronteiras entre os domínios. Cada domínio apresenta um momento resultante, que forma um certo ângulo com o domínio vizinho. Na passagem de um domínio A para um domínio vizinho B, há uma rotação progressiva da magnetização espontânea, através da fronteira chamada de “parede de Bloch”.

As dimensões de um domínio são funções da competição entre a energia

magnetocristalina, reduzida pela criação de muitos domínios, e a energia de criação das fronteiras entre os monodomínios, que limita as dimensões dos domínios.

Quando um campo magnético externo \mathbf{H} é aplicado, a magnetização aumenta e o valor de $\mu\mathbf{H}/K_1V$ determina a possibilidade do momento magnético se afastar de sua direção de fácil magnetização, para se alinhar paralelamente ao campo aplicado.

Se o campo magnético \mathbf{H} é intenso, os momentos magnéticos de todos os monodomínios estão paralelos ao campo e a amostra está magnetizada à saturação.

A magnetização à saturação que está relacionada com a soma de todos os momentos é dada por [2],[3]:

$$M_s = n_s \mu_B \quad , \quad (2.3)$$

onde n_s representa o número de magnetons de Bohr por unidade de volume do sólido, e μ_B representa o valor do magneton de Bohr.

Quando o campo magnético externo \mathbf{H} é retirado, a magnetização diminui e os momentos magnéticos retornam, por agitação térmica, à direção de fácil magnetização.

A relação kT/K_1V determina a facilidade com a qual a magnetização diminui. Para um sistema ferromagnético ($K_1V \gg kT$), há um ciclo de histerese, os valores da magnetização remanescente em campo nulo e o campo coercitivo que foi aplicado para anular a magnetização do composto, depen-

dem da direção do campo aplicado, de todas as direções de fácil magnetização e das constantes de anisotropia.

2.1.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS FERRITES DE MANGANÊS, COBALTO E MAGUEMITA

As propriedades magnéticas dos ferrofluidos dependem das propriedades magnéticas dos sólidos dos grãos que os constituem. Os ferrofluidos por nós estudados são a maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$), o ferrite de manganês ($MnFe_2O_4$) e o ferrite de cobalto ($CoFe_2O_4$), [2],[6],[7],[8].

Em geral a fórmula dos ferrites possuem uma estrutura do tipo do mineral espinélio MFe_2O_4 , onde M representa o íon metálico divalente com raio iônico entre $0,6\text{Å}$ a 1Å [2],[6]. Nestes ferrites, a malha elementar é um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio (aresta de aproximadamente 8Å) com 64 interstícios, de simetria tetraédrica, representados pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica, representados pela letra B, na Figura 2.1.

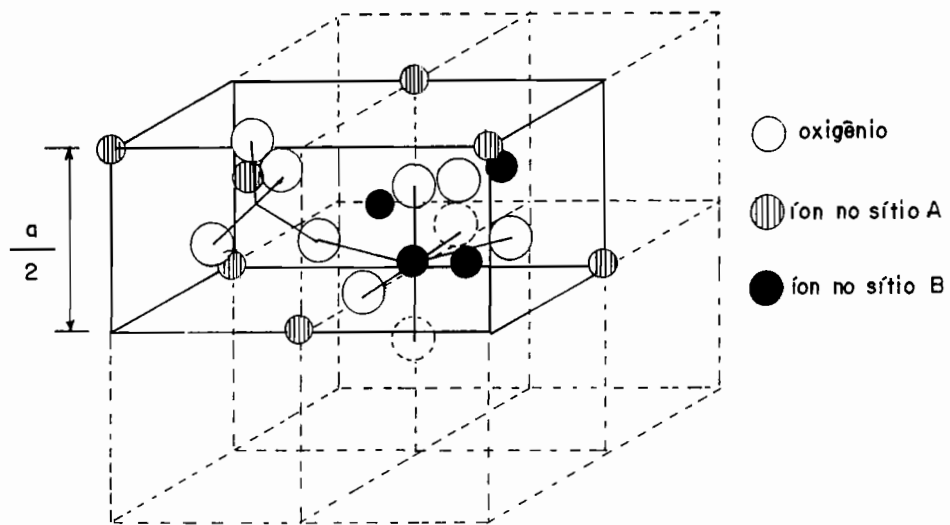


Figura 2.1- Estrutura Mineral espinélio.

Os íons M^{2+} com ($M = Mn, Co$) e Fe^{3+} se encontram nestes interstícios, mas apenas 1/8 dos sítios tetraédricos e a metade dos sítios octaédricos são ocupados. No caso dos ferrites de manganês e cobalto, a estrutura é chamada de estrutura espinélio “direta”, pois os íons divalentes Mn(II) ocupam os sítios tetraédricos e os íons Fe(II) ocupam os sítios octaédricos.

A fórmula dos óxidos de Mn pode ser escrita utilizando-se dos símbolos dos espinélios:

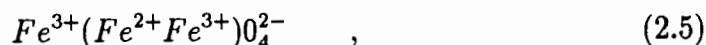


O parâmetro da rede de seus compostos é muito próximo da magnetita (8,379Å), para o $MnFe_2O_4$ seu valor é (8,499Å), e para o $CoFe_2O_4$ este valor é (8,33Å).

A magnetita que dá origem à maguemita por oxidação completa [9], é um óxido de estrutura espinélio “inversa” [2], [6]. A malha elementar é um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio (aresta de aproximadamente 8Å), contendo 64 interstícios de simetria tetraédrica, representadas pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica representados pela letra B na Figura 2.1

Os íons ferrosos e férricos se encontram dentro dos interstícios, mas só 1/8 dos sítios tetraédricos e a metade dos sítios octaédricos são ocupados. No caso da estrutura espinélio “inversa”, os íons divalentes Fe(II) ocupam uma parte dos sítios octaédricos, os íons trivalentes Fe(III), dividem-se entre os sítios octaédricos e os sítios tetraédricos. Então, a fórmula da magnetita

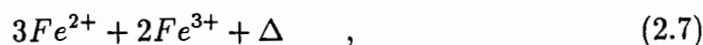
é escrita como[2]:



ou podemos escrevê-la como:



A maguemita resultante da oxidação da magnetita pode ser representada por:



sendo que Δ representa as lacunas situadas nos sítios octaédricos, de onde provém o nome estrutura espinélio lacunar.

Os ferrites $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $\gamma - Fe_3O_4$ têm propriedades análogas aos ferrites tipo espinélio. Eles são ferrimagnéticos e podem ser considerados como uma reunião de microímãs permanentes, chamados de monodomínios magnéticos.

Os diferentes íons metálicos têm momentos magnéticos que se encontram na estrutura espinélio e haverá interações entre eles através dos átomos de oxigênio.

Os dois momentos magnéticos resultantes podem ser paralelos, ou anti-paralelos para o caso do espinélio inverso.

Cada monodomínio possui uma magnetização espontânea, orientada segundo as direções de fácil magnetização, na ausência de campo magnético

externo, os momentos resultantes de diferentes domínios são orientados de forma aleatória.

Na presença de campo magnético intenso, todos os momentos se orientam paralelamente ao campo. A magnetização é a soma de todos os momentos de todos os domínios, dizemos então que há saturação.

As interações de troca entre os átomos portadores de momentos são interações de super troca, exercidas por intermédio das redes dos átomos de oxigênio [10]. As intensidades destas interações dependem da proporção (taxa) de recobrimento dos orbitais p do oxigênio com os orbitais d do metal de transição.

Essas interações decrescem à medida que a distância entre os átomos metálicos aumenta e que o ângulo M-O-M diminui de 180° para 90° . Então as interações entre os íons metálicos dos sítios A e dos sítios B são importantes, pois o ângulo correspondente é vizinho de 125° . As interações do tipo BB podem ser desprezadas pois o ângulo é da ordem de 90° . Estas interações são explicadas pela existência de campos moleculares que tendem a orientar os momentos magnéticos dos íons do sítio A de uma forma e os íons do sítio B de outra forma.

Os ferrites de manganês, cobalto e a maguemita, como já dissemos, têm comportamento ferrimagnético, ou superparamagnético, descrito por Néel [4], que mostrou como podemos determinar teoricamente, a magnetização à saturação, atribuindo os seguintes valores ao momento de diferentes íons : Fe^{3+} tem $5\mu_B$, o Mn^{2+} tem $5\mu_B$ e o Co^{2+} tem $3\mu_B$.

Na estrutura espinélio direta, como a do ferrite de manganês, os momentos dos íons no sítio A (Mn^{2+}) são paralelos, os íons no sítio B (Fe^{3+}) se repartem em duas sub-redes, e os momentos estão em posições antiparalelas. O momento resultante dos íons em A e dos íons em B é a soma dos momentos.

O momento magnético resultante do ferrite de manganês, $MnFe_2O_4$ é representado da seguinte forma[2], [7]:

sítios A	sítios B	
Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}
$5\mu_B$	$5\mu_B$	$5\mu_B$

O momento magnético resultante de uma unidade de $MnFe_2O_4$ é $5\mu_B$, ou seja $1,66\mu_B$ por átomo metálico [2].

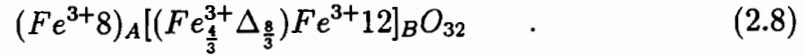
Para o ferrite de Cobalto, $CoFe_2O_4$ o momento magnético resultante é $3\mu_B$, ou seja $1\mu_B$ por átomo metálico e será representado por [2], [7]:

sítios A	sítios B	
Fe^{3+}	Co^{2+}	Fe^{3+}
$5\mu_B$	$3\mu_B$	$5\mu_B$

Na estrutura espinélio "inverso" (no caso da $\gamma - Fe_2O_3$) o campo molecular é devido às interações indiretas por intermédio dos átomos de oxigênio, com tendência a orientar paralelamente os momentos dos íons do sítio A numa parte e os momentos dos íons do sítio B em outra parte, e orientar antiparalelamente os momentos resultantes dos íons nos sítios A e nos sítios

B.

A estrutura da maguemita relacionada com os 32 átomos de oxigênio é:



Para a maguemita o momento magnético resultante será dado por [2], [7]:

sítios A	sítios B	
$Fe^{3+}8$	$(Fe^{3+\frac{4}{3}}\Delta_{\frac{8}{3}})$	$Fe^{3+}12$
$5 \times 8\mu_B$	$\frac{4}{3} \times 5\mu_B$	$12 \times 5\mu_B$

portanto para a maguemita o momento magnético é $2,5\mu_B$, ou seja $1,25\mu_B$ por átomo metálico.

Com os valores dos momentos magnéticos para uma unidade de ferrite ($M = Mn, Co$) Fe_2O_4 , podemos calcular a magnetização à saturação absoluta da massa do ferrite.

Para o ferrite de manganês o momento magnético de uma unidade é $5\mu_B$. A magnetização à saturação é dada por [2], [3]:

$$M_s = n_s\mu_B \quad , \quad (2.9)$$

ou seja,

$$M_s = \frac{5N\mu_B}{V} \quad ; \quad (2.10)$$

N é o número de Avogadro, V é o volume molar do ferrite, μ_B é o valor do magneton de Bohr.

No Sistema Internacional estes valores correspondem a: $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} A.m^2$, $V = 4,62 \times 10^{-5} m^3.mol^{-1}$, $M_s = 6,04 \times 10^5 A.m^{-1}$ ou $M_s = 604$ Gauss no CGS.

Para o cobalto o momento magnético à saturação é :

$$M_s = \frac{3N\mu_B}{V} \quad ; \quad (2.11)$$

com $V = 4,353 \times 10^{-5} m^3.mol^{-1}$, $M_s = 3,85 \times 10^5 A.m^{-1}$ ou 385 Gauss no CGS.

Para a maguemita teremos:

$$M_s = \frac{2,5N\mu_B}{V} \quad , \quad (2.12)$$

com $V = 4,46 \times 10^{-5} m^3.mol^{-1}$ e $M_s = 4,42 \times 10^5 A.m^{-1}$ ou 442 Gauss no CGS.

Os ferrites do tipo espinélio, como já mencionamos, possuem simetria cúbica e a expressão é análoga a expressão (2.9).

Para o ferrite de manganês a constante de anisotropia $K_1 = -2,8 \times 10^4 erg/cm^3$ é negativa, como para a maior parte dos ferrites de estrutura espinélio, e K_2 pode ser desprezado à temperatura ambiente $20^\circ C$. O eixo de fácil imantação [2], será o [111].

Para o cobalto, o momento angular orbital do íon nos sítios octaédricos da estrutura espinélio não é totalmente bloqueado pelo campo cristalino. O momento é então associado ao eixo [1 1 1] e produz uma anisotropia uniaxial que se sobrepõe à anisotropia cúbica. Neste caso a constante de anisotropia é mais elevada e positiva. O eixo de fácil magnetização é o [0 0 1].

Para a magüemita, o processo para se obter a constante de anisotropia não é simples, devido à dificuldade em se obter um monocristal de dimensões convenientes. O valor de $K_1 = -4,64 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ [11].

2.1.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS E DE FERROFLUIDOS

Os pequenos grãos de ferrite de manganês, cobalto e magüemita são sempre magnetizados à saturação, podemos considerar os grãos como monodomínios magnéticos [2],[3],[12].

As propriedades dos grãos não são exatamente as mesmas propriedades apresentadas pelo material maciço. Contrário ao que ocorre no material maciço, os monodomínios não interagem entre si e não há a “parede de Bloch”. Nessas partículas finas, o efeito térmico sobre as direções de magnetização é significativo.

As partículas finas de um material (na forma de ferrofluido), inicialmente ferrimagnético, podem manifestar um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente.

Para um cristal uniaxial e quando o campo magnético é nulo, a rotação do momento magnético depende de uma barreira de energia interna de anisotropia. Esta rotação é a rotação de Néel, seu tempo de relaxação é dado por [7],[13]:

$$\tau_n = \tau_o \exp\left(\frac{KV}{kT}\right) \quad , \quad (2.13)$$

onde τ_o é aproximadamente igual a 1ns.

Quando $KV \gg kT$ o momento magnético está bloqueado na direção de fácil magnetização (ferro(ferri)magnetismo).

Se $KV \ll kT$ a direção do momento magnético pode flutuar no interior da partícula (comportamento paramagnético).

Como uma partícula é bem maior que uma molécula, temos o chamado superparamagnetismo de Néel. No caso dos grãos de ferrofluido, junto com a anisotropia magnetocristalina, temos uma anisotropia de forma.

Os ferrofluidos [14] são suspensões coloidais de pequenos grãos magnéticos, ou monodomínios, com dimensões típicas da ordem de 100Å , num líquido portador. Estes grãos têm um comportamento superparamagnético.

Na presença de um campo magnético, o momento associado a cada grão (monodomínio) pode encontrar um equilíbrio térmico por rotação browniana ou por relaxação de Néel.

Na rotação browniana, o alinhamento dos momentos é realizado pela rotação dos grãos no líquido portador. O momento magnético fica bloqueado segundo o eixo de fácil magnetização. O tempo de relaxação característico desse fenômeno é dado por [15]:

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{kT} \quad ; \quad (2.14)$$

η representa a viscosidade do líquido portador, V é o volume do grão.

A rotação de Néel corresponde à rotação do momento magnético no interior do grão em relação a direção de fácil magnetização. O tempo de relaxação característico τ_n , é calculado através da equação (2.13).

Os dois mecanismos de relaxação (Browniano e de Néel) coexistem nos ferrofluidos, o mecanismo dominante será aquele cujo o tempo de relaxação característico for menor. Como τ_B e τ_n dependem das dimensões dos grãos e como o sistema é polidisperso, alguns grãos podem relaxar pelo mecanismo browniano e outros pelo mecanismo de Néel; então a resposta de um ferrofluido, quando um campo magnético é aplicado, é sempre superparamagnética, a curva de magnetização é uma curva de Langevin sem remanência, portanto, o formalismo clássico de Langevin pode ser utilizado para descrever a magnetização M de um ferrofluido.

FORMALISMO DE LANGEVIN

Quando um campo magnético H é aplicado a uma partícula com momento magnético μ , formando um ângulo θ com o eixo magnético e a direção de H , a energia potencial é dada por [2]:

$$W = -\mu H \cos \theta \quad . \quad (2.15)$$

O efeito do campo produz a precessão e não a mudança do ângulo θ , mas a energia potencial do sistema poderá decrescer.

O número de partículas dn , que têm energia W , dentro de um ângulo sólido dw ($= 2\pi \sin \theta d\theta$) é dado pela lei de Boltzmann [2]:

$$dn = N_1 \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) dw \quad , \quad (2.16)$$

N_1 é o número de partículas por unidade de ângulo sólido com energia po-

tencial $W = 0$ quando $\theta = 0$ ou $\theta = \pi/2$.

O número total de partículas é dado por: [2]

$$N = \frac{N_1 x}{4\pi \sinh x} \quad , \quad (2.17)$$

com $x = \frac{\mu \mathbf{H}}{kT}$.

Cada partícula contribui com $\mu \cos \theta$ à magnetização, o elemento de momento magnético na direção de \mathbf{H} no ângulo sólido dw é [2]:

$$dM = \mu \cos \theta dn \quad , \quad (2.18)$$

ou podemos escrever como [2]:

$$dM = 2\pi N_1 \mu e^{x \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta \quad , \quad (2.19)$$

portanto o momento magnético total é [2]:

$$M = 2\pi N_1 \mu \int_0^\pi e^{x \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta \quad , \quad (2.20)$$

$$M = (4\pi \frac{N_1 \mu}{x^2})(x \cosh x - \sinh x) \quad . \quad (2.21)$$

O momento magnético médio, por molécula na direção de \mathbf{H} é dado por [2]:

$$\bar{\mu} = M/N = \mu(\coth x - \frac{1}{x}) \quad , \quad (2.22)$$

ou podemos escrever como :

$$M(H) = N\mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) = M_s \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) \quad , \quad (2.23)$$

ou ainda, substituindo x podemos escrever a equação como:

$$\frac{M}{M_s} = \coth \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \quad , \quad (2.24)$$

onde M_s representa a magnetização à saturação do composto, N é o número total de partículas.

O momento magnético de cada partícula é $\mu = M_s V$, V é o volume da partícula. Sem interações com seus vizinhos, a magnetização total é a soma das contribuições de todos os momentos; cada partícula é afetada do fator de Boltzmann, função de sua orientação no campo. Cada partícula, na solução, é agitada por movimento browniano (termo em kT) e sua energia de orientação no campo é igual à equação (2.15).

No caso ideal de um ferrofluido monodisperso, com D representando o diâmetro dos grãos, a curva de magnetização será então representada por:

$$M(H) = M_s \text{Langv}(x) = M_s \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) \quad , \quad (2.25)$$

com $x = \frac{\mu H}{kT}$, H é o campo magnético, M_s a magnetização à saturação do ferrofluido será escrito como:

$$M_s = m_s \phi \quad , \quad (2.26)$$

m_s é a magnetização à saturação do material magnético, e ϕ é a fração volumétrica do material magnético.

O momento magnético μ é dado por:

$$\mu = m_s \pi \frac{D^3}{6} \quad , \quad (2.27)$$

A análise da forma da curva de magnetização nos dá condição de conhecer o diâmetro dos grãos. A polidispersão dos ferrofluidos introduz uma distorção em suas curvas de magnetização [15]. Cada tipo de grão com diâmetro compreendido entre D e $D + dD$ tem uma contribuição $M(H,D)$ à magnetização total $M(D)$ [15], [16]:

$$M(H) = \int_0^{\infty} M(H, D) P(D) dD \quad , \quad (2.28)$$

$P(D)$ representa a proporção de grãos cujo diâmetro está compreendido entre D e $D + dD$. A lei de distribuição das dimensões dos grãos se assemelha à uma log-normal [15],[16]:

$$P(D) = \frac{1}{D_o \sigma \sqrt{2\pi}} \exp - \left(\frac{\ln^2(D/D_o)}{2\sigma^2} \right) \quad , \quad (2.29)$$

D_o corresponde ao diâmetro médio dos grãos e σ é o desvio padrão da distribuição.

O método utilizado para se obter a distribuição por tamanho de grãos de ferrofluido, através da curva de magnetização, consiste em traçar curvas teóricas [12], $\frac{M}{M_s} = f(H)$ para um certo diâmetro e uma certa polidispersão (D_o, σ). As curvas são traçadas em escala logarítmica e os dados experimentais são ajustados às curvas teóricas.

A magnetização de um ferrofluido é obtida através da equação (2.25) e,

$$M(H, D) = m_s \phi(D) \text{Langv}\left(m_s \pi \frac{D^3 H}{6kT}\right) \quad ; \quad (2.30)$$

Langv é a função de Langevin, $\phi(D)$ é a fração volumétrica dos grãos com diâmetro entre D e $D + dD$, sendo que $\phi(D)$ é proporcional a D^3 , ou seja

$$\phi(D) = aD^3 \quad , \quad (2.31)$$

então as funções têm a seguinte forma:

$$\frac{M(H)}{m_s} = \frac{\int_0^\infty [m_s a D^3 \text{Langv}(AHD^3)] [(2\pi)^{-\frac{1}{2}} D \sigma \exp(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2(\frac{D}{D_o}))] dD}{\int_0^\infty [m_s a D^3] [(2\pi)^{-\frac{1}{2}} D \sigma \exp(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2(\frac{D}{D_o}))] dD} \quad . \quad (2.32)$$

Com $A = m_s \pi / 6kT$, que não depende de H nem de D .

Fazendo a seguinte substituição : $y = \frac{D}{D_o}$ na expressão anterior teremos:

$$\frac{M(H)}{m_s} = \frac{\int_0^\infty [y^2 \text{Langv}(AHD_o^3 y^3)] \exp[(-\frac{1}{2\sigma^2}) \ln^2 y] dy}{\int_0^\infty y^2 \exp[(-\frac{1}{2\sigma^2}) \ln^2 y] dy} \quad ; \quad (2.33)$$

Podemos escrever então:

$$\frac{M(H)}{m_s} = f(\alpha, \sigma) \quad , \quad (2.34)$$

sendo $\alpha = AHD_o^3 = (m_s \frac{\pi}{6kT}) HD_o^3$.

Então se variarmos o valor de D_o há uma variação em α equivalente à uma variação em H . Em coordenadas logarítmicas uma modificação de D_o equivale a uma translação ao longo do eixo dos campos.

Uma variação em σ , que é o desvio padrão da distribuição modifica a forma da curva, Figura 2.2.

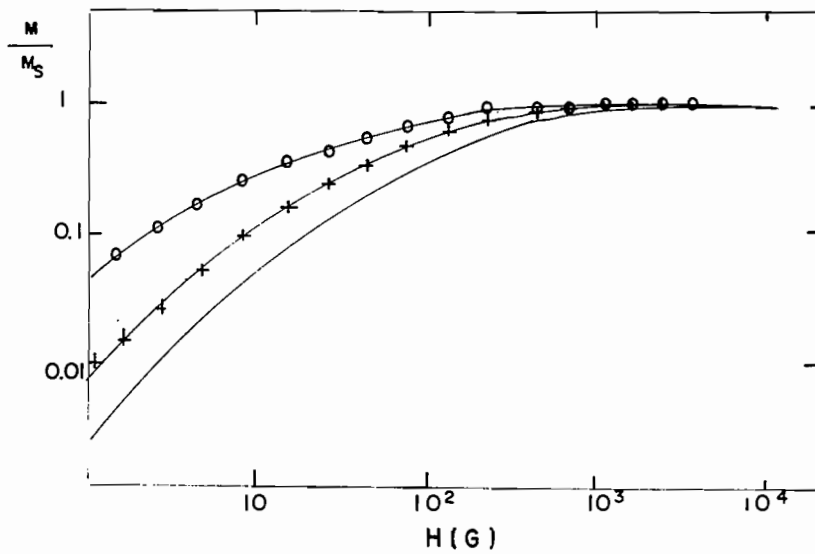


Figura 2.2 - Representação das curvas de magnetização. (-) $\sigma = 0,1$, (\star) $\sigma = 0,3$ e (o) $\sigma = 0,5$.

2.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FERROFLUIDOS

2.2.1 BIRREFRINGÊNCIA DOS FERROFLUIDOS, NA PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO- (BIRREFRINGÊNCIA ESTÁTICA)

Quando um ferrofluido é submetido a um campo magnético \mathbf{H} constante, seus grãos tendem a se alinhar paralelamente ao campo. O meio, que é constituído de grãos magnéticos mais água, torna-se opticamente anisotrópico, isto é, birrefringente, ou seja, o índice de refração em uma determinada direção (n_1), paralela ao campo magnético \mathbf{H} , é diferente do índice de refração na direção perpendicular (n_2). A birrefringência é definida como:

$$\Delta n = n_1 - n_2 \quad . \quad (2.35)$$

Para uma solução suficientemente transparente (diluída) de grãos monodispersos de diâmetro D , a birrefringência Δn é [17]:

$$\Delta n(D) = \delta n_o \left(1 - \frac{3 \coth x}{x} + \frac{3}{x^2} \right) \phi(D) \quad , \quad (2.36)$$

x é dado por $\frac{\mu \mathbf{H}}{kT}$, μ representa o momento magnético do grão conforme equação (2.27), δn_o representa a birrefringência de um grão na solução e $\phi(d)$ é dado pela equação (2.31).

O princípio do cálculo da birrefringência de um ferrofluido, suposto monodisperso é tal que [8], [18]:

$$\frac{\Delta n(H)}{\Delta n_s} = \frac{\int_0^\infty D^2 \left(1 - \frac{3 \coth x}{x} + \frac{3}{x^2} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right)\right) dD}{\int_0^\infty D^2 \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right) dD} \quad (2.37)$$

Fazendo $y = \frac{D}{D_0}$ em termos do diâmetro reduzido dos grãos e $x = \frac{\pi D^3 m_s H}{6kT} = AHD^3$ com $A = \frac{m_s \pi}{6kT}$ teremos então:

$$\frac{\Delta n(H)}{\Delta n_s} = \frac{\int_0^\infty y^2 \left(1 - \frac{3 \coth(AHD_0^3 y^3)}{AHD_0^3 y^3} + \frac{3}{A^2 H^2 D_0^6}\right) \exp\left(-\frac{\ln^2 y}{2\sigma^2}\right) dy}{\int_0^\infty y^2 \exp\left(-\frac{\ln^2 y}{2\sigma^2}\right) dy} \quad (2.38)$$

Da mesma forma que nos cálculos de $M(H)$, a polidispersão dos ferrofluidos deve ser introduzida na fórmula de $\Delta n(H)$.

A birrefringência de cada grão está ligada à anisotropia do tensor susceptibilidade elétrica \vec{A} . A birrefringência total é a soma das contribuições de todos os grãos, cada um afetado do fator de Boltzmann, função de sua orientação no campo magnético [19].

A birrefringência de um ferrofluido constituído de grãos de volume V , se exprime por:

$$\Delta n(H) = \Delta n_s \left(1 - \frac{3 \coth x}{x} + \frac{3}{x^2}\right) \quad , \quad (2.39)$$

$\Delta n_s = \Phi \delta n_o$ representa a birrefringência à saturação da amostra, é proporcional à \vec{A} , anisotropia interna dos grãos e à fração volumétrica do material anisotrópico na solução.

As dimensões dos grãos de ferrofluido, determinadas a partir das curvas de birrefringência, são sistematicamente superiores às obtidas a partir das curvas de magnetização.

Há dois mecanismos que podem explicar a origem da birrefringência, ela pode ser devido a anisotropia de forma ou a anisotropia cristalina dos grãos[20].

Em ferrofluidos iônicos, que têm um estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio, espera-se que a maior contribuição seja da anisotropia devido à forma dos grãos.

A anisotropia óptica do grão é dada por [21]:

$$g_1 - g_2 = \frac{1}{4} \left[\left(\frac{n_1'^2 - n_2'^2}{1 + \frac{n_1'^2 - n^2}{n^2} L_1} - \frac{(n_1'^2 - n^2)(n_2'^2 - n^2)(L_1 - L_2)}{n^2 \left(1 + \frac{n_2'^2 - n^2}{n^2} L_2\right)} \right) \right] ; \quad (2.40)$$

L_1 e L_2 são os fatores de despolarização, que dependem da razão axial p .

A anisotropia óptica de elipsóides rígidos pode ter duas origens: o material pode ser anisotrópico, tendo diferentes índices de refração n'_j , em diferentes direções, a chamada anisotropia intrínseca; ou ser devido à forma do elipsóide, pelo efeito de despolarização da luz por interação com um corpo anisotrópico.

FATOR DE DESPOLARIZAÇÃO [22]

Se um corpo de material ferromagnético, com forma irregular é colocado num campo magnético uniforme, H_o , o campo de indução magnética B dentro do material, difere em magnitude do campo aplicado em várias direções através do corpo.

Para corpos homogêneos, o campo de indução magnética B e a magnetização J são uniformes, mas não têm necessariamente a mesma direção^h de H_o .

Admitiremos que o corpo de material ferromagnético tem a forma de um elipsóide. Neste elipsóide a componente de \mathbf{B} ao longo de qualquer eixo principal, por exemplo, i , é determinada por: [23]

$$\mathbf{B}_i = (\mathbf{H}_o)_i - N_i J_i \quad , \quad (2.41)$$

com $i = x, y, z$, N_i é o fator de despolarização, que é obtido através da razão entre os eixos do elipsóide.

Se conhecemos as componentes da magnetização e os comprimentos dos eixos do elipsóide, podemos determinar o valor de \mathbf{B} dentro do corpo.

FÓRMULAS PARA O FATOR DE DESPOLARIZAÇÃO PARA UM ELIPSÓIDE GENÉRICO

Sendo a, b e c os três semi-eixos de um elipsóide com $a \geq b \geq c \geq 0$.

Os fatores de despolarização, correspondentes aos semi-eixos são respectivamente L, M, N , cujas equações são obtidas da seguinte forma[22]:

$$\frac{L}{4\pi} = \frac{\cos \phi \cos v}{\sin^3 v \sin^2 \alpha} [F(\kappa, v) - E(\kappa, v)] \quad , \quad (2.42)$$

$$\frac{M}{4\pi} = \frac{\cos \phi \cos v}{\sin^3 v \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha} \left[E(\kappa, v) - \cos^2 \alpha F(\kappa, v) - \frac{\sin^2 \alpha \sin v \cos v}{\cos \phi} \right] \quad , \quad (2.43)$$

$$\frac{N}{4\pi} = \frac{\cos \phi \cos v}{\sin^3 v \cos^2 \alpha} \left[\frac{\sin v \cos \phi}{\cos v} - E(\kappa, v) \right] \quad ; \quad (2.44)$$

onde $\cos v = \frac{c}{a}$. com $0 \geq v \geq \frac{\pi}{2}$, $\cos \phi = \frac{b}{a}$, com $0 \geq \phi \geq \frac{\pi}{2}$ e, $\sin \alpha = \left[\frac{1 - \frac{b^2}{a^2}}{1 - \frac{c^2}{a^2}} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\sin \phi}{\sin v} = \kappa$, com $0 \geq \alpha \geq \frac{\pi}{2}$. $F(\kappa, v)$ e $E(\kappa, v)$ são integrais elípticas, κ está em módulo e v é a amplitude destas integrais.

A relação que existe entre os fatores de despolarização de um elipsóide é [22]:

$$L + M + N = 4\pi \quad . \quad (2.45)$$

Os valores dos fatores de despolarização para um elipsóide qualquer são obtidos através das grandezas v e $\kappa (= \sin \alpha)$ usados nas equações (2.42), (2.43) e (2.44).

Considerando os grãos de ferrofluido como elipsóides prolatos, com eixos $2a$ e $2b$ ($a > b = c$), sendo os valores de g_j com ($j = a, b$), a anisotropia óptica devido a anisometria pode ser calculada através da seguinte equação [21]:

$$\Delta_g = g_b - g_a = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{n_b^2 - n^2}{1 + \left[\frac{n_b^2}{n} - 1 \right] A_b} - \frac{n_a^2 - n^2}{1 + \left[\frac{n_a^2}{n} - 1 \right] A_a} \right] \quad ; \quad (2.46)$$

n_b e n_a são os índices de refração do grão para a luz polarizada nas direções paralelas ao pequeno e ao grande eixo respectivamente, n é o índice de refração do solvente. Logo,

$$g_b = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{n_b^2 - n^2}{1 + \left[\frac{n_b^2}{n} - 1 \right] A_b} \right] \quad . \quad (2.47)$$

A birrefringência de saturação, Δn_s , quando todos os grãos estão alinhados paralelos uns aos outros, pode então ser calculada através da equação [24],[25]:

$$\Delta n_s = \frac{2\pi\phi}{n} \Delta g \quad . \quad (2.48)$$

O sinal de Δg e Δn_s é negativo para os grãos com formato de elipsóides prolatos, isto ocorre pois o eixo óptico é paralelo ao eixo maior do elipsóide, e $\Delta n = n_e - n_o = n_b - n_a$; n_e é o índice de refração do raio extraordinário e n_o é o índice de refração do raio ordinário.

2.2.2 TRANSIÇÃO DE FREDERICKZ

Para o estudo da transição de Frederickz [26], vamos considerar um cristal líquido nemático com espessura d orientado entre duas placas sólidas. Várias geometrias possíveis são apresentadas na Figura 2.3.

Admite-se que as superfícies das placas tenham um ancoramento forte. A orientação imposta por ambas superfícies poderá estar no plano das superfícies (casos 1 e 2) ou normal a elas. Um campo magnético \mathbf{H} é aplicado perpendicularmente ao eixo de orientação imposto pela superfície . Esta escolha implica que o torque magnético será[25]:

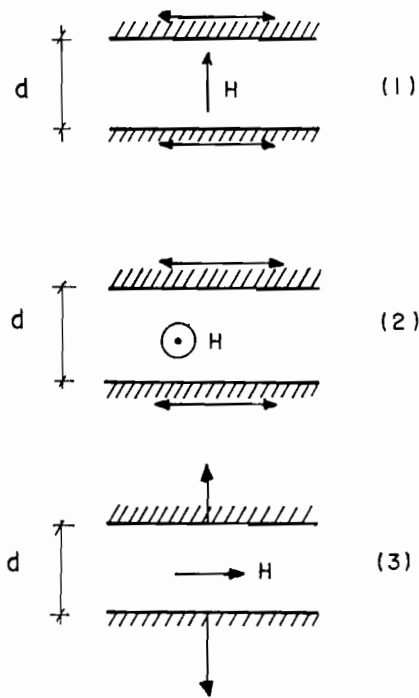


Figura 2.3 -Geometria na transição de Fredericksz, para um cristal líquido nemático, sob a ação de um campo magnético. (1) orientação planar do diretor na superfície e \mathbf{H} perpendicular ao diretor e às superfícies de contorno. (2) orientação planar e \mathbf{H} perpendicular ao diretor, no plano das superfícies de contorno. (3) orientação homeotrópica do diretor na superfície e \mathbf{H} perpendicular ao diretor, no plano das superfícies de contorno.

$$\Gamma_m = \chi_a(\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})\mathbf{n} \times \mathbf{H} \quad ; \quad (2.49)$$

χ_a é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética, responsável pela orientação do diretor (\mathbf{n}) com o campo magnético aplicado ($\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$); χ_{\parallel} e χ_{\perp} são as susceptibilidades diamagnéticas respectivamente paralela e perpendicular ao campo magnético.

O torque se anula na configuração ($\mathbf{n} \cdot \mathbf{H} = 0$). Então a configuração do diretor (\mathbf{n}) deve satisfazer às condições de equilíbrio local, mesmo na presença de \mathbf{H} . Isto torna-se mais claro para grandes valores de \mathbf{H} , isto é, quando $\xi(\mathbf{H}) \ll d$, o perfil do diretor poderá corresponder a uma estrutura diferente, com moléculas alinhadas ao longo de \mathbf{H} em todo o volume, exceto para duas finas regiões de transição de espessura ξ próximas à cada uma das paredes. Neste caso a orientação do diretor é perturbada devido aos efeitos de superfície.

ξ é o comprimento de correlação magnética, definido como:[26]

$$\xi = \left(\frac{C}{\chi_a}\right)^{1/2} \frac{1}{H} \quad ; \quad (2.50)$$

C é a constante elástica com $\text{div } \mathbf{n} \neq 0$.

Há uma transição a partir de um certo valor crítico H_c do campo, entre a estrutura não perturbada e a estrutura distorcida.

Para o caso 3 da Figura 2.3, o campo crítico é inversamente proporcional à espessura d da amostra: $H_c d = \text{constante}$.

CÁLCULO DO CAMPO CRÍTICO

A transição de Frederickz é uma transição de segunda ordem.

O campo crítico \mathbf{H}_c pode ser obtido por um argumento simples. Começando do estado não perturbado ($\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$), podemos considerar uma pequena deflexão $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$; onde $\delta\mathbf{n}$ é normal a \mathbf{n}_0 , onde $n^2 = 1$, e paralelo a \mathbf{H} , desde que esta é a direção na qual as moléculas são solicitadas. Assume-se que a distorção depende só de z (onde z é normal à placa).

A energia de distorção se reduz a [26]:

$$F_d = \frac{1}{2} C_i \left(\frac{\partial \delta \mathbf{n}}{\partial z} \right)^2, \quad (2.51)$$

C_i ($i = 1, 2, 3$) são as constantes elásticas que estão associadas aos três tipos básicos de deformação: C_1 "splay", C_2 "twist" e C_3 "bend". Estas constantes elásticas são positivas, têm dimensão de energia/comprimento e são dependentes da temperatura, com ordem de grandeza de 10^{-7} a 10^{-8} dina.

A energia magnética será :

$$F = F_d - \int_0^H \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H} = F_d - \frac{1}{2} \chi H^2 - \frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2. \quad (2.52)$$

O termo $\frac{1}{2} \chi H^2$ é independente da orientação molecular, isto é, independe de \mathbf{n} .

Então podemos escrever a energia magnética como:

$$F_m = -\frac{1}{2} \chi_a H^2 \delta n^2. \quad (2.53)$$

Desde que se assuma um ancoramento forte e ambos os limites ($z = 0, z = d$), é conveniente analisar $\delta \mathbf{n}$ em termos da série de Fourier:

$$\delta \mathbf{n} = \sum_q \delta n_q \sin qz \quad , \quad (2.54)$$

com $q = \vartheta \frac{\pi}{d}$ sendo $\vartheta =$ inteiro positivo.

Substituindo a forma de $\delta \mathbf{n}$ na energia livre e integrando em todo o volume temos:

$$F = d(\mathbf{F}_d + \mathbf{F}_m) = \frac{d}{4} \sum_q \delta n_q^2 (C_i q^2 - \chi_a H^2) \quad , \quad (2.55)$$

com

$$\chi_a H^2 < C_i q^2 \quad . \quad (2.56)$$

Se quisermos que um estado não perturbado seja um estado estável, o aumento da energia livre F pode ser positiva para todos os valores do parâmetro δn_q .

Para pequenos valores de q , com $q = \frac{\pi}{d} (\vartheta = 1)$, o perfil do diretor corresponde a uma distorção de metade do comprimento de onda d . Então o campo crítico inicial H_{co} corresponde a :

$$\chi_a H_{co}^2 = C_i \left(\frac{\pi}{d}\right)^2 \quad , \quad (2.57)$$

com

$$H_{co} = \left(\frac{\pi}{d}\right) \left(\frac{C_i}{\chi_a}\right)^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (2.58)$$

O resultado da equação (2.57) mostra a dependência de $1/d$ encontrado experimentalmente por Frederickz. É possível também determinar as três constantes elásticas.

2.3 PROPRIEDADES COLOIDAIS

Os colóides [27] são dispersões de pequenas partículas de um material, em outro material. Estas partículas têm um diâmetro aproximado de 500nm. Em geral são agregados de numerosos átomos ou moléculas.

O nome dado aos colóides depende de duas fases envolvidas:

Sol: dispersão de sólidos em líquidos ou sólidos em sólidos.

Aerosol: dispersão de líquidos em gases e sólidos em gases.

Emulsão: dispersão de líquido em líquido.

Os colóides também podem ser classificados em liofílicos (atraem os solventes) e liofóbicos (repelem os solventes); no caso da água como solvente os termos usados são hidrofílicos e hidrofóbicos.

2.3.1 ESTABILIDADE DOS COLÓIDES

As partículas coloidais se atraem mesmo estando a grandes distâncias umas das outras.

A maior fonte de estabilidade cinética em partículas coloidais, é a existência de cargas elétricas em suas superfícies. Íons de cargas opostas tendem a aglomerar-se e uma atmosfera iônica é formada em torno da partícula.

Duas regiões de cargas podem, então, ser distinguidas. A primeira é

uma camada imóvel de íons, presa firmemente na superfície da partícula coloidal. O raio da esfera que prende essa camada rígida é chamado de raio de "shear". A camada mais próxima da partícula coloidal e a atmosfera externa é chamada de dupla camada elétrica.

TEORIA DE DEBYE

Nesta teoria [27],[28], [29], é suposto que os íons na parte difusa da dupla camada são cargas puntuais, que estão distribuídas segundo a lei de Boltzmann. Supondo que a superfície carregada esteja no plano $x=0$ (ou para partículas esféricas com raio a , $r=a$), a carga tende a estender-se entre $x=0$ (ou $r=a$) e o infinito. Sendo Ψ o potencial elétrico, ρ a densidade superficial de carga, ϵ a constante dielétrica do meio, e Δ o Laplaciano, teremos:

$$\Delta\Psi = \frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad , \quad (2.59)$$

Ψ e ρ são funções das coordenadas x , y e z .

A aproximação de Debye consiste em utilizar baixos potenciais $\Psi < 50\text{mV}$, à temperatura ambiente (25°C). Neste caso teremos:

$$\Psi = \Psi_o \exp(-kx) \quad , \quad (2.60)$$

a dupla camada pode ser comparada a um condensador com espessura $1/k$, com $\sigma = \epsilon\epsilon_o k\Psi_o$.

Nota-se que um aumento da força iônica se traduz num aumento de k .

Esta relação potencial - distância é obtida a partir do modelo de Gouy-Chapman [29] [30].

COMPRIMENTO DE DEBYE[31]

Admitindo que a partícula coloidal é uma esfera com raio muito grande, em relação à escala atômica, podemos então tratar uma pequena parte desta superfície como se fosse um plano. Supondo que a distribuição de íons gera uma densidade de carga $\rho(x)$ e potencial elétrico Φ relacionados por $\nabla^2\Phi = -\rho/\epsilon_0$ então:

$$d^2\Phi/dx^2 = -\rho/\epsilon_0 \quad . \quad (2.61)$$

Devemos determinar Φ para obtermos a densidade de carga. Quando as partículas estão em equilíbrio térmico, a densidade n de partículas em uma posição x é:

$$n(x) = n_0 e^{-U(x)/k_B T} \quad , \quad (2.62)$$

$U(x)$ representando a energia potencial, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta.

Assumindo que os íons possuem carga elétrica positiva (ou negativa), a uma distância x da superfície da partícula coloidal, o íon positivo terá energia potencial $q_e \Phi$ (q_e é a carga elétrica).

A densidade de íons positivos n_+ será dada por:

$$n_+(x) = n_o e^{-q_e \Phi(x)/k_B T} \quad , \quad (2.63)$$

e a densidade de íons negativos será:

$$n_-(x) = n_o e^{+q_e \Phi(x)/k_B T} \quad . \quad (2.64)$$

A densidade de carga total é :

$$\rho = q_e n_o (e^{-q_e \Phi/k_B T} - e^{+q_e \Phi/k_B T}) \quad . \quad (2.65)$$

O potencial Φ deverá então satisfazer:

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} = -\frac{q_e n_o}{\epsilon_o} (e^{-q_e \Phi/k_B T} - e^{+q_e \Phi/k_B T}) \quad . \quad (2.66)$$

Consideremos caso limite, no qual os potenciais são muito pequenos e a temperatura muito alta. Para estes casos o expoente é pequeno e pode-se então fazer a seguinte aproximação:

$$e^{\pm q_e \Phi/k_B T} = 1 \pm \frac{q_e \Phi}{k_B T} \quad . \quad (2.67)$$

Então a equação (2.66) será escrita como:

$$d^2 \Phi/dx^2 = \frac{2n_o q_e^2}{\epsilon_o k_B T} \Phi(x) \quad . \quad (2.68)$$

A solução geral da equação (2.68) será:

$$\Phi = A e^{-x/D} + B e^{x/D} \quad , \quad (2.69)$$

com

$$D^2 = \epsilon_o \frac{k_B T}{2n_o q^2} \quad . \quad (2.70)$$

A e B são constantes que podem ser determinadas através das condições do problema. Nesse caso $B = 0$ pois o potencial tende para o infinito quando x é muito grande. Portanto teremos:

$$\Phi = A e^{-x/D} \quad . \quad (2.71)$$

A é o potencial na superfície da partícula coloidal ($x = 0$). D, denominado de comprimento de Debye, é a medida da espessura da camada de íons que circunda a partícula carregada no eletrólito. A camada de íons torna-se mais fina com o aumento da concentração de íons (n_o) ou com a diminuição da temperatura.

Se conhecemos a carga superficial σ podemos determinar a constante A, pois:

$$E_n = E_x(0) = \sigma / \epsilon_o \quad , \quad (2.72)$$

como E é também o gradiente de Φ teremos:

$$E_x(0) = A/D \quad , \quad (2.73)$$

então:

$$A = \sigma D / \epsilon_o \quad . \quad (2.74)$$

Substituindo a equação (2.75) na equação (2.71), para $x = 0$, obteremos o potencial da partícula coloidal dada por:

$$\Phi(0) = \sigma D / \epsilon_0 \quad . \quad (2.75)$$

Este potencial é análogo à diferença de potencial do condensador com placas espaçadas de D e densidade de carga superficial σ .

Bibliografia

- [1] R.E.Rosensweig, in "Ferrohydrodynamics" (Cambridge University Press USA, 1985).
- [2] F. Braisford, in "Physical Principles of Magnetism" (D.Van Nostrand Co.Ltd. London - England, 1966).
- [3] C.Kittel, in "Introduction to Solid States Physics" 5th ed. (John Wiley and Sons Inc., New York, 1976).
- [4] L.Néel, C.R.Acad.Sci.Paris,228, 664 (1949).
- [5] L.Néel, Rev.Mod.Phys.25, 293 (1953).
- [6] J.Smith and H.P.J.Wijn, in "Ferrites" (Philips'Tech.Lib. Eindhoven - The Netherlands, 1959).
- [7] F.A.Tourinho, Thèse de Doctorat D'Etat - Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, França (1988).
- [8] V.Cabuil, Thèse de Doctorat D'Etat- Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, França (1987).

- [9] G.Bate, in "Ferromagnetic Materials" 2, 382 (1980), Wohlfarth Ed.
- [10] P.W.Anderson, Phys.Rev.2, 115 (1959).
- [11] J.B.Birks, Proc.Phys.Soc.15, 1363 (1950).
- [12] J.C.Bacri,R.Perzynski,and D.Salin.J.Magn.Magn.Mat. 62, 36 (1986).
- [13] W.F.Brown, J.Appl.Phy. 30, 1305 (1959).
- [14] A.R.V.Bertrand, Rev.L'Inst.Franc.du Pétrole 25, 15 (1970).
- [15] M.Shliomis , Sov.Phys.Usp.17^{n°2}, 153 (1974).
- [16] R.W.Chantrell, J.Popplewell, S.W.Charles, I.E.E.E.Trans.on Magn. MAG 14, 975 (1978).
- [17] J.C.Bacri and D.Gorse, J.Phys.(Paris) 44, 985 (1983).
- [18] J.C.Bacri, V.Cabuil, R.Massart,R.Perzynski and D.Salin, J.Magn.Mag.Mat.65, 285 (1987).
- [19] J.C.Bacri and R.Perzynski, in "Magnetic Fluid and Applications" Handbook Unesco Eng.and.Tech.Div. Part, 1-7-2 (1992).
- [20] E.Fredericq and C.Houssier, in "Electric Dichroism and Electric Birefringence" (Oxford Univ.Press - cap.1) .
- [21] A.Peterlin and H.A.Stuart, Z.Phys.112, 129 (1939).
- [22] J.A.Osborn,Ph.Rev.67, 11, 12, 351 (1945).

- [23] P.Debye and E.Huckel, Physik.Z. 24,185(1923); 25, 97 (1924).
- [24] H.W.Davies and J.P.Llewellyn,J.Phys.D:Appl.Phys.12 , 311 (1979).
- [25] H.W.Davies and J.P.Llewellyn, J.Phys.D:Appl.Phys.12 , 1357 (1979).
- [26] P.G.de Gennes, in "The Physics of Liquid Crystals" (Clarendon Press-Oxford - London - U.K. 1974).
- [27] E.J.W.Verwey and J.Th.G.Overbeek, in "Theory of the stability of Lyophobic Colloids" (Elsevier Publ.Co.Inc. London -U.K. 1948).
- [28] P.W.Atkins, in "Physical Chemistry" 4th ed. (Oxford Un. Press - England- U.K. 1990).
- [29] G.Gouy, J.Physique 4, 457 (1910), Ann.d.Phys.7, (9), 129 (1917).
- [30] D.L.Chapman, Philos.Mag 25, 6, 475 (1913).
- [31] R.P. Feynman, in " Lectures on Physucs" 2nd ed. (Addison Wesley Publ.Co.Inc. -Massachusetts - USA . 1966).

Capítulo 3

TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS

Neste Capítulo serão apresentadas as técnicas utilizadas nas medidas das birrefringências induzidas por campo magnético e, na ausência de campo magnético, mas em função da temperatura, em ferrofluidos iônicos.

Essas técnicas estão fundamentadas nas propriedades ópticas de meios anisotrópicos.

Apresentaremos alguns aspectos sobre as propriedades ópticas de cristais que serão úteis para a compreensão da técnica de microscopia óptica de luz polarizada.

Serão também apresentados alguns aspectos de radiocristalografia, para termos uma melhor compreensão da técnica de espalhamento central de raios X.

3.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE CRISTAIS

Os fenômenos observados quando uma radiação eletromagnética interage com um meio material, dependem do tipo da radiação eletromagnética e da natureza do meio material.

Analisando-se a velocidade de propagação da luz, os meios homogêneos podem ser classificados em isotrópicos e anisotrópicos[1],[2], [3].

Nos meios isotrópicos, a velocidade da luz é a mesma em qualquer direção e o feixe de luz satisfaz a equação de Snellius-Descartes

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \text{constante} \quad , \quad (3.1)$$

sendo α o ângulo formado entre o feixe incidente e a normal , e β o ângulo formado entre o feixe transmitido e a normal.

Um feixe de luz que se refrata em um meio anisotrópico se divide em dois feixes: ordinário e extraordinário. Os dois feixes são linearmente polarizados. O plano de vibração do campo elétrico dos feixes são mutuamente perpendiculares.

3.1.1 ÓPTICA DE MEIOS ANISOTRÓPICOS

Os meios anisotrópicos são classificados em uniaxiais (um eixo óptico) e biaxiais (dois eixos ópticos).

Quando um feixe de luz linearmente polarizado é transmitido de um meio

isotrópico para um meio anisotrópico uniaxial, ele se divide em dois feixes linearmente polarizados (raio ordinário e raio extraordinário).

O feixe ordinário satisfaz a equação de Snellius-Descartes, tem direção de polarização perpendicular ao eixo óptico e frente de onda esférica. O feixe extraordinário não satisfaz a lei de Snellius-Descartes, tem direção de polarização perpendicular ao plano de polarização do feixe ordinário e frente de onda representada por um elipsóide de revolução.

Quando um feixe de luz linearmente polarizado, proveniente de um meio isotrópico, passa para um meio anisotrópico biaxial, este feixe se divide em dois feixes de luz linearmente polarizados, os quais não obedecem a lei de Snellius-Descartes. As frentes de onda são representadas por elipsóides de revolução.

Agora consideraremos um meio homogêneo, não condutor, com densidade superficial de carga $\sigma = 0$, magneticamente isotrópico, mas eletricamente anisotrópico. Deste modo, as vibrações elétricas, nesse meio, dependem da direção do campo elétrico associado à radiação eletromagnética.

Para uma onda plana monocromática de frequência angular $\omega = 2\pi\nu$ se propagando com velocidade $\frac{c}{n}$, na direção normal \mathbf{S} , os vetores \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{H} e \mathbf{B} são proporcionais à exponencial $i\omega[\frac{n}{c}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) - t]$ [1].

Usando as equações de Maxwell para regiões sem correntes, as expressões para o meio material ($\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$, $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$), e o fato que para este campo oscilatório a operação $\frac{\partial}{\partial t}$, equivale a multiplicação por $-i\omega$, enquanto que a operação $\frac{\partial}{\partial x}$ equivale a multiplicação por $\frac{i\omega n S_x}{c}$, determinamos a relação entre

o campo elétrico \mathbf{E} , a direção de propagação \mathbf{S} e o índice de refração do meio n :

$$\mathbf{D} = \frac{n^2}{\mu} [\mathbf{E} - \mathbf{S}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{S})] \quad , \quad (3.2)$$

μ é a permeabilidade magnética do meio.

A partir dessas considerações e do fato que as vibrações do campo elétrico dependem da direção do mesmo, podemos relacionar o campo elétrico \mathbf{E} e o campo de deslocamento elétrico \mathbf{D} através de um tensor dielétrico $\vec{\epsilon}$. O vetor deslocamento elétrico é [1]:

$$D_k = \sum_l \epsilon_{k,l} E_l \quad , \quad (3.3)$$

onde $k = x, y, z$ e $l = x, y, z$ e $\vec{\epsilon}_{k,l}$ é o tensor constante dielétrica e E_l é a componente do campo elétrico.

Como o tensor constante dielétrica $\vec{\epsilon}$ é simétrico e com componentes independentes [1], podemos diagonalizá-lo:

$$D_k = \vec{\epsilon}_k \cdot E_k \quad , \quad (3.4)$$

ou seja, esta propriedade torna possível a existência de um sistema de coordenadas fixo no meio material:

$$D_x = \epsilon_x E_x \quad , \quad D_y = \epsilon_y E_y \quad , \quad D_z = \epsilon_z E_z; \quad (3.5)$$

onde $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ são as componentes do tensor constante dielétrica que estão relacionadas da seguinte forma:

$$\epsilon_x x^2 + \epsilon_y y^2 + \epsilon_z z^2 = \text{constante} \quad , \quad (3.6)$$

x, y, z representam um ponto no espaço e a equação(3.6) representa um elipsóide de revolução no espaço.

Podemos usar as equações (3.5) nas equações de Maxwell para obter uma expressão que relacione as componentes do campo elétrico, o vetor unitário \mathbf{S} , que denota a direção de propagação da radiação e o índice de refração n como[1]:

$$E_k = \frac{n^2 S_k (\mathbf{E} \cdot \mathbf{S})}{n^2 - \mu \epsilon_k} \quad , \quad (3.7)$$

como $\mathbf{E} \cdot \mathbf{S} = E_k S_k$ temos ,

$$E_k S_k = \frac{(n^2 S_k^2)}{n^2 - \mu \epsilon_k} E_k S_k \quad , \quad (3.8)$$

então

$$\frac{1}{n^2} = \frac{S_x^2}{n^2 - \mu \epsilon_x} + \frac{S_y^2}{n^2 - \mu \epsilon_y} + \frac{S_z^2}{n^2 - \mu \epsilon_z} \quad , \quad (3.9)$$

considerando a velocidade de propagação da luz (c) na direção k, com:

$$v_k = \frac{c}{\sqrt{\mu \epsilon_k}} \quad , \quad (3.10)$$

e a velocidade de fase dada por: $v_p = \frac{c}{n}$, obtemos:

$$\frac{S_x^2}{v_p^2 - v_x^2} + \frac{S_y^2}{v_p^2 - v_y^2} + \frac{S_z^2}{v_p^2 - v_z^2} = 0 \quad , \quad (3.11)$$

que é a equação de Fresnel de ondas normais. Esta é uma equação quadrática em v_p . Portanto, para qualquer direção existem duas velocidades de fase v_p , mas apenas o valor $v_p > 0$ é considerado, pois o sinal negativo representa a onda se propagando no sentido negativo de \mathbf{S} . As componentes dos campos \mathbf{E} e \mathbf{D} podem ser obtidas através das equações (3.5). As relações entre \mathbf{E} e \mathbf{D} são reais e portanto esses campos devem ser linearmente polarizados. Isto significa que em meios anisotrópicos, apenas duas polarizações lineares (com duas velocidades de propagação) são permitidas para uma onda monocromática propagando-se nesse meio.

As velocidades de propagação e as direções de polarização das ondas eletromagnéticas podem ser determinadas por meio de construções geométricas.

Como a densidade de energia associada a onda eletromagnética ω_e é calculada a partir do produto escalar dos campos \mathbf{E} e \mathbf{D} , levando-se em conta as relações da equação (3.5) obtemos uma relação entre as componentes do vetor \mathbf{D} e as constantes dielétricas principais:

$$\frac{D_x^2}{\epsilon_x} + \frac{D_y^2}{\epsilon_y} + \frac{D_z^2}{\epsilon_z} = 8\pi\omega_e \quad , \quad (3.12)$$

podemos escrever esta equação da seguinte forma:

$$\frac{x^2}{\epsilon_x} + \frac{y^2}{\epsilon_y} + \frac{z^2}{\epsilon_z} = 1 \quad , \quad (3.13)$$

sendo:

$$x = \frac{D_x}{\sqrt{8\pi\omega_e}} \quad , \quad (3.14)$$

para y e z as relações são análogas à x.

A equação (3.13) define o elipsóide de ondas normais e os semi-eixos desse elipsóide coincidem com as direções dos eixos dielétricos principais. Ou seja, essa expressão define um elipsóide de revolução com o eixo de simetria coincidente com a direção dos eixos do tensor constante dielétrica.

3.1.2 PROPAGAÇÃO DA LUZ EM CRISTAIS UNIAXIAIS

Os cristais uniaxiais são aqueles que, de acordo com as propriedades ópticas, possuem duas ou mais direções equivalentes, em termos cristalográficos em um mesmo plano. Não são incluídos nessa classificação os cristais do sistema cúbico, isotrópicos ópticamente, que possuem três direções mutuamente ortogonais, equivalentes do ponto de vista cristalográfico. Desse modo os cristais uniaxiais possuem duas constantes dielétricas principais iguais, ou seja, velocidades de propagação das ondas idênticas naquelas direções ($V_x = V_y \neq V_z$). Assim a equação de Fresnel poderá ser escrita como [1] :

$$(V_p^2 - V_o^2)[(S_x^2 + S_y^2)(V_p^2 - V_e^2) + S_z^2(V_p^2 - V_o^2)] = 0 \quad , \quad (3.15)$$

sendo $V_o = V_x = V_y, V_z = V_e$.

O eixo z coincide com o eixo óptico do cristal. E θ é o ângulo entre a direção de propagação definida por S e o eixo z. Então a equação (3.15) poderá ser escrita como [1]:

$$(V_p^2 - V_o^2)[(V_p^2 - V_e^2) \sin^2 \theta + (V_p^2 - V_o^2) \cos^2 \theta] = 0 \quad , \quad (3.16)$$

como esta equação é quadrática em V_p ela tem duas raízes V_p' e V_p'' [1],

$$V_p^2 = V_o^2 \cos^2 \theta + V_e^2 \sin^2 \theta \quad , \quad (3.17)$$

a equação (3.16) pode ser representada graficamente.

Quando $V_o > V_e$ temos um cristal uniaxial positivo, e quando $V_o < V_e$ temos um cristal uniaxial negativo, Figura 3.1. Essas equações representam duas ondas que se propagam, uma com velocidade V_o , chamada de onda ordinária, e outra com velocidade V_e , chamada de onda extraordinária. Quando temos $\theta = 0$, $V_e = V_o$. O vetor deslocamento elétrico \mathbf{D} (da onda extraordinária) se localiza no plano definido pelo vetor \mathbf{S} e o eixo óptico z , o vetor \mathbf{D}_o é perpendicular a este plano.

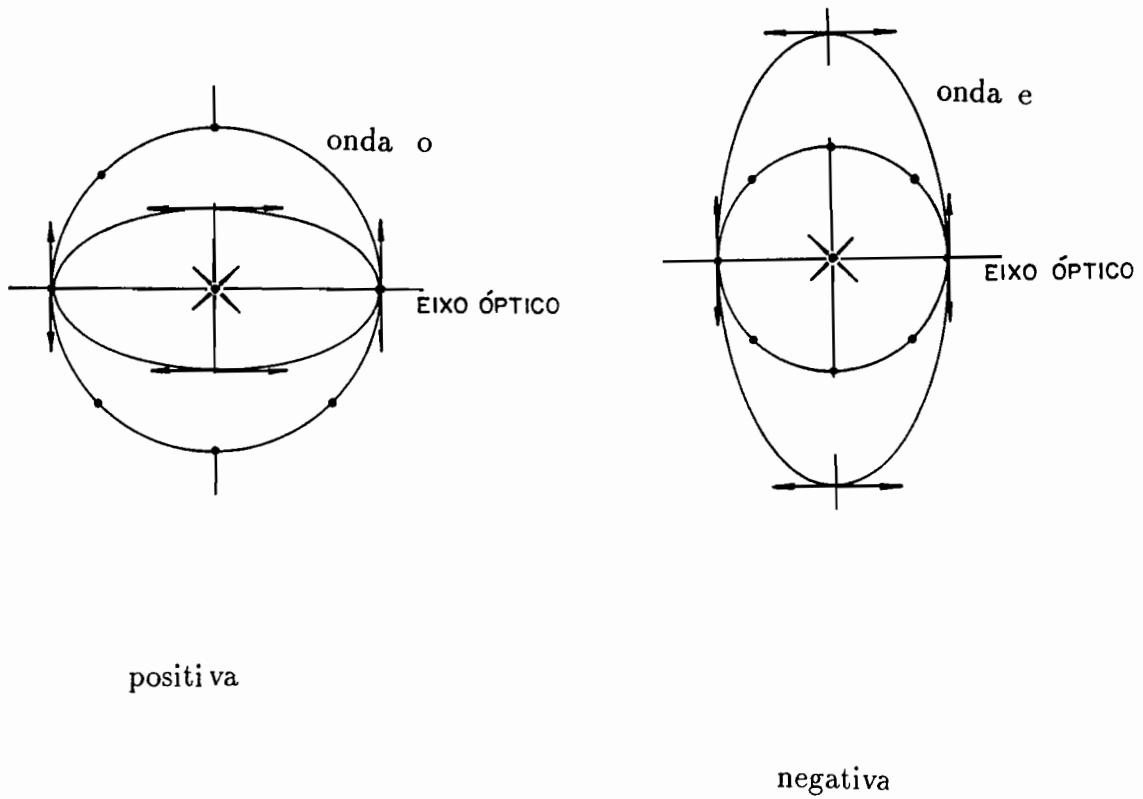


Figura 3.1 - Indicatriz de um cristal uniaxial com anisotropia óptica positiva e negativa. Eixo óptico : direção de vibração do raio ordinário. [10]
 onda ordinária (o) onda extraordinária (e)

(b)

3.1.3 PROPAGAÇÃO DA LUZ EM CRISTAIS BI-AXIAIS

Os cristais são classificados em biaxiais quando não se pode obter duas direções cristalográficas equivalentes, os eixos dielétricos principais $\epsilon_x \neq \epsilon_y \neq \epsilon_z$, estão fixos no cristal. Nestas condições há três índices de refração principais distintos.

No caso em que $\epsilon_x < \epsilon_y < \epsilon_z$, temos: $V_x > V_y > V_z$.

A indicatriz biaxial [1], [2] é um elipsóide de três eixos com três planos de simetria, ortogonais entre si, os quais interceptam a indicatriz biaxial formando seções elípticas.

Há também dois planos, que passam pelo centro do elipsóide, que interceptam a indicatriz, formando seções circulares. Os eixos perpendiculares às seções circulares da indicatriz biaxial são denominados eixos ópticos primários.

Em termos das velocidades de propagação das ondas no cristal biaxial, temos [1]:

$$\tan \beta = \frac{S_x}{S_y} = \pm \sqrt{\frac{V_x^2 - V_y^2}{V_y^2 - V_z^2}}, \quad (3.18)$$

β é o ângulo entre o eixo z e um dos eixos ópticos primários.

A velocidade de fase correspondente a uma onda se propagando ao longo da direção definida por S , que forma ângulos θ_1 e θ_2 , com os eixos ópticos é expressa por [1]:

$$V_p^2 = \frac{1}{2}[V_x^2 + V_z^2 + (V_x^2 - V_z^2) \cos(\theta_1 \pm \theta_2)] \quad (3.19)$$

3.1.4 DUPLA REFRAÇÃO EM CRISTAIS

Quando uma onda plana não polarizada incide na superfície de um material anisotrópico, podem existir duas ondas refratadas com polarizações ortogonais entre si.

Nos cristais uniaxiais, onde a direção de **S** da onda incidente não coincide com o eixo óptico ($\theta \neq 0$) e ($\theta \neq 90^\circ$), duas ondas linearmente polarizadas se propagam no seu interior: a ordinária com polarização no plano perpendicular ao eixo óptico z e à direção de propagação **S**; e a extraordinária polarizada no plano que contém o eixo óptico e **S**.

Devido às condições de contorno para os campos **E**, **B**, **D** e **H** na superfície do cristal, há a imposição de que os feixes refratados se localizem no plano de incidência [1]. Nos cristais biaxiais não ocorrerá a dupla refração se a direção de **S** coincidir com um dos eixos ópticos.

3.1.5 INTERFERÊNCIA EM CRISTAIS UNIAXIAIS

Consideremos uma onda plana, monocromática, de comprimento de onda λ , linearmente polarizada, incidindo em uma lâmina de um cristal anisotrópico com espessura h , ângulo de incidência θ_1 . Devido à anisotropia óptica do cristal, duas ondas se propagam, com ângulos de refração θ_2' e θ_2'' , com polarizações perpendiculares entre si e velocidades de propagação V' e V'' .

Depois de atravessar o cristal, existe uma diferença de caminho óptico (defasagem) δ entre essas ondas.

Ao colocarmos um analisador linear no trajeto do feixe emergente do cristal, podemos separar as componentes de cada uma das ondas transmitidas e fazê-las interferir.

Na Figura 3.2, estão representadas as direções do polarizador e do analisador, formando um ângulo β , e as direções dos vetores \mathbf{D} das ondas no interior do cristal, ϕ é o ângulo entre a direção de polarização e um dos vetores \mathbf{D} .

A intensidade da luz transmitida é dada por [1]:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \quad , \quad (3.20)$$

os índices 1 e 2 se referem a cada uma das ondas transmitidas.

Em termos de ângulos relevantes para o problema e da amplitude do campo elétrico de cada onda \mathbf{E} , podemos reescrever a equação (3.20) [1]:

$$I = E^2 \cos^2 x - \sin 2\phi \sin 2(\phi - x) \sin^2 \frac{\delta}{2} \quad , \quad (3.21)$$

para $x = \frac{\pi}{2}$, ou seja, a direção de polarização perpendicular a do analisador, que é uma situação experimental muito comum, no estudo das propriedades ópticas dos cristais, temos:

$$I = E^2 (\sin^2 2\phi) (\sin^2 \frac{\delta}{2}) \quad . \quad (3.22)$$

As curvas, nas quais ϕ é constante, são denominadas isógiras, e aquelas, nas quais δ é constante, são denominadas isócromas.

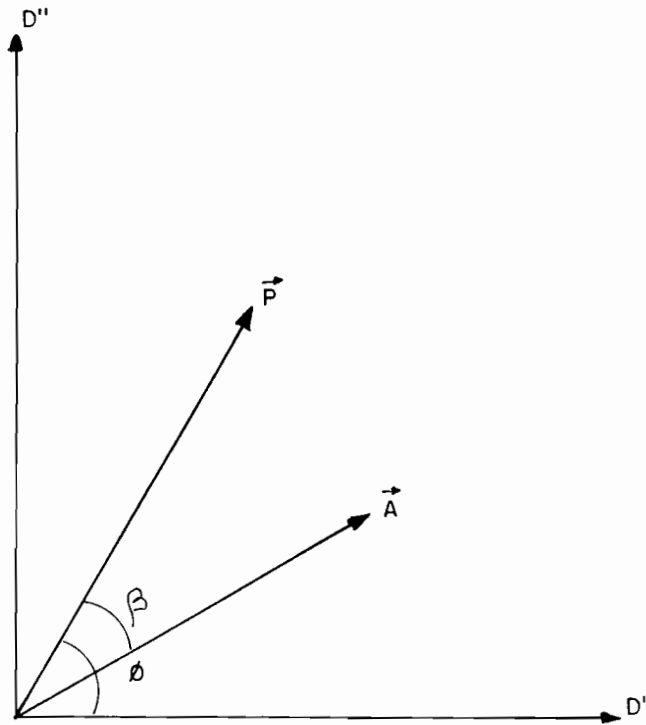


Figura 3.2 - Direção de polarização \vec{P} e análise \vec{A} . Direções dos vetores deslocamento elétrico \vec{D} no interior do cristal.

A diferença de caminho óptico entre as duas ondas, é dada por [1]:

$$\delta = \frac{2\pi h}{\lambda \cos \theta_2} (n'' - n') \quad , \quad (3.23)$$

θ_2 corresponde ao valor médio entre θ_2'' e θ_2' , e n'' e n' correspondem aos índices de refração associados às duas ondas.

As relações:

$$V_p'^2 = V_o^2 \quad , \quad (3.24)$$

$$V_p''^2 = V_o^2 \cos^2 \theta + V_e^2 \sin^2 \theta \quad , \quad (3.25)$$

definem as velocidades de fase V_p' e V_p'' , em cristais uniaxiais, então:

$$V_p''^2 - V_p'^2 = (V_e^2 - V_o^2) \sin^2 \theta \quad , \quad (3.26)$$

θ é o ângulo entre o eixo óptico e a direção de propagação da onda.

Em termos dos índices de refração $n_o = \frac{V_o}{c}$ a equação (3.26), pode ser escrita como:

$$\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} = \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} \right) \sin^2 \theta \quad (3.27)$$

Admitindo-se que $|n'' - n'|$ e que a birrefringência $n_e - n_o$ são pequenas, numa aproximação de primeira ordem podemos escrever:

$$\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} = \frac{2(n'' - n')}{\bar{n}^3} \quad , \quad (3.28)$$

\bar{n} é o índice de refração médio, ou ainda utilizando-se da mesma aproximação para o lado direito da equação (3.28) podemos escrever:

$$n'' - n' = (n_e - n_o) \sin^2 \theta \quad . \quad (3.29)$$

A diferença de fase δ será dada por:

$$\delta = \frac{2\pi h}{\lambda \cos \theta_2} (n_e - n_o) \sin^2 \theta \quad , \quad (3.30)$$

θ_2 é o ângulo de refração no interior do cristal.

As superfícies com fase constante são determinadas por:

$$\frac{h}{\cos \theta_2} (\sin^2 \theta) \equiv \text{constante} \quad . \quad (3.31)$$

Quando o eixo óptico é paralelo à normal do cristal ($\theta - \theta_2 = 0$) as franjas de interferência são circulares. Se o ângulo entre o eixo óptico e a normal é pequeno, as franjas são curvas fechadas, aproximadamente elípticas, mas quando esse ângulo é bastante grande, essas curvas aproximam-se de hipérbolas [1].

3.1.6 INTERFERÊNCIA EM CRISTAIS BIAXIAIS

Para um cristal biaxial, a expressão (3.24) é generalizada [1], de forma que:

$$V_p'^2 - V_p''^2 = (V_x^2 - V_z^2) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \quad , \quad (3.32)$$

substituindo-se os índices de refração e fazendo-se a aproximação de pequena birrefringência, a expressão se reduz a:

$$n'' - n' = (n_z - n_x) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \quad . \quad (3.33)$$

A diferença de fase será dada por:

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda \cos \theta_2} (n_z - n_x) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \quad . \quad (3.34)$$

As superfícies de fase constante são definidas por:

$$\frac{h}{\cos \theta_2} \sin \theta_1 \sin \theta_2 = \text{constante} \quad . \quad (3.35)$$

Na direção de cada eixo óptico $\theta_1 = 0$ e $\theta_2 = 0$, as franjas de interferência são curvas fechadas, aproximadamente elípticas, em torno dos pontos correspondentes aos eixos ópticos [1]. O interferograma apresenta os dois “olhos” típicos da simetria biaxial.

3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada é muito útil para o estudo de materiais que apresentam anisotropia óptica.

O microscópio de polarização possui uma platina circular graduada e giratória, um dispositivo de polarização situado abaixo da platina, denominado polarizador e outro semelhante colocado acima da lente objetiva denominado analisador.

Cada polarizador ou analisador transmite ondas de luz que vibram só em uma direção, portanto, eles devem estar orientados de tal forma que seus planos de vibrações sejam perpendiculares entre si. Quando eles estão cruzados, nenhuma luz é transmitida pelo microscópio, a menos que ela passe através de uma substância ópticamente anisotrópica.

Através da utilização dessa técnica, podemos efetuar medidas da intensidade da luz transmitida através da amostra (medidas de birrefringência), ou analisarmos a textura da amostra.

A textura é a imagem de um filme fino de amostra, por exemplo, cristal líquido, entre polarizadores lineares cruzados, observada em um microscópio de luz polarizada [4],[5].

A textura é devido à variação contínua ou descontínua do diretor \mathbf{n} , no caso de um fluido anisotrópico, em função da posição \mathbf{r} e também às distorções impostas pelas condições de contorno.

Essas condições de contorno podem ter suas origens nas superfícies dos recipientes que contém o cristal líquido, ou na aplicação de campos elétricos ou magnéticos.

Os defeitos e a simetria microscópica determinam o tipo de textura da fase de cristal líquido.

3.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os ferrofluidos estudados são compostos [6],[7] de grãos magnéticos de $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $\gamma - Fe_2O_3$ dispersos em água, sintetizados na Universidade Pierre e Marie Curie, em Paris, na França, por F.A.Tourinho e

V.Cabuil. Foram utilizados os ferrofluidos que estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Características das amostras estudadas: c é a concentração de grãos magnéticos na amostra, ϕ é a fração volumétrica do material magnético na solução, e D_0^{RX} é o diâmetro médio dos grãos obtido através da técnica de diagrama de pó (raio X) [6]. As amostras ácidas e básicas são indicadas por A e B respectivamente, na primeira coluna.

amostra	grão	concentração (c) (10^{16} grãos/ cm^3)	fração volumétrica (ϕ) (%)	D_0^{RX} (Å)
F1B	$\gamma - Fe_2O_3$	2,2	1,30	104
F2B	$\gamma - Fe_2O_3$	2,5	1,47	104
F3B	$\gamma - Fe_2O_3$	3,0	1,77	104
F4B	$\gamma - Fe_2O_3$	5,0	2,8	104
F5B	$\gamma - Fe_2O_3$	10,0	5,6	104
F6A	$\gamma - Fe_2O_3$	5,2	2,9	104
F7B	$MnFe_2O_4$	0,5	0,06	60
F8B	$MnFe_2O_4$	1,5	0,17	60
F9B	$MnFe_2O_4$	2,7	0,31	60
F10B	$MnFe_2O_4$	4,0	0,46	60
F11B	$MnFe_2O_4$	13,0	1,5	60
F12B	$MnFe_2O_4$	1,2	1,31	100
F12A	$CoFe_2O_4$	0,5	0,99	156

As amostras básicas são compostas por grãos magnéticos carregados negativamente, com O^- na superfície. Nas amostras ácidas, os grãos magnéticos são carregados positivamente, com H^+ na superfície.

Como descrevemos no Capítulo 2, os óxidos de $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ têm estrutura tipo espinélio direto, e $\gamma - Fe_2O_3$ tem estrutura espinélio inversa.

As diferentes concentrações foram obtidas a partir da diluição em água de uma solução concentrada de ferrofluido.

Para os experimentos de microscopia óptica a amostra foi colocada em “microslides” planos de vidro (“Vitrodynamics Inc.”) com as seguintes dimensões:

espessura: $D = 50, 100, 200$ e $400 \mu m$

largura: 2mm

comprimento: 2 cm

Os ferrofluidos são colocados nos “microslides” por fluxo. Ambas as extremidades do “microslide” são vedadas para evitar a evaporação da água. O processo de vedação é feito com parafina e parafilme ou por fusão do vidro. Nos dois processos foram tomados cuidados especiais para evitar o aquecimento do ferrofluido dentro do “microslide”.

3.2.2 MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA ÓPTICA

Os ferrofluidos tornam-se ópticamente anisotrópicos [8] quando submetidos a um campo magnético. A birrefringência induzida por este campo é devido à orientação dos grãos magnéticos, ou de uma agregação secundária de grandes agregados em fileiras.

As medidas de birrefringência, em função do campo magnético e em função da temperatura, podem ser feitas no microscópio de luz polarizada, introduzindo-se um compensador, entre a amostra que está sendo examinada e o analisador [2].

COMPENSADOR ÓPTICO

Quando duas ondas linearmente polarizadas monocromáticas, com mesma frequência são combinadas, a onda resultante é, em geral, elipticamente polarizada.

Adotando o sistema de coordenadas cartesianas e admitindo que a normal da onda incidente coincide com o eixo positivo z , as componentes vetoriais da onda linearmente polarizada D_1 , D_2 são representadas por [9]:

$$D_{1x} = a \cos(\omega t - \alpha) \quad , \quad (3.36)$$

$$D_{1y} = D_{1z} = 0 \quad , \quad (3.37)$$

$$D_{2x} = D_{2z} = 0 \quad , \quad (3.38)$$

$$D_{2y} = b \cos(\omega t - \beta) \quad , \quad (3.39)$$

portanto a onda elipticamente polarizada tem como componentes:

$$D_x = D_{1x} + D_{2x} = a \cos(\omega t - \alpha) \quad , \quad (3.40)$$

$$D_y = D_{1y} + D_{2y} = b \cos(\omega t - \beta) \quad , \quad (3.41)$$

$$D_z = D_{1z} + D_{2z} = 0 \quad , \quad (3.42)$$

a e b são as amplitudes das ondas, α e β são constantes de fase e ω é a frequência.

A diferença de fase entre as duas ondas é dada por:

$$\delta = \beta - \alpha \quad . \quad (3.43)$$

Os instrumentos usados para medir essa diferença de fase são chamados de compensadores.

Os compensadores [1],[2],[9], em geral, consistem de um sistema de duas placas refratoras que são colocadas no caminho das ondas a serem examinadas e podem compensar a diferença de fase entre as duas ondas.

Os compensadores são utilizados em microscópios de polarização com os seguintes objetivos:

- a) medidas de diferenças de fase;
- b) determinação da grandeza relativa dos índices de refração de substâncias birrefringentes;
- c) determinação do caráter da birrefringência.

Há vários tipos de compensadores, como por exemplo: o compensador placa de quarto de onda, compensador de Babinet, compensador de Soleil e o compensador de Berek, que passamos a descrever, pois é o utilizado em nossos experimentos.

COMPENSADOR DE BEREK [1],[9],[10]

O compensador de Berek consiste de uma placa de fluoreto de magnésio (MgF_2) com espessura de 1,52mm, cortada perpendicularmente ao eixo óptico.

A diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário é dada pela inclinação da placa. Um tambor calibrado, controlando a rotação, permite que seja feita a medida da diferença de caminho óptico, ou seja, da posição angular da placa.

A diferença de fase é dada por [11]:

$$\delta = h \cdot n_o \left(\sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_e^2}} - \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_o^2}} \right) \quad , \quad (3.44)$$

h é a espessura da placa do compensador e i o ângulo de inclinação da placa do compensador.

A diferença de caminho óptico δ pode ser tabulada como função de duas vezes o ângulo de inclinação $2i$ da placa do compensador.

O compensador é colocado em uma fenda do tubo do microscópio, acima da lente objetiva.

Quando colocamos uma amostra birrefringente entre os polarizadores do microscópio, devido à anisotropia óptica, ela produzirá uma diferença de caminho óptico entre os raios ordinário e extraordinário.

O compensador compensará a diferença de fase introduzida pela amostra. Isto pode ser realizado, através da variação do ângulo de inclinação, modificando-se a espessura da placa por onde a luz passa. Então procura-se a condição de interferência destrutiva que corresponde a franja escura. ' 1'

Através do ângulo de compensação, é possível determinarmos a birrefrin-

gência da amostra que desejamos analisar.

A birrefringência poderá, então, ser calculada da seguinte maneira:

$$\Delta n = \frac{\delta}{d} \quad , \quad (3.45)$$

d é a espessura da amostra que está sendo analisada.

3.3 ARRANJOS EXPERIMENTAIS

3.3.1 ARRANJO EXPERIMENTAL DE MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA

O arranjo utilizado em nossos experimentos de microscopia de luz polarizada, consiste de um compensador Berek (Leitz) com placas de MgF_2 acoplado a um microscópio de luz polarizada (orthoplanpol Leitz). Na platina giratória do microscópio é adaptado um porta amostras. O analisador e o polarizador estão cruzados e o eixo do compensador 45° direção de polarização.

Para efetuarmos as medidas da birrefringência em função de T , a temperatura da amostra é controlada com uma estabilidade de $0,02K$, através de uma platina térmica ("Instec - HS1 - i hot stage").

As amostras de ferrofluido, são posicionadas de tal forma que seu eixo óptico deve ficar perpendicular ao eixo óptico do compensador.

O procedimento experimental nas medidas de Δn em função de T é tal que: a amostra é aquecida, após vinte minutos, que é o tempo de espera para que a temperatura esteja estabilizada, o ângulo de compensação é medido.

Para minimizar o erro sistemático, a medida desse ângulo é repetida 10 vezes. A amostra é aquecida gradativamente, até atingirmos a birrefringência de saturação; quando isto ocorre, o ângulo de compensação se mantém constante. Em seguida a amostra é resfriada gradativamente, e repetimos o processo de medida do ângulo de compensação. Fazemos então o cálculo da média dos ângulos de compensação, para cada valor de temperatura. Obtemos a medida da diferença de caminho óptico introduzida pela amostra, através de uma tabela fornecida pelo fabricante do compensador.

Para esse experimento, procuramos evitar campos magnéticos residuais (pois os ferrofluidos são sensíveis a pequenos campos magnéticos) através da utilização de uma platina feita de um material não magnético.

Quando efetuamos as medidas da birrefringência induzida por campo magnético, H , o arranjo consiste de um controlador de temperatura com estabilidade de $0,5^{\circ}\text{C}$, no qual o "microslide" é colocado. A amostra é submetida a um campo magnético estático, através da utilização de ímãs permanentes. O campo magnético pode variar de 0 a 1500G, com o aumento ou a diminuição da distância entre os pólos dos ímãs. A intensidade desse campo magnético é medida com um gaussímetro com ponta de prova Hall.

O campo magnético é aumentado gradativamente, até que a birrefringência de saturação seja atingida. A forma de medirmos a birrefringência e o posicionamento da amostra é o mesmo utilizado no experimento descrito anteriormente.

Realizamos também medidas de birrefringência variando simultaneamente

o campo magnético, através da variação das distâncias dos pólos dos ímãs, e a temperatura.

A amostra é aquecida até uma determinada temperatura, o campo magnético é modificado gradativamente, até atingirmos a birrefringência de saturação. Em seguida variamos a temperatura e repetimos o processo de variação do campo magnético até à saturação.

Nesse experimento, o posicionamento das amostras, em relação ao eixo óptico do compensador, é o mesmo dos experimentos anteriores, assim como a birrefringência também é medida da forma usual.

3.4 RADIOCRISTALOGRAFIA

As técnicas experimentais de investigação da estrutura da matéria utilizando os raios X, já foram amplamente estudadas [12]. Aqui apresentamos alguns aspectos fundamentais da interação dos raios X com a matéria, para que possamos analisar os resultados obtidos, utilizando a técnica de espalhamento central, "Small Angle X-Ray Scattering" (SAXS).

3.4.1 ORIGENS E CARACTERÍSTICAS DO ESPA-LHAMENTO CENTRAL DE RAIOS X

Max Von Laue, em 1912, concluiu que quando os raios X passavam através de um cristal, os átomos poderiam ser fontes de ondas secundárias, podendo assim os cristais serem usados como redes de difração para os raios X [13]. Os átomos de um cristal estão dispostos de forma regular em uma rede, sendo o espaçamento entre os planos dessa rede da mesma ordem de grandeza dos

comprimentos de onda dos raios X, 10^{-8} cm e 10^{-9} cm, e a distância média entre os átomos de um sólido é de 10^{-7} cm a 10^{-8} cm.

W.H.Bragg e W.L Bragg, em 1912, relacionaram o comprimento de onda (λ) dos raios X, com o espaçamento interatômico do cristal (d), elaborando a lei [14]:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.46)$$

2θ é o ângulo de espalhamento.

A condição para se obter reflexão máxima, para os raios X, é dada por [14]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad , \quad (3.47)$$

n é a ordem de interferência, para $n = 1$ temos reflexão de primeira ordem, $n = 2$ reflexão de segunda ordem e assim sucessivamente.

O espalhamento central de raios X (isto é, o espalhamento em torno da direção do feixe incidente, ou ainda, espalhamento em pequenos ângulos) é particularmente indicado no estudo de espalhadores de grandes dimensões (da ordem da dezena à centena de Angstrons) ou ainda na detecção de redes de grande espaçamento.

Se a amostra irradiada pelos raios X não tiver uma estrutura periódica de longo alcance, o difratograma resultante não contém pontos ou linhas finas, mas apresenta extensas regiões de espalhamento [15].

Sejam S_0 e S dois vetores de módulo unitário, que definem respectiva-

mente as direções e sentidos dos feixes incidente e espalhado por um conjunto de espalhadores.

Sendo λ o comprimento de onda dos raios X incidente, define-se o vetor de espalhamento s como;

$$s = \frac{S - S_0}{\lambda} \quad , \quad (3.48)$$

A Figura 3.3 representa a relação entre S , S_0 e s .

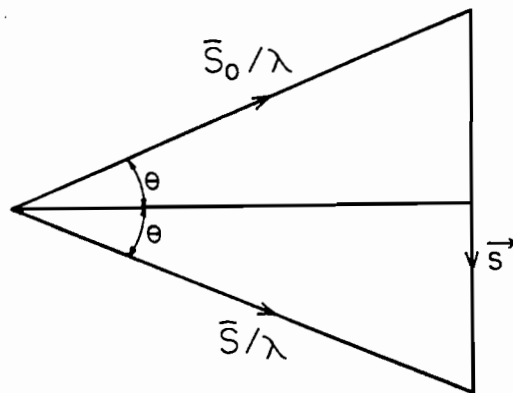


Figura 3.3 - Relação entre S , S_0 e s .

A magnitude dos vetores \mathbf{S}/λ e \mathbf{S}_o/λ é igual a $1/\lambda$ e da Figura 3.3 podemos obter o módulo de \mathbf{s} :

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad , \quad (3.49)$$

Seja $\rho(\mathbf{r})$ a densidade eletrônica de um espalhador localizado em um ponto \mathbf{r} do espaço. A amplitude de espalhamento $A(\mathbf{h})$ é definida como a transformada de $\rho(\mathbf{r})$ em um ponto definido pelo vetor \mathbf{h} do espaço recíproco [15]:

$$A(\mathbf{h}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad , \quad (3.50)$$

onde $\mathbf{h} = 2\pi\mathbf{s}$.

A intensidade espalhada por uma determinada amostra é calculada tomando-se o módulo ao quadrado de $A(\mathbf{h})$. Para pequenos valores de \mathbf{h} (pequenos ângulos de espalhamento), os termos de $\rho(\mathbf{r})$ (expandido em série de Fourier) que são mais relevantes na definição da magnitude de $A(\mathbf{h})$ são aqueles que apresentam periodicidade $2\pi/h$, isto é, grande comparada a λ . Esse fato demonstra que o espalhamento central ($2\theta < 2^\circ$) se constitui num instrumento poderoso para o estudo da estrutura da matéria em dimensões grandes comparadas ao comprimento de onda dos raios X.

3.4.2 A LEI DE GUINIER E O RAIOS DE GIRAÇÃO

A partir da análise das curvas de intensidade de raios X espalhada (em pequenos ângulos) em função de s , podemos ter acesso à informações relativas à estrutura e ordem local dos elementos espalhadores.

Um dos possíveis enfoques dessa análise é chamada de análise de Guinier [12], [16], que introduz o conceito de raio de giração do elemento espalhador.

O formalismo que interpreta a curva de espalhamento em função de s^2 em termos de uma lei exponencial [12] foi inicialmente proposto para espalhadores centro simétricos, no limite de solução diluída. Mais recentemente, essa análise foi aplicada a espalhadores não esféricos. Dessa forma, a análise de Guinier fornece, em uma primeira aproximação, a dimensão do espalhador em direções precisas do espaço direto analisando-se planos no espaço recíproco. Por exemplo, podemos obter informações a respeito do diâmetro de espalhadores cilíndricos longos, analisando o espalhamento no plano perpendicular aos eixos desses espalhadores.

No limite de solução diluída, não há forte correlação entre os espalhadores e a curva de intensidade espalhada em função de s decresce (a partir de $s = 0$) monotonicamente com o aumento de s .

No limite de solução concentrada, a curva de espalhamento pode apresentar ombros e mesmo bandas. A análise da posição e largura das bandas permite uma descrição da estrutura e ordem local dos espalhadores que apresentam distâncias de repetição características. Neste caso, a análise de Guinier não pode ser trivialmente aplicada ao espalhamento.

No caso em que o espalhamento central pode ser descrito com uma aproximação exponencial, a intensidade espalhada pode ser escrita como a lei de Guinier [15],[16]:

$$I(s) \propto \exp(-4\pi^2 s^2 R_o^2 / 3) \quad ; \quad (3.51)$$

onde R_o é o raio de giração eletrônico do espalhador em torno do seu centro eletrônico de massa.

A lei de Guinier é verificada na curva de espalhamento apenas se o produto sR_o for suficientemente pequeno. O valor máximo deste produto depende da forma do espalhador [15]. Para esferas homogêneas $sR_o < 1,3$ e para cilindros, $sR_o < 0,7$.

A equação (3.51) pode ser reescrita em termos do raio de Guinier R_G que para partículas esféricas é:

$$R_G = R_o \sqrt{5/3} \quad . \quad (3.52)$$

Dessa forma, a partir das regiões lineares das curvas de $\ln I(s)$ em função de s^2 , podemos avaliar os raios de Guinier, e portanto as dimensões típicas do espalhador, em diferentes direções [12], [17].

3.4.3 EXPERIMENTO DE ESPALHAMENTO CENTRAL DE RAIOS X (SAXS)

O experimento de espalhamento central de raios X foi realizado no “Laboratoire pour L’Utilisation du Rayonnement Electromagnetique (LURE)”, na estação D24, em Orsay, na França.

O equipamento utilizado é constituído de um sistema óptico, de um detector e de um sistema de aquisição de dados.

SISTEMA ÓPTICO

O sistema [18],[19] monocromador de foco duplo, está ilustrado na Figura 3.4. O feixe incidente (f) é focalizado no plano vertical, usando-se um espelho (E), que também elimina a radiação com pequenos comprimentos de onda. A monocromatização e a focalização no plano horizontal são obtidos com o cristal curvo (c). O feixe monocromático, que é focalizado sobre o ponto (F) é espalhado pela amostra (A). A figura de espalhamento é registrada num plano focal com o detector.

DETECTOR E O SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

As condições do detector e do sistema de aquisição de dados [18], [19],[20] são definidas pelo número de fótons no feixe primário, o tamanho do ponto focal do detector, o poder de espalhamento da amostra e a resolução desejada para o estudo de um dado fenômeno.

O sistema detector consiste de uma câmara de gás, proporcional com uma linha de atraso. Como em todo contador proporcional, há devido à capacidade de acoplamento entre o anodo e o catodo, um aumento de carga sobre o catodo, quando o sinal chega do anodo após a ionização. O catodo é dividido em faixas paralelas conectadas aos elementos da linha de atraso, resultando na distribuição de cargas ao longo da linha. O objetivo é então medir a diferença entre o tempo de chegada das cargas em ambas as extremidades da linha de atraso, isto é entre os pulsos inicial e final.

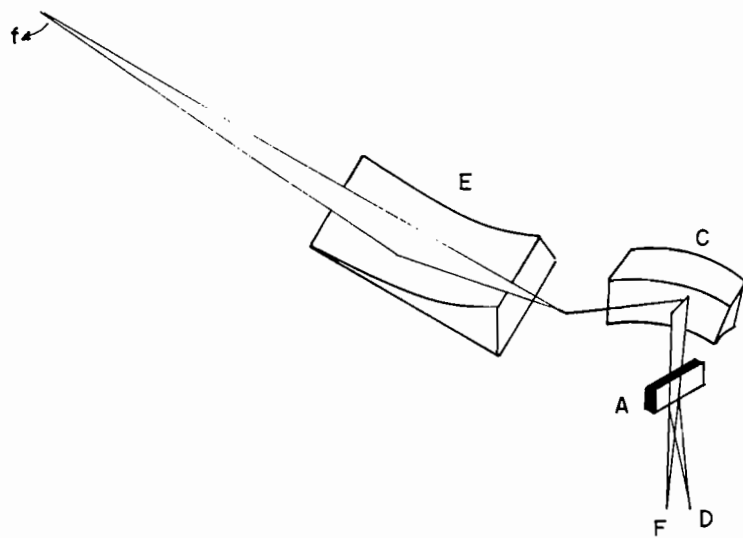


Figura 3.4 - Esquema do sistema monocromador, onde f é o feixe incidente, E o espelho, C o cristal, A a amostra, D o feixe espalhado e F o feixe direto.

17

Esta diferença é determinada pela localização espacial do evento de ionização.

No caso da estação D24, o detector linear sensível à posição [21] é conectado a uma "Vax-station", onde os dados são analisados.

O experimento de espalhamento central de raios X também foi realizado em outra estação do "LURE", na qual o sistema de monocromatização é menos sofisticado em relação à estação D24.

Nesse experimento, as figuras obtidas pelo espalhamento são registradas por um detector proporcional bidimensional (2D) [21] e analisadas por um "software" sistema "Pericolor".

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

No experimento, onde utilizamos a estação D24, a amostra de ferro-fluido foi vedada dentro de capilares de vidro ("Lindemann") com 0,5mm de diâmetro, em seguida foi colocada em um controlador de temperatura, com precisão de 0,3°C e irradiada com radiação monocromática Ge(111), com comprimento de onda $\lambda = 1,608\text{\AA}$. A distância da amostra ao detector é de 1,646m. Cada curva de espalhamento é composta por valores médios de quatro espectros independentes, obtidos durante um tempo de aquisição igual a 100 segundos cada um.

Os eixos do laboratório são os seguintes: o eixo z é paralelo ao eixo do capilar (direção horizontal); o eixo x é paralelo ao feixe de raio X, o eixo y_{\perp} é o terceiro eixo ortogonal (direção vertical). O detector linear pode ser colocado em ambas as direções horizontal e vertical. A amostra foi submetida a um

campo magnético.

Quando utilizamos a outra estação do “LURE”, as amostras foram encapsuladas em capilares de vidros, (“Lindemann”), com 0,2mm de diâmetro. Os capilares são colocados na posição vertical e o controle de temperatura é feito com estabilidade de 0,1°C e irradiados por uma radiação X monocromática Ge (111) com comprimento de onda $\lambda = 1,4\text{\AA}$. Os eixos do laboratório são análogos aos descritos anteriormente.

O tempo de exposição é de aproximadamente 30 minutos. A resolução experimental é dada por $\Delta h = 2\pi\Delta s$ onde $s = 2\sin\frac{\theta}{\lambda}$, 2θ é o ângulo de espalhamento. Nesta situação, $\Delta h \sim 10^{-3}\text{\AA}^{-1}$.

Bibliografia

- [1] M.Born and E.Wolf, in "Principles of Optics" (Pergamon Press Ltd,London, 6th ed, 1985).
- [2] E.E.Wahlstron, "Cristalografia Óptica"(Ao livro Técnico, Rio de Janeiro, 1969).
- [3] F.A.Jenkins and H.E.White, "Fundamentals of Optics" (MacGraw Hill Book Co. 4th ed. 1981).
- [4] G.Friedel, Ann.Phys. 18, 273 (1922).
- [5] G.Friedel, Z.Kristallogr. 12, 161 (1939).
- [6] F.A.Tourinho, R.Franck, R.Massart and R.Perzynski, Progr.Coll. Polym.Sci. 79, 128 (1989).
- [7] R.Massart and V.Cabuil, J.Chem.Phys., 84,n° 7-8, 967 (1987).
- [8] P.C.Scholten, IEEE Trans Magn. MAG16, 221 (1980).
- [9] H.G.Jerrard,J. Opt. Soc. Am. 38, n° 1, 35 (1948).
- [10] E.Hecht, "Optics" (Addison Wesley Publ.Co.,Inc. 2nd ed.USA, 1987).

- [11] Manual do Compensador - Leitz Tilting Compensator B.
- [12] A.Guinier, "Théorie et Technique de la Radiocristallographie" (Dunod, Paris, 2e. ed. 1956).
- [13] M.von Laue, Ann.der Phys. 41, 989 (1913).
- [14] W.H.Bragg, Proc.of.Royal Soc.of.London 88, 428 (1913).
- [15] A.Guinier and G.Fournet, "Small-Angle Scattering of X-Rays" (John Wiley and Sons, Inc. New York, 1955).
- [16] A.Guinier, Ann.Phys. 12, 161 (1939).
- [17] R.Antore, C.Petipas,D.Chandesris and A.Martinet, J.Phys.Colloque,38, c₂-203 (1977).
- [18] J.Bordas, M.H.J.Koch ,P.N.Clout, E.Dorrington, C.Boulin and A.Gabriel, J.Phys E.Sci.Instrum.13, 938 (1980).
- [19] J.Hendrix, M.H.J.Koch and J.Bordas, J.Appl.Cryst. 12, 467 (1979).
- [20] A.R.Faruqui and H.E.Huxley, J.Appl.Cryst 11, 449 (1978).
- [21] M.Lemonnier, D.Petermann and S.Megttert, CNRS, Patent no.8203344 France (1982).

Capítulo 4

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

Neste trabalho investigamos os ferrofluidos iônicos, que são compostos por $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $\gamma - Fe_2O_3$, em água[1], [2]; as características das amostras estudadas encontram-se relacionadas no Capítulo 3 na seção 3.2.1 na Tabela 1.

Antes de cada experimento, analisamos cuidadosamente a qualidade do ferrofluido, através de um experimento utilizando o espalhamento laser, para verificarmos a existência de aglomerados (com dimensões da ordem de $1\mu m$). Tanto nos experimentos de óptica como nos experimentos de raios X, só foram utilizadas amostras que não apresentaram espalhamento de luz, característico

de amostras com grandes aglomerados ($> 1\mu m$) de grãos.

Em todos os experimentos de microscopia óptica de luz polarizada, o sinal da birrefringência Δn é medido com um compensador do tipo Berek. Para as amostras estudadas (manganês, cobalto e maguemita) o sinal de $\Delta n (= n_e - n_o)$ é negativo.

Há limitações em nossos experimentos, com relação às concentrações dos ferrofluidos. Para altas concentrações, a transmitância da amostra é muito baixa impossibilitando a medida da birrefringência. Para baixas concentrações, não foi possível medir a birrefringência da amostra, através da técnica usual, pois há um aumento no erro experimental para valores de Δn muito pequeno (Δn da ordem de 10^{-6}).

Os erros nas concentrações são devidos às diluições efetuadas e estão associados aos instrumentos de medidas volumétricas.

Os erros nas medidas de birrefringência ($\sim 0,1 \times 10^{-5}$), são devidos ao desvio padrão da média dos ângulos de compensação.

4.1.1 MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA DO “MICROSLIDE” VAZIO

A birrefringência de todos os “microslides” planos de vidro que utilizamos em nossos experimentos foi medida em função da temperatura e com campo magnético nulo. Ela apresentou-se contante para o intervalo de temperatura estudado, ver Tabela 1.

'7

Tabela 1 - Espessura do “microslide”, diferença de caminho óptico (δ_{vidro}), medida da birrefringência (Δn) do “microslide”.

espessura (μm)	δ vidro (nm)	$-10^5 \Delta n$
50	1,1	1,1
100	2,6	1,3
200	2,8	0,7
400	9,7	1,2

Para todos os experimentos que realizamos o valor da birrefringência do “microslide” vazio foi retirado do valor da birrefringência da amostra, isto foi feito da seguinte forma:

$$\Delta n = \delta/d \quad , \quad (4.1)$$

com $\delta = \delta_1 - \delta_2$ sendo δ_1 a diferença de caminho óptico introduzido pela amostra (ferrofluido mais “microslide”), δ_2 representa a diferença de caminho óptico do “microslide” vazio, d é a espessura da amostra e Δn a birrefringência apenas do ferrofluido.

4.1.2 MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA (Δn) EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA AMOSTRA (d)

Com as amostras de ferrofluidos apresentadas na Tabela 1 do Capítulo 3, seção 3.2.1, efetuamos as medidas de birrefringência (Δn) em função da espessura (d) da amostra, à uma temperatura constante igual a $24^\circ C$. Nesta experiência não havia campo magnético aplicado. Foi identificado um

eixo óptico nestas amostras, paralelo ao eixo maior do “microslide”, que é a direção de preenchimento (por fluxo) da amostra.

Com esse experimento foi possível observar que a birrefringência se mantém constante independente da espessura da amostra, Tabela 2. Este resultado indica que a existência de Δn não é devido apenas a um efeito de superfície.

Tabela 2. Amostras utilizadas, espessura das amostras, e valores da birrefringência (Δn).

Amostra	espessura (d) (μm)	$-10^5 \Delta n$ ($\pm 6\%$)
F4B	50	3,6
	100	3,9
	200	3,8
	400	3,9
F12A	50	0,3
	100	0,3

4.1.3 MEDIDAS DA BIRREFRINGÊNCIA (Δn) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO (H)

As medidas da birrefringência na presença de campo magnético foram realizadas utilizando o procedimento descrito no Capítulo 3 na seção 3.2.2, o cálculo de Δn foi feito de acordo com a equação (4.1).

Com as medidas da birrefringência (Δn) e da birrefringência à saturação (Δn_s), construímos os gráficos de $\Delta n/\Delta n_s$ em função do campo magnético H aplicado.

A partir da expressão 2.32, construímos curvas teóricas, cujos valores são

obtidos através do cálculo numérico. O programa utilizado para a realização deste cálculo está no Apêndice A.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 apresentamos a comparação entre os valores experimentais e os valores teóricos, para a maguemita e para o maganês respectivamente.

Na Figura 4.1 representamos a curva teórica, obtida através da equação (2.37), e os resultados experimentais para a amostra F5B de maguemita, neste caso utilizamos $m_s = 400\text{G}$, $\sigma=0,2$ e $D_o = 150\text{\AA}$, para uma temperatura $T= 293\text{K}$, representado pela linha pontilhada. Os círculos (o) representam as medidas de $\Delta n/\Delta n_s$ em função de \mathbf{H} realizadas a uma temperatura constante igual a 23°C , enquanto que as cruzeiras (\dagger) representam as medidas realizadas a temperatura constante de 53°C .

Comparando as duas curvas (teórica e experimental), temos indicações que há uma polidispersão na amostra, em termos das dimensões dos grãos, que não é inteiramente descrita pela lei log-normal [4],[5].

Os resultados apresentados na Figura 4.1 indicam que quanto maior é a temperatura, na qual o experimento é realizado, mais rapidamente a birrefringência à saturação é atingida. Quando elevamos a temperatura observamos que pode haver a formação de pequenos agregados (dímeros e trímeros).

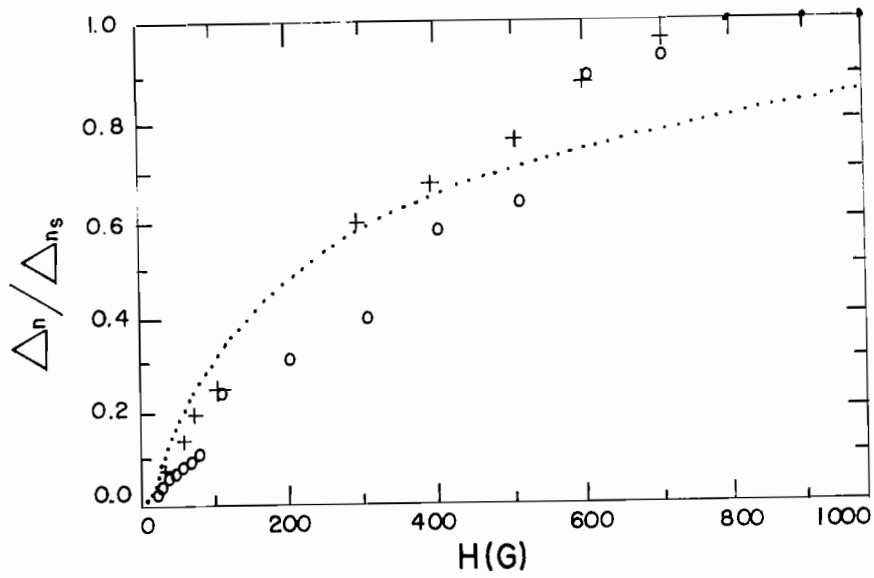


Figura 4.1 - $\Delta n / \Delta n_s$ em função de H , (o) 23°C e (+) 53°C, (---) curva teórica, amostra F5B.

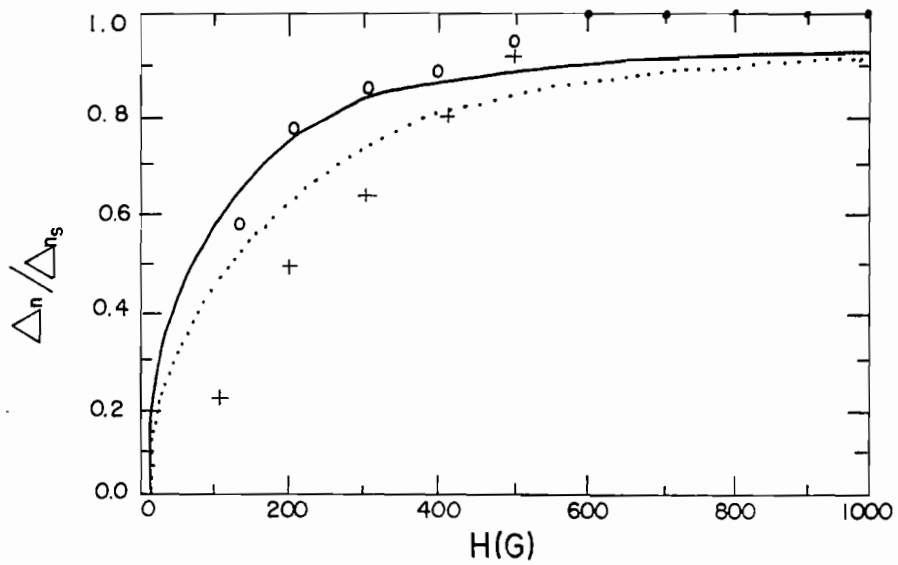


Figura 4.2 - $\Delta n / \Delta n_s$ em função de H (+) 20°C, (o) 50°C, (...) e (-) são curvas teóricas para amostra F7B.

Esses resultados indicam que nas amostras de maguemita há essencialmente grãos simples ($D_o \sim 150\text{Å}$ e $D_o^{RX} = 104\text{Å}$).

Na Figura 4.2 as cruzes (†) representam as medidas de $\Delta n/\Delta n_s$ em função de H a temperatura de $20^\circ C$, enquanto que os círculos (o) representam as medidas efetuadas a uma temperatura de $50^\circ C$.

A linha pontilhada representa a curva da equação (2.37) com os resultados obtidos experimentalmente, para $m_s = 200G$, $\sigma = 0,3$, $D_o = 200\text{Å}$ e temperatura $T = 293K$, enquanto que a linha cheia representa o ajuste da equação (2.37) para o caso de $D_o = 250\text{Å}$. Comparando as duas curvas podemos concluir que nesta amostra já existe, inicialmente, um aglomerado, pois a melhor curva é para $D_o = 250\text{Å}$, mesmo para $T = 23^\circ C$; sendo que $D_o^{RX} < D_o$.

Como no caso da maguemita, a distribuição log-normal da distribuição de D , não fornece um ajuste muito bom.

Para essa amostra de manganês, observamos, de uma forma mais pronunciada, que o aumento da temperatura faz com que ela atinja Δn_s mais rapidamente, o que demonstra que ao elevarmos a temperatura ocorre a formação de aglomerados. Esse fato pode ser entendido lembrando-se que quanto maior for o valor de D_o , mais rapidamente Δn_s é atingido com a equação (2.37).

Para obtermos um ajuste entre a curva teórica e os pontos experimentais, no caso do manganês, foi necessário supor que os grãos possuíam um diâmetro maior que o diâmetro inicial obtido por espalhamento de raios X

(D_o^{RX}). Consideramos apenas múltiplos inteiros, caso tivéssemos considerado números fracionários, poderíamos ter obtido um melhor ajuste, admitindo que os valores fracionários fossem resultantes de uma média de monômeros, dímeros, etc.; porém, para uma melhor visualização achamos mais conveniente não considerar esta hipótese.

O valor absoluto de Δn_s da amostra de maguemita é sete vezes maior que o Δn_s da amostra de manganês, para amostras com a mesma concentração de grãos.

Curvas similares às representadas nas Figuras 4.1 e 4.2 foram obtidas com outras amostras estudadas.

4.1.4 MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA (Δn) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO (H) E DA TEMPERATURA (T)

Realizamos medidas da birrefringência dos ferrofluidos, em função do campo magnético e da temperatura, usando o procedimento descrito no Capítulo 3 seção 3.2.2. O cálculo da birrefringência também foi realizado como descrevemos na seção (4.1.1).

Na Figura 4.3, apresentamos os resultados obtidos para a amostra F5B, de maguemita. As medidas efetuadas à temperatura de $23^\circ C$ são representadas pelos círculos (o), e as medidas à temperatura de $53^\circ C$ são representadas pelas cruzes (†). Observamos que não há uma grande variação na curva em função da temperatura, muito embora os valores de Δn a $53^\circ C$ sejam superiores àqueles a $23^\circ C$.



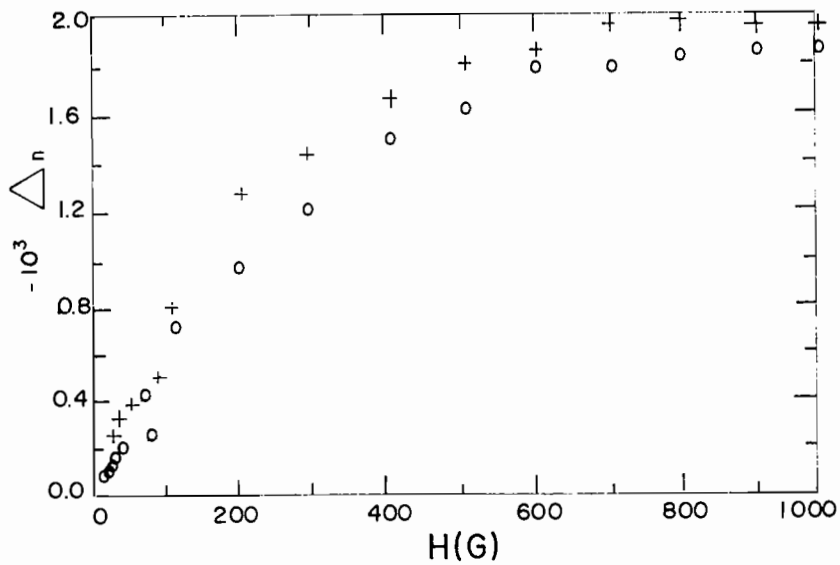


Figura 4.3 - Δn em função de H , para amostra F5B - (o) $23^\circ C$ e (\dagger) $53^\circ C$.

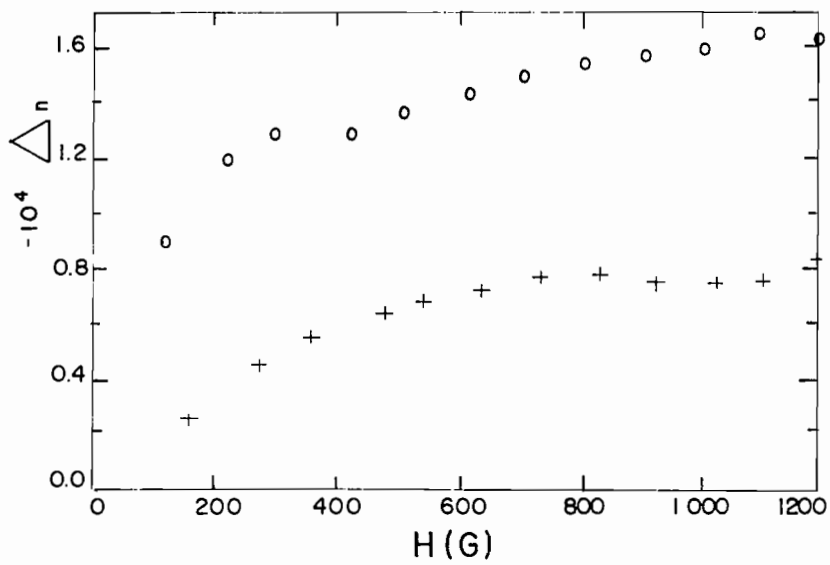


Figura 4.4 - Δn em função de H , amostra F7B (\dagger) $20^\circ C$ e (o) $53^\circ C$.

Na Figura 4.4 estão representados os resultados para a amostra F7B (manganês). Nesta Figura, as cruces (†) representam as medidas efetuadas à $20^{\circ}C$ e os círculos (o) as medidas efetuadas à temperatura de $50^{\circ}C$. Podemos observar que aumentando-se a temperatura o valor absoluto da birrefringência (Δn) aumenta. Este efeito, tão pronunciado, não foi observado na amostra F5B (maguemita).

Nas amostras de manganês, como os valores absolutos de Δn versus H são menores que os da maguemita, o efeito da temperatura é mais visível.

Podemos concluir que à temperatura de $20^{\circ}C$ a amostra de manganês já apresenta um grande número de grãos agregados, o que não ocorre para as amostras de maguemita.

4.1.5 MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA (Δn) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO (H) E DA CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

Utilizando o arranjo experimental descrito no Capítulo 3, seção 3.3.1, efetuamos medidas da birrefringência (Δn) em função do campo magnético (H) até a saturação, a uma temperatura T constante ($T = 20^{\circ}C$), em função da concentração (c) de grãos nas amostras.

Tabela 3 - Amostras utilizadas, concentração (c) de grãos magnéticos nas amostras, medidas de birrefringência à saturação (Δn_s).

Amostra	concentração (c) 10^{16} grãos/cm ³	Δn_s
F1B	2,2	- $7,9 \times 10^{-4}$
F3B	3,0	- $9,7 \times 10^{-4}$
F4B	5,0	- $15,8 \times 10^{-4}$
F5B	10,0	- $3,16 \times 10^{-3}$
F7B	0,5	- $7,1 \times 10^{-5}$
F8B	1,5	- $1,5 \times 10^{-5}$
F9B	2,7	- $13,7 \times 10^{-5}$
F10B	4,0	- $23,7 \times 10^{-5}$

Com os dados da Tabela 3, construímos os gráficos apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, para a maguemita e para o manganês respectivamente.

No Figura 4.5 as cruces (†) representam a birrefringência à saturação (Δn_s) em função da concentração c. A linha cheia representa a função $\Delta n_s = -3,16 \times 10^{-20}c$.

Os resultados apresentados nesta Figura 4.5 indicam que a birrefringência é proporcional à concentração de grãos ($\Delta n \sim c$). A dependência linear entre Δn e c também foi encontrada experimentalmente [6] com ferrofluidos não iônicos de $CoFe_3O_4$ em portador orgânico, e Fe_3O_4 em água.

Na Figura 4.6, apresentamos as medidas de Δn_s em função da concentração para as amostras de manganês, representada pelas cruces (†), a linha cheia representa a curva $\Delta n_s = -10^{-12}c^{1/2}$.

Comparando as Figuras 4.5 e 4.6, observamos que as amostras de manganês não apresentaram o mesmo comportamento da amostra de maguemita.

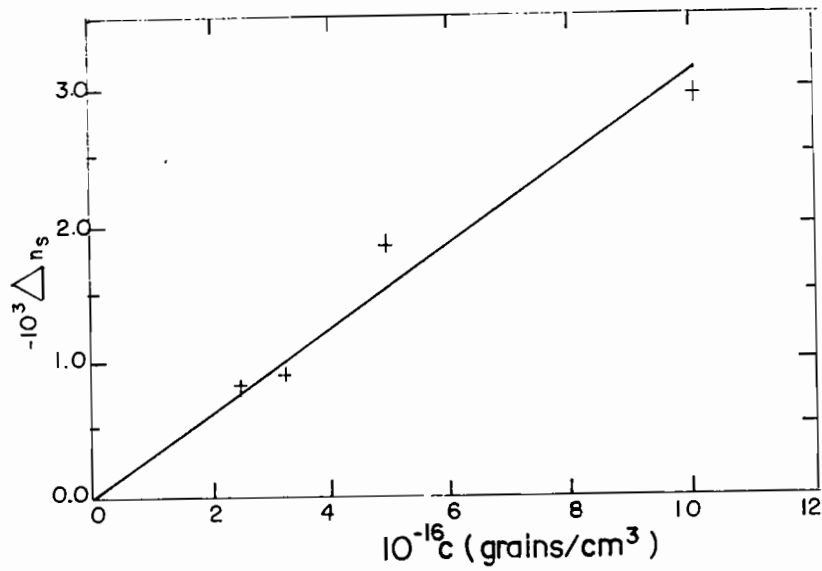


Figura 4.5 - Birrefringência à saturação ($T = 20^\circ C$), em função da concentração de grãos, (-) ajuste linear - $\gamma - Fe_2O_3$.

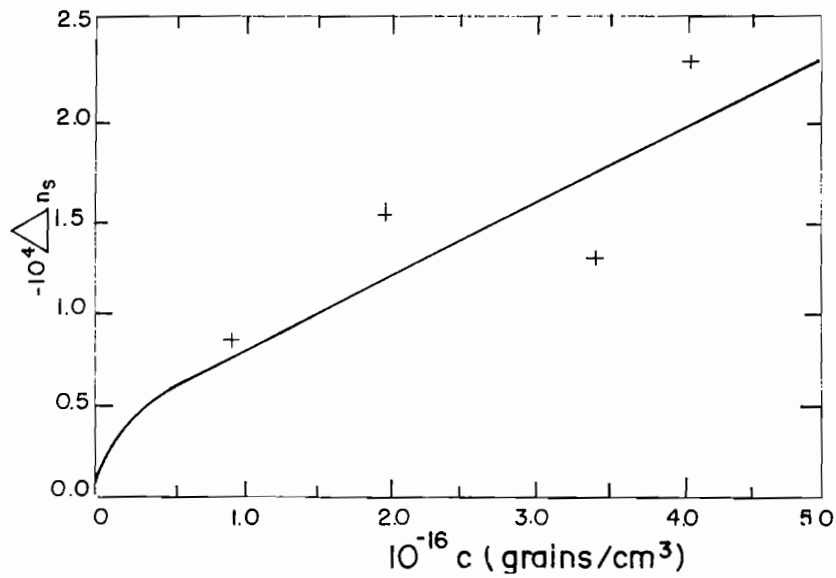


Figura 4.6 - Birrefringência em função da concentração de grãos, $MnFe_2O_4$ linha cheia representa a curva $\Delta n_s = -10^{-12} c^{1/2}$.

Observamos que a medida da birrefringência à saturação depende da concentração dos grãos magnéticos na amostra.

Esse resultado, no entanto, não é universal. Hayes [7] apresentou medidas de anisotropia óptica de Fe_3O_4 coloidais (magnetita) na qual o aumento de 10^4 vezes na concentração fornecia só um fator 2 na anisotropia óptica.

Do ponto de vista teórico Scholten [8] analisou a anisotropia de ordenamento espacial dos grãos e encontrou uma lei quadrática para a anisotropia óptica: $\Delta n \sim c^2$.

4.1.6 TRANSIÇÃO DE FREDERICKZ

Com a amostra F12B, de manganês, efetuamos a experiência utilizando o mesmo arranjo para medidas com campo magnético, descrita no Capítulo 3 seção 3.3.1, onde medimos a birrefringência em função do campo magnético.

A geometria do experimento é a seguinte: inicialmente a amostra de ferrofluido é colocada por fluxo em um “microslide” de $200\mu m$ de espessura. Em seguida, aplica-se um campo magnético de intensidade variável ao longo da direção perpendicular à direção de preenchimento do “microslide”. A birrefringência é medida no plano definido pelas direções de preenchimento e de H .

Na Figura 4.7, os círculos cheios (\bullet) representam as medidas de Δn em função de H , a $T = 20^\circ C$, e a linha cheia representa um ajuste linear. Podemos observar que Δn permanece constante, dentro do erro experimental, depois decresce com o aumento do campo magnético.

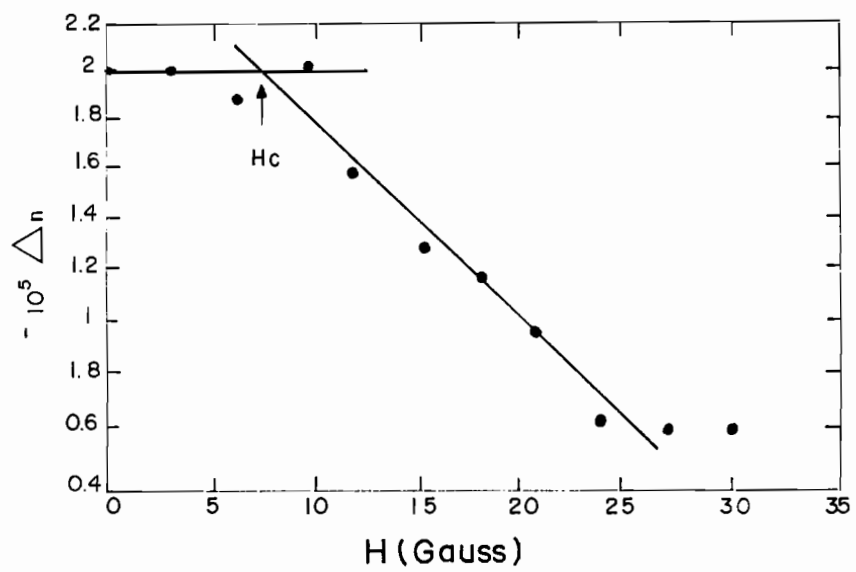


Figura 4.7 - birrefringência óptica em função do campo magnético a $T = 20^{\circ}C$, a linha sólida é um ajuste linear.

Esse experimento mostra uma transição similar à de Frederickz, (ver capítulo 2 seção 2.2.2), neste material com um campo crítico $H_c \simeq 7,5G$, indicando que os grãos do ferrofluido estão alinhados ao longo do campo magnético, em todo o volume da amostra, menos próximo às paredes do “microslide”.

Como Δn se manteve constante para $H < 7,5G$, a orientação dos grãos de ferrofluido nas superfícies do porta-amostra era a responsável pela estabilização da configuração planar no volume. Com o aumento do campo o acoplamento do diretor do ferrofluido iônico, com H , no volume é tal que o torque magnético é superior ao torque elástico da superfície e a transição ocorre. Esta experiência parece identificar o ferrofluido iônico com um fluido anisotrópico, como um cristal líquido.

4.1.7 MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA (Δn) NA AUSÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO

Utilizando o arranjo descrito no Capítulo 3 seção 3.3.1, efetuamos medidas da birrefringência apresentada pelos ferrofluidos na ausência de campo magnético, em função da temperatura.

O sinal de Δn também foi medido com um compensador de Berek, as amostras utilizadas são as relacionadas na Tabela 1, do Capítulo 3.

Os erros são calculados da forma usual.

Todos os ferrofluidos encapsulados em “microslides” apresentaram uma pequena birrefringência óptica sem a aplicação de campo magnético.

Em todos os casos, o eixo óptico da amostra (\mathbf{n}) está orientado ao longo do eixo x , isto é ao longo da direção do fluxo de preenchimento.

O fato de \mathbf{n} estar orientado ao longo do eixo x em todos os experimentos (para diferentes orientações relativas do “microslide” no microscópio) confirma claramente que a birrefringência medida não ocorre devido a campos magnéticos espúrios externos.

Um gráfico típico de Δn em função da temperatura (T), para a amostra F6A de maguemita é apresentado na Figura 4.8.

Cada ponto da curva é um valor médio de 10 medidas independentes (erro experimental aproximado de 6%).

Na Figura 4.8 as cruces (\dagger) representam o Δn medido quando aumentamos a temperatura, os círculos (\circ) representam Δn quando diminuimos a temperatura.

Os valores absolutos de Δn da amostra de maguemita são aproximadamente três vezes maiores que os valores de Δn nas amostras de manganês com a mesma concentração.

A existência de Δn , no limite de $\mathbf{H}=0$, identifica o comportamento dos ferrofluidos iônicos como um fluido anisotrópico, no intervalo de temperatura estudado. Esse comportamento foi observado em todos os ferrofluidos iônicos investigados.

Como a temperatura é aumentada a partir da temperatura ambiente (aproximadamente $20^\circ C$), a birrefringência (Δn) da amostra de ferrofluido aumenta até um valor máximo e depois diminui.

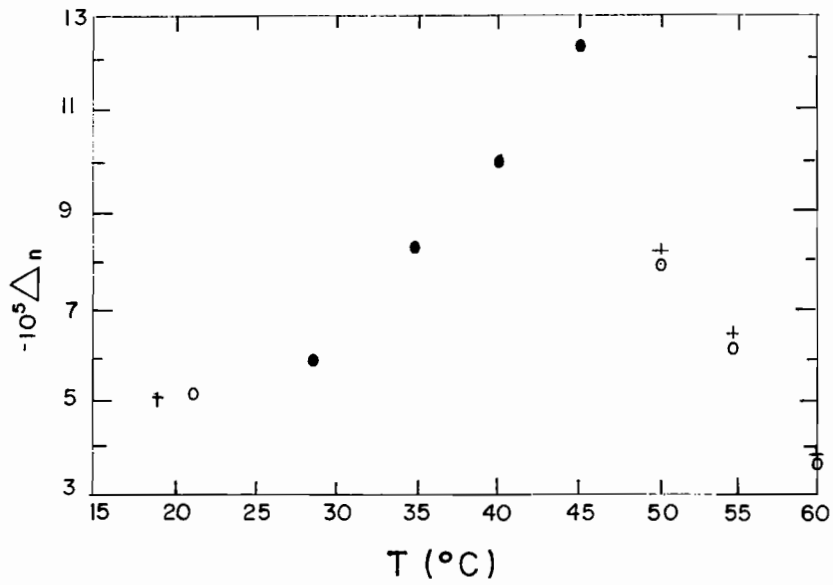


Figura 4.8 - Δn em função da temperatura (T) - amostra F6A - (†) aumento de T, (o) diminuição de T.

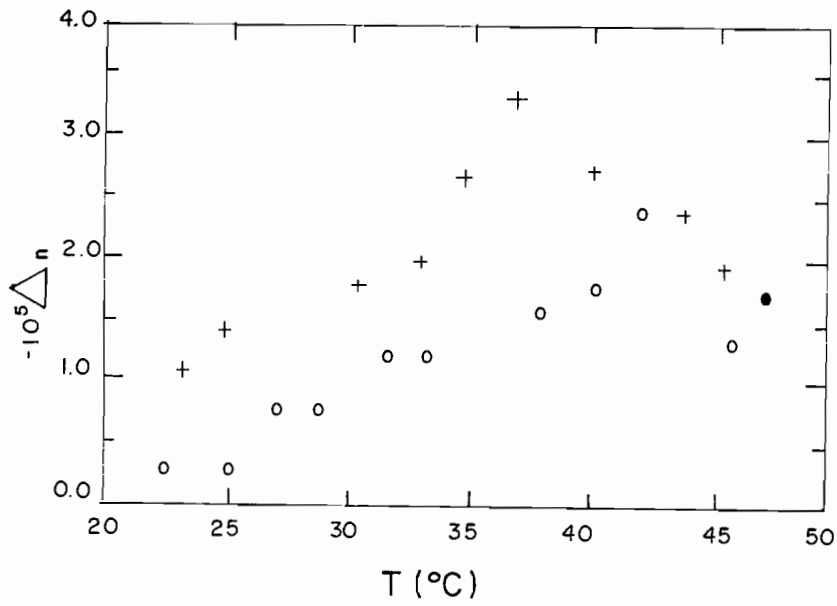


Figura 4.9 - Δn em função de T, para amostra F7B (†) aumento de T e (o) diminuição de T.

Na Figura 4.9 temos o gráfico de $\Delta n \times T$, para a amostra F7B de manganês. As cruces (\dagger) representam as medidas de Δn quando aumentamos a temperatura, e os círculos (o) representam as medidas de Δn quando diminuimos a temperatura.

Aquecendo-se a amostra F7B de manganês, até a temperatura máxima de $89^{\circ}C$, em seguida resfriando-a até a temperatura ambiente ($20^{\circ}C$), observamos que o valor de Δn diminui sistematicamente e não retorna ao valor inicial. Este fenômeno é análogo ao que está representado pelos círculos na Figura 4.9.

Outro fato observado, em todos os ferrofluidos utilizados neste experimento, é que a curva de $\Delta n \times T$ apresenta um valor máximo em torno de $45^{\circ}C$, isto ocorre tanto quando estamos aumentando a temperatura ou quando estamos diminuindo a temperatura.

A amostra ácida de maguemita F5A não apresentou histerese mensurável, isto é, podemos aumentar e diminuir a temperatura, que Δn segue sempre a curva da como a representada na Figura 4.8.

As amostras básicas de maguemita (F1B e F4B) apresentaram um comportamento diferente; após o aquecimento e o resfriamento, Δn é menor que o valor original, mas em função do tempo, Δn volta ao valor original.

Na Figura 4.10 apresentamos o gráfico de $\Delta n \times T$ para a amostra F8B de manganês. Cada ponto da curva é um valor médio de 10 medidas independentes.

O formato da curva identifica o comportamento da amostra como o de um

fluido anisotrópico para $17^{\circ}\text{C} \geq T \geq 87,15^{\circ}\text{C}$. Observamos que Δn torna-se zero [9] para $T \geq 87,16^{\circ}\text{C}$. O salto de Δn na transição para a fase isotrópica é muito pequeno e não pode ser medido.

O gráfico de $\Delta n \times T$ que se encontra no detalhe inserido na Figura 4.10, mostra a variação da birrefringência em função da temperatura próxima a transição para a fase isotrópica.

Observações ópticas da textura das amostras de manganês indicam que para uma temperatura $T > 89^{\circ}\text{C}$ ocorre uma separação irreversível entre os grãos e a água.

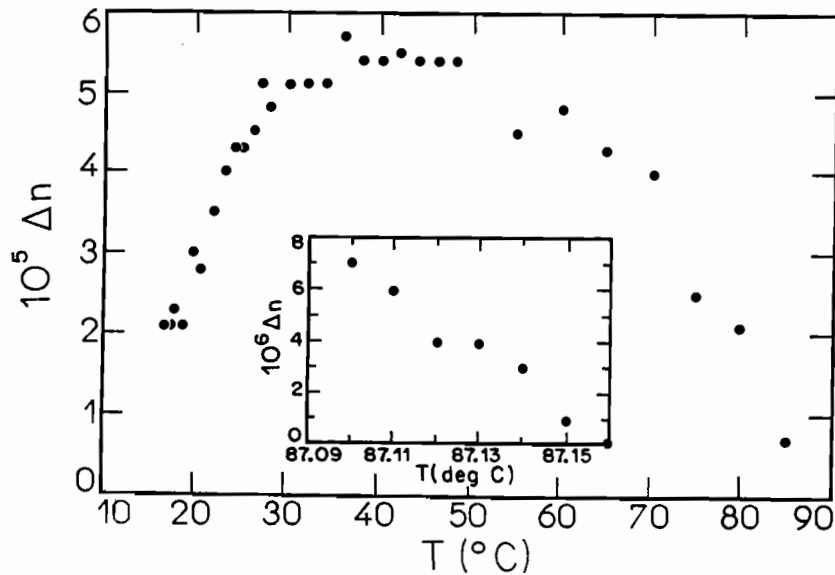


Figura 4.10 - Birrefringência óptica Δn em função da temperatura para amostra F8B. No detalhe temos $\Delta n \times T$ próximo a transição para a fase isotrópica.

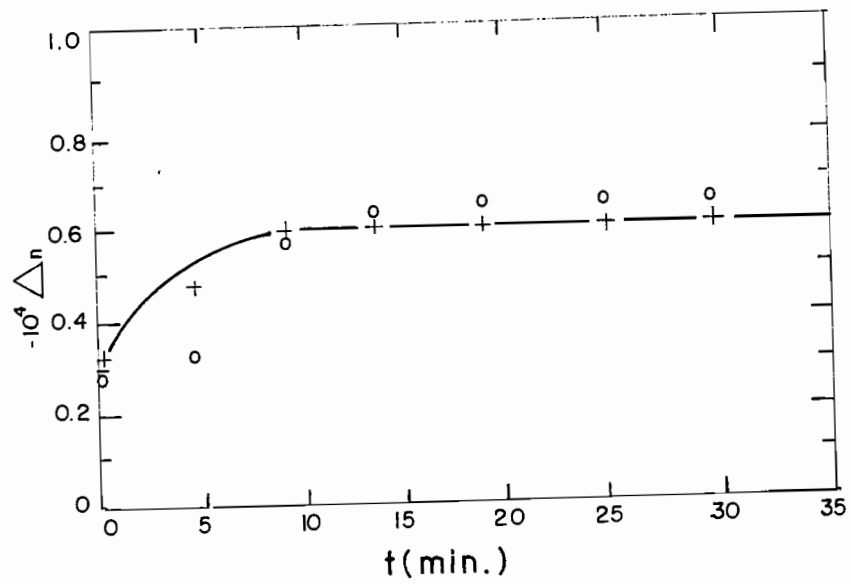


Figura 4.11 - Evolução temporal de Δn da amostra F4B. (o) $T = 60^{\circ}C$ e (†) $T = 70^{\circ}C$, (-) ajuste exponencial à (†)

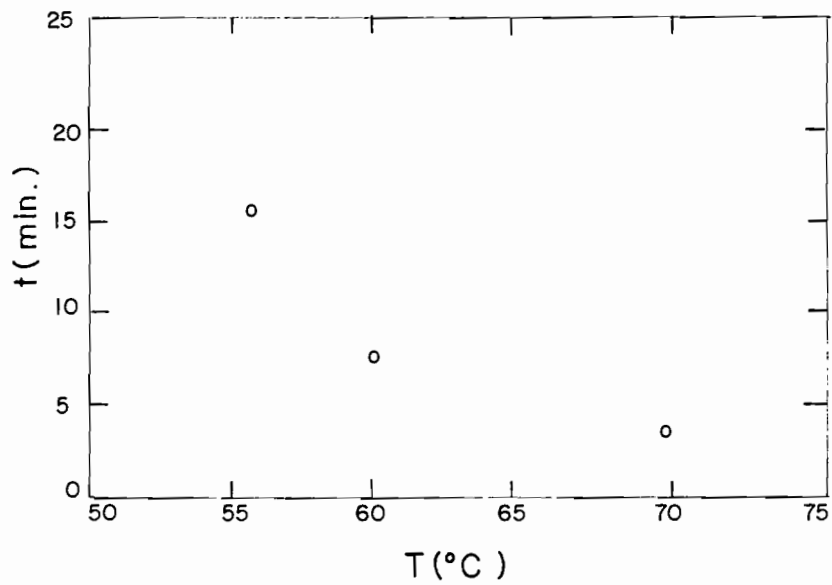


Figura 4.12 - tempo de relaxação de Δn em função da temperatura - amostra F4B.

A Figura 4.11 mostra as medidas de Δn em função do tempo, a uma temperatura constante. Estas medidas foram realizadas de acordo com o procedimento experimental descrito a seguir:

a amostra, F4B inicialmente à $T_0 = 20^\circ C$, foi aquecida por 20 minutos, na temperatura de $60^\circ C$. Em seguida, a temperatura da amostra foi reduzida até T_0 e as medidas de Δn foram realizadas em função do tempo.

Na Figura 4.11 os círculos (o) representam as medidas de Δn a uma temperatura de $60^\circ C$, enquanto que as cruzeiras (†) representam as medidas efetuadas a $70^\circ C$. A linha cheia representa um ajuste exponencial para a temperatura de $70^\circ C$.

Foram realizadas medidas de birrefringência, com campo magnético igual a zero, em função da temperatura, com o ferrofluido comercial Fe_3O_4 da “Ferrofluidics Corporation”, surfactado com ácido oleico em água, com concentração de 2×10^{16} grãos / cm^3 . Este ferrofluido não apresentou birrefringência a campo zero. Se Δn existir é menor que $\simeq 10^{-7}$, portanto ele é isotrópico em todo o intervalo de temperatura estudado ($17 < T < 88^\circ C$).

4.1.8 MEDIDAS DO TEMPO DE RELAXAÇÃO (τ)

Com as amostras de maguemita e manganês, efetuamos um experimento, utilizando o mesmo arranjo descrito no Capítulo 3 na seção 3.3.1, no qual medimos o tempo de relaxação das amostras, submetidas a tratamento térmico.

As amostras foram aquecidas e resfriadas (com campo magnético nulo) sucessivamente. Medimos o tempo característico necessário para que elas apresentassem o mesmo valor de Δn inicial, isto é, Δn à temperatura igual

a $20^{\circ}C$.

Na Figura 4.12, apresentamos os valores de τ , para a amostra F4B em função da temperatura do tratamento térmico. Os valores de τ foram obtidos de curvas similares àquela apresentada na Figura 4.11. Observamos que τ diminui com o aumento da temperatura do tratamento térmico ao qual foi submetida a amostra.

Aos gráficos, similares aqueles da Figura 4.11 foi ajustada uma lei exponencial ($\Delta n = a(e^{-\frac{t}{\tau}}) + b$), usando um programa ajuste apresentado no Apêndice A, onde a e b são constantes, o tempo de relaxação (τ) pode então ser determinado.

Com as amostras de manganês básicas, fizemos o mesmo experimento, porém, não foi possível determinar o tempo de relaxação, pois mesmo depois de duas semanas de observações, a uma temperatura de $20^{\circ}C$, as amostras não voltaram ao valor inicial de Δn , após terem sido submetidas ao tratamento térmico (aquecimento e resfriamento).

Para as amostras ácidas, também não foi possível medirmos o tempo de relaxação. Se há um tempo de relaxação ele é menor que o tempo de estabilização da temperatura, que é de aproximadamente um minuto, em nosso experimento.

4.2 RESULTADOS DE RAIOS X

4.2.1 ESPALHAMENTO CENTRAL DE RAIOS X (“SAXS”)

Com as amostras F5B, F10B e F11B, realizamos medidas de espalhamento central de raios X, conforme técnica experimental descrita no Capítulo 3, seção 3.4.3, em função da temperatura e do campo magnético (que é sempre aplicado perpendicular ao eixo do capilar).

A Figura 4.13 mostra uma curva típica para a amostra F5B de magnequita. O experimento foi realizado a $T=24^{\circ}C$ e campo magnético $H = 10G$. As cruzes (†) representam o espalhamento paralelo ao eixo do capilar, e os círculos(o) representam o espalhamento perpendicular ao eixo do capilar.

Nos experimentos não foram observadas diferenças entre a curva de “SAXS” com variação de temperatura, num intervalo de $20 < T < 60^{\circ}C$, nem com a variação do campo magnético entre $10 < H < 1000 G$.

Na Figura 4.14 apresentamos um gráfico de Guinier, da curva “SAXS” para as configurações paralela e perpendicular ao eixo do capilar, no intervalo $0 < s^2 (= \frac{4\sin^2 \theta}{\lambda^2}) < 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$, onde λ é o comprimento de onda dos raios X e 2θ o ângulo de espalhamento.

A parte linear da curva $\ln I(s) \times s^2$, onde $I(s)$ é a intensidade espalhada, está relacionada com o raio de Guinier, R_G , e a equação (3.51) [10]:

$$\ln I(s) = A - \frac{4\pi^2}{5} R_G^2 s^2 \quad , \quad (4.2)$$

sendo que A é uma constante.

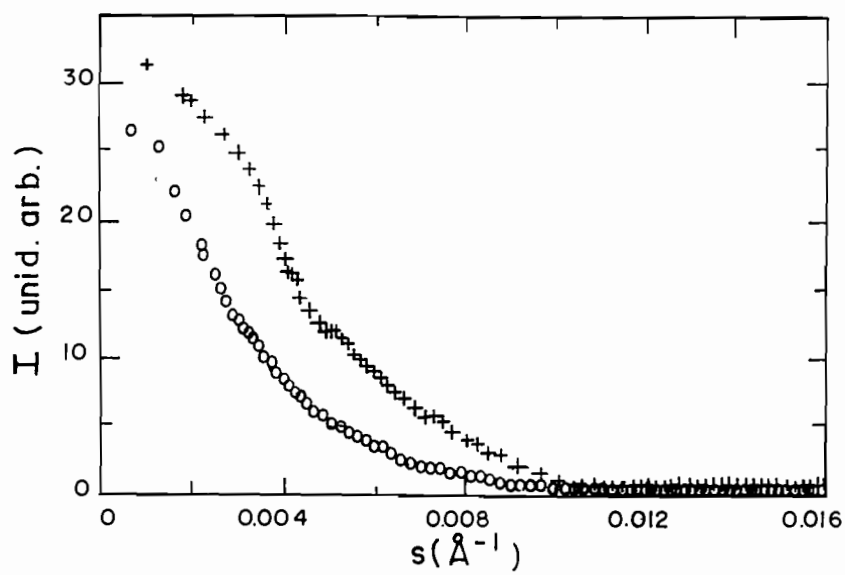


Figura 4.13 - Curvas de "SAXS", $T = 24^{\circ}\text{C}$ e $H = 10\text{G}$, amostra F5B, (†) espalhamento \parallel ao eixo do capilar, (o) espalhamento \perp ao eixo do capilar.

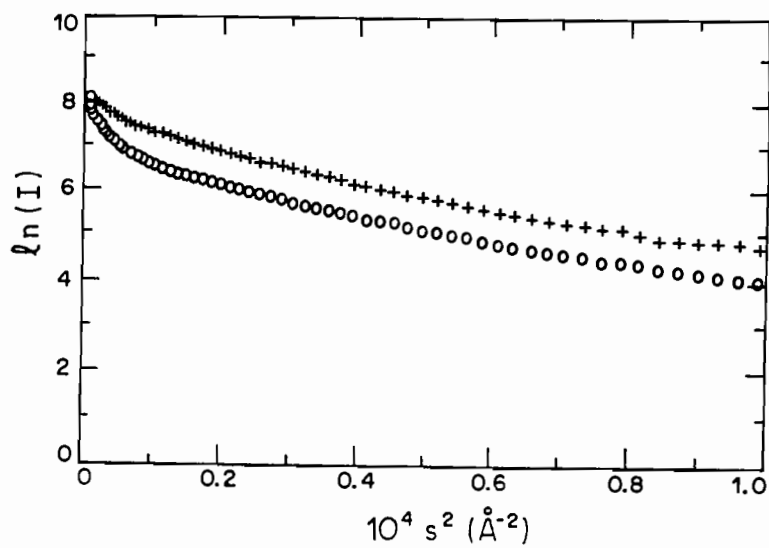


Figura 4.14 - Gráfico de Guinier da Figura 4.13, (o) espalhamento \perp ao eixo do capilar e (†) \parallel ao eixo do capilar.

O gráfico da Figura 4.14 apresenta uma região linear entre $0,3 \times 10^{-4} < s^2 < 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$. Para $s^2 < 0,3 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$, observa-se um arredondamento na curva.

Para ambas as curvas a parte linear fornece $R_G = 54 \text{ \AA}$. Este valor está de acordo com as dimensões dos grãos obtidos por outras técnicas, ($D_o^{RX} = 104 \text{ \AA}$).

Avaliamos, tomando retas tangentes aos pontos na região não linear, que o raio de Guinier dessa distribuição de grãos (região arredondada na Figura 4.14) está no intervalo $54 < R_G^\perp < 100 \text{ \AA}$ e $54 < R_G^\parallel < 200 \text{ \AA}$ ao longo das direções perpendicular e paralela ao campo magnético.

Os resultados experimentais indicam que há pequenos agregados de grãos anisométricos na amostra.

Uma possível representação dessa estrutura é que há monômeros e dímeros na direção perpendicular a \mathbf{H} e trímeros e tetrâmeros na direção de \mathbf{H} .

Como o arredondamento nas curvas de “SAXS” só é observado para uma pequena região de s , espera-se que o número de agregados seja menor comparado com o número de grãos isolados (monômeros).

Como a forma da curva do “SAXS” não varia sensivelmente com a variação de \mathbf{H} no intervalo $10 < \mathbf{H} < 1000\text{G}$, os agregados observados não são devidos à ação do campo magnético.

As Figuras 4.15a e 4.15b mostram curvas típicas de “SAXS” da amostra de manganês, ao longo das direções paralela e perpendicular ao eixo do capilar, respectivamente.

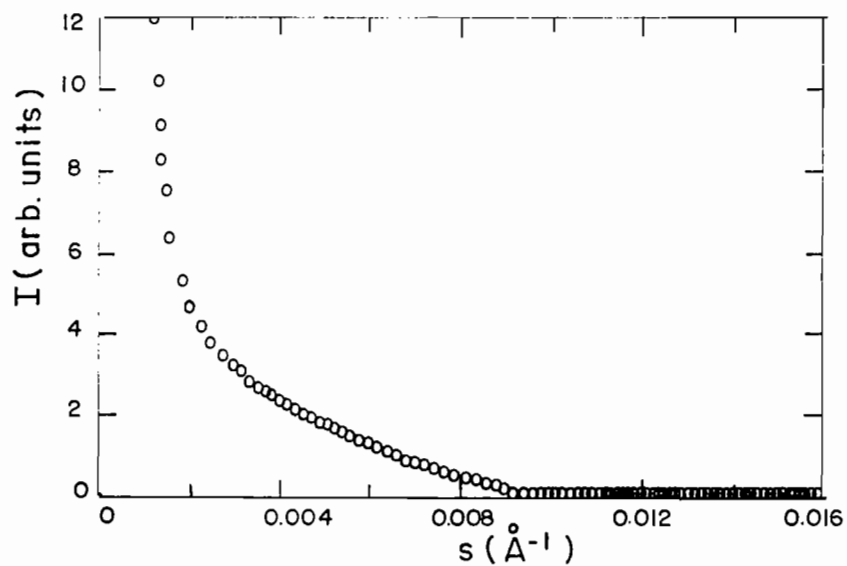


Figura 4.15a - Curvas de "SAXS" com $T = 24^{\circ}C$ e $H = 10$ G. Amostra F11B, I é a intensidade ao longo da direção paralela do eixo do capilar.

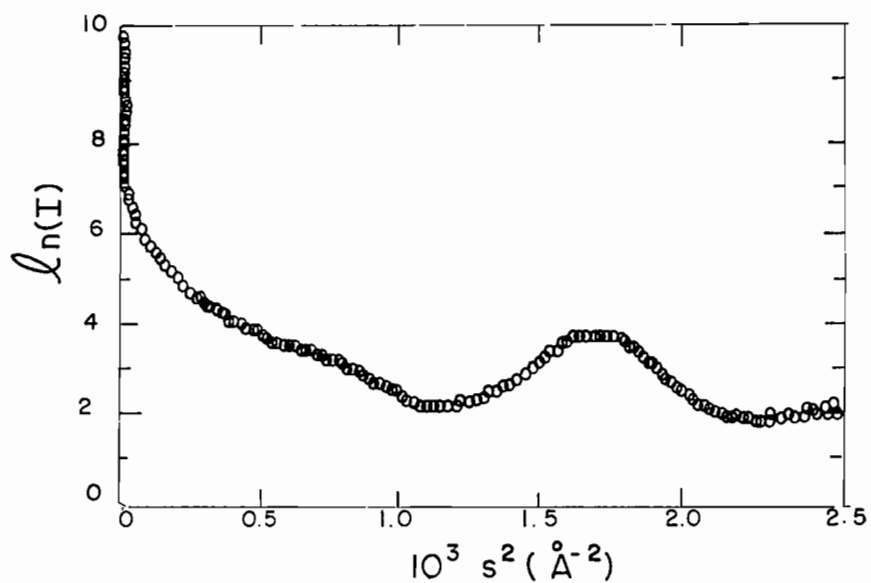


Figura 4.15b - Curvas de "SAXS" com $T = 24^{\circ}C$ e $H = 10G$, direção perpendicular ao eixo do capilar.

Dentro da precisão do experimento, não foi observada diferença significativa entre as curvas de “SAXS” com variação de temperatura de $20 < T < 60^{\circ}C$ e com a variação de campo magnético entre $10 < H < 1000G$.

As curvas de “SAXS” da amostra de manganês, em ambas concentrações estudadas, apresentam um ombro em $s_1 \sim 2,2 \times 10^{-2} \text{Å}^{-1}$ e uma banda para $s_2 = 3,89 \times 10^{-2} \text{Å}^{-1}$, na configuração paralela a H (Figura 4.15b). As posições do ombro e da banda não são afetadas pela temperatura, campo magnético ou pela variação nas concentrações das amostras estudadas .

A intensidade espalhada da curva de “SAXS” é maior na amostra mais concentrada (F11B) do que na amostra mais diluída (F10B).

Em sistemas densos, espera-se que apareça uma correlação entre os grãos. A intensidade espalhada tem tanto contribuições de grãos isolados quanto das interferências entre eles.

Para interpretar as curvas nessas condições, é frequente utilizar o modelo de paracristais [11]. Neste modelo, os centros dos grãos estão posicionados em sítios da rede hexagonal compacta (“HCP”) distorcida. A posição angular do primeiro máximo é definida por:

$$s\bar{d} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \simeq 1,22 \quad ,$$

\bar{d} é a distância média entre as partículas.

As dimensões $\bar{d}_1 \simeq 55 \text{Å}$ e $\bar{d}_2 \simeq 31 \text{Å}$ que estão associadas a s_1 e s_2 respectivamente, podem ser interpretadas como correspondendo aos planos cristalográficos d_{100} e d_{110} respectivamente[12]. A razão entre \bar{d}_1 e \bar{d}_2 é:

$$\frac{\bar{d}_1}{\bar{d}_2} \simeq 1,77 \quad .$$

Essa relação é muito próxima à relação de $\frac{d_{100}}{d_{110}} = \sqrt{3}$ da rede hexagonal compacta (“HCP”).

O parâmetro de rede do arranjo hexagonal compacto distorcido é obtido através da relação [13]:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad , \quad (4.3)$$

a é o parâmetro de rede, com h, k e l representando os índices de Miller.

Obtivemos um parâmetro de rede igual a 62\AA que é um valor muito próximo do diâmetro dos grãos (D_o^{RX}) independentemente por outra técnica.

A curva de “SAXS” na configuração perpendicular a **H** (paralela ao eixo do capilar), Figura 4.15a, não mostra qualquer estrutura com ombros ou bandas. O gráfico de Guinier da curva de “SAXS”, nesta configuração é mostrado na Figura 4.16. A região linear que segue a lei de Guinier é observada numa região de $0,55 \times 10^{-4} < s^2 < 10^{-4} \text{\AA}^{-2}$, correspondendo a $R_G^\perp \sim 56\text{\AA}$. Fora desta variação, a Figura mostra o arredondamento que é mais acentuado para pequenos ângulos ($s^2 < 0,2 \times 10^{-4} \text{\AA}^{-2}$).

A distribuição de tamanhos dos espalhadores mostrou-se mais larga na amostra de manganês que na amostra de maguemita. Avaliando, como anteriormente, o limite desta distribuição em termos de R_G^\perp obtivemos $56 < R_G^\perp < 105\text{\AA}$.

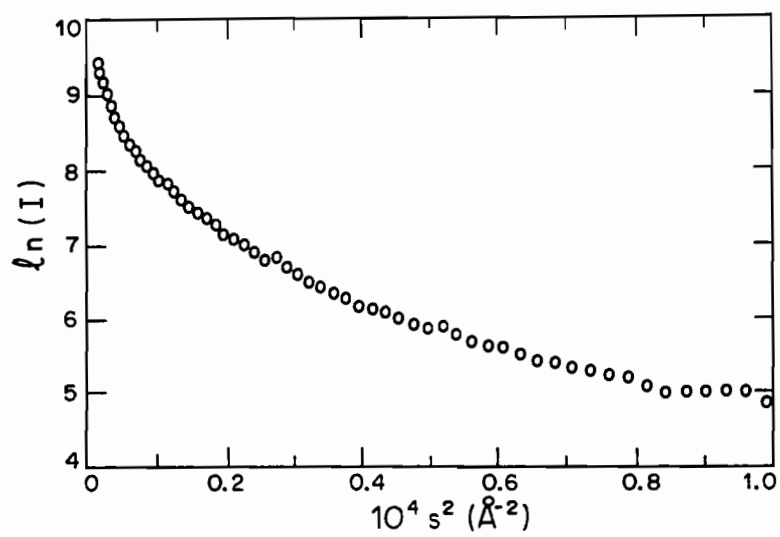


Figura 4.16 - Gráfico de Guinier da Figura 4.15a - espalhamento perpendicular a **H** e paralelo ao eixo do capilar.

Para explicar os resultados experimentais propomos uma estrutura que consiste de agregados anisométricos de grãos com ordem hexagonal deformada. Estes agregados em forma de “agulhas” são maiores ao longo da direção do momento magnético do aglomerado do que na direção perpendicular do mesmo.

Na direção perpendicular aos momentos magnéticos dos grãos os agregados são menores e não há correlação posicional suficiente para produzir um ombro ou uma banda nas curvas de “SAXS”.

A análise do valor de $R_G^{\frac{1}{2}}$ indica que podemos ter o empacotamento de dois a três grãos ao longo desta direção.

A largura à meia altura média da banda Δs e a equação de Scherrer [9] podem ser usadas para avaliar as dimensões do agregado de grãos (D^*) na direção paralela ao momento magnético (paralelo a \mathbf{H}).

$$D^* \sim \Delta s^{-1} \quad . \quad (4.4)$$

O valor medido da largura à meia altura da banda, em nossos experimentos é $\Delta s_m \simeq 7,4 \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$, a resolução experimental do equipamento utilizado é $\Delta s_e \simeq 3 \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$.

Podemos relacionar Δs_m , Δs_e e Δs (largura intrínseca) da seguinte forma :

$$(\Delta s_m)^2 = (\Delta s)^2 + (\Delta s_e)^2 \quad . \quad (4.5)$$

Usando as equações (4.4) e (4.5) obtemos $\Delta s \sim 7 \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$ e $D^* \sim 150 \text{Å}$.

Associando a origem da banda ao plano d_{110} temos $D^* \sim 5d_{110}$. A estrutura que propomos para estes agregados é um aglomerado, constituído por uma superposição de três ou quatro fileiras lineares de grãos (com seus momentos magnéticos paralelos uns aos outros) num arranjo hexagonal compacto deformado.

Esta simetria hexagonal é necessária para estabilizar a estrutura magnética. A ordem cúbica, por exemplo, é proibida por razões magnéticas. A existência destas “agulhas”, com arranjo hexagonal compacto deformado, foi observada em amostras diluídas (F10B) e em amostras mais concentradas (F11B).

Como o formato da curva “SAXS” não é sensível à variação de H num intervalo de $10 < H < 1000$ G, as “agulhas” observadas não são devido ao campo.

4.2.2 EXPERIMENTO DE ESPALHAMENTO CENTRAL DE RAIOS X COM DETECTOR 2D

Realizamos também experimentos de espalhamento central de raios X com um detector bidimensional no plano yz . Na Figura 4.17 temos uma curva típica para a amostra F12B. Nesta Figura a linha contínua representa a intensidade espalhada ao longo do eixo do percurso circular da figura de espalhamento, centrado no eixo de incidência dos raios X. A linha pontilhada é um ajuste polinomial.

No detalhe da Figura 4.17, apresentamos o espalhamento registrado no detector 2D. O capilar está orientado segundo o eixo z e os raios X incidem paralelamente à direção x . O campo magnético é aplicado ao longo do eixo

y, os canais representam as diferentes posições ao longo do contorno circular sobre o difratograma.

A imagem do espalhamento da amostra no espaço recíproco tem um formato elíptico com o eixo maior na direção vertical, perpendicular a **H**. Como o eixo z é um eixo de simetria, a imagem completa da amostra no espaço recíproco é um elipsóide prolato. Esta simetria é típica de cristais líquidos uniaxiais nemáticos [11] com o diretor orientado ao longo do eixo z.

Nas figuras não há bandas de difração típicas dos nemáticos. A distância média entre os grãos na concentração estudada é maior que 200\AA , que corresponde a $s_m \sim 0,5 \times 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$. A intensidade espalhada observada na parte interna da Figura correspondente ao maior valor de s é $s \sim 0,4 \times 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$. Nestas condições experimentais, a banda posicionada em s_m não pode ser claramente observada.

Definindo o parâmetro B (a anisometria no espaço real) como a razão entre os dois eixos z e y do elipsóide, obtivemos $B = 1,15$ a uma temperatura $T = 52,4^\circ\text{C}$. B diminui para 1,05 quando a temperatura é 20°C , e também diminui para $T \sim 87^\circ\text{C}$.

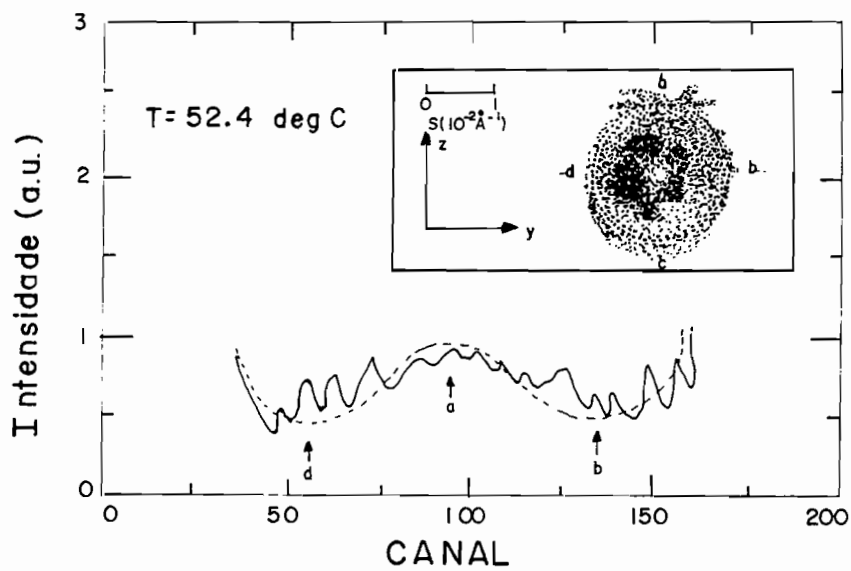


Figura 4.17 - intensidade espalhada de raio X, registrada por um contador 2D - Linha contínua representa a intensidade espalhada ao longo do percurso circular da figura de espalhamento, e a linha pontilhada um ajuste polinomial.

4.3 POSSÍVEL ORIGEM DA BIRREFRINGÊNCIA

A origem da birrefringência em campo magnético nulo, em ferrofluidos iônicos, é uma questão intrigante. Dois mecanismos diferentes podem estar presentes: a anisotropia cristalina e a anisotropia de forma do grão que constitui o ferrofluido.

Em particular, como os ferrofluidos iônicos têm uma estrutura cúbica tipo espinélio, esperamos que não haja uma anisotropia cristalina. A existência de defeitos [14] nesta estrutura poderá produzir esta anisotropia.

Vejamos agora a contribuição da anisometria. Consideremos um grão de ferrofluido como um elipsóide prolato, com eixos $2a$ e $2b$ ($a > b$) e com razão $c = \frac{b}{a} = 0,93969$ que corresponde a uma anisotropia de forma de aproximadamente 5%, e fatores de despolarização ao longo do maior e do menor eixo iguais a [15]: $A_a = 0,31690$ e $A_b = 0,34155$ respectivamente. A anisotropia óptica (Δg) deste objeto, devido a anisometria, pode ser calculada usando a equação (2.40).

Considerando os grãos de $\gamma - Fe_2O_3$ em água teremos: $n = 1,3$ e $n_a = n_b = 2,8$, substituindo estes valores na equação (2.40), teremos:

$$\Delta g = g_b - g_a = -9,1 \times 10^{-3} \quad .$$

A birrefringência à saturação Δn_s ocorre quando todos os grãos estão alinhados, e pode ser calculada por:

$$\Delta n_s = \frac{2\pi\phi}{n} \Delta g \quad . \quad (4.6)$$

O sinal de Δg e Δn_s é negativo para grãos com o formato de elipsóides prolatos. Isto ocorre porque o eixo óptico é paralelo ao maior eixo do elipsóide e, $\Delta n = n_e - n_o = n_b - n_a$.

Esse sinal concorda com as medidas experimentais dos ferrofluidos iônicos.

Observamos também que ϕ é proporcional à concentração dos grãos c e Δn_s é proporcional a c . Então $\Delta n_s = \frac{2\pi\phi}{n} \Delta g$, sendo confirmado pelos nossos resultados experimentais com as amostras de maguemita. Os valores de Δg podem ser obtidos para cada amostra a partir das medidas de Δn_s .

Nas amostras de maguemita F6A por exemplo, temos os seguintes valores para Δn_s : $\Delta n_s = -1,3 \times 10^{-3}$ a $23^\circ C$ e $\Delta n_s = -1,5 \times 10^{-3}$ a $53^\circ C$

Usando estes valores na equação (2.40) teremos $\Delta g = -9 \times 10^{-3}$ a $23^\circ C$ e $\Delta g = -11 \times 10^{-3}$ a $53^\circ C$ com uma boa concordância com o valor teórico, à temperatura ambiente. Para $T = 53^\circ C$ temos que a anisometria do objeto básico aumenta, evidenciando uma agregação.

Nas amostras de manganês como, por exemplo, a F7B, o valor de $\Delta n_s = -0,87 \times 10^{-4}$ a $20^\circ C$, e $\Delta n_s = -1,6 \times 10^{-4}$ a $50^\circ C$, usando a equação (2.40) temos os valores de $\Delta g = -30 \times 10^{-3}$ a $20^\circ C$ e $\Delta g = -56 \times 10^{-3}$ a $50^\circ C$.

Para que possamos explicar estes valores elevados de Δg seria necessário termos um grão mais anisométrico (ou um agregado) para ser responsável pela birrefringência observada.

Tomemos como anisometria dos agregados, um aglomerado de “agulhas”

alinhadas paralelamente (“bumble”) observados nos experimentos de “SAXS”, com $c \sim 0,33$. O valor de Δg calculado usando a equação (2.40) é aproximadamente -36×10^{-3} em concordância com os valores experimentais obtidos à temperatura ambiente.

Como os valores experimentais do módulo de Δg para os ferrofluidos de manganês e maguemita são maiores a $50^{\circ}C$ do que a $20^{\circ}C$, um pequeno processo de agregação de grãos deverá ocorrer a altas temperaturas.

A origem desse processo de agregação, não está completamente esclarecida, poderá ser devido à uma modificação no equilíbrio químico entre a solução e os grãos, que conservam suas superfícies eletricamente carregadas. Como os ferrofluidos são produzidos à temperatura ambiente, o equilíbrio da reação química que carrega eletricamente os grãos, produz um colóide estável de partículas independentes a $20^{\circ}C$.

No caso das amostras de manganês os agregados em forma de “bumbles” já estão presentes à temperatura ambiente. O equilíbrio poderá ser perturbado com o aumento da temperatura, neste caso a carga elétrica superficial diminui e ocorre então a aglomeração.

Nas amostras de maguemita, este processo de modificação da densidade superficial dos grãos mostrou-se reversível: as amostras ácidas não apresentam histerese e as amostras básicas apresentam um tempo de relaxação da ordem de minutos .

Nas amostras de manganês o processo de agregação mostrou-se irreversível.

Para explicarmos a origem da birrefringência a campo magnético zero, que todos os ferrofluidos iônicos estudados apresentaram, constatamos que uma das diferenças mais importantes entre estes ferrofluidos e os ferrofluidos convencionais isotrópicos, é que os grãos dos ferrofluidos iônicos, possuem carga elétrica.

Outro fator, que poderia ser levado em conta para a existência da birrefringência na ausência de campo magnético, está relacionado com o solvente, que nas amostras por nós estudadas é a água. Como a água é uma molécula polar, e os grãos se comportam como macroíons, o solvente poderá estar ligado aos grãos, produzindo ordenamento destes grãos. Neste caso, podemos comparar os ferrofluidos iônicos com os cristais líquidos liotrópicos, pois a água exerce um papel muito importante nestes cristais líquidos.

Uma outra hipótese que não podemos descartar completamente, com base em nossos experimentos, é o efeito das superfícies dos “microslides” usados como porta-amostras. Estas superfícies possuem canais que podem originar uma orientação preferencial dos grãos de ferrofluido [16] e impor uma ordem ao volume.

No Apêndice B podem ser vistos mais gráficos, relativos aos experimentos descritos anteriormente, para outras amostras de ferrofluido.

Bibliografia

- [1] F.A.Tourinho, Thèse de Doctorat d'Etat, "Univesrtié Pierre et Marie Curie", Paris ,França (1988).
- [2] V.Cabuil, Thèse de Docotorat d'Etat, "Université Pierre et Marie Curie", Paris, França (1987).
- [3] F.Tourinho, R.Franck, R.Massart, R.Perzynski, Progr.Colloid Polym. Sci.79, 128 (1989).
- [4] M.Shliomis, Sov.Phys.Usp. 17 n^o2, 153 (1974).
- [5] R.W.Chantrell, J.Popplewell, S.W.Charles, I.E.E.E.Trans. on.Magn. MAG 14, 975 (1978).
- [6] A. Martinet, Rheol. Acta 13, 260 (1974).
- [7] C.F. Hayes, J. Colloid Interf.Sci., 52, 239 (1975).
- [8] P.C. Scholten, I.E.E.E. Magn. MAG -16,221 (1980).
- [9] M.F.da Silva, F.A.Tourinho, L.Liebert and A.M.Figueiredo Neto, J. Mag.Mag. Magn.Mat. 122, 57 (1993).

- [10] A.Guinier and G.Fournet, "Small Angle Scattering of X-rays", New York, J. Wiley, (1955); A.Guinier, "Theorie et Technique de la radio-cristallographie", Paris, Dunod (1956).
- [11] R. Antore, S. Gauthier, A. Martinet and C.Petipas, I.E.E.E. Trans. Magn. MAG-16, 197 (1980).
- [12] Y. Galerne, A.M.Figueiredo Neto and L.Liebert, J. Chem.Phys. 87, 1851 (1987).
- [13] B.D.Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley Publ.Co.Inc. (1978).
- [14] J.C.Bacri and R.Perzynski, "Magnetic Fluids and Applications", Handbook Unesco Eng. and Tec.Div., Part 1-7-2 (1992).
- [15] J.A.Osborn, Phys. Rev. 67, 351 (1945).
- [16] E.A.Oliveira, Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, São Paulo (1991)

Capítulo 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

As propriedades estruturais e ópticas dos ferrofluidos iônicos: $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $\gamma - Fe_2O_4$, foram investigadas através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada e espalhamento central de raios X (SAXS).

Apresentaremos a seguir, as principais conclusões obtidas através de nossos experimentos.

5.1.1 FERROFLUIDOS IÔNICOS À BASE DE $MnFe_2O_4$

O ajuste entre a curva teórica de $\Delta n/\Delta n_s$, em função do campo magnético H e os resultados experimentais, indicou que seus grãos possuíam uma dimensão maior que aquela obtida através da técnica de difração de raios X, evidenciando desta forma, a existência de um processo de agregação.

Quando esses ferrofluidos foram submetidos a campos magnéticos observamos uma birrefringência óptica. A origem desta birrefringência é devido à anisometria dos grãos magnéticos que constituem os ferrofluidos.

Verificamos também que a medida da birrefringência à saturação depende da concentração de grãos magnéticos na amostra.

Na ausência de campo magnético, observamos que eles se comportam como um fluido anisotrópico.

Os resultados de "SAXS" indicaram que mesmo à temperatura ambiente, esse ferrofluido já possui agregados em forma de "bumbles".

Na medida em que a temperatura é elevada, uma agregação secundária foi observada. Este processo pode ser devido à uma mudança no equilíbrio químico entre o volume e a superfície dos grãos, que os mantém eletricamente carregados.

5.1.2 FERROFLUIDOS À BASE DE $\gamma - Fe_2O_3$

Para os ferrofluidos de $\gamma - Fe_2O_3$ fizemos o ajuste entre a curva teórica de $\Delta n / \Delta n_s$ em função do campo magnético H e os resultados experimentais, e concluímos que as amostras estudadas possuem essencialmente grãos simples, sem a formação inicial de agregados.

O comportamento desses ferrofluidos quando submetidos a campos magnéticos é semelhante ao comportamento dos ferrofluidos de $MnFe_2O_4$.

A medida da birrefringência à saturação (Δn_s), também depende da concentração de grãos magnéticos na amostra, mas a birrefringência (Δn) é proporcional à concentração de grãos (c) $\Delta n \sim c$.

Esses ferrofluidos também se comportam como um fluido anisotrópico, mesmo na ausência de campos magnéticos.

Os resultados de espalhamento central de raios X nos dá indicação de que há pequenos agregados de grãos nas amostras. Estes agregados são anisométricos, tornando-se maiores ao longo da direção do campo magnético (\mathbf{H}) aplicado; isto indica que, possivelmente, há monômeros e dímeros na direção perpendicular ao campo magnético, e trímeros e tetrameros na direção do campo magnético.

5.1.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os resultados de óptica de luz polarizada e de espalhamento central de raios X, utilizando os ferrofluidos iônicos, indicam a existência de uma ordem tipo nemática para os grãos magnéticos que compõem esses ferrofluidos.

As amostras de maguemita são compostas basicamente de grãos simples, porém as amostras de manganês já apresentaram agregados maiores, mesmo à temperatura ambiente (20°C).

Os resultados obtidos com as medidas de anisotropia óptica, com os ferrofluidos iônicos, podem ser explicados através da anisotropia de forma dos grãos e o fator clássico de despolarização da luz.

O efeito da temperatura, sobre as amostras estudadas pode modificar o equilíbrio térmico entre o volume e a superfície dos grãos, favorecendo a formação de agregados.

Um fator importante na explicação da origem da birrefringência, na ausência de campo magnético, é o fato dos grãos de ferrofluidos iônicos possuírem

carga elétrica. O fato das superfícies dos “microslides” possuírem canais que podem originar uma orientação preferencial dos grãos de ferrofluidos também abre uma interessante perspectiva de estudo de fenômeno de molhagem.

5.2 PERSPECTIVAS

O potencial tecnológico do uso de um ferrofluido nemático poderá ser o de se fazer cristais líquidos que podem ser orientados com pequenos campos magnéticos.

Com os resultados obtidos nesse trabalho, temos muitas perspectivas de estudos a serem realizados utilizando como objeto os ferrofluidos iônicos, como por exemplo; estudo do comportamento da carga elétrica do grão em função da temperatura, através da técnica de microeletroforese; estudos sobre a influência do solvente, utilizando para isto ferrofluidos iônicos sintetizados com outros solventes; estudos teóricos mais detalhados sobre a origem da birrefringência a campo nulo; estudos sobre a influência das superfícies de contorno dos porta-amostras na ordem dos grãos.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Programas

```

C
C Inicio do Programa Principal
C
  PROGRAM BIRREFRINGENCIA
  IMPLICIT REAL *8(A-H,O-Z)
C
C Defino as funcoes externas ao programa
C
  EXTERNAL F1,F2,DQDAGI
C
C Defino as variaveis comuns as funcoes externas
C
  COMMON /F/ A,D0,H,SIGMA
C
C Definicao dos arquivos a serem usados no programa
C
  OPEN(3,STATUS='OLD')
  OPEN(7,STATUS='NEW')
C
C Aqui leio os paramentros para o programa ser rodado
C
  READ(3,*) A,D0,SIGMA
  CLOSE(3)
C
C Definicao das constantes do programa
C
  BOUND=0.0D00
  INTERV=1
  ERRABS=0.0D00
  ERRREL=1.0D-04
C
C Integracao da funcao do denominador
C
  CALL DQDAGI(F2,BOUND,INTERV,ERRABS,ERRREL,RESULT,
&          ERREST)
  DENOM=RESULT

C Inicio do calculo dos pontos p/ o grafico
C
  DO H=1.0D00,1000.0D00,10.0D00
C
C Integracao do numerador
C
  CALL DQDAGI(F1,BOUND,INTERV, ERRABS,ERRREL,RESULT,
&          ERREST)
  PARTUP=RESULT
C
C Calculo da birrefringencia
C
  BIRREF=PARTUP/DENOM
C
C Aqui escrevo os resultados em arquivo

  WRITE(*,*)PARTUP,DENOM

```



```

        WRITE(7,10) H,BIRREF
C
C fim do calculo dos pontos p/ grafico
C
        END DO
10      FORMAT(2G14.6)
        CLOSE(7)
        STOP
        END
C
C Definicao da funcao do Numerador
C
      REAL*8 FUNCTION F1(X)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      COMMON /F/ A,DO,H,SIGMA
      CONST1=(A*DO*DO*DO)*H*X*X*X
      CONST2=DLOG(X)/SIGMA
      CONST2=CONST2*CONST2
      CONST2=CONST2/2.0D00
      EXPON=DEXP(-CONST2)
      COTH=1.0D00/DTANH(CONST1)
      F1=EXPON*X*X*(1.0D00-3.0D00*COTH/CONST1+3.0D00/CONST1/
&    CONST1)
      RETURN
      END
C
C Definicao da funcao do Denominador
C
      REAL*8 FUNCTION F2(X)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      COMMON /F/ A,DO,H,SIGMA
      CONST=DLOG(X)/SIGMA
      CONST=CONST*CONST
      CONST=CONST/2.0D00
      F2=X*X*DEXP(-CONST)
      RETURN
      END

```



```

    XYS=input('XYS = ');
elseif tipo=='a'
    disp('');
    disp(' Carregue o arquivo (.mat) com "load arquivo",');
    disp(' e guarde a matriz de dados na variavel "XYS".');
    disp(' OU carregue arquivo (.m) apenas com "arquivo".');disp
('');
    disp(' Em qualquer caso termine com ctrl-Z:');disp('');
    keyboard;
else
    disp(erro(1,:));
    break;
end
[npts,col]=size(XYS);
if col > 3
    XYS=XYS';
    [npts,col]=size(XYS);
end
if col==3
    XYS=[XYS ones(npts,1) zeros(npts,3)];
    resp='so';
elseif col==2
    resp=input('o vetor de dados contem xy ou ys ? ','s');
    resp=resp(1:2);
    if resp=='xy'
        XYS=[XYS ones(npts,2) zeros(npts,3)];
        resp='so';
    elseif resp=='ys'
        XYS=[(1:npts)' XYS ones(npts,1) zeros(npts,3)];
    else
        disp(erro(1,:));
        break;
    end
end
else
    if col==1
        XYS=[(1:npts)' XYS sqrt(abs(XYS)) ones(npts,1) zeros(npts,
3)];
    else
        disp(erro(6,:));
        break;
    end
end
if resp=='so'
    [XYS(:,1),I]=sort(XYS(:,1));
    XYS=[XYS(:,1) XYS(I,2:7)];
    clear I;
end
for i=1:npts
    if XYS(i,3)==0, XYS(i,3)=1.; end
end
ps(1)=1;

```

```

    irstart=1;
    istop=npts;
else
%   Pedo lista dos dados (na tela)

    if (com=='ld' & (ps(1)==1 & exist('XYS')==1))
        disp('');
        disp('          x          y          sy');disp('');
        disp(XYS(istart:istop,1:3));
    elseif (com=='ld' & ps(1) ~= 1)
        disp(erro(2,:));
    else

%   Define funcao a ser ajustada

        if com=='fu'
            clear functions;
            type funcao.m;
            ps(2)=1;
        else

%   Define parametros da funcao e seu status

            if (com=='pa' & ps(2)==1)

%   Nao ha' definicao anterior

                if ps(3)==0
%                   resp='n';
%                   if exist('PAR')==2
%                       resp=input('existe arquivo "par.mat", carregado ? (s/
n) ', 's');
%                       resp=resp(1:1);
%                   end
%                   if resp=='s'
%                       load par.mat;
%                   else
%                       disp('');
%                       disp(' matriz PAR(nterms,2), com valor do parametro'
);
%                       disp(' e status (opcional: 1=livre, 0=fixo): ');
%                       PAR=input('PAR = ');
%                   end
                [nterms,col]=size(PAR);
                if col==2
                    PAR=[PAR zeros(nterms,1)];ps(3)=1;
                elseif col==1
                    PAR=[PAR ones(nterms,1) zeros(nterms,1)];ps(3)=1;
                else
                    disp(erro(3,:));
                end
            end
        end
    end

```

AJUSTE.M

```

        break;
    end
    for i=1:nterms
        if (PAR(i,2)~=0 & PAR(i,2)~=1)
            PAR(i,2)=1;
        end
    end
end
else
% Ha' definicao anterior, permite modificar
%
%      resp=input('quer modificar o numero de parametros ? (
s/n) ','s');
%
%      resp=resp(1:1);
%      if resp=='s'
%          nvel=nterms;
%          nterms=input('numero de parametros ? ');
%          if nterms > nvel
%              PAR=[PAR; zeros(nterms-nvel,3)];
%          elseif nterms < nvel
%              PAR=PAR(1:nterms,:);
%          else
%              disp('');disp(' nao mudou !');
%              break;
%          end
%      end
%      disp('');
%      disp(' param.   valor   status');disp('');
%      for i=1:nterms
%          disp([i,PAR(i,1:2)]);
%          resp=input('                               modifica ? (s/n) ',
's');
%          resp=resp(1:1);
%          if resp=='s'
%              aux=input('                               vetor linha [valor status]: ')
;
%              if length(aux)==2
%                  PAR(i,:)=[aux 0];
%              elseif length(aux)==1
%                  PAR(i,:)=[aux 1 0];
%              else
%                  disp('');disp(erro(1,:));
%              end
%          end
%      end
%      end
%      end
%      end
else
% Passagem do controle para o usuario
    if com=='kb'

```

```

disp('');
disp(' passando o controle para voce,');
disp(' lembre-se de dar um ctrl-Z no fim.');
```

```

disp('');
keyboard;
else

% Definicao do peso do ajuste

    if (com=='pe' & ps(1)==1)
        disp('');
        disp('peso do ajuste:');
        disp('          se = sem peso.....(wt=1)')
;disp('');
        disp('          es = estatistico...(wt=1/|y|)')
;
        resp=input('          in = instrumental.(wt=1/sy
^2) : ','s');
        resp=resp(1:2);
        if resp=='se'
            XYS(:,5)=ones(npts,1); ps(4)=1;
        elseif resp=='es'
            XYS(:,5)=ones(npts,1)./abs(XYS(:,2)); ps(4)=1;
        else
            if resp=='in'
                XYS(:,5)=ones(npts,1)./XYS(:,3).^2; ps(4)=1;
            else
                disp(erro(1,:));
                ps(4)=0;
            end
        end
    elseif (com=='pe' & ps(1)==0)
        disp(erro(2,:));
    else

% Inicio das iteracoes de ajuste

        if (com=='co' & ps(4)==1)
            nit=0;
            lambda=1e-3;
            chisql=0;
            chisqr=Inf;

% Rotina CURFIT, do livro "Data Reduction and Error Analysis for
the
% ----- Physical Sciences" de P.R. Bevington

            nfree=XYS(:,4)'*XYS(:,4);
            nfree=nfree-PAR(:,2)'*PAR(:,2);
            if nfree <= 0
                resp=input('nao ha graus de liberdade, continuo

```

AJUSTE.M

```

? (s/n)', 's');
    resp=resp(1:1);
    if resp=='s'
        nfree=1;
    else
        break;
    end
end
%
    t1=clock;
format long e;
while (abs((chisq1-chisqr)/chisqr) >= conv & nit <
nitmax)

    chisqr=Inf;
    YYS(:,6)=funcao(XYS,PAR(:,1));
    YYS(:,7)=YYS(:,5).*(YYS(:,2)-YYS(:,6));
    dfda=derivada(XYS,PAR,nterms);
    beta=dfda*YYS(:,7);
    for i=1:nterms
        dfda(i,:)=dfda(i,:).*YYS(:,5).^0.5;
    end
    alpha=dfda*dfda';
    for i=1:nterms
        if PAR(i,2)==0
            alpha(i,i)=1;
        end
    end
    t=zeros(nterms);
    for i=1:nterms
        t(i,i)=1/alpha(i,i)^0.5;
    end
    [chisq1,YYS(:,7)]=fchisq(XYS,nfree);
    lambda=lambda/10;
    while chisq1 < chisqr
        lambda=10*lambda;
        array=t*alpha*t + lambda*eye(nterms);
        for i=1:nterms
            if PAR(i,2)==0
                array(i,i)=1;
            end
        end
        array=inv(array);
        b=PAR(:,1)+t*array*t*beta;
        YYS(:,6)=funcao(XYS,b);
        [chisqr,YYS(:,7)]=fchisq(XYS,nfree);
    end
    PAR(:,1)=b;
    lambda=lambda/10;
%
    t2=etime(clock,t1);
%
    clc;home;
    disp(t2);
    disp('');disp(chisqr);disp('');disp(PAR(:,1));

```

AJUSTE.M

```

        nit=nit+1;
    end
%
% Recuperando os desvios corretamente
%
        dfda=derivada(XYS,PAR,nterms);
        for i=1:nterms
            dfda(i,:)=dfda(i,:).*XYS(:,5).^0.5;
        end
        alpha=dfda*dfda';
        for i=1:nterms
            if PAR(i,2)==0
                alpha(i,i)=1;
            end
        end
        t=zeros(nterms);
        for i=1:nterms
            t(i,i)=1/alpha(i,i)^0.5;
        end
        array=t*alpha*t;
        array=inv(array);
        PAR(:,3)=(diag(array)./diag(alpha)).^0.5.*PAR(:,2);
        clc;home;
        disp('');disp(chisqr);disp('');disp([PAR(:,1) PAR(
%,3)]);
%
        format short e;
        ps(5)=1;
        if nit >= nitmax, disp(' Nao houve convergencia.')
```

; end

else

% Bypass do status

```

        if com=='by'
            ps=ones(6,1);
        else
```

% Help

```

        if com=='he'
            type ajumenu;
        else
```

% Resultados do ajuste

```

        if (com=='re' & ps(5)==1)
            disp('');disp(' RESULTADOS DO AJUSTE:');
            if nit >= nitmax, disp('Nao houve convergenc
ia.');
```

end

else


```

% Liga/desliga diario

        if com=='di'
            disp('');
do nome'); disp(' Para ligar, de o comando "diary" seguido
esultados,'); disp(' do arquivo onde quer registrar os r
o ctrl-Z:'); disp(' para desligar repita "diary". Nao esqueca

            disp('');
            keyboard;
        else

% Altera a convergencia

        if com=='cv'
            disp('');disp('convergencia atual :');
            disp(conv);
            aux=input('novo valor para a convergenci
a : ');

            if (aux~=0 & aux~=NaN), conv=aux; end
        else

% Saida grafica do ajuste

        if ((com=='vi' | com=='eg') & ps(1)==1)
            istag=istart;
            istog=istop;
            if com=='eg'
                disp('');
                istag=input('ponto inicial: ');
                istog=input('ponto final: ');
            end
            disp('');
            disp(' tipo de plot: li = x linear - y linear');
            disp('                    ll = x log - y log');
            disp('                    lx = x log - y linear');
            disp('                    ly = x linear - y log');
            resp=input('tipo ? ', 's');
            resp=resp(1:2);
            if resp=='li'
                clc;clg;
                plot(XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,2), 'or
',XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,2)+XYS(istag:istog,3), '.w',XY
S(istag:istog,1),XYS(istag:istog,2)-XYS(istag:istog,3), '.w',XYS(is
tag:istog,1),XYS(istag:istog,6), 'b');
                title('Programa AJUSTE - versao MATLAB 1.3 6/9
1');

                xlabel('X');ylabel('Y');

```

```

        pause;
    elseif resp=='ll'
        clc;clg;
        loglog(XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,2),
or',XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,2)+XYS(istag:istog,3),'.w',
XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,2)-XYS(istag:istog,3),'.w',XYS(
istag:istog,1),XYS(istag:istog,6),'b');
        title('Programa AJUSTE - versao MATLAB 1.3 6/9
1');

        xlabel('X');ylabel('Y');
        pause;
    else
        if resp=='lx'
            clc;clg;
            semilogx(XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,
2), 'or',XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,2)+XYS(istag:istog,3),
.w',XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,2)-XYS(istag:istog,3),'.w',
XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,6),'b');
            title('Programa AJUSTE - versao MATLAB 1.3 6
/91');

            xlabel('X');ylabel('Y');
            pause;
        elseif resp=='ly'
            clc;clg;
            semilogy(XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,
2), 'or',XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,2)+XYS(istag:istog,3),
.w',XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,2)-XYS(istag:istog,3),'.w',
XYS(istag:istog,1),XYS(istag:istog,6),'b');
            title('Programa AJUSTE - versao MATLAB 1.3 6
/91');

            xlabel('X');ylabel('Y');
            pause;
        else
            disp('');disp(erro(1,:));
        end
    end
end
else

```

```

% Grafico dos residuos quadra'ticos

```

```

        if com=='rs'
            clc;clg;
            bar(XYS(istart:istop,7));
            title('Programa AJUSTE - grafico dos
residuos quadraticos');
            xlabel('Regiao de ajuste');ylabel('C
hi^2');

            pause;
        else

```

```

% Transformada de Fourier, mostrando intensidades

```

```

if ((com=='ff' | com=='df' | (com=='ef' & ps(6)==1)) & ps(1)==1)
    ps(6)=1;
    if (com=='ff' | com=='df')
        deltat=input('intervalo de tempo entre os pontos (ms): ');
        nf=istop-istart+1;
        lnf=log(nf)/log(2.);
        if (com=='ff' & lnf-fix(lnf) > .001)
            nf=2.^fix(lnf);
            istop=nf+istart-1;
            disp('Numero de pontos nao binario: limitado a');
            disp(nf);pause(4);
        end
        f=1000*(0:fix(nf/2))'/nf/deltat;
        nf=fix(nf/2);
        if com=='df', FFY=dft(XYS(istart:istop,2));fflag='df';end
        if com=='ff', FFY=fft(XYS(istart:istop,2));fflag='ff';end
        istag=1;
        istog=nf;
    elseif com=='ef'
        istag=input('ponto inicial: ');
        istog=input('ponto final: ');
        if (istag >= istog | istag < 1 | istog > nf)
            disp('');disp(erro(1,:));
            break;
        end
    else
        end
        clc;clg;
        subplot(211);plot(f(istag:istog),real(FFY(istag:istog)),'b',f(is
tag:istog),imag(FFY(istag:istog)),'r');
        if fflag=='ff'
            title('FFT : parte real (azul) e imaginaria (vermelho)');
        else
            title('FT : parte real (azul) e imaginaria (vermelho)');
        end
        PFY=FFY.*conj(FFY);
        subplot(212);plot(f(istag:istog),PFY(istag:istog));
        if fflag=='ff'
            title('FFT : densidade espectral');
        else
            title('FT : densidade espectral');
        end
        xlabel('frequencia (Hz)');
        pause;
    elseif (com=='ff' & ps(1)~=1)
        disp('');disp(erro(2,:));
    else
        % Definicao de regio parcial

```

```

if (com=='rp' & ps(1)==1)
    disp('');disp(' ponto inicial e final (p),');
    disp('');disp(' intervalo do eixo x (x)');
    resp=input('          ou restaure (r) : ','s');
    resp=resp(1:1);
    if resp=='p'
        xmin=input('ponto inicial : ');
        xmax=input('ponto final : ');
        if (xmin >= xmax | xmin < 1 | xmax > npts)
            disp('');disp(erro(1,:));
            break;
        else
            istart=xmin;
            istop=xmax;
            YYS(:,4)=ones(npts,1);
            if istart > 1, YYS(1:istart,4)=zeros(istart,1); end
            if istop < npts, YYS(istop+1:npts,4)=zeros(npts-istop,1);
        end
    end
elseif resp=='x'
    xmin=input('x minimo : ');
    xmax=input('x maximo : ');
    if xmin >= xmax
        disp('');disp(erro(1,:));
        break;
    else
        imen=0; imai=0;
        for i=1:npts
            if YYS(i,1) < xmin
                imen=i+1;
                YYS(i,4)=0;
            elseif YYS(i,1) > xmax
                if imai==0, imai=i-1; end
                YYS(i,4)=0;
            else
                YYS(i,4)=1;
            end
        end
        istart=imen;
        istop=imai;
        if istart <= 0, istart=1; end
        if istop > npts, istop=npts; end
        if istart > istop
            istart=1; istop=npts;
            disp('');disp(erro(8,:));
        end
    end
end
else
    if resp=='r'
        istart=1;
        istop=npts;
    end
end

```

```

        XYS(:,4)=ones(npts,1);
    else
        disp('');disp(erro(1,:));
    end
end
else
% Salvando a transformada de Fourier no vetor de dados

    if (com=='sf' & ps(6)==1)
        ps=zeros(6,1);
        clear XYS;
        XYS=[f(1:nf) PFY(1:nf)];
        disp('');disp(' Dados originais foram corrompidos');
        resp=input('Salvo vetor com FFT ? (s/n) ','s');
        resp=resp(1:1);
        if resp=='s'
            save fft.mat XYS;
        end
        disp('');disp(' Lembre-se de dar o comando');
        disp(' "da" para teclado e de o proprio XYS');
    else

% Calculo da funcao sem executar ajuste

        if (com=='ca' & sum(ps(1:3))==3)
            XYS(:,6)=funcao(XYS,PAR(:,1));
            for i=1:npts
                if XYS(i,4)==0, XYS(i,6)=Inf; end
            end
        else

% Modificando o numero maximo de iteracoes

            if com=='it'
                disp('');disp('numero maximo de iteracoes :');
                disp(nitmax);resp=input('novo valor :');
                resp=resp(1,1);
                if resp > 0, nitmax=resp; end
            else

% Terminando "ajuste"

                if com=='fi'
                    disp('');
                    disp(' terminando programa ajust
e');

                    disp('');
                    clear;
                    break;
                else

```

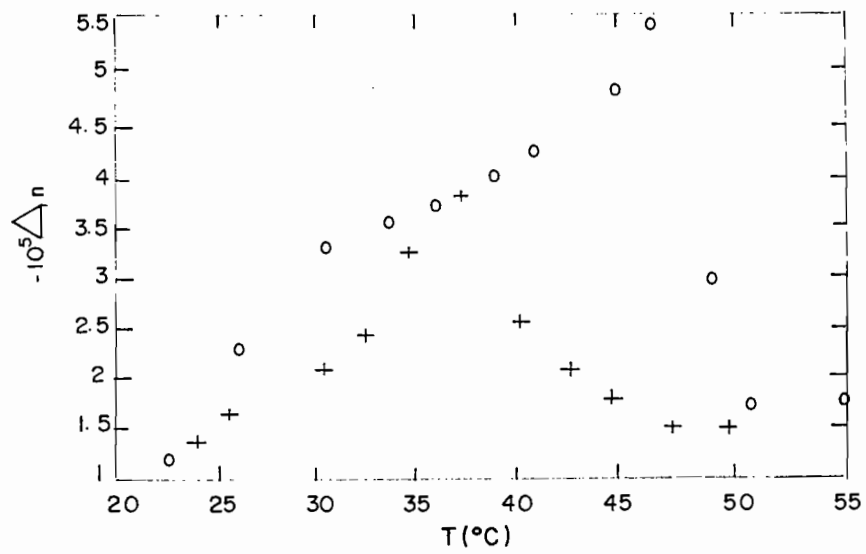


Figura 1- Birrefringência óptica Δn , da amostra F9B, em função da temperatura. (†) aquecimento da amostra, (o) resfriamento da amostra.

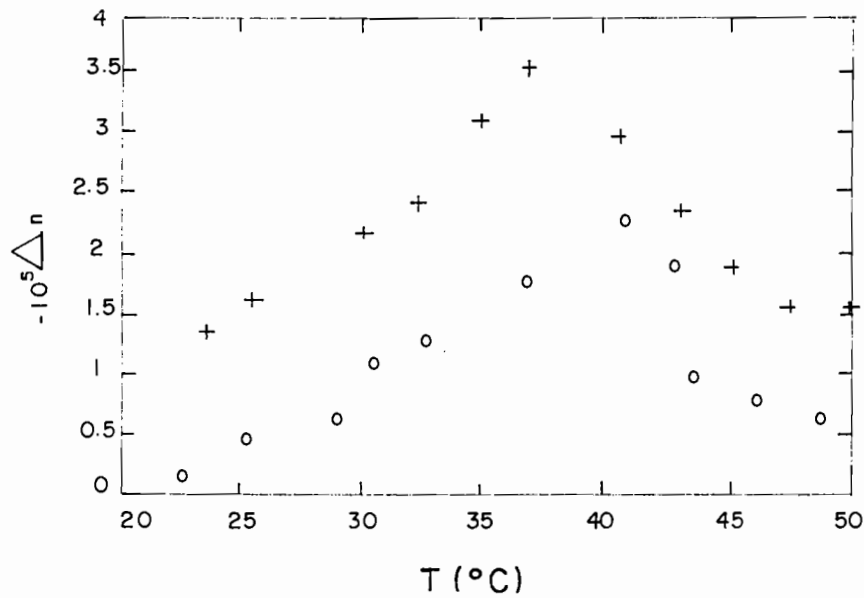


Figura 2- Birrefringência óptica Δn , da amostra F8B, em função da temperatura. (†) aquecimento, (o) resfriamento da amostra.

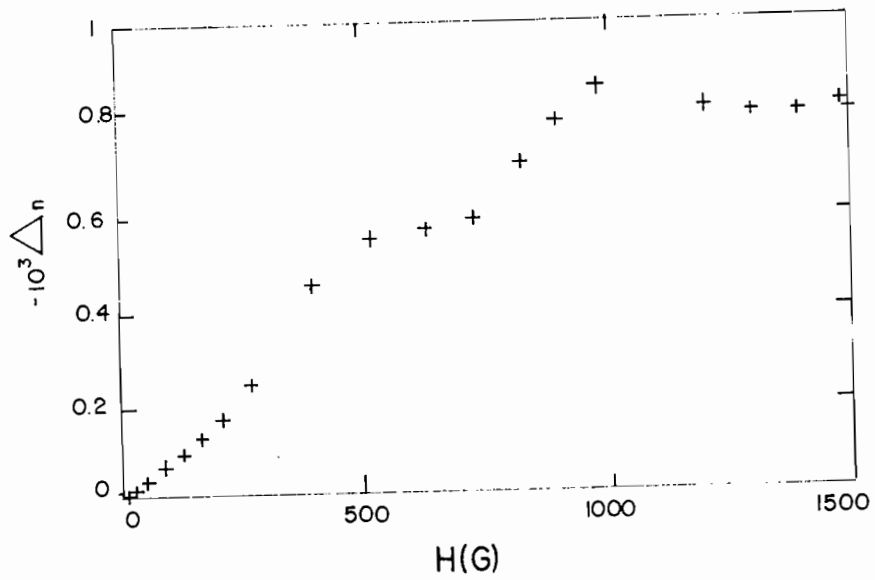


Figura 3 - Birrefringência(Δn) em função do campo magnético (H), para a amostra F6A, $T = 50^\circ C$.

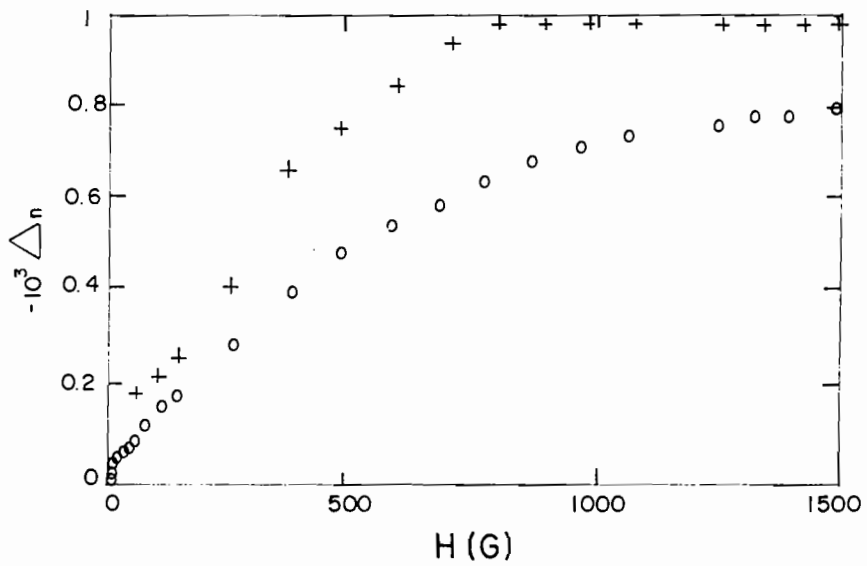


Figura 4 - Birrefringência em função de H , $T = 20^\circ C$, para amostras (o) amostra F4B, (+) amostra F5B.

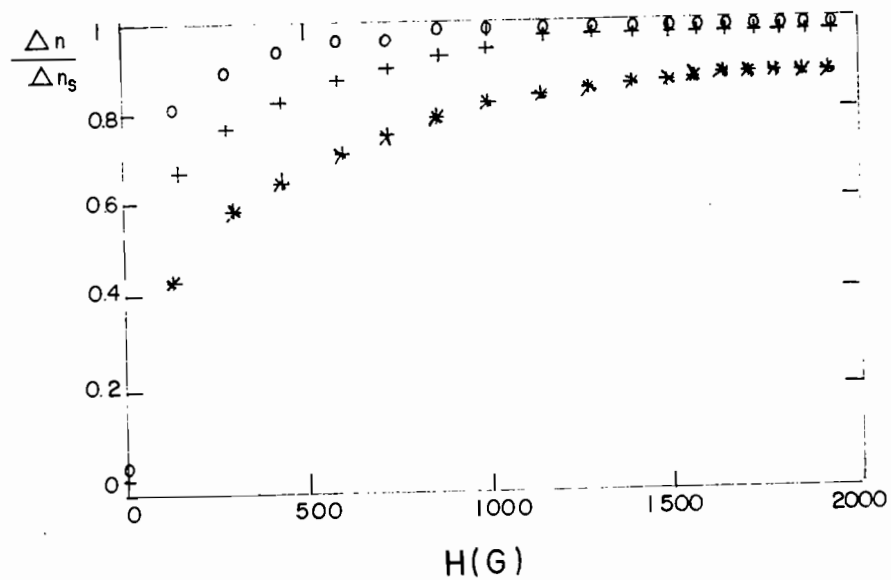


Figura 5 - $\Delta n/\Delta n_s$, em função de H , $T = 20^\circ C$, $\sigma = 0,5$, para a magne-
mita. (*) $D_o = 100 \text{ \AA}$, (+) $D_o = 150 \text{ \AA}$ e (o) $D_o = 200 \text{ \AA}$.

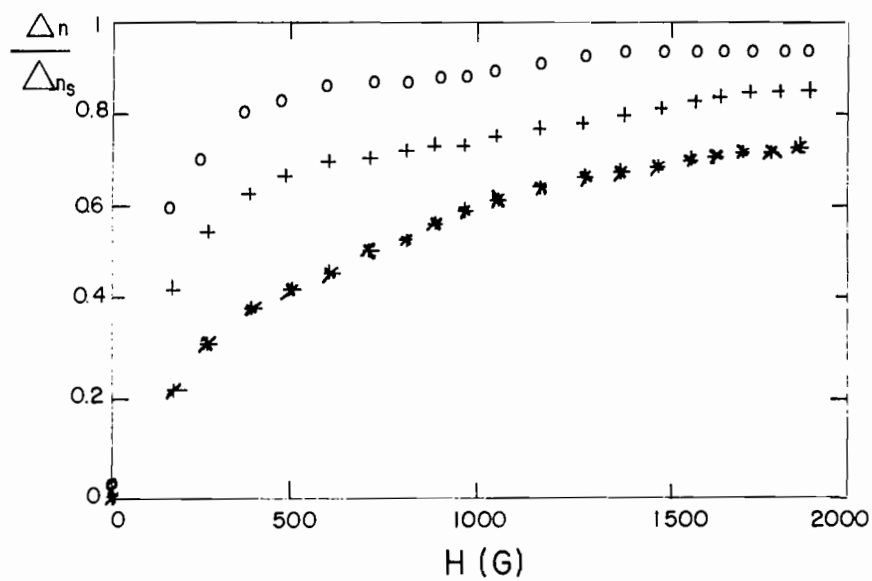


Figura 6 - $\Delta n/\Delta n_s$, em função de H , curvas teóricas com, $\sigma = 0,5$ para
o manganês. (*), $D_o = 60 \text{ \AA}$, (+) $D_o = 90 \text{ \AA}$ e (o) $D_o = 120 \text{ \AA}$.

“TODOS QUE AÍ ESTÃO

ATRAVANCANDO O MEU

CAMINHO

ELES PASSARÃO...

EU PASSARINHO!”

(Poeminha do Contra)

Mário Quintana