

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3965 ex. 1

**Termodifusão em Colóides Magnéticos:
O Efeito Soret**

Sarah Isabel Pinto Monteiro Do Nascimento Alves

SBI-IFUSP



305M810T3965

Tese de Doutoramento
apresentada ao Instituto
de Física da Universidade
de São Paulo

Banca Examinadora:

- Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (orientador)
Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg
Prof. Dr. José Américo de Miranda Neto
Prof. Dr. Francisco Augusto Tourinho
Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio

IFUSP
IFUSP
UFPE
UnB
IF/SC/USP



São Paulo, Novembro de 2003.


Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

clf. 27/11/03

536.7

F 11244-7

3

04.1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Alves, Sarah Isabel P. M. do Nascimento

Termodifusão em Colóides Magnéticos: O Efeito Soret.
São Paulo, 2003

Tese (Doutoramento) Universidade de São Paulo
Instituto de Física - Depto. de Física Experimental

Orientador: Prof. Dr. Antônio M. Figueiredo Neto
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Ferrofluido;
2. Óptica não-linear;
3. Termodifusão;
4. Efeito Soret.

USP/IF/SBI-072/2003

Agradecimentos

Gostaria de agradecer:

Aos meus pais Siglia e Edson e minha irmã Andressa, por todo o amor, carinho e incentivo que me deram.

Ao Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto, meu orientador, por tudo que me ensinou e pela confiança e estímulo nesse anos.

Ao Hamilton, por toda a paciência e carinho desses últimos anos.

À Katia, pelo apoio e pelos momentos divertidos que passamos juntas cuidando da turminha do barulho.

À familia Higashizono, por me acolherem como membro da familia.

Ao Odair, meu companheiro de sala e meu salvador durantes as crises eletrônicas e existenciais ao longo desse trabalho.

À Rita, pela amizade e ajuda ao longo desses anos.

À Aline, minha companheira carioca, pela amizade.

Ao Diogo, por tudo.

Ao Prof. Dr. Alain Bourdon, pelas longas discussões e contribuições para a compreensão do efeito Soret em ferrofluidos.

À Dra. Agnès Bee, por ter me cedido parte das amostras de ferrofluidos utilizadas nesse trabalho e pela sua amizade.

Ao Fabio, pela amizade e companherismo dos últimos anos e pela dicas no laboratório.

Aos meus colegas de grupo pelo apoio e amizade, em especial ao Ivan.

Às secretárias do grupo Lourdes e Rosana pela paciência.

Aos técnicos do grupo por todo o auxílio necessário ao longo desse trabalho.

À Maria Regina e à Walkiria, pela amizade e pelos almoços divertidos.

À Samara, pelas aulas divertidas que tivemos em conjunto.

À prole: Ishtvan, Kiko, Hanna, Max, Sophie, Pretinha, Itinho e Mindy.

E a todos os outros, que porventura eu tenha esquecido de mencionar.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho investiga a termodifusão em colóides magnéticos através da técnica de varredura Z. O ponto de partida é a generalização do modelo de lente térmica, supondo o surgimento de um gradiente de concentração dos grãos magnéticos devido ao gradiente de temperatura causado pelo feixe laser sobre a amostra. A partir do uso da técnica de varredura Z foi possível o estudo do coeficiente Soret (S_T) em ferrofluidos iônicos, surfactados e citratados, em amostras com baixa concentração de grãos (fração volumétrica de Fe, ϕ , menor que 1%). Na generalização do modelo de lente térmica que efetuamos, consideramos que a variação no índice de refração da amostra, em uma experiência de varredura Z, depende da intensidade do feixe laser (I), da variação da temperatura (ΔT) e da variação da concentração de grãos magnéticos ($\Delta\phi$), onde C_N , C_T e C_s são seus respectivos parâmetros adimensionais no modelo. Uma vez que o tempo característico da termodifusão é da ordem de segundos, uma varredura Z com pulsos da ordem de 20ms é utilizada para a determinação de C_N . C_T é obtido independentemente por meio de métodos de óptica linear. Após a determinação de C_N e C_T , uma varredura Z com duração de pulso da ordem de 1 segundo é feita para determinar C_s e, posteriormente, o coeficiente Soret. A partir do comportamento da curva de evolução temporal da transmitância com pulsos de 1 segundo pode-se determinar o sinal do coeficiente Soret. O sinal está relacionado com a tendência dos grãos de migrarem para a região mais fria (termofóbico, $S_T > 0$) ou mais quente (termofílico, $S_T < 0$) da amostra, dependendo de suas características físico-químicas. Mostramos que o módulo de S_T é proporcional a ϕ , em concordância com resultados obtidos para soluções mais concentradas ($\phi \geq 1\%$) através da técnica de Espalhamento Rayleigh Forçado. Uma possível origem física para os comportamentos termofóbico e termofílico dos fluidos magnéticos poderia estar relacionada a mudanças na intensidade das forças que mantêm o equilíbrio coloidal, por ação da temperatura.

Abstract

This work explores the thermodiffusion in magnetic colloids through the Z-Scan technique. The starting point is the generalization of the thermal lens model based on the assumption that the concentration gradient of the magnetic grains emerges due to the temperature gradient caused by the laser beam on the sample. By using the Z-Scan technique it was possible to study the Soret coefficient (S_T) for ionic, surfacted and citrated ferrofluids in samples with low concentration of grains (Fe volumetric percentage, ϕ , less than 1%). In this thermal lens model generalization, we have considered that the refraction index variation in a Z-Scan experiment depends on the laser beam intensity (I), the temperature variation (ΔT) and the variation of the magnetic grains concentration ($\Delta\phi$), where C_N , C_T and C_s are their respective dimensionless parameters in the model. As the characteristic time of thermodiffusion is of the order of seconds, a Z-Scan with pulses around 20 ms is used in order to determine C_N . C_T is obtained independently by using linear optics methods. After the determination of C_N and C_T , a Z-Scan with pulses around 1 second is made in order to determine C_s and, consequently, the Soret coefficient. Through the behavior of the time dependent transmittance with 1-second pulses we were able to determine the sign of the Soret coefficient. The sign is related to the tendency of the grains to migrate to the colder region (thermophobic, $S_T > 0$) or to the warmer region (thermophilic, $S_T < 0$) of the sample, depending on its physical-chemical characteristics. We have showed that the S_T module is proportional to ϕ , in agreement with the results for higher concentration solutions ($\phi \geq 1\%$) obtained through Forced Rayleigh Scattering. A possible physical origin for the thermophobic and thermophilic behavior of magnetic fluids could be related to changes in the intensity of the forces that keep the colloidal balance, by means of temperature.

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	4
	Bibliografia	6
2	Fluido Magnético	13
2.1	Tipos de ferrofluidos	14
2.1.1	Ferrofluido surfactado	14
2.1.2	Ferrofluido iônico	17
2.1.3	Ferrofluido citratado	19
	Bibliografia	19
3	A técnica de Varredura Z	22

3.1	Modelos Convencionais	24
3.1.1	Modelo de Sheik-Bahae	24
3.1.2	Modelo de Lente-Térmica	29
3.1.3	Variação de temperatura.	29
3.2	Generalização do Modelo de Lente Térmica	33
3.3	A lente térmica	35
3.4	A lente de matéria	35
3.5	Variação do índice de refração devido a intensidade de luz	38
3.6	Obtenção dos parâmetros C_N , C_T e C_s	39
3.6.1	Parâmetro C_N	39
3.6.2	Parâmetro C_T	41
3.6.3	Parâmetro C_s	41
3.6.4	Sinal de S_T	42
	Bibliografia	42
4	Aspectos Experimentais	46
4.1	Montagem Experimental	46

4.2	Preparação de porta-amostras	47
4.3	Amostras	48
4.4	Ferrofluido Citratado - Diferentes concentrações	49
4.5	Cuidados de Armazenamento e Manipulação	51
	Bibliografia	53
5	Resultados Experimentais e Discussão	54
5.1	Determinação de $\frac{\partial n}{\partial \phi}$ e $\frac{\partial n}{\partial T}$	54
5.1.1	Determinação de $\frac{\partial n}{\partial \phi}$	54
5.1.2	Determinação de $\frac{\partial n}{\partial T}$	56
5.2	Análise da evolução temporal de $I(z, t)$ para diferentes tempos de exposição $\tau/2$	58
5.3	Metodologia de análise	63
5.4	Resultados Experimentais	63
5.4.1	Determinação de C_N	63
5.4.2	Determinação de C_T	64
5.4.3	Determinação de S_T	65
	Bibliografia	76

6 Conclusões e Perspectivas	77
6.1 Perspectivas	79
A Matriz ABCD	81
A.1 Propagação do feixe através da matriz ABCD	81
Bibliografia	84
B Caracterização do Feixe Gaussiano	85
B.1 Equação de Onda	85
B.2 Comprimento de Rayleigh	86
B.3 Transmitância por uma abertura circular	87
Bibliografia	88
C Programa de Aquisição	89
D Artigos Publicados	97

Listas de Figuras

2.1	Ferrofluido surfactado.	15
2.2	Ferrofluido com dupla camada de surfactante.	15
2.3	Esquema de elaboração de ferrofluido surfactado [1]	16
2.4	Ferrofluido iônico	17
2.5	Esquema de elaboração de ferrofluido iônico [3]	18
3.1	Montagem básica de varredura Z. BS é o divisor de feixe, D_1 e D_2 são detectores.	23
3.2	Curva teórica para a intensidade transmitida medida pelo detector em função da posição da amostra. A linha azul representa a curva esperada para uma amostra com $n_2 < 0$. A curva vermelha representa a curva esperada para uma amostra com $n_2 > 0$. Φ é a diferença de fase e z_0 é o comprimento de Rayleigh	23
3.3	Definição de ΔT_{pv} e ΔZ_{pv} em uma medida de Varredura Z, para um valor de $\Delta\Phi = 0,3$ e $z_0 = 6\ mm$.	28

3.4	$T(z)$ do modelo de lente térmica para uma Varredura Z, com $\Delta\theta = -0,4$ e $z_0 = 6mm$	33
3.5	$\frac{I(z,0)}{I(0,0)}$ em função de z. Curva verde $C_N = -0,33$, curva azul $C_N = -0,55$ e curva vermelha $C_N = -0,15$	40
3.6	$\frac{I(z,\infty)}{I(0,\infty)}$ em função de z para $\tau/2 = 1\ s$. $C_N = -0,33$ e $C_T = -0,64$	42
3.7	Curvas de evolução temporal da transmitância características para $S_T > 0$ e $S_T < 0$. $C_N = -0,33$, $C_T = -0,64$, $z = 18\ mm$ e $\tau/2 = 1s$	43
5.1	Índice de refração do ferrofluido surfactado EMG308 em função da concentrações de grãos.	55
5.2	Índice de refração do ferrofluido surfactado EMG308 com diferentes concentrações de grãos em função da temperatura.	57
5.3	Evolução temporal da transmitância para $\tau/2 = 20\ ms$ e $z = 18\ mm$	58
5.4	Evolução temporal da transmitância para $\tau/2 = 100\ ms$ e $z = 18\ mm$	59
5.5	Evolução temporal da transmitância para $\tau/2 = 300\ ms$ e $z = 18\ mm$	59
5.6	Evolução temporal da transmitância para $\tau/2 = 500\ ms$, $\tau/2 = 1\ s$ e $z = 18\ mm$	60
5.7	S_T versus z, obtido do ajuste da equação 3.87 a resultados experimentais de varredura Z, $\tau/2 = 20\ ms$	61

5.8	Curvas de evolução temporal da transmitância para diferentes posições de z e $\tau/2$ de 20 ms.	62
5.9	Curva de evolução temporal da transmitância com $\tau/2$ de 1 minuto.	62
5.10	Transmitância normalizada em função de z, medida em $t \rightarrow 0$. Ferrofluido citratado SC5, $\phi = 0,16\%$, $\tau/2 = 20\ ms$	64
5.11	Curva de calibração de C_N para ferrofluido citratado SC5.	65
5.12	Evolução temporal da transmitância para S_T positivo (ferrofluido surfactado EMG605, $\phi = 0,2\%$) e negativo (ferrofluido citratado SC5, $\phi = 0,32\%$).	68
5.13	Transmitância normalizada em função de z. Ferrofluido citratado SC5, $\phi = 0,16\%$	72
5.14	Curva de calibração para C_s . Ferrofluido citratado SC5, $\phi = 0,16\%$	73
5.15	Dependência do coeficiente Soret (S_T) com a concentração de Fe para ferrofluido citratado.	74
5.16	Dependência do coeficiente Soret (S_T) com a concentração de Fe para ferrofluido surfactado catiônico.	74
A.1	A amostra é colocada a uma distância Z_1 da cintura do feixe. Z_2 indica a distância entre a amostra e a íris. A cintura do feixe em $z = 0$, na posição da amostra ($z = z_1$) e na íris ($z = z_1 + z_2$) são respectivamente ω_0 , ω_1 e ω_2	83
B.1	Região da cintura do feixe, mostrando o diâmetro do feixe $2w_0$, o comprimento de Rayleigh z_0 e o diâmetro na posição $z = z_0$	86

Capítulo 1

Introdução

Ferrofluidos (ou fluidos magnéticos) são suspensões coloidais de grãos magnéticos [1], de dimensões típicas da ordem de 100\AA , envoltos por surfactantes ou eletricamente carregados, dispersos em um líquido de transporte [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Esses materiais foram sintetizados pela primeira vez no início da década de 60 por pesquisadores da *NASA* [1]. O material era usado para dopar o combustível que, com a aplicação de pequenos gradientes de campo magnético, era transportado de um lugar a outro num satélite. Após essa utilização, uma série de outras tornaram-se possíveis dadas as propriedades desse fluido, que alia a fluidez de um líquido isotrópico a altos valores da magnetização de sólidos magnéticos. Outras utilizações freqüentes desse material são em auto-falantes como dissipadores de calor, em sistemas mecânicos como selos magnéticos [8] e em dispositivos que medem viscosidade e alterações da inclinação [9]. Uma potencial aplicação dos ferrofluidos é como vetor de drogas, que permite o acúmulo de drogas ativas em determinadas regiões do paciente, por meio da aplicação de gradientes de campo magnético.

Apesar dos ferrofluidos terem sido muito investigados [10, 11, 12, 13], as suas propriedades

ópticas não-lineares ainda não foram suficientemente exploradas, entre elas o fenômeno de termodifusão ou Efeito Soret. O efeito Soret é o fenômeno que ocorre quando a presença de um gradiente de temperatura gera um gradiente de concentração em um composto.

Os primeiros estudos do fenômeno de difusão térmica (Efeito Soret) foram feitos por C. Ludwig em 1856 [14] utilizando uma solução aquosa de sulfato de sódio em um tubo em U invertido. O experimento consistia em aquecer uma extremidade à temperatura de ebulação da água e esfriar a outra à temperatura de solidificação. Depois de alguns dias verificou-se que a concentração do sal na extremidade fria excedeu à da quente. Algum tempo depois, o físico suíço Charles Soret [14] retomou esse experimento com uma pequena modificação. Utilizando um tubo reto aqueceu uma extremidade e resfriou a outra e observou o mesmo resultado. Em artigos publicados em 1879-1881 [15, 16], ele concluiu que quando se tem duas partes de uma mesma solução salina mantidas em diferentes temperaturas, o processo de difusão ocorre com o incremento da concentração de sal na parte mais fria e menor concentração de sal na parte quente.

Com a continuação do trabalho, ele estudou diferentes soluções salinas e concluiu que [16]: (i) em todos os casos a concentração do soluto aumenta na região fria; (ii) a diferença de concentração aumenta com a concentração inicial para cloretos de sódio e potássio, sendo aproximadamente proporcional a ela; (iii) para cloretos alcalinos a separação é maior com o aumento da massa molecular.

A primeira formulação teórica desse efeito foi sugerida por Van't Hoff (1887) [17], na qual o gradiente de concentração pode ser explicado se a solução tiver pressão osmótica uniforme. Se P_0 representa a pressão osmótica, R é uma constante característica da solução, T é a temperatura e ϕ a concentração de soluto na solução então $P_0 = \phi RT$ e, se no estado estacionário P_0 é constante, então ϕT é constante dentro da solução. Assim a concentração de soluto na solução será maior na região mais fria, como encontrado na experiência de

Ludwig.

Várias tentativas foram feitas para encontrar uma formulação teórica mais satisfatória para o efeito Soret. Uma interessante aproximação termodinâmica é baseada no trabalho de Meixner e Onsager de processos termodinâmicos irreversíveis, a qual é discutida por S. R. Groot em *L'Effet Soret - Diffusion thermique dans les phases condensées* [14], que leva a uma relação entre o coeficiente Soret (que é análogo ao fator de termodifusão da teoria dos gases) e o transporte de calor, que requer um tratamento em termos da teoria cinética dos gases. Com base na teoria cinética para líquidos desenvolvida por Born e Green (1946-47) [18], Yang (1949) [19] estendeu-a para as misturas líquidas, de onde derivou a equação de difusão. Essas teorias explicam em parte o Efeito Soret para materiais diferentes dos ferrofluidos, pois até o momento não existe uma teoria que descreva satisfatoriamente a natureza desse efeito. O efeito Soret é observado em gases [17], líquidos [17, 20, 21] e sólidos [22, 23].

O efeito Soret é medido através do coeficiente Soret (S_T) ou coeficiente de termodifusão [24], definido por: $\Delta\phi = -S_T <\Delta T(r, t)>$, onde $\Delta\phi$ é a variação da concentração do soluto, t e r são as coordenadas temporal e espacial, respectivamente. Em gases e líquidos usuais ($10^{-5} < S_T < 10^{-3} K^{-1}$ [25], em metais $S_T \sim 10^{-3} K^{-1}$ [26] e em soluções poliméricas $S_T \sim 1 K^{-1}$ [27]. Recentemente, valores de S_T ($10^{-3} K^{-1}$ a $10^{-1} K^{-1}$) foram obtidos [28, 29] em ferrofluidos.

Um aspecto interessante do efeito Soret é a presença do gradiente de temperatura poder gerar tanto um gradiente de concentração positivo como negativo. Entende-se por gradiente de concentração positivo ($S_T > 0$) a tendência das partículas que compõem o soluto se dirigirem para uma região mais fria da mistura. O gradiente de concentração negativo ($S_T < 0$) representa a tendência das partículas se dirigirem para a região mais quente. Embora o usual seja encontrarmos gradientes de concentração maiores que zero [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36], em ferrofluidos ambos os casos são encontrados [12, 13, 37, 38, 39, 40, 41, 42].

Uma das formas de obtenção do coeficiente Soret é através da técnica de espalhamento Rayleigh Forçado [28, 29]. Entretanto neste trabalho propomos que a técnica de varredura Z também pode fornecer S_T [43, 44]. Essas duas técnicas são complementares devido às suas limitações experimentais para medidas do efeito Soret em ferrofluidos, como veremos nos próximos capítulos. A técnica de varredura Z é limitada à baixas concentrações de ferro ($\phi \leq 1\%$) e a técnica de espalhamento Rayleigh forçado é limitada a altas concentrações ($\phi > 1\%$).

A técnica de varredura Z [45, 46] é baseada na exposição da amostra a um feixe laser, focalizado por uma lente, onde para cada posição z , o feixe apresenta uma intensidade luminosa diferente. O índice de refração da amostra é sensível a variações de intensidade luminosa, então para cada posição a amostra apresentará uma resposta diferente. A amostra se comportará como uma lente e suas características são obtidas através da transmitância medida após uma íris posicionada a frente do detector. A curva da transmitância em função da posição da amostra é caracterizada pela presença de um pico e um vale.

Através do modelo de Sheik-Bahae [45, 46] pode-se obter o índice de refração não-linear (n_2) da amostra. Se a amostra transforma a energia absorvida em calor, pode-se estudar efeitos térmicos através do modelo de lente térmica [47, 48, 49, 50] com a técnica de varredura Z [51].

1.1 Objetivos

Este trabalho visa o estudo do efeito Soret em ferrofluidos através da técnica de varredura Z a partir da generalização do modelo de lente térmica, supondo que a energia absorvida será transformada em calor causando um gradiente de concentração dos grãos de ferro na amostra.

Durante a experiência de varredura Z, o índice de refração (n) do ferrofluido apresenta resposta não-linear devido a intensidade do feixe laser I , temperatura T e concentração de grãos magnéticos ϕ . Como esses efeitos possuem tempos de resposta diferentes, será apresentado um método de análise em diferentes tempos de exposição da amostra ao feixe laser para a obtenção de S_T para diferentes ferrofluidos.

Estudamos a dependência do coeficiente Soret ($S_T > 0$ e $S_T < 0$) com a concentração de grãos de ferro, bem como diferentes parâmetros físico-químicos da solução coloidal.

Esta tese está organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 apresentamos aspectos gerais sobre ferrofluidos.

O capítulo 3 é destinado à técnica de varredura Z e aos modelos já existentes para o estudo dos efeitos térmicos e não-lineares, e propomos o nosso modelo para o estudo do efeito Soret.

No capítulo 4 apresentamos o arranjo experimental, descrevemos a confecção de porta-amostras, diluição e os cuidados para a manipulação dos ferrofluidos.

No capítulo 5 estão os resultados obtidos e discussões.

No capítulo 6 encontram-se as conclusões e perspectivas abertas pelo trabalho.

Os Apêndices são apresentados da seguinte forma:

Apêndice A - Matriz ABCD;

Apêndice B - Caracterização do feixe gaussiano;

Apêndice C - Programa de aquisição;

Apêndice D - Artigos publicados com os resultados de nosso trabalho.

Bibliografia

- [1] R. E. Rosensveig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, N.Y., 1985.
- [2] R. Massart, “*Préparation de ferrofluides aqueux en l'absence de surfactant; comportement en fonction du pH et de la nature de ions présents en solution*”, C. R. Acad. Sc. Paris, t.291 (7 juillet 1980) C-1.
- [3] R. Massart, “*Preparation of Aqueous Magnetics Liquids in Alkaline and Acidic Media*”, IEEE Transactions on Magnetics, **MAG-17**, 2, 1247-1248 (1981).
- [4] J. P. Jolivet, R. Massart et J. M. Fruchart, “*Synthèse et étude Physicochimique de Colloïdes Magnétiques non Surfactés en milieux aqueux*”, Nouveaux Journal de Chimie, 7, 5, 325-331 (1983).
- [5] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, J. N. Pons and J. Roger, “*Ionic Ferrofluids: Physico-Chemical Aspects*”, Workshop on Biophysical Effects of Steady Magnetic Fields (1986).
- [6] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil and R. Massart, “*Ionic Ferrofluids: A crossing of chemistry and physics*”, Journal of Magnetism of Magnetic materials **85**, 27-32 (1990).

- [7] J. C. Bacri, A. Bee, V. Cabuil, R. Massart, S. Neveu, R. Perzynski and D. Salin, “*Ionic magnetic fluids-applications*”, International Conference on Materials Engineering for Resources, Akita, Japan (1991).
- [8] A. R. V. Bertrand, “*Les ferrofluides*”, *Rev. Ins. Franc. Pétrole*, **XXV**, 16 (1970).
- [9] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin and J. Servrais, Intern. J. Appl. Electromag. Mat., **2**, 197 (1991).
- [10] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil and R. Massart, “*Magnetic Colloidal properties of ionic ferrofluids*”, Journal of Magnetism of Magnetic materials **62**, 36-46 (1986).
- [11] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil and R. Massart, “*Ionic Ferrofluid: Optical properties*”, Journal of Magnetism of Magnetic materials **65**, 285-288 (1987).
- [12] J. C. Bacri, A. Cebers, A. Bourdon, G. Demouchy, B. M. Heegaard and R. Perzynski, “*Forced Rayleigh experiment in a Magnetic Fluid*”, Physical Review Letters, **74**, 5, 532-536 (1995).
- [13] J. C. Bacri, A. Cebers, A. Bourdon, G. Demouchy, B. M. Heegaard, B. Kashevsky and R. Perzynski, “*Transient grating in a ferrofluid under magnetic field: Effect of magnetic interactions on the diffusion coefficient of translation*”, Physical Review E, **52**, 4, 3936-3943 (1995).
- [14] S. R. De Groot, “L’Effet Soret, diffusion thermique dans les phases condensées”, (Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, Amsterdam, 1945).
- [15] Ch. Soret, “*Sur l’état d’équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différents*”, Arch. Sci. phy. nat., Genève [3] 2, 48-61 (1879).

- [16] Ch. Soret, “*Sur l’état d’équilibre que prend au point de vue de sa concnetration une dissolution saline primitivement homogéne dont deux parties sont portées a des temperature différents (deuxième note)*”, Arch. Sci. phy. nat., Genève [3] 4, 209-213 (1880).
- [17] K. E. Grew, “Thermal Diffusion in Gases”, Cambridge University Press, 1952.
- [18] M. Born, and H. S. Green, Proc. Roy Soc A., **190**, 455 (1947).
- [19] S.R. Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland Publ. Co. Amsterdam, 1962.
- [20] E. Freysz, A. Ponton, J. P. Delville and A. Ducasse, “*Self focusing induced by Soret effect*”, Optics Communications, **78**, 5-6, 436-442 (1990).
- [21] B. Hafskjold, T. Ikeshoji and S. K. Ratkje, “*On the molecular mechanism of thermal diffusion in liquids*”, Molecular Physics, **80**, 6, 1388-1412 (1993).
- [22] K. Wada, A. Suzuki and R. Kikuchi, “*Soret Effect in Solids*”, J. Phys. Chem. Solids, **46**, 10, 1195-1205 (1985).
- [23] K. Wada, A. Suzuki and R. Kikuchi, “*Soret Effect in Solids - II*”, J. Phys. Chem. Solids, **48**, 6, 579-586 (1987).
- [24] L. Landau and E. Lifchitz, *Mécanique des Fluides*, Ed. Mir, Moscou (1971).
- [25] C. Vidal, G. Dewel et P. Borckmans, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris (1994).
- [26] K. E. Grew, in *Transport phenomena in fluids*, Ed. H. J. M. Hanley, M. Dekker Inc., New York (1969).
- [27] W. Köhler, “*Thermodiffusion in polymer solutions as observed by forced Rayleigh scattering*” J. Chem. Phys. **98**, 660-668 (1993).

- [28] J. Lenglet, “*Generation de second harmonique et diffusion Rayleigh forcee dans les colloïdes magnetiques*”, *These de doctorat de l’Université Paris 7 Denis Diderot*, Paris, France (1996).
- [29] J. Lenglet, A. Bourdon, J. C. Bacri and G. Demouchy, “*Thermodiffusion in magnetic colloids evidenced and studied by forced Rayleigh scattering experiments*”, *Phys. Rev. E* **65**, 031408-1-14 (2002).
- [30] J. Georges, T. Paris, “*Influence of the Soret Effect on the Analytical Signals in the CW-laser thermal lens Spectroscopy of Micellar Solutions*”, *Analytical Chimica Acta*, **386**, 287-296 (1999).
- [31] N. Arnaud, J. Georges, “*Thermal lens spectrometry in aqueous solutions of Brij 35: Investigation od micelle effects on the time-resolved and steady-state signal*”, *Spectrochimica Acta Part A*, **57**, 1085-1092 (2001).
- [32] N. Arnaud, J. Georges, “*Investigation of the thermal lens effect in water-ethanol mixtures: composition dependence of the refractive index gradient, the enhacement factor and the Soret effect*”, *Spectrochimica Acta Part A*, **57**, 1295-1301 (2001).
- [33] N. Arnaud, J. Georges, “*On the analytical uses of the Soret-enhanced thermal lens signal in aqueous solutions*”, *Analytical Chimica Acta* **445**, 239-244 (2001).
- [34] M. Giglio, A. Vendramini, “*Thermal Lens Effect in a Binary-liquid Mixture - New effect*”, *Applied Physics Letters*, **25**(10), 535 (1974).
- [35] M. Giglio, A. Vendramini, “*Thermal-Diffusion Measurements Near a Consolute Critical-Point*”, *Physical Review Letters*, **34**(10), 561 (1975).
- [36] R. Piazza, A. Guarino, “*Soret Effect in Interacting Micellar Solutions*”, *Physical Review Letters*, **88**(20), 208302-1-4 (2002).

- [37] E. Blums, S. Odenbach, A. Mezulis and M. Mairov, “*Soret Coefficient of nanoparticles in ferrofluids in the presence of a magnetic field*”, Physics of Fluids, **10**, 9, 2155-2163 (1998).
- [38] A. Mezulis, E. Blums, G. Kronkalns and M. Maiorovs, “*Measurements of thermodiffusion of nanoparticles in magnetic colloids*”, Latv. J. Phys. Tech. Sci. **5**, 37-41 (1995).
- [39] E. Blums, A. Mezulis, G. Kronkalns and M. Maiorovs, “*Thermal diffusion of magnetic nanoparticles in ferrocolloids: Experiments on particle separation in vertical columns*”, J. Magn. magn. mater. **169**, 220-225 (1997).
- [40] E. Blums and S. Odenbach, “*Thermophoretic separation of ultrafine particles in ferrofluids in thermal diffusion column under the effect of and MHD convection*”, International Journal of Heat and Mass Transfer, **43**, 1637-1649 (2000).
- [41] I. Turek, J. Stelina, C. Musil, M. Timko, P. Kopcanský, M. Koneracka, L. Tomco, “*The effect of self-diffraction in magnetic fluids*”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **20**, 1, 167-169 (1999).
- [42] A. Mezulis, G. Demouchy, A. Bee, D. Talbot, K. Dagan, J. C. Bacri and A. Bourdon, “*2D nanoparticles diffusion and thermodiffusion induced by an optical image in magnetic colloids*”, submetido ao European Physical Journal E.
- [43] S. Alves, A. Bourdon and A. M. Figueiredo Neto, “*Generalization of the thermal lens model formalism to account for the thermodiffusion process in a single Z-Scan experiment: determination of the Soret coefficient*”, J. Opt. Soc. Am. **B 20**, 713-718 (2003).
- [44] S. Alves, G. Demouchy, A. Bee, D. Talbot, A. Bourdon and A. M. Figueiredo Neto, “*Investigation of the sign of the Soret coefficient in different ionic and surfacted magnetic colloids using forced Rayleigh scattering and single-beam Z-Scan techniques*”, Philosophical magazine, **83**, 17-18, 2059-2066 (2003).

- [45] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, “*High-Sensitivity, single-beam n_2 measurements*”, Opt. Lett. **14**, 955-957 (1989).
- [46] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, “*Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*”, IEEE J. Quantum Electron., **26**, 760-769 (1990).
- [47] R. C. C. Leite, R. S. Moore, J. R. Whinnery, “*Low Absorption Measurements by Means of the thermal Lens Effect Using He-Ne*”, Applied Physics Letters **5**, 7, 141-143 (1964).
- [48] C. A. Carter and J. M. Harris, “*Comparasion of Models Describing the thermal Lens Effect*”, Applied Optics, **23**, 476-481 (1984)
- [49] J. R. Whinnery, “*Laser Measurement of Optical Absorption in Liquids*”, Accounts of Chemical Research **7**, 225-231 (1974).
- [50] J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R. S. Moore, S.P.S. Porto, and J.R. Whinnery, “*Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples*”, J. Appl. Phys. **36**, 3-8 (1965).
- [51] F. Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, S. Gomez and P. Palffy-Muhoray, “*Thermal-lens model compared with the Sheik-Bahae formalism in interpreting Z-scan experiments on lyotropic liquid crystals*”, J. Opt. Soc. Am. B **19**, 1342-1348 (2002).

Capítulo 2

Fluido Magnético

Ferrofluido ou fluido magnético [1] é uma suspensão coloidal de pequenos grãos (da ordem de 100 Å) de monodomínios magnéticos, dispersos em um meio líquido (água, óleo, solventes orgânicos). O ferrofluido possui a fluidez de uma solução homogênea e alta susceptibilidade magnética. Os ferrofluidos foram preparados pela primeira vez em 1965 por Papell [2] para a *National Aeronautics and Space Administration (NASA)*.

Cada grão de ferrofluido comporta-se como um ímã permanente com um pólo norte e um pólo sul. Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos individuais são distribuídos aleatoriamente, devido ao movimento Browniano, o fluido possui magnetização total nula e é opticamente isotrópico.

As características do colóide determinam a estabilidade do ferrofluido. Para que os grãos se mantenham suspensos na solução, é necessário o equilíbrio entre as diferentes forças que agem sobre eles e as de interações dos grãos com as moléculas do solvente. As forças que atuam contra a estabilidade da solução são [3]:

- força gravitacional: Os grãos magnéticos têm uma densidade muito superior à do solvente, por isso os grãos tendem a sedimentar por gravidade.
- força atrativa entre os grãos: A força de Van der Waals provoca uma aglomeração dos grãos formando grãos maiores, causando a precipitação dos mesmos.
- força de atração magnética entre os grãos

As forças que favorecem a estabilidade da solução são:

- originária da energia browniana de agitação térmica, kT : Os choques sucessivos entre os grãos e as moléculas do líquido de transporte juntamente com a agitação térmica são suficientes para impedir que os grãos se aglomerem.
- força repulsiva entre as partículas: A força repulsiva é controlada durante o processo de fabricação, seja envolvendo os grãos com surfactante, seja carregando eletricamente os grãos para criar uma repulsão eletrostática entre eles.

2.1 Tipos de ferrofluidos

2.1.1 Ferrofluido surfactado

Os ferrofluidos surfactados são obtidos através da técnica desenvolvida no início dos anos 60 por Papell [1, 2]. A técnica consiste em triturar pó de ferrites até atingir grãos da ordem de 100 Å, e em seguida revestir os grãos com surfactantes (figura 2.1), para se obter a suspensão coloidal no solvente.

Em geral os ferrofluidos surfactados são obtidos com grãos de Fe_3O_4 (magnetita) e $\gamma-Fe_2O_3$ (maguemita), e com solventes não aquosos (querosene, heptano). Para a obtenção de ferrofluidos aquosos é necessária a dupla surfactação dos grãos magnéticos (figura 2.2), ou seja essa segunda camada de surfactante é colocada para que o mesmo se torne hidrofílico e desta forma estável em meio aquoso.

A carga de superfície poderá ser negativa ou positiva dependendo da natureza do surfactante utilizado, ou seja aniônico ou catiônico para o caso dos surfactantes iônicos.

Como os grãos magnéticos são revestidos com surfactantes, estes produzem um impedimento estérico de curto alcance, evitando a aglomeração dos mesmos.

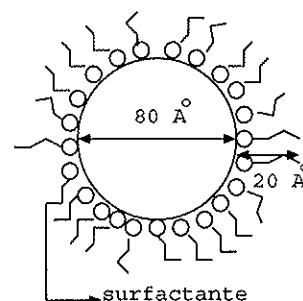


Figura 2.1: Ferrofluído surfactado.

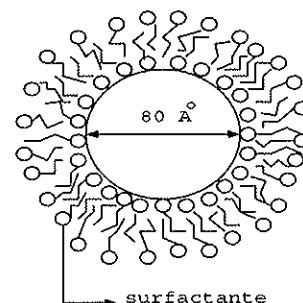


Figura 2.2: Ferrofluído com dupla camada de surfactante.

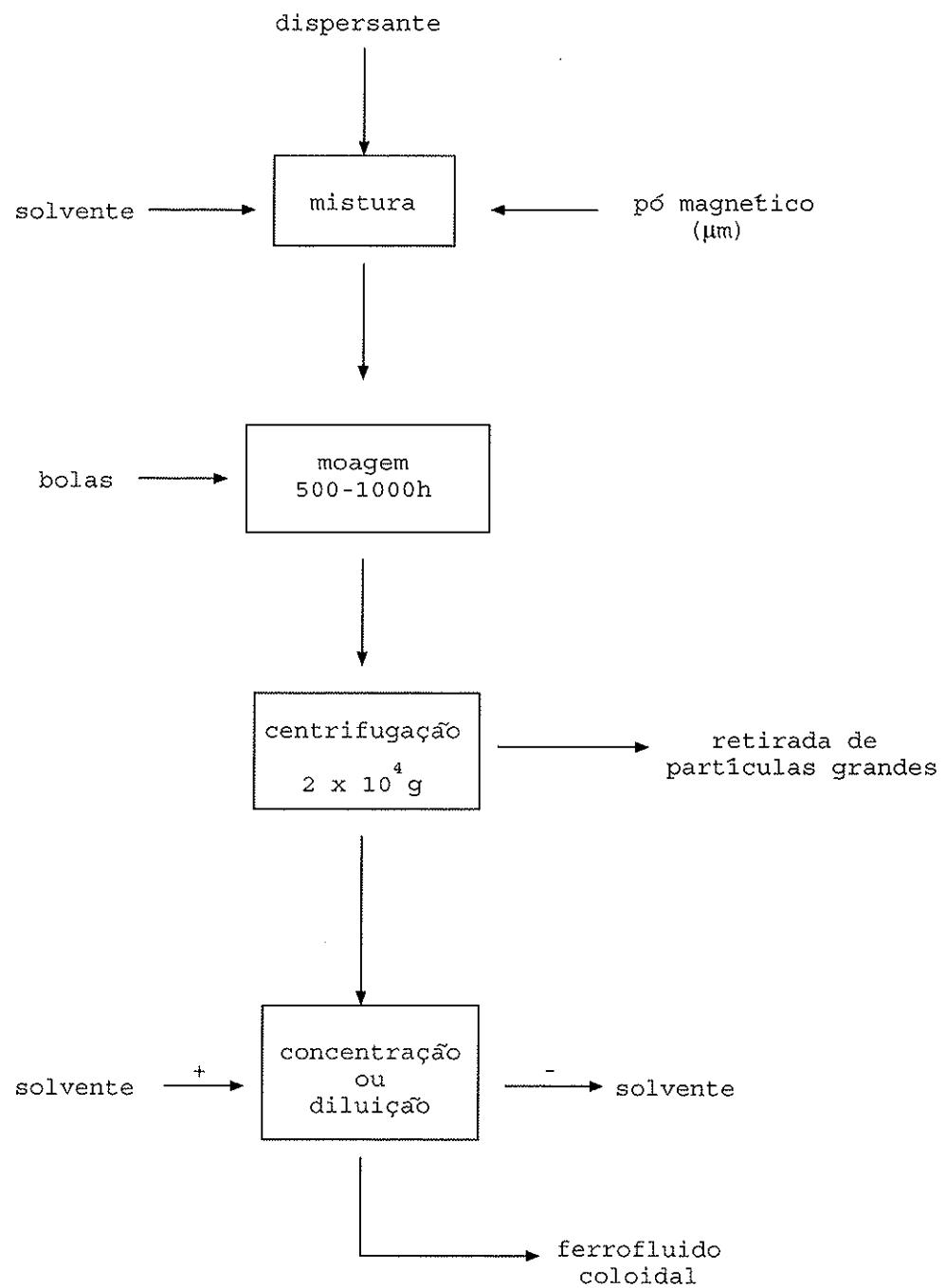


Figura 2.3: Esquema de elaboração de ferrofluído surfactado [1]

O esquema de elaboração dos ferrofluidos surfactados está representado na figura 2.3.

2.1.2 Ferrofluido iônico

O processo de produção de ferrofluido iônico é mais recente, e foi desenvolvido em 1980 por Massart e colaboradores [4, 5]. Este processo consiste em obter os grãos através da síntese química.

Grãos coloidais de material magnético ($CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $\gamma - Fe_2O_3$) são sintetizados por condensação alcalina dos íons de ferro e a inserção dos grãos na solução é feita através do controle de carga superficial [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Esta carga é contrabalançada por um conjunto de contra-íons igualmente presente na solução para que a solução fique neutra e em seguida os grãos são carregados eletricamente (figura 2.4) e, finalmente, estes grãos são dispersos em um fluido, em geral água.

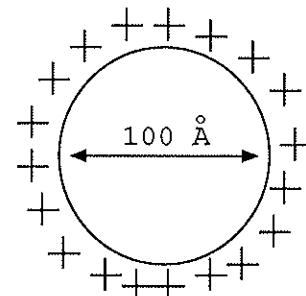


Figura 2.4: Ferrofluido iônico

O esquema de elaboração dos ferrofluidos iônicos está representado na figura 2.5

O meio pode ser ácido ou básico, dependendo do íon que fornece a carga ao grão: H^+ ou OH^- , respectivamente. Pelo fato da repulsão entre os grãos ser de origem elétrica, este tipo de material foi denominado ferrofluido iônico.

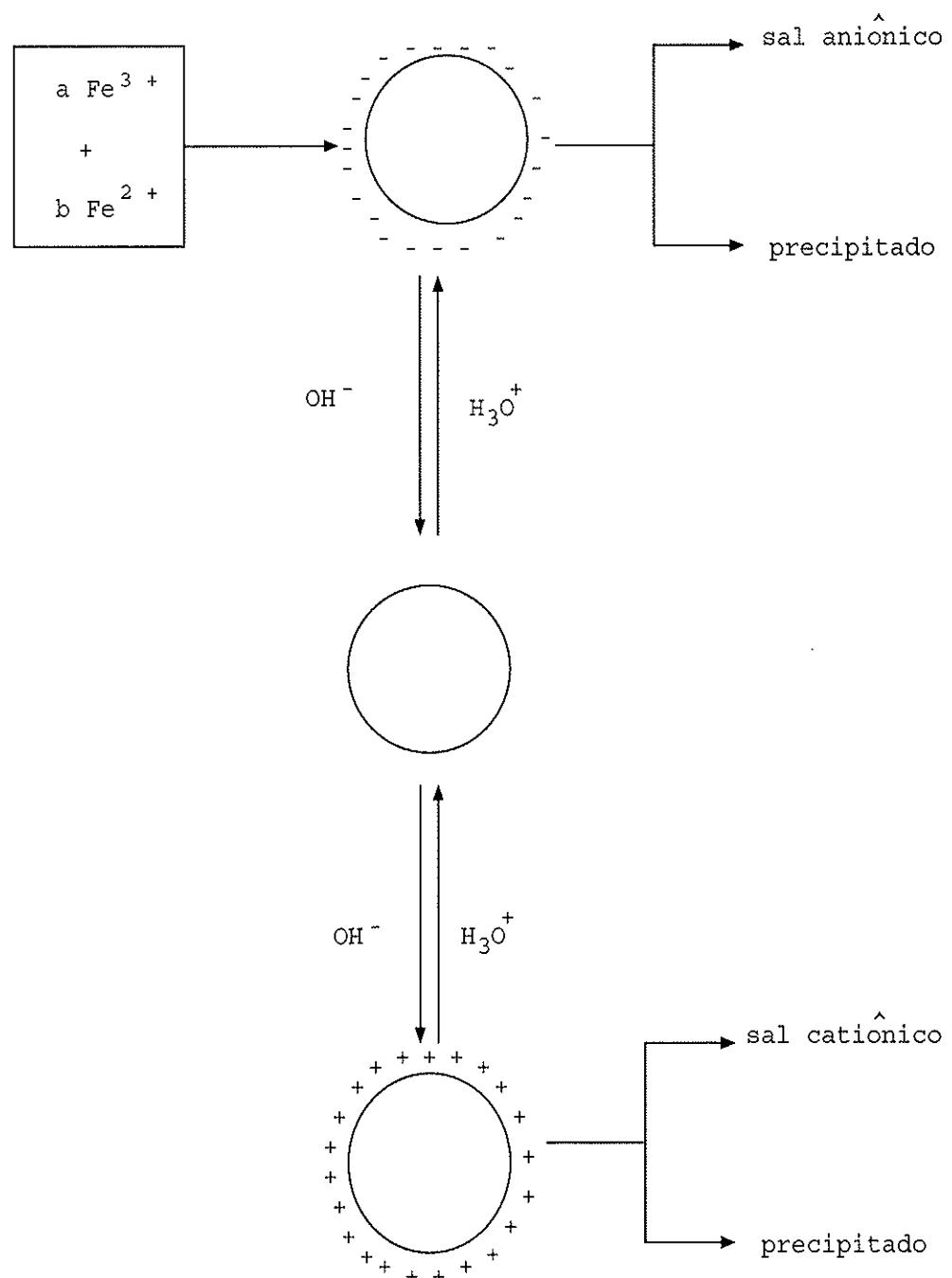


Figura 2.5: Esquema de elaboração de ferrofluído iônico [3]

2.1.3 Ferrofluido citratado

Os ferrofluidos de $\gamma - Fe_2O_3$ citratados, são produzidos de maneira idêntica aos ferrofluidos iônicos, mas também possuem efeito de impedimento estérico devido à fixação de citrato na sua superfície. Este tipo de ferrofluido possui características dos ferrofluidos iônicos e as dos ferrofluidos surfactados.

Bibliografia

- [1] R. E. Rosensveig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, N.Y., 1985.
- [2] S.S. Papell, Patentes: França - 7918842, 9006484; Alemanha - P3027012.3; Japão - 98.202/80; USA -4329241.
- [3] F. A. Tourinho “*Ferrofluides a base de ferrite de cobalt et de ferrite de manganese. Elaboration, comportement physicochimique et magnetique*”, Thèse de doctorat d'etat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6 (1988).
- [4] R. Massart, “*Préparation de ferrofluides aqueux en l'absence de surfactant; comportement en fonction du pH et de la nature de ions présents en solution*”, C. R. Acad. Sc. Paris, t.291 (7 juillet 1980) C-1.
- [5] R. Massart, “*Preparation of Aqueous Magnetics Liquids in Alkaline and Acidic Media*”, IEEE Transactions on Magnetics, **MAG-17**, 2, 1247-1248 (1981).
- [6] J. P. Jolivet, R. Massart et J. M. Fruchart, “*Synthèse et étude Physicochimique de Colloïdes Magnétiques non Surfactés en milieux aqueux*”, Nouveaux Journal de Chimie, 7, 5, 325-331 (1983).
- [7] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, J. N. Pons and J. Roger, “*Ionic Ferrofluids: Physico-Chemical Aspects*”, Workshop on Biophysical Effects of Steady Magnetic Fields, (1986).

- [8] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil and R. Massart, “*Ionic Ferrofluids: A crossing of chemistry and physics*”, Journal of Magnetism of Magnetic Materials **85**, 27-32 (1990).
- [9] J. C. Bacri, A. Bee, V. Cabuil, R. Massart, S. Neveu, R. Perzynski and D. Salin, “*Ionic magnetic fluids-applications*”, International Conference on Materials Engineering for Resources, Akita, Japan (1991).
- [10] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil and R. Massart, “*Magnetic Colloidal properties of ionic ferrofluids*”, Journal of Magnetism of Magnetic materials **62**, 36-46 (1986).
- [11] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil and R. Massart, “*Ionic Ferrofluid: Optical properties*”, Journal of Magnetism of Magnetic materials **65**, 285-288 (1987).
- [12] F. A. Tourinho, A. F. C. Campos, R. Aquino, M. C. F. L. Lara, G. J. da Silva and J. Depeyrot, “*Surface Charge Density Determination in Eletric Double Layered Magnetic Fluids*”, Brazilian Journal of Physics, **32**, 2B,501-508,2002.
- [13] F. A. Tourinho, A. F. C. Campos, R. Aquino, M. C. F. L. Lara and J. Depeyrot, “*Size dependence of the surface charge density in EDL-MF*”, Journal of Magnetism of Magnetic materials **252**, 29-31 (2002).
- [14] F. A. Tourinho, A. F. C. Campos, M. C. F. L. Lara, G. J. da Silva and J. Depeyrot, “*Nanoparticles superficial density of charge in eletric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach*”, European Physical Journal E, **6**, 29-35, (2001).

Capítulo 3

A técnica de Varredura Z

A técnica de varredura Z foi proposta por Sheik-Bahae e colaboradores [1] para se obter tanto o índice de refração não-linear (n_2), quanto o coeficiente de absorção não-linear (β) de um material.

Nesta técnica, empregamos um feixe gaussiano gerado por um laser pulsado ou contínuo (CW). O feixe gaussiano atravessa uma lente, e irá convergir até atingir um diâmetro mínimo. Neste ponto, chamado de cintura do feixe, a intensidade luminosa será máxima. O feixe continuará a se propagar, divergindo a partir deste ponto. A amostra em estudo é deslocada ao longo do feixe, como mostrado na figura 3.1.

O efeito causado pela amostra é de desfocalizar ou focalizar ainda mais o feixe incidente, dependendo do sinal do índice de refração não-linear do material. O que medimos é a potência transmitida que passa através da íris como função da posição da amostra. Se a amostra apresentar $n_2 > 0$ teremos o efeito de autofocalização, ou seja antes do foco teremos uma diminuição de intensidade sobre o detector e depois do foco um aumento de intensidade, e o inverso para $n_2 < 0$ (figura 3.2).

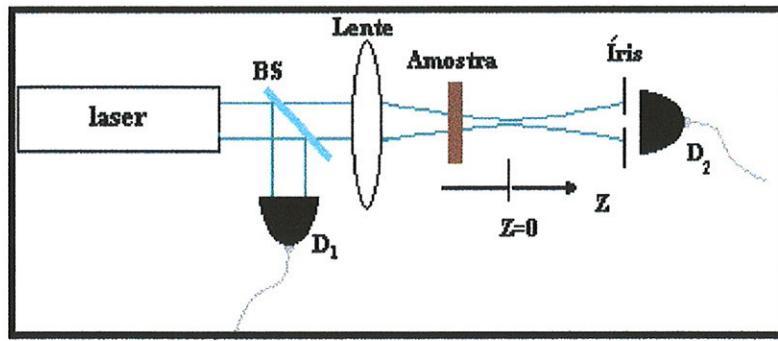


Figura 3.1: Montagem básica de varredura Z. BS é o divisor de feixe, D_1 e D_2 são detectores.

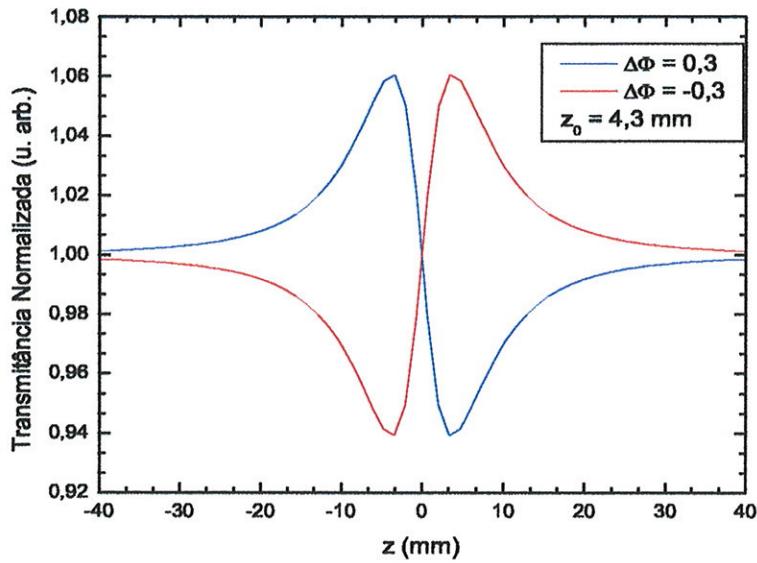


Figura 3.2: Curva teórica para a intensidade transmitida medida pelo detector em função da posição da amostra. A linha azul representa a curva esperada para uma amostra com $n_2 < 0$. A curva vermelha representa a curva esperada para uma amostra com $n_2 > 0$. Φ é a diferença de fase e z_0 é o comprimento de Rayleigh

3.1 Modelos Convencionais

Nesta seção apresentaremos os aspectos gerais de modelos para o tratamento dos resultados de uma varredura Z. Os dados obtidos por uma varredura Z podem ser tratados usualmente por dois modelos: o modelo de Sheik-Bahae e o modelo de lente térmica.

O modelo de Sheik-Bahae [1, 2] considera como hipótese principal que a origem da não-linearidade é do tipo eletrônica. O efeito do laser sobre a amostra tem caráter puramente local. Portanto, a mudança na fase da onda segue exatamente o perfil espacial do feixe gaussiano.

O modelo de lente térmica [3, 4, 5, 6], leva em consideração a baixa absorção da amostra, a conversão da energia em calor, o tempo de exposição da amostra ao feixe e a variação da distância focal da lente induzida devido à propagação de calor.

3.1.1 Modelo de Sheik-Bahae

Sheik-Bahae considerou em seu artigo de 1990 [2] que o índice de refração total da amostra (n) depende da intensidade do feixe que a ilumina (efeito Kerr) e pode ser escrito como:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (3.1)$$

onde n_0 é o termo linear do índice de refração e n_2 é o termo não-linear do índice de refração. I corresponde à intensidade do feixe em um dado ponto da amostra. Tendo o feixe incidente um perfil gaussiano, o módulo do campo elétrico do feixe incidente pode ser escrito como [7]:

$$E(\rho, z) = E_0 \frac{q_0}{q(z)} \exp \left(\frac{-ik\rho^2}{2q(z)} - ikz \right), \quad (3.2)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico, $q_0 = \frac{i\pi\omega_0^2}{\lambda}$ é uma constante complexa, $q(z)$ também é uma função complexa, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o número de onda (λ é o comprimento de onda) e ρ é a

distância radial em relação ao eixo de simetria (eixo z).

Note que a intensidade do feixe gaussiano apresenta uma dependência com a posição ao longo do feixe (z) e com a distância radial (ρ) em relação ao eixo de simetria.

O termo $q(z)$ pode ser escrito como [7]:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi w^2(z)}, \quad (3.3)$$

onde $R(z)$ é o raio de curvatura da frente de onda do feixe e é dado por:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right], \quad (3.4)$$

$w(z)$ é a distância na qual a intensidade do feixe cai em $1/e^2$ da intensidade em $z = 0$ e é dada por:

$$w^2(z) = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]. \quad (3.5)$$

z_0 é o comprimento de Rayleigh (onde a área do feixe é o dobro da área na cintura do feixe), w_0 é o raio na cintura do feixe, q_0 corresponde ao valor de $q(z)$ para $z = 0$ e $q_0 = iz_0$. A relação entre z_0 e w_0 é dada por

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}. \quad (3.6)$$

A intensidade do feixe gaussiano será dada por

$$I = \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E} = |E|^2, \quad (3.7)$$

ou seja,

$$I(\rho, z) = I_0 \frac{1}{1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2} \exp \left(\frac{-2\rho^2}{w^2(z)} \right) \quad (3.8)$$

onde I_0 é a intensidade máxima em $z = 0$ e $\rho = 0$.

Considera-se a espessura da amostra (L) pequena o suficiente, de modo que a variação do raio do feixe seja desprezável quando este se propaga no interior da amostra, ou seja, quando

a espessura $L \ll z_0$. A frente de onda ao atravessar a amostra sofrerá uma variação em sua fase (atraso ou avanço), dependendo da variação do índice de refração não-linear presente na amostra. Considerando uma amostra com espessura dz' , podemos expressar a distorção de fase como [2, 7]:

$$\frac{d\Phi(z')}{dz'} = -\Delta n(I)k \quad (3.9)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

onde k é o modulo do vetor de onda no vácuo. A variação de intensidade no interior da amostra é dada por:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha I, \quad (3.10)$$

onde α é o coeficiente de absorção linear do material e z' é a posição medida a partir da superfície de entrada do feixe na amostra.

Resolvendo as equações 3.9, 3.10 com a aproximação de que a divergência do feixe gausiano no interior da amostra é nula, teremos uma distorção de fase na saída da amostra dependente da posição (z) e da distância(ρ):

$$\Delta\Phi(\rho, z) = \frac{\Delta\Phi_0}{1 + (\frac{z}{z_0})^2} \exp\left(-\frac{2\rho^2}{w^2(z)}\right), \quad (3.11)$$

onde

$$\Delta\Phi_0 = -kL_{ef}n_2I_0. \quad (3.12)$$

$\Delta\Phi_0$ é a distorção de fase no centro da amostra para a intensidade máxima e o comprimento efetivo L_{ef} da amostra, que leva em conta a variação da intensidade no interior do material:

$$L_{ef} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}. \quad (3.13)$$

O feixe transmitido pela amostra pode ser expresso por uma soma de feixes gaussianos [7]:

$$E_t(\rho, z) = E_0\gamma e^{-ikz} \frac{q_0}{q(z)} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{i\Delta\Phi_0}{1 + (\frac{z}{z_0})^2} \right] \frac{1}{m!} \exp\left(-i\frac{k\rho^2}{2q(z)} - \frac{2\rho^2 m}{w^2(z)}\right). \quad (3.14)$$

Propagando estes feixes até a posição do anteparo localizado a uma distância d da amostra, o módulo do campo elétrico sobre o anteparo será dado por [2]:

$$E_d(\rho, z) = \frac{E'_0 e^{-ikd}}{1 + \frac{iz}{z_0}} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{i\Delta\Phi_0}{1 + (\frac{z}{z_0})^2} \right]^m \frac{1}{m! G_m} \exp \left(-i \frac{k\rho^2}{2q'_m} \right), \quad (3.15)$$

onde os termos da somatória são dados por:

$$\frac{1}{q'_m} = \frac{\frac{1-g(z)}{|G_m|^2}}{d-z} - i \frac{1}{d_m |G_m|^2}, \quad (3.16)$$

$$g(z) = 1 + \frac{d-z}{R(z)}, \quad (3.17)$$

$$d_m = \frac{\pi w^2(z)}{\lambda(2m+1)}, \quad (3.18)$$

$$G_m = g(z) - i \frac{(d-z)}{d_m}, \quad (3.19)$$

$$d = d_0 - z. \quad (3.20)$$

d é a distância entre a amostra e o anteparo e d_0 é a distância entre o foco e o anteparo.

Com isso podemos calcular a transmitância normalizada medida pelo detector:

$$T(z) = \frac{2\pi \int_0^{\rho_a} |E_a(\rho, z)|^2 \rho d\rho}{S |\nu|^2 P}, \quad (3.21)$$

onde S é a atenuação provocada pela íris, que é dada por:

$$S = 1 - \exp(-\frac{2\rho_a^2}{w_a^2}), \quad (3.22)$$

ρ_a é o raio da abertura da íris e w_a é o raio do feixe gaussiano na íris, ou seja, $w_a = w(d)$ e $|\nu|^2$ corresponde às perdas na amostra por absorção e reflexão.

Para uma variação de fase $\Delta\Phi_0$ pequena, ($\Delta\Phi_0 \ll 1$), podemos tomar os dois primeiros termos da equação 3.15. Estando o detetor e a íris situados em $d \gg z_0$ e a abertura da íris ser pequena comparada com o diâmetro do feixe na posição $z = d$, a transmitância se reduz a [7, 8]:

$$T(\gamma) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0\gamma}{(\gamma^2 + 9)(\gamma^2 + 1)}, \quad (3.23)$$

onde $\gamma = \frac{z}{z_0}$.

Com a expressão 3.23, torna-se fácil e rápido obter o valor do termo não-linear do índice de refração da amostra. A distância entre as posições de pico e vale em uma curva de varredura Z (3.3) é aproximadamente:

$$\Delta Z_{pv} \cong 1,7z_0, \quad (3.24)$$

e a amplitude da variação de transmitância entre o pico e o vale é proporcional à distorção de fase

$$\Delta T_{pv} \cong 0,406|\Delta\Phi_0|. \quad (3.25)$$

Com as equações 3.12 e 3.25, podemos ver que a amplitude de variação da transmitância ΔT_{pv} é diretamente proporcional ao módulo de n_2 (figura 3.3).

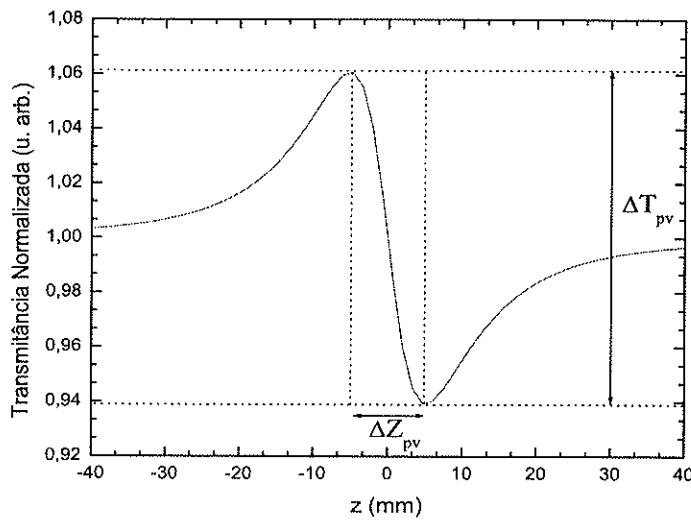


Figura 3.3: Definição de ΔT_{pv} e ΔZ_{pv} em uma medida de Varredura Z, para um valor de $\Delta\Phi = 0,3$ e $z_0 = 6\text{ mm}$.

3.1.2 Modelo de Lente-Térmica

Para o caso de uma não-linearidade de origem térmica, usa-se o modelo de Lente Térmica para obtermos informações sobre o coeficiente termo-óptico (dn/dT) e a condutividade térmica (κ) de uma amostra em estudo. Devido a existência da difusão de calor no meio, a amostra apresenta uma variação em seu índice de refração dada por:

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T(r) + \frac{dn}{d\rho} \Delta \rho. \quad (3.26)$$

A intensidade na posição íris é dada por [3]:

$$I(z, t) = \frac{2P}{\pi \omega_2^2}, \quad (3.27)$$

onde P é a potência incidente e ω_2 é o raio do feixe na posição da íris. ω_2 pode ser descrito através do formalismo da matriz ABCD (apêndice A), onde ω_2^2 é:

$$\omega_2^2 = \frac{\omega_0^2 Z_2^2}{z_0^2} [1 - 2\gamma \frac{z_0}{f} + (1 + \gamma^2) (\frac{z_0}{f})^2], \quad (3.28)$$

$\gamma = z/z_0$, $\frac{1}{f} = -\frac{d^2 l}{dr^2}|_{r=0}$, f é a distância focal, r é a distância radial em relação ao eixo de simetria (eixo z) e l é a diferença de caminho óptico [2] dada por:

$$l = b[n_0 + \Delta n] = bn_0 + b \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T, \quad (3.29)$$

b é a espessura da amostra. Então,

$$\frac{1}{f} = b \frac{\partial n}{\partial T} \frac{d^2}{dr^2} \Delta T \quad (3.30)$$

3.1.3 Variação de temperatura.

A equação geral da difusão de calor em função da temperatura T em um meio é escrita como:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D \Delta T = \frac{\dot{q}}{\rho c_p}, \quad (3.31)$$

onde \dot{q} , D , c_p e ρ são a variação da quantidade de calor na amostra no tempo e volume, difusividade de calor, calor específico a pressão constante e a densidade, respectivamente.

A quantidade de calor gerado por unidade de comprimento e unidade de tempo entre r e $r + dr$ em um sistema com simetria cilíndrica e coeficiente de absorção α é:

$$\dot{Q}(r, t)dr = \alpha I(r, t)2\pi r dr, \quad (3.32)$$

e a intensidade de um feixe gaussiano pode ser expressa por [3]:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right). \quad (3.33)$$

Então, a equação 3.32 é escrita como:

$$\dot{Q}(r, t)dr = \frac{2\alpha P(t)}{\pi\omega^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right)2\pi r dr. \quad (3.34)$$

A variação de temperatura ΔT nesse meio é dada por:

$$\Delta T = \int_0^\infty \int_0^t \dot{Q}(r', t') G(r, r', t') dt' dr', \quad (3.35)$$

onde

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi\kappa t'} \exp\left[-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right] L_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right), \quad (3.36)$$

$\kappa = \rho c_p D$ é a condutividade térmica e L_0 é a função de Bessel modificada de ordem zero.

Com as equações 3.34 e 3.36, podemos escrever ΔT como:

$$\Delta T = \int_0^\infty \int_0^t \frac{\alpha P}{\pi\kappa\omega^2 t'} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \exp\left(\frac{-2r'^2}{\omega^2}\right) \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt'}\right) \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt'}\right) r' dr' dt'. \quad (3.37)$$

Efetuando-se uma mudança de variáveis:

$$a = \frac{r}{2Dt'} \quad (3.38)$$

$$b^2 = \frac{2}{\omega^2} + \frac{1}{4Dt'}, \quad (3.39)$$

podemos escrever ΔT como:

$$\Delta T = \frac{\alpha P}{\pi \kappa \omega^2} \int_0^t \frac{1}{t'} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt'}\right) dt' \int_0^\infty I_0(ar') \exp(-rt'^2 b^2) r' dr', \quad (3.40)$$

onde

$$\int_0^\infty I_0(ar') \exp(-rt'^2 b^2) r' dr' = \frac{1}{b^2} \exp\left(\frac{a^2}{4b^2}\right), \quad (3.41)$$

e resolvendo a equação 3.40 em r' temos

$$\Delta T = \frac{\alpha P}{4\pi \kappa} \int_0^t \frac{8Ddt'}{8Dt' + \omega^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{8Dt' + \omega^2}\right). \quad (3.42)$$

Efetuando-se outra mudança de variáveis:

$$y = \frac{1}{8Dt' + \omega^2} \quad (3.43)$$

$$dy = -\frac{8D}{(8Dt + \omega^2)^2} dt' \Rightarrow \frac{dy}{y^2} = -8Ddt', \quad (3.44)$$

temos

$$\Delta T = \frac{\alpha P}{4\pi \kappa} \int_{\omega^{-2}}^{(8Dt + \omega^2)^{-1}} \exp(-2r^2 y) \frac{dy}{y}, \quad (3.45)$$

e usando a definição de integral exponencial [9] $E_i(x)$:

$$E_i(x) = - \int_{-x}^\infty \frac{\exp(-u)}{u} du, \quad (3.46)$$

a variação de temperatura em um meio pode ser expressa por:

$$\Delta T = \frac{\alpha P}{4\pi \kappa} \left[E_i\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right) - E_i\left(\frac{-2r^2}{8Dt + \omega^2}\right) \right], \quad (3.47)$$

onde αP é a potência absorvida por unidade de comprimento. Utilizando a propriedade de subtração da integral exponencial [$E_i(-x) - E_i(-\beta x) \approx \ln \frac{1}{\beta} - (1 - \beta)x$], podemos reescrever ΔT como:

$$\Delta T = \frac{1}{4\pi \kappa} \alpha P \left[\ln\left(1 + \frac{2t}{t_c}\right) - \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{2t}{t_c}}\right) \left(\frac{2r^2}{\omega^2}\right) \right], \quad (3.48)$$

onde α é a absorvância.

A distância focal (f) devida à variação de temperatura será dada por:

$$\frac{1}{f} = b \frac{\partial n}{\partial T} \frac{d^2}{dr^2} \Delta T = \frac{\theta}{1 + \gamma^2} \frac{2t}{2t + t_c}, \quad (3.49)$$

onde

$$\theta = \frac{\alpha b P}{\pi \omega_0^2} \frac{\partial n}{\partial T}. \quad (3.50)$$

A equação da dependência espaço-temporal da intensidade é dada por:

$$I(z, t) = I(z, 0) \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + t_c/2t} \left(\frac{2\gamma}{1 + \gamma^2} \right) + \left[\frac{\theta}{1 + t_c/2t} \right]^2 \left(\frac{1}{1 + \gamma^2} \right) \right\}^{-1}, \quad (3.51)$$

onde

$$I(z, 0) = \frac{2P}{\pi} \frac{z_0^2}{\omega_0^2 Z_2^2} \quad (3.52)$$

$$t_c = \frac{\omega^2 \rho c_p}{4\kappa}, \quad (3.53)$$

sendo t_c é uma constante característica do processo de difusão do calor.

A transmitância normalizada para o caso de lente térmica parabólica é definida como:

$$T(z) = \frac{I(z, t=0) - I(z, t=\infty)}{I(z, t=\infty)}, \quad (3.54)$$

e temos finalmente

$$T(z) = \theta \frac{2\gamma}{1 + \gamma^2} + \theta^2 \frac{1}{1 + \gamma^2}. \quad (3.55)$$

Ao fazermos o gráfico a equação 3.55 (figura 3.4) podemos notar a presença de um pico e um vale similar ao encontrado no modelo de Sheik-Bahae.

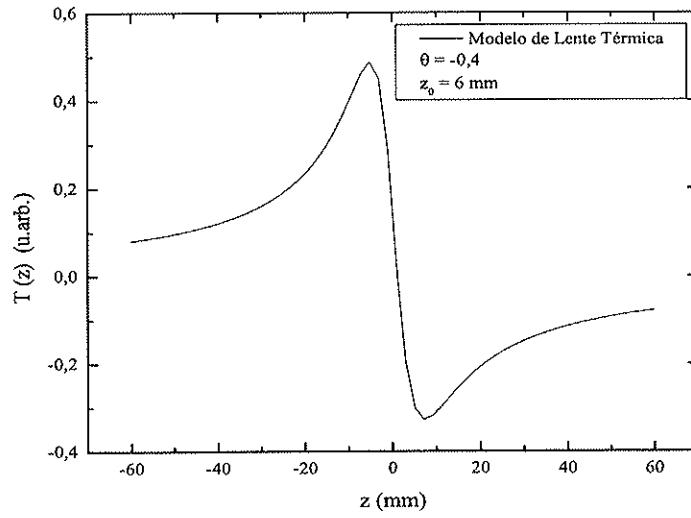


Figura 3.4: $T(z)$ do modelo de lente térmica para uma Varredura Z, com $\Delta\theta = -0,4$ e $z_0 = 6\text{mm}$.

3.2 Generalização do Modelo de Lente Térmica

Através do modelo de Sheik-Bahae e o de lente térmica é possível o estudo dos parâmetros ópticos não-lineares de origem térmica ($\kappa, \frac{\partial n}{\partial T}$) e eletrônico (n_2, β) para diferentes materiais. Entretanto esses dois modelos não levam em conta a formação de um gradiente de concentração ($\nabla\phi$) devido à um gradiente de temperatura (∇T) gerado pela exposição da amostra ao feixe laser durante a experiência de varredura Z.

Propomos neste trabalho que a incidência do feixe laser em uma amostra de ferrofluído gera uma variação do índice de refração devida às variações da intensidade luminosa, temperatura e concentração de grãos magnéticos, simultaneamente.

Para isso generalizamos o modelo de lente térmica considerando a presença do efeito

Soret na amostra.

Vamos considerar um arranjo experimental, com um *chopper* (obturador mecânico) que fornece um perfil periódico quadrático da frente de onda com intervalos sucessivos “*on*” e “*off*” de duração $\Delta t = \tau/2$. O intervalo “*on*” é o tempo de exposição da amostra ao feixe laser e no intervalo “*off*” não há incidência do laser sobre a amostra. Quando o *chopper* está no intervalo “*on*” a amostra é aquecida na posição de incidência do feixe laser, efeitos não-lineares aparecem imediatamente e a temperatura T tem tempo suficiente para alcançar o estado estacionário enquanto a fração volumétrica de grãos no colóide magnético $\phi(r)$ varia pouco devido ao efeito Soret. No intervalo “*off*”, efeitos não-lineares não aparecem e a temperatura tem tempo suficiente para decair completamente uma vez que a amostra está em contato com a atmosfera, que é considerada um reservatório isotérmico, mas $\phi(r)$ (r é a distância radial em relação ao eixo de simetria do feixe laser - eixo z) não tem tempo suficiente para voltar ao seu estado inicial pois o tempo característico do efeito Soret é maior do que o térmico. Como as medidas da potência serão feitas ao longo dos intervalos “*on*”, as contribuições da concentração de grãos e de efeitos não-lineares são consideradas constantes para um dado z para qualquer t . O estudo da potência detectada em função do tempo irá fornecer informações das propriedades térmicas, dos efeitos devidos à variação na concentração de grãos e dos efeitos não-lineares. Como esse procedimento é repetido para diferentes valores de z , a contribuição do efeito Soret poderá ser distinguida dos efeitos não-lineares devido às suas diferentes constantes de tempo.

Dessa forma, a variação do índice de refração do meio pode ser expressa como a soma de termos resultantes da variação de temperatura $\Delta T(r, t)$, variação da concentração de grãos $\Delta\phi(r, t)$ e da intensidade de luz $I(r, t)$:

$$\Delta n(r, t) = \frac{\partial n}{\partial \phi} \Delta\phi + \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial n}{\partial I} I. \quad (3.56)$$

O inverso da distância focal total da amostra ($\frac{1}{f}$) é dado pela soma dos inversos das

distâncias focais devido à variação de temperatura ($\frac{1}{f_T}$), correspondendo à lente térmica; à variação da concentração de grãos ($\frac{1}{f_S}$), correspondendo à lente de matéria e à intensidade ($\frac{1}{f_N}$), sendo expressos por:

$$\frac{1}{f_T} = -b \frac{\partial n}{\partial T} \left[\frac{d^2}{dr^2} \Delta T \right] \quad (3.57)$$

$$\frac{1}{f_S} = -b \frac{\partial n}{\partial \phi} \left[\frac{d^2}{dr^2} \Delta \phi \right] \quad (3.58)$$

$$\frac{1}{f_N} = -b \frac{\partial n}{\partial I} \left[\frac{d^2}{dr^2} I(r, t) \right]. \quad (3.59)$$

3.3 A lente térmica

Como visto na seção 3.1.3, o inverso da distância focal devido à variação de temperatura ($\frac{1}{f_T}$) será dado por:

$$\frac{1}{f_T} = \frac{C_T}{z_0} \frac{t}{t + t_c} \frac{\omega_0^2}{\omega^2}, \quad (3.60)$$

onde definimos o parâmetro de temperatura adimensional C_T como:

$$C_T = \frac{4bz_0 T_M}{\omega_0^2} \frac{\partial n}{\partial T} = \frac{bz_0 \alpha P}{\pi \omega^2 \kappa} \frac{\partial n}{\partial T}, \quad (3.61)$$

e $t_c = \omega^2/8D$.

3.4 A lente de matéria

Em um colóide formado por dois ou mais componentes, as variáveis termodinâmicas obedecem as seguintes equações de continuidade:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{th} + Q \quad (3.62)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_m, \quad (3.63)$$

onde Q é a quantidade de calor por unidade de tempo e de volume do colóide, ρ é densidade do colóide, no caso o ferrofluido e c_p é seu calor específico. \vec{J}_m é o fluxo de massa e \vec{J}_{th} é o fluxo de calor, devidos aos gradientes de concentração e de temperatura. \vec{J}_m não depende somente do gradiente de concentração e \vec{J}_{th} do gradiente de temperatura, mas cada um desses fluxos dependem, em geral, dos dois gradientes.

Resolvendo as equações 3.62 e 3.63 [10], podemos escrever \vec{J}_{th} e \vec{J}_m como:

$$\vec{J}_{th} = \rho(\mu_C + \frac{\sigma T}{\vartheta})\vec{J}_m - \kappa \vec{\nabla}T \quad (3.64)$$

$$\vec{J}_m = \vartheta \vec{\nabla} \mu_C - \varsigma \vec{\nabla}T, \quad (3.65)$$

onde κ é a condutividade térmica da amostra, μ_C é o potencial químico, ϑ e ς são coeficiente fenomenológicos independentes. Para um grão esférico de raio hidrodinâmico R_h , ϑ está relacionado ao coeficiente de fricção $6\pi\nu R_h$, onde ν é a viscosidade do solvente:

$$\vartheta = \frac{\phi}{6\pi\nu R_h}. \quad (3.66)$$

Sendo a pressão p constante, o gradiente de potencial químico é escrito como [10]:

$$\vec{\nabla} \mu_C = \frac{\partial \mu_C}{\partial \phi} |_{p,T} \vec{\nabla} \phi + \frac{\partial \mu_C}{\partial T} |_{p,\phi} \vec{\nabla} T. \quad (3.67)$$

Rescrevendo as equações 3.64 e 3.65 com a introdução da equação 3.67 temos:

$$\vec{J}_{th} = \rho \left(S_T T \frac{\partial \mu_C}{\partial \phi} |_{p,T} - T \frac{\partial \mu_C}{\partial T} |_{p,\phi} + \mu_C \right) \vec{J}_m - \chi \vec{\nabla}T \quad (3.68)$$

$$\vec{J}_m = -D_m (\vec{\nabla} \phi + S_T \vec{\nabla} T), \quad (3.69)$$

onde

$$D_m = \vartheta \frac{\partial \mu_C}{\partial \phi} |_{p,T} \quad (3.70)$$

$$S_T = \frac{1}{D_m} \left(\phi \frac{\partial \mu_C}{\partial T} |_{p,\phi} + \varsigma \right), \quad (3.71)$$

D_m é o coeficiente de difusão de massa e S_T é o coeficiente Soret.

No ferrofluido, o efeito Soret gera um lente de matéria ou “*Lente Soret*”, cujo inverso da distância focal é:

$$\frac{1}{f_s} = -b \frac{\partial n}{\partial \phi} \left[\frac{d^2}{dr^2} \phi(r, t) \right]_{r=0}. \quad (3.72)$$

Considerando-se que o tempo típico de difusão dos grãos magnéticos do material é muito maior que o tempo de difusão de calor, podemos considerar $\nabla < T >$ em vez de ∇T . Ao término do intervalo “on”, se $\tau/2 > t_c$ ($\tau/2$ é a duração do pulso e t_c é o tempo característico do processo de difusão de calor), o aumento da temperatura $\Delta T(r, t)$ torna-se grande enquanto a sua segunda derivada em relação r , no limite de $t \rightarrow \infty$ é escrita como:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{d^2}{dr^2} \Delta T(r, t) \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[-\frac{4T_M}{\omega^2} \frac{t}{t_c + t} \right] = \frac{4T_M}{\omega^2},$$

e não depende de r .

A discussão no intervalo “off”, que inicia-se em $t = \tau/2$, não é simples. Entretanto consideraremos uma evolução temporal de $\Delta T(r, t)$ “simétrica” em relação ao intervalo “on”, resultando em:

$$\frac{d^2}{dr^2} \Delta T(r, t) = -\frac{4T_M}{\omega^2} \left(\frac{\tau/2}{t_c + \tau/2} - \frac{t - \tau/2}{t_c + t - \tau/2} \right). \quad (3.73)$$

A média de $\frac{d^2}{dr^2} \Delta T(r, t)$ poderá ser escrita como:

$$\langle \frac{d^2}{dr^2} \Delta T(r, t) \rangle = -\frac{2T_M}{\omega^2} \frac{\tau}{2t_c + \tau}. \quad (3.74)$$

Em um regime periódico estacionário, a média do fluxo de massa em um período τ é nulo ($\langle \mathbf{J}_m \rangle = 0$), então:

$$\langle \mathbf{J}_m \rangle = -D_m (\vec{\nabla} \langle \phi \rangle + S_T \vec{\nabla} \langle T \rangle) = 0 \quad (3.75)$$

$$\vec{\nabla} \langle \phi \rangle = -S_T \vec{\nabla} \langle T \rangle; \quad \langle \phi(r, t) \rangle = \phi(r) - \phi_0 \quad (3.76)$$

$$\Delta \phi = -S_T \langle \Delta T(r, t) \rangle, \quad (3.77)$$

e o inverso da distância focal da lente de matéria é escrito como:

$$\frac{1}{f_S} = bS_T \frac{\partial n}{\partial \phi} \left[\frac{d^2}{dr^2} < \Delta T(r, t) > \right]_{r=0} = -\frac{2bS_T T_M}{\omega^2} \frac{\partial n}{\partial \phi} \frac{\tau}{2t_c + \tau} \quad (3.78)$$

ou seja,

$$\frac{1}{f_S} = \frac{C_s}{1 + \gamma^2}, \quad (3.79)$$

onde definimos, como no caso da lente térmica, o parâmetro adimensional C_s como:

$$C_s = -\frac{2bS_T T_M}{\omega_0^2} \frac{\partial n}{\partial \phi} \frac{\tau}{2t_c + \tau}. \quad (3.80)$$

3.5 Variação do índice de refração devido a intensidade de luz

Efeitos ópticos não-lineares de terceira ordem produzem modificações no índice de refração Δn_{NL} proporcionais a intensidade de luz incidente $I(r, z)$, expressas por:

$$\Delta n_{NL} = n_2 I(r, z) = \frac{2Pn_2}{\pi\omega^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right). \quad (3.81)$$

O inverso da distância focal devida a efeitos não-lineares é dado por:

$$\frac{1}{f_N} = -b \frac{2Pn_2}{\pi\omega^2} \left[\frac{d^2}{dr^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right) \right]_{r=0} = b \frac{8Pn_2}{\pi\omega^4} = \frac{C_N}{(1 + \gamma^2)^2}. \quad (3.82)$$

Aqui, analogamente, definimos o parâmetro adimensional C_N que representa a contribuição de n_2 como:

$$C_N = \frac{4Pbn_2}{\pi\omega_0^4}. \quad (3.83)$$

3.6 Obtenção dos parâmetros C_N , C_T e C_s

Uma forma de estudar separadamente efeitos térmicos, eletrônicos e o efeito Soret é realizar medidas com diferentes tempos de exposição da amostra ao feixe laser. Efeitos do tipo eletrônicos são estudados com tempos de exposição da ordem de femtosegundos [11]. Efeitos térmicos [12] possuem tempos característicos da ordem de milisegundos e efeito Soret tempos característicos de exposição da ordem de segundos.

3.6.1 Parâmetro C_N

A intensidade luminosa na posição da íris é dada por [13]:

$$I(z, t) = \frac{2P(z, t)}{\pi\omega_2^2}, \quad (3.84)$$

onde ω_2^2 é:

$$\omega_2^2 = \omega_0^2 \left(\frac{Z}{z_0} \right) \left[1 - \frac{2z}{f} + \frac{z^2 + z_0^2}{f^2} \right] \quad (3.85)$$

e

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_T} + \frac{1}{f_s} + \frac{1}{f_N}. \quad (3.86)$$

Introduzindo na equação 3.85 as expressões para cada lente obtemos:

$$I(z, t) = \frac{I'(z, t)}{1 - 2\gamma \left[\frac{C_s}{1+\gamma^2} \frac{t}{t+2tc} + \frac{C_N}{(1+\gamma^2)^2} + \frac{C_T}{1+\gamma^2} \frac{t}{t+tc} \right] + (1 + \gamma^2) \left[\frac{C_s}{1+\gamma^2} \frac{t}{t+2tc} + \frac{C_N}{(1+\gamma^2)^2} + \frac{C_T}{1+\gamma^2} \frac{t}{t+tc} \right]^2}, \quad (3.87)$$

onde $I'(z, t) = 2P(z, t)/\pi$.

No limite de $t \rightarrow 0$:

$$I(z, 0) = \frac{I'(z, 0)}{1 - 2\gamma \frac{C_N}{(1+\gamma^2)^2} + (1 + \gamma^2) \left(\frac{C_N}{(1+\gamma^2)^2} \right)^2}. \quad (3.88)$$

Encontramos assim uma equação que depende apenas de C_N . Efetuamos uma simulação para encontrar C_N (figura 3.5), cuja curva também apresenta comportamento característico de uma varredura Z, onde relacionamos o valor da diferença pico-vale da curva encontrada com o parâmetro C_N ou seja $C_N \propto \frac{I(z_{pico}, 0)}{I'(z_{pico}, 0)} - \frac{I(z_{vale}, 0)}{I'(z_{vale}, 0)}$. Portanto é possível obter o parâmetro C_N através da expressão 3.88 e resultados experimentais de $I(z, 0)$ em uma varredura Z, no limite de $t \rightarrow 0$.

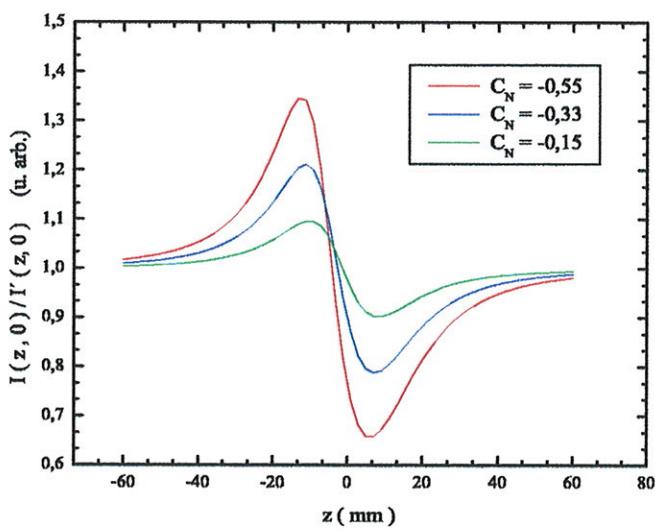


Figura 3.5: $\frac{I(z, 0)}{I'(z, 0)}$ em função de z . Curva verde $C_N = -0,33$, curva azul $C_N = -0,55$ e curva vermelha $C_N = -0,15$

Na figura 3.5 podemos ver que quanto maior o valor absoluto de C_N maior será a amplitude pico-vale.

3.6.2 Parâmetro C_T

Na seção 3.3 vimos que C_T é expresso por:

$$C_T = \frac{bz_0\alpha P}{\pi\omega^2\kappa} \frac{\partial n}{\partial T}. \quad (3.89)$$

Os parâmetros b , z_0 , P , κ e ω são conhecidos independentemente. α pode ser obtido através de medidas com um espectrofotômetro e $\frac{\partial n}{\partial T}$ pode ser medido com um refratômetro de Abbe.

3.6.3 Parâmetro C_s

No limite de $t \rightarrow \infty$ (isto é, para tempos no final do pulso laser incidente na amostra), a equação 3.87 pode ser escrita como:

$$I(z, \infty) = \frac{I'(z, \infty)}{1 - 2\gamma[\frac{C_s}{1+\gamma^2} \frac{\tau}{\tau+2t_c} + \frac{C_N}{(1+\gamma^2)^2} + \frac{C_T}{1+\gamma^2}] + (1+\gamma^2)[\frac{C_s}{1+\gamma^2} \frac{\tau}{\tau+2t_c} + \frac{C_N}{(1+\gamma^2)^2} + \frac{C_T}{1+\gamma^2}]^2}. \quad (3.90)$$

Na figura 3.6 apresentamos curvas simuladas de $\frac{I(z, \infty)}{I'(z, \infty)}$ em função de z para $\tau/2 = 1s$, para diferentes valores de C_s , mantendo C_T e C_N fixos. Vemos que a amplitude pico-vale está relacionada com C_s , ou seja $C_s \propto \frac{I(z_{pico}, \infty)}{I'(z_{pico}, \infty)} - \frac{I(z_{vale}, \infty)}{I'(z_{vale}, \infty)}$. Para um mesmo valor de C_N e C_T , podemos ver que a amplitude pico-vale decresce quando C_s cresce.

Essa aproximação é equivalente a $t \gg t_c$, isto é, consideramos $I(z, t \sim \tau/2)$, para tempos no final do pulso. Caso $t \sim t_c$ essa aproximação não é válida.

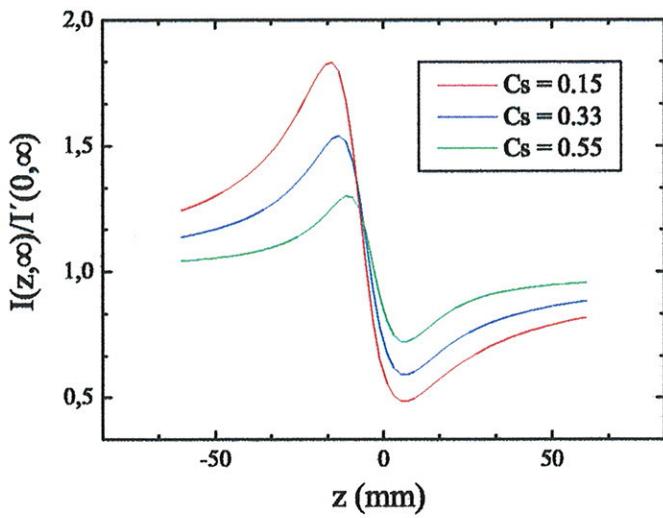


Figura 3.6: $\frac{I(z,\infty)}{I(0,\infty)}$ em função de z para $\tau/2 = 1$ s. $C_N = -0,33$ e $C_T = -0,64$

3.6.4 Sinal de S_T

A equação 3.87, permite também analisar o comportamento característico da curva de evolução temporal da transmitância de um material que apresenta S_T positivo ou S_T negativo.

Utilizando valores típicos de C_N e C_T para uma dada posição de z e variando o sinal de C_s encontramos que para S_T negativo temos uma curva da transmitância que cresce com o tempo e para S_T positivo temos uma curva decrescente com o tempo (figura 3.7) independentemente da posição da amostra em relação ao foco.

Desse forma podemos determinar o sinal de S_T , observando o comportamento das curvas de evolução temporal da transmitância em função do tempo ao longo da experiência de varredura Z.

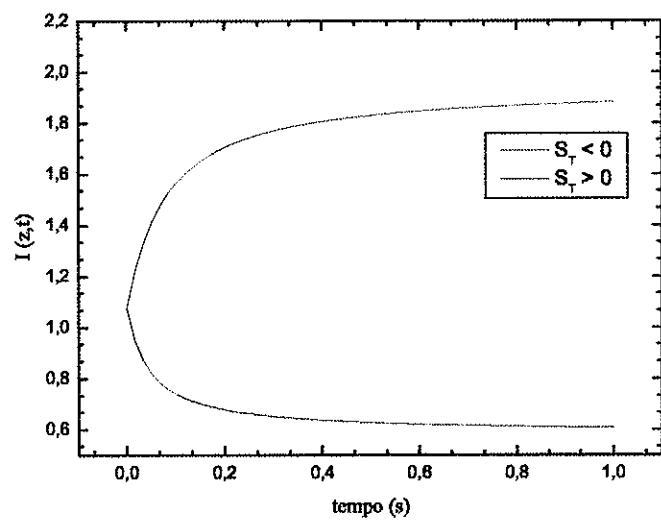


Figura 3.7: Curvas de evolução temporal da transmitância características para $S_T > 0$ e $S_T < 0$. $C_N = -0,33$, $C_T = -0,64$, $z = 18 \text{ mm}$ e $\tau/2 = 1s$

Bibliografia

- [1] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, “*High-Sensitivity, single-beam n_2 measurements*”, Opt. Lett. **14**, 955-957 (1989).
- [2] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, “*Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*”, IEEE J. Quantum Electron., **26**, 760-769 (1990).
- [3] C. A. Carter and J. M. Harris, “*Comparasion of Models Describing the thermal Lens Effect*”, Applied Optics, **23**, 476-481 (1984)
- [4] R. C. C. Leite, R. S. Moore, J. R. Whinnery, “*Low Absorption Measurements by Means of the thermal Lens Effect Using He-Ne*”, Applied Physics Letters **5**, 7, 141-143 (1964).
- [5] J. R. Whinnery, “*Laser Measurement of Optical Absorption in Liquids*”, Accounts of Chemical Research **7**, 225-231 (1974).
- [6] J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R. S. Moore, S.P.S. Porto, and J.R. Whinnery, “*Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples*”, J. Appl. Phys. **36**, 3-8 (1965).
- [7] A. Yariv, *Quantum Eletronics*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1987).
- [8] H. J. Yuan, L. Li and P. Palffy-Muhoray, “*Measurements of third order optical nonlinearities on nematic liquid crystals*”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **207**, 291-305 (1991).

- [9] Handbook of Mathematical Functions
- [10] L. Landau and E. Lifchitz, *Mécanique des Fluides*, Ed. Mir, Moscou (1971)
- [11] M. Falconieri, E. Palange and H. L. Fragnito, “Achievement of the $\lambda/4000$ phase distortion sensitivity in the measurement of optical nonlinearities by using a modulated Z-scan technique”, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, **4**, 404-407 (2002).
- [12] F. Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, S. Gomez and P. Palffy-Muhoray, “Thermal-lens model compared with the Sheik-Bahae formalism in interpreting Z-scan experiments on lyotropic liquid crystals”, J. Opt. Soc. Am. B **19**, 1342-1348 (2002).
- [13] A. E. Siegman, *Introduction to Lasers and Maser*, McGraw-Hill, New York 1971.

Capítulo 4

Aspectos Experimentais

4.1 Montagem Experimental

Na montagem de varredura Z foram usados os seguintes equipamentos:

- laser de estado sólido Millennia II da *Spectra Physics*. Potência variável de 0,2 a 2 W (perfil de intensidade TEM_{00}) e comprimento de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$.
- *chopper* da *Stanford Research Systems* (SRS), modelo SR540, com lâmina de 6 orifícios com modulação de intensidade entre 4 e 400 Hz.
- *Shutter* da *Newport* modelo 845HP-01, possibilita Δt entre 10 ms e 990 s.
- detectores de silício da *Thorlabs*, modelos PDA50 e PDA55.
- osciloscópio *Tektronix*, modelo TDS430S de 400 MHz.
- placa de aquisição com resolução temporal de 70 μs .

- espelhos *Melles Griot*.
- lente de $f = 100 \text{ mm}$.
- íris *Newport* de 1 mm de diâmetro mínimo.
- carrinho transladador *Newport*, modelo MTM150PP.1 com 15 cm de translação de $0,1 \mu\text{m}$ de precisão.
- programa de aquisição de dados do osciloscópio via GPIB (apêndice C).
- medidor de potência 1815-C com cabeça 818T-10 da *Newport*

4.2 Preparação de porta-amostras

O porta-amostra é confeccionado a partir de lâminas de vidro de microscopia óptica de 1mm de espessura, cortadas nas dimensões 15 mm x 25 mm em nosso laboratório. Os vidros cortados passam por uma limpeza cuidadosa, para que nenhum tipo de impureza presa ao vidro possa interferir nas medidas. O procedimento realizado para a limpeza dos vidros leva cerca de 3 horas. A seguir estão relacionadas as etapas realizadas para limpeza:

- Colocar os vidros com água e detergente por 30 minutos numa cuba de ultra-som. Esse procedimento elimina gordura existente nos vidros;
- Enxaguar com bastante água destilada;
- Colocar os vidros com acetona por mais 30 minutos numa cuba de ultra-som;
- Enxaguar com bastante água destilada;

- Colocar os vidros com álcool etílico por mais 30 minutos numa cuba de ultra-som, esse procedimento elimina qualquer resquício de acetona depositada nos vidros.
- Enxaguar com bastante água destilada;
- Colocar para secar na estufa por 1 hora.

Após a limpeza das lâminas de vidro passamos para a etapa de confecção dos porta-amostras. Os porta-amostras são montados com duas lâminas separadas por espaçadores de $24\mu m$ de espessura. O arranjo vidro-espaçador é colocado num dispositivo onde é exercida uma leve pressão sobre as lâminas e os dois lados maiores são colados com uma resina fotosensível, que é exposta à um fotopolimerizador (modelo: XL3000 da *3M Dental products*) por 40 segundos.

Conectamos um dos lados do porta amostras a uma bomba d'água, afim de baixar a pressão dentro dele e em seguida o preenchemos com o ferrofluido.

4.3 Amostras

As amostras utilizadas são originárias da:

- Université Pierre et Marie Curie - LI2C Collöide Inorganiques.
 - ferrofluidos iônicos ácidos e básicos (tabela 4.1)
 - ferrofluidos citratados (tabela 4.2)
- Ferrotec Inc. [1]
 - ferrofluidos surfactados base aquosa e óleo mineral (tabela 4.3 e 4.4)

Ferrofluido	Tamanho Grão Å	densidade (g/ml)	Concentração mol/L	pH
ácido (SA1 a SA15)	67	1,05	0,2	2-4
básico (SB1 a SB13)	85	1,07	0,1	10-12

Tabela 4.1: Ferrofluidos iônicos.

Ferrofluido	Tamanho Grão Å	densidade (g/ml)	Concentração mol/L	pH
citratado (SC1 a SC10)	67	0,99	0,05 - 0,2	7

Tabela 4.2: Ferrofluido citratado.

FF	M_s (Gauss)	Tamanho Grão Å	densidade (g/ml)	ϕ (%)	pH	Surfactante
EMG 308	60	100	1,05	0,45	8-9	aniônico
EMG408	60	100	1,07	0,45	7	aniônico
EMG 509	30	100	1,02	0,45	8-9	aniônico
EMG 605	200	100	1,18	0,45	9-10	catiônico
EMG 607	100	100	1,1	0,45	9-10	catiônico
EMG 807	100	100	1,1	0,45	6-7	aniônico

Tabela 4.3: Ferrofluidos surfactados de base aquosa. M_s é a magnetização de saturação da solução mãe, ϕ é a concentração volumétrica de material magnético.

4.4 Ferrofluido Citratado - Diferentes concentrações

Para a preparação de diferentes concentrações de ferrofluido citratado alguns cuidados devem ser tomados durante a diluição, pois a quantidade de citrato e água no ferrofluido com menor concentração deve ser a mesma quantidade encontrada no ferrofluido mais concentrado. Desse modo, o único parâmetro que varia é a quantidade de grãos de material

Ferrofluido	M_s (Gauss)	Tamanho Grão Å	densidade (g/ml)	ϕ (%)
EMG 905	400	100	1,24	0,08
EMG 909	200	100	1,02	0,08
EMG 911	100	100	0,89	0,08

Tabela 4.4: Ferrofluidos surfactados de base óleo mineral. M_s é a magnetização de saturação da solução mãe, ϕ é a concentração volumétrica de material magnético.

magnético. A seguir fornecemos as etapas necessárias para uma correta diluição.

- Para preparar 5 ml de ferrofluido com concentração $[Fe] = 0,2\text{ M}$ a partir de um ferrofluido com concentração de ferro $[Fe] = 0,433\text{ M}$ e com concentração de citrato $[Cit] = 2,14 \times 10^{-3}\text{ M}$.
 - Primeiro passo: Calcular a quantidade de ferrofluido que deverá ser adicionada à solução de citrato e água para obter 5ml de ferrofluido com concentração de $[Fe] = 0,2\text{M}$ através da relação:

$$V_i = \frac{C_f V_f}{C_i} = 2,309\text{ml}, \quad (4.1)$$

onde V_i é o volume inicial de ferrofluido, V_f o volume final da solução ($V_f = 5\text{ml}$), C_i a concentração inicial ($C_i = 0,433\text{M}$) e C_f a concentração final do ferrofluido ($C_f = 0,2\text{M}$).

- Segundo passo: calcular a quantidade de citrato que deverá ser acrescentado para que o ferrofluido com concentração $[Fe] = 0,2\text{ M}$ tenha a mesma concentração de citrato da solução inicial: $[Cit] = 2,14 \times 10^{-3}\text{M}$.

Calculamos o número de moles de citrato no volume de 5ml através da relação:

$$n_{cit} = V_f \times [Cit] = 5 \times 10^{-3}\text{L} \times 2,14 \times 10^{-3}\text{M} = 1,07 \times 10^{-5}\text{moles} \quad (4.2)$$

onde n_{cit} é o número de moles de citrato na solução, V_f o volume da solução ($V_f = 5ml$) e $[Cit]$ a concentração de citrato ($[Cit] = 2,14 \times 10^{-3}M$).

Calculamos o número de moles de citrato no volume inicial de ferrofluido utilizado para diluição (n_{eff}):

$$n_{eff} = V_i \times [Cit] = 2,309 \times 10^{-3}L \times 2,14 \times 10^{-3}M = 4,94 \times 10^{-6}moles. \quad (4.3)$$

O número de moles de citrato que deverá ser adicionado (n_{ad}) é:

$$n_{ad} = n_{cit} - n_{eff} = 5,76 \times 10^{-6}moles. \quad (4.4)$$

- Terceiro passo: volume de citrato adicionado na diluição. Como visto no ítem anterior precisamos de $5,76 \times 10^{-6}moles$ de citrato usando uma solução de citrato de $[Cit] = 0,201 M$, obtemos o volume de citrato que deverá ser adicionado através da relação:

$$V_{cit} = \frac{n_{ad}}{[Cit]} = \frac{5,76 \times 10^{-6}moles}{0,201M} = 28,7\mu l. \quad (4.5)$$

- Quarto passo: Para preparar $5 ml$ de ferrofluido com $[Fe] = 0,2 M$ deve-se adicionar $2,309 ml$ de ferrofluido $[Fe] = 0,433 M$, $28,7 \mu l$ de citrato com $[Cit] = 0,201 M$ e o restante de água.

4.5 Cuidados de Armazenamento e Manipulação

Certos cuidados são necessários para o armazenamento e a manipulação dos ferrofluidos. Os ferrofluidos citratados devem ser armazenados ao abrigo da luz. A exposição à luz causa degradação do citrato na solução com posterior precipitação dos grãos de ferro.

Já a manipulação dos ferrofluidos iônicos básicos necessitam de cuidados especiais. A preparação de amostras deve ser feita em um ambiente com atmosfera de nitrogênio. Como

são necessárias pequenas quantidades de ferrofluido (cerca de $10 \mu l$) para o preenchimento dos porta-amostras, a exposição do ferrofluido básico a atmosfera de oxigênio causa a sua secagem . Esse problema é resolvido ao se utilizar um ambiente com atmosfera de nitrogênio.

Bibliografia

- [1] Ferrotec Inc. - homepage: www.ferrofluidics.com
- [2] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil and R. Massart, “*Ionic Ferrofluids: A crossing of Chemistry and Physics*”, Journal of Magnetism of Magnetic materials **85**, 27-32 (1986).

Capítulo 5

Resultados Experimentais e Discussão

5.1 Determinação de $\frac{\partial n}{\partial \phi}$ e $\frac{\partial n}{\partial T}$

Para medirmos $\frac{\partial n}{\partial \phi}$ e $\frac{\partial n}{\partial T}$, utilizamos um refratômetro de Abbe, que nos foi gentilmente cedido pela Prof^a Maria Regina Alcantara do Instituto de Química da USP. No refratômetro de Abbe se mede o ângulo limite da reflexão total produzido por uma luz incidente. O refratômetro funciona com luz branca e os resultados obtidos correspondem ao comprimento de onda $\lambda = 589 \text{ nm}$ (raia D do sódio). Para se obter os valores do índice de refração para outros comprimentos de onda deve-se utilizar o fator de correção fornecido pelo fabricante.

5.1.1 Determinação de $\frac{\partial n}{\partial \phi}$

O índice de refração de um ferrofluido depende linearmente da fração volumétrica de grãos ϕ . Podemos escrever o índice de refração (n) de um ferrofluido a uma temperatura

fixa (T) como:

$$n(\phi) = n_S + \Delta\phi \frac{\partial n}{\partial \phi} \Big|_T \quad (5.1)$$

onde n é o índice de refração do ferrofluido e n_S é o índice de refração do solvente.

Para cada ferrofluido são preparadas 5 amostras com diferentes concentrações. Para cada concentração é medido o índice de refração $n(\phi)$, e em seguida é medido o índice de refração do solvente n_S . Com os valores de $n(\phi)$ e n_S constrói-se um gráfico de n em função de ϕ (figura 5.1). $\Delta\phi$ é o valor da concentração do ferrofluido usado na medida de $n(\phi)$ e é definido como:

$$\Delta\phi = \phi - \phi_S, \quad (5.2)$$

ϕ_S é a concentração de ferro no solvente que vale zero.

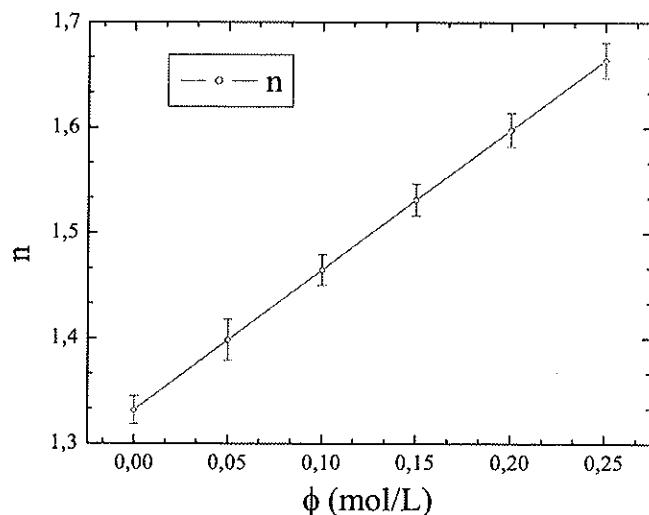


Figura 5.1: Índice de refração do ferrofluido surfactado EMG308 em função da concentrações de grãos.

Na tabela 5.1 apresentamos os valores obtidos de $\frac{\partial n}{\partial \phi}$ para os ferrofluidos surfactados (base aquosa, base óleo mineral), os ferrofluidos iônicos (ácidos e básicos) e ferrofluidos citratados.

FF	$\frac{\partial n}{\partial \phi}$
	Ferrofluido surfactado de base aquosa
EMG 308	$1,33 \pm 0,04$
EMG 408	$1,11 \pm 0,02$
EMG 509	$1,11 \pm 0,03$
EMG 605	$2,22 \pm 0,06$
EMG 607	$1,11 \pm 0,03$
EMG 807	$2,22 \pm 0,06$
	Ferrofluido surfactado de base óleo mineral
EMG 905	$1,08 \pm 0,03$
EMG 909	$1,10 \pm 0,01$
EMG 911	$1,07 \pm 0,03$
	Ferrofluido iônico
ácido (SA1 a SA15)	$1,32 \pm 0,05$
básico (SB1 a SB13)	$1,33 \pm 0,06$
	Ferrofluido citratado
SC1 a SC10	$1,31 \pm 0,07$

Tabela 5.1: $\frac{\partial n}{\partial \phi}$ para ferrofluidos surfactados de base aquosa, onde n_S é 1,332 (da água).

5.1.2 Determinação de $\frac{\partial n}{\partial T}$

Realizamos o mesmo tipo de medida descrita em 5.1.1, agora variando a temperatura da amostra, conectando o refratômetro a um banho térmico. Podemos ver pela figura 5.2 que $\frac{\partial n}{\partial T}$ independe da concentração de ferro e é praticamente a do solvente. Na tabela 5.2 encontram-se os valores de $\frac{\partial n}{\partial T}$ para ferrofluidos surfactados, iônicos e citratados de base aquosa.

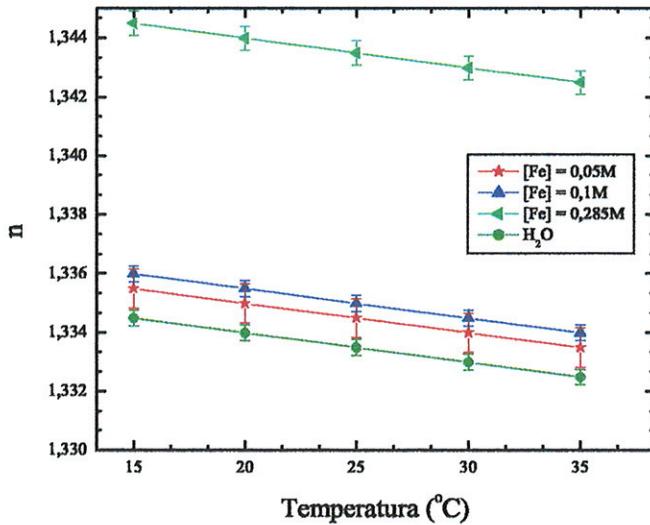


Figura 5.2: Índice de refração do ferrofluido surfactado EMG308 com diferentes concentrações de grãos em função da temperatura.

Ferrofluido	$\frac{\partial n}{\partial T} (10^{-4} K^{-1})$
Ferrofluido surfactado de base aquosa (séries EMG300 à EMG807)	-1,22 ± 0,05
Ferrofluido surfactado de base óleo mineral (série EMG900)	- 0,4 ± 0,1
Ferrofluido iônico ácido (SA1 a SA15)	-1,22 ± 0,05
Ferrofluido iônico básico (SB1 a SB13)	-1,22 ± 0,03
Ferrofluido citratado (SC1 a SC10)	-1,22 ± 0,01

Tabela 5.2: Valores de $\frac{\partial n}{\partial T}$

Através dessas medidas, verificamos que $\frac{\partial n}{\partial T}$ é praticamente independente da concentração de grãos, pelo menos no intervalo de concentrações investigadas. Conhecendo $\frac{\partial n}{\partial T}$ da amostra, podemos estimar o parâmetro C_T através da relação $C_T = \frac{bz_0\alpha P}{\pi\omega^2\kappa} \frac{\partial n}{\partial T}$ (equação 3.89).

5.2 Análise da evolução temporal de $I(z, t)$ para diferentes tempos de exposição $\tau/2$

Fixando-se uma posição z , podemos estudar a evolução temporal da transmitância (figuras 5.3 a 5.6). Analisando a figura 5.3, poderíamos considerar que a contribuição do Efeito Soret já saturou para tempos $\tau/2 \geq 10 \text{ ms}$. Entretanto, expondo a amostra a pulsos mais longos (figuras: 5.4, 5.5 e 5.6) podemos observar dois comportamentos distintos. Inicialmente para tempos curtos, temos um comportamento de evolução temporal da transmitância no qual ela diminui com o aumento de t . Para tempos maiores há uma inversão desse comportamento.

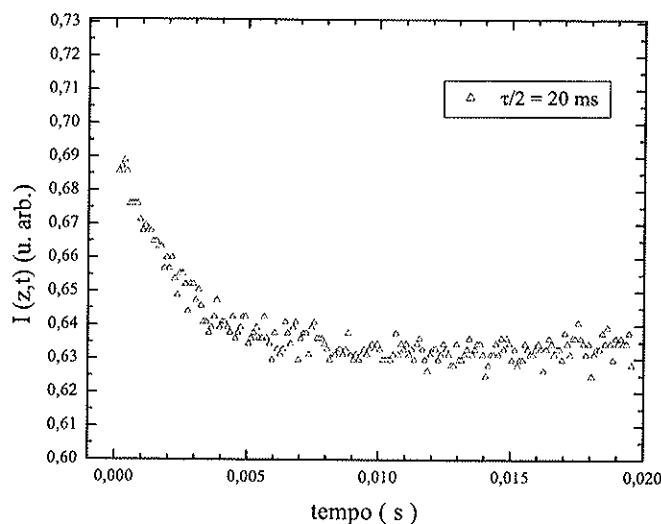


Figura 5.3: Evolução temporal da transmitância para $\tau/2 = 20 \text{ ms}$ e $z = 18 \text{ mm}$.

As curvas de evolução temporal foram obtidas com uma amostra citratada (SC-5, $\phi = 0.16\%$). O tempo de exposição é controlado por um *shutter*, onde o tempo entre uma medida e outra com o *shutter* fechado é de 3 segundos.

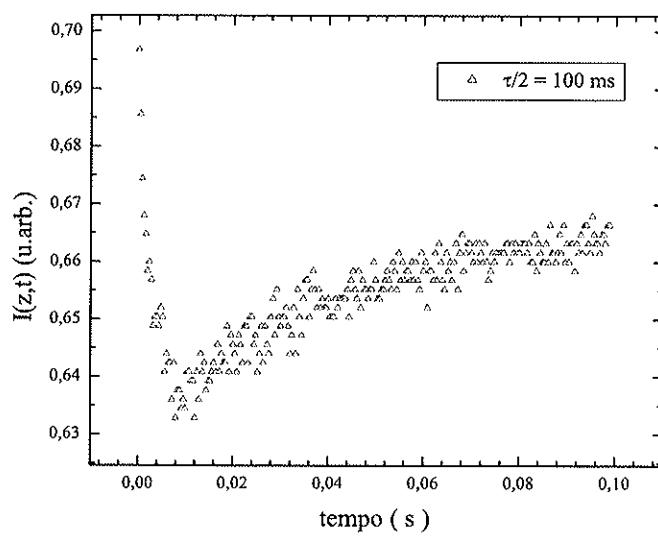


Figura 5.4: Evolução temporal da transmitância para $\tau/2 = 100 \text{ ms}$ e $z = 18 \text{ mm}$.

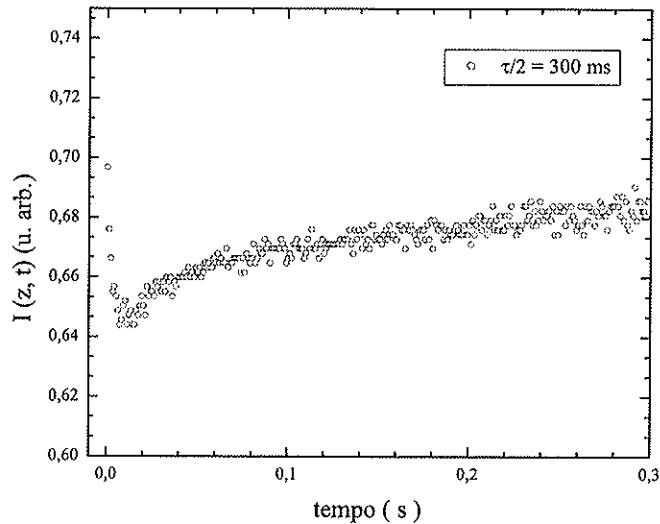


Figura 5.5: Evolução temporal da transmitância para $\tau/2 = 300 \text{ ms}$ e $z = 18 \text{ mm}$.

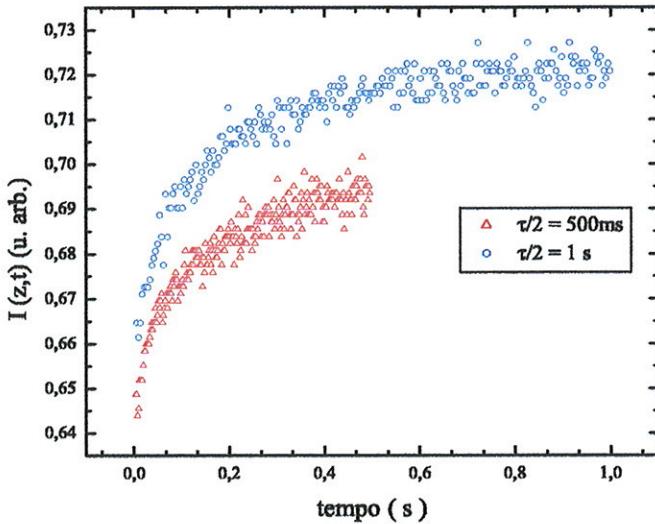


Figura 5.6: Evolução temporal da transmitância para $\tau/2 = 500\text{ ms}$, $\tau/2 = 1\text{ s}$ e $z = 18\text{ mm}$.

Analisando as figuras 5.4 e 5.5 poderíamos dizer que o início do Efeito Soret ocorreria aproximadamente em $\tau/2 = 10\text{ ms}$, porém, na figura 5.3, que comprehende a região de 0 a 20 ms, não observamos o início da contribuição do Efeito Soret.

Como as exposições das figuras 5.2 a 5.5 foram consecutivas, podemos observar que o tempo de espera entre uma medida e outra não foi suficiente para que a distribuição dos grãos magnéticos voltasse à condição inicial.

Devido à esse fato, quando uma varredura Z é realizada, dependendo do valor de $\tau/2$, podemos ter em uma dada posição z a contribuição do efeito de lente de matéria de posições anteriores. Fazendo-se uma varredura z para $\tau/2 = 20\text{ ms}$ e realizando um ajuste dos resultados à equação 3.87 (considerando-se C_N e C_T típicos) para cada posição z , encontramos que S_T varia com z , o que reforça a idéia que existe um efeito “memória” cumulativo entre

as posições z sucessivas (figura 5.7).

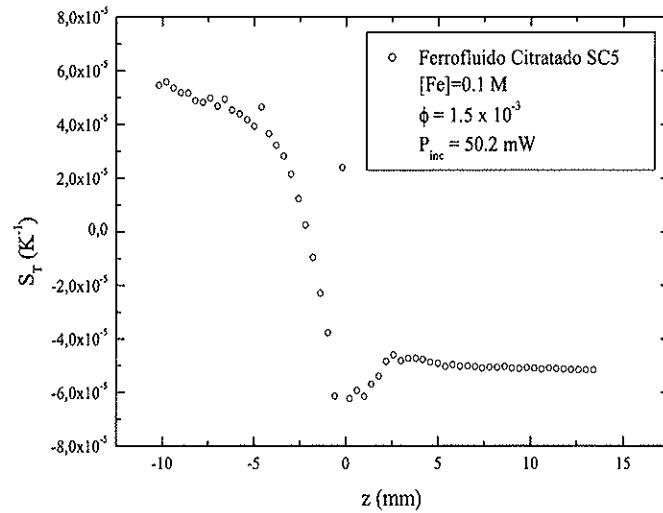


Figura 5.7: S_T versus z , obtido do ajuste da equação 3.87 a resultados experimentais de varredura Z , $\tau/2 = 20 \text{ ms}$.

Para contornar esse problema vamos fazer a hipótese que para $\tau/2 = 20 \text{ ms}$ o efeito da lente de matéria é pequeno e vamos analisar separadamente cada curva de evolução temporal da transmitância. Vemos que para $I(z, t \rightarrow 0)$ existe uma variação da transmitância para diferentes valores de z (figura 5.8). Podemos relacionar essa variação ao parâmetro C_N como visto na seção 3.6.1. Para tempos longos, da ordem de 1 segundo, a contribuição do efeito Soret já se estabeleceu completamente e $I(z, t \rightarrow \infty)$ traz informação do efeito Soret, do efeito de lente térmica e do efeito não-linear, onde podemos relacionar a variação de $I(z, t \rightarrow \infty)$ à C_s (conhecidos C_N e C_T) como visto na seção 3.6.3. Curvas da evolução temporal da transmitância, obtidas com tempos superiores a 1 segundo, apresentam a formação de anéis de difração e para exposições da ordem de 1 minuto, o valor de $I(z, t \rightarrow 1 \text{ min})$ é igual a $I(z, t \rightarrow 0)$ (figura 5.9). Nessa situação há a degradação térmica do ferrofluído com a formação de aglomerados de grãos. Esse processo é irreversível e o ferrofluído deve ser

abandonado.

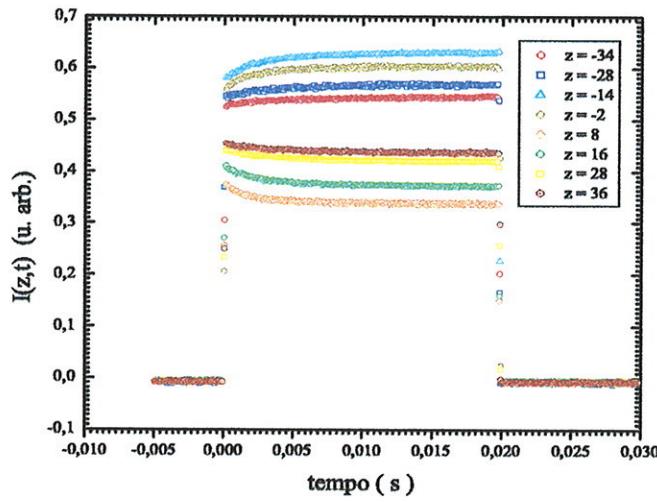


Figura 5.8: Curvas de evolução temporal da transmitância para diferentes posições de z e $\tau/2$ de 20 ms.

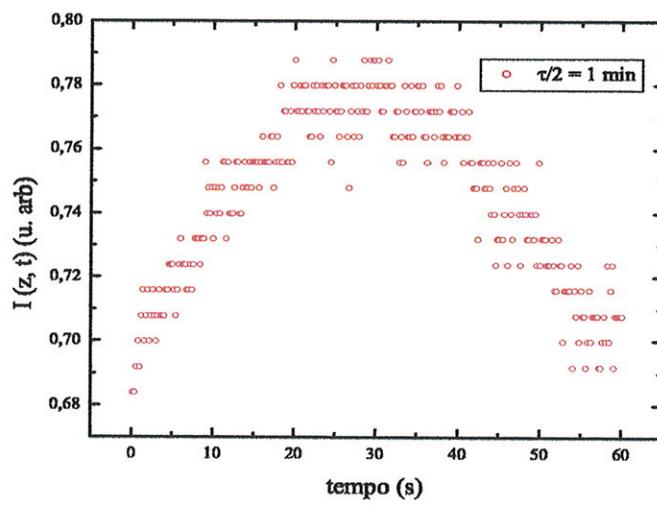


Figura 5.9: Curva de evolução temporal da transmitância com $\tau/2$ de 1 minuto.

5.3 Metodologia de análise

Com base na análise das curvas de evolução temporal da transmitância para diferentes tempos de exposição da amostra ao feixe de luz apresentadas na seção 5.2, concluímos que podemos obter o parâmetro C_N através das experiências com $\tau/2 = 20 \text{ ms}$ quando $t \rightarrow 0$ e o parâmetro C_s com as experiências com $\tau/2 = 1 \text{ s}$. C_T será obtido utilizando-se a equação 3.88.

5.4 Resultados Experimentais

5.4.1 Determinação de C_N

Na figura 5.10 apresentamos uma curva típica de $I(z, t \rightarrow 0)$ em função de z para uma varredura Z com tempo de exposição de 20 ms, onde C_N é obtido pela variação pico-vale presente na curva. Na tabela 5.3 encontram-se os valores obtidos de C_N dos ferrofluidos utilizados nesse trabalho.

A obtenção de C_N será feita da seguinte maneira:

Construimos uma curva de C_N em função de $\Delta I_{pv}(z, 0)$ ($\Delta I_{pv} = \frac{I(z_{pico}, 0)}{I(0, 0)} - \frac{I(z_{vale}, 0)}{I(0, 0)}$) através da equação 3.88 (figura 5.11).

Da curva experimental (figura 5.10) calculamos o valor de ΔI_{pv} . Com o valor de ΔI_{pv} , voltamos a curva de C_N em função de ΔI_{pv} e encontramos o C_N correspondente. Esse procedimento é realizado para cada ferrofluido utilizado.

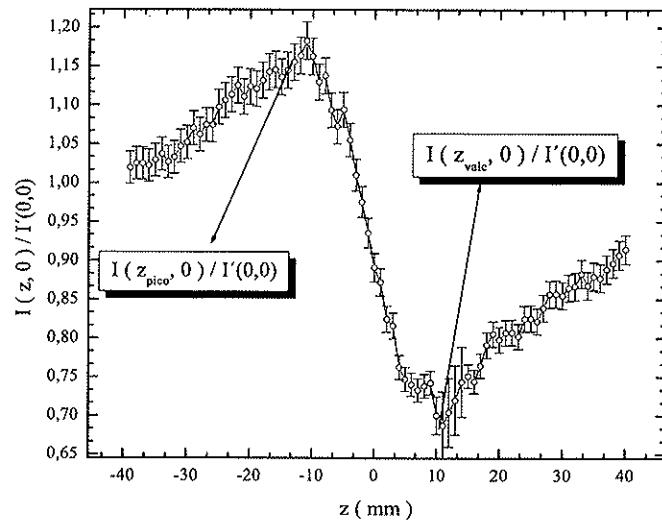


Figura 5.10: Transmitância normalizada em função de z , medida em $t \rightarrow 0$. Ferrofluído citratado SC5, $\phi = 0,16\%$, $\tau/2 = 20 \text{ ms}$.

5.4.2 Determinação de C_T

Como descrito na seção 3.6.2, C_T pode ser obtido independentemente das medidas de varredura Z. Na tabela 5.4 estão os valores de C_T para os ferrofluídos utilizados neste trabalho:

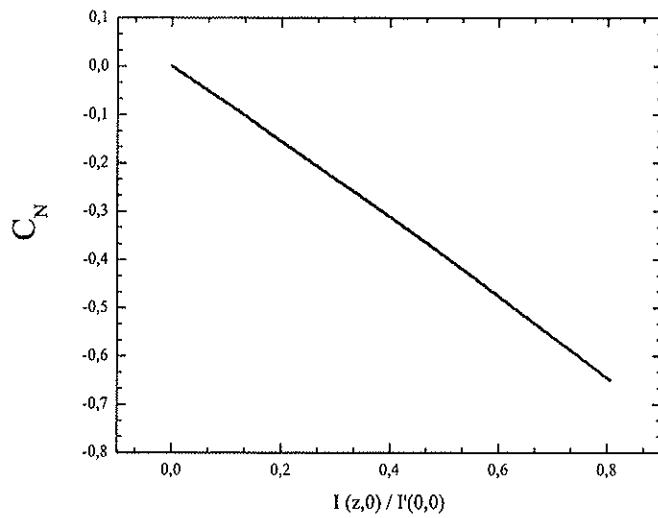


Figura 5.11: Curva de calibração de C_N para ferrofluído citratado SC5.

5.4.3 Determinação de S_T

Determinação do sinal de S_T

Ao observarmos as curvas de evolução temporal da transmitância para tempos de exposição da ordem de 1 segundo notamos que: para ferrofluidos que apresentam S_T negativo, as curvas temporais crescem ao longo do tempo e para ferrofluidos com S_T positivo as curvas temporais decrescem (figura 5.12), como visto na seção 3.6.4. Este comportamento é observado para valores de z positivos e negativos.

Na tabela 5.5 apresentamos os sinais encontrados para ferrofluidos iônicos (ácido e básico) e ferrofluído citratado. Pelos resultados obtidos com os ferrofluidos iônicos podemos encontrar uma dependência de S_T com a carga superficial da partícula de ferro, ou seja S_T é negativo quando a carga superficial for positiva e S_T é positivo quando a carga superficial

Ferrofluido	ϕ %	Potência mW	pH	C_N
ácido	0,32	50,2	2,86	$-0,23 \pm 0,05$
básico	0,32	50,2	11,86	$-0,25 \pm 0,05$
citratado	0,16	50,2	7,34	$-0,22 \pm 0,03$
citratado	0,32	50,2	7,25	$-0,39 \pm 0,05$
citratado	0,4	50,2	7,25	$-0,51 \pm 0,04$
EMG 308	0,45	30	8	$-0,49 \pm 0,07$
EMG 408	0,45	30	7	$-0,41 \pm 0,05$
EMG 509	0,45	30	8	$-0,47 \pm 0,05$
EMG 605	0,2	30	9,2	$-0,33 \pm 0,05$
EMG 605	0,45	30	9,2	$-0,51 \pm 0,03$
EMG 605	0,6	30	9,2	$-0,66 \pm 0,07$
EMG 607	0,45	30	9,1	$-0,53 \pm 0,07$
EMG 807	0,45	30	6,7	$-0,54 \pm 0,07$
EMG 905	0,08	3	6,1	$-0,09 \pm 0,01$
EMG 909	0,08	3	6,5	$-0,08 \pm 0,03$
EMG 911	0,08	3	6,9	$-0,12 \pm 0,05$

Tabela 5.3: Valores de C_N

for negativa.

Na tabela 5.6 apresentamos os sinais de S_T para ferrofluidos surfactados de base aquosa e na tabela 5.7 apresentamos os sinais de S_T para ferrofluidos surfactados de base óleo mineral. Pela tabela 5.6 encontramos que o sinal de S_T tem um comportamento oposto ao encontrado nos ferrofluidos iônicos. Para os ferrofluidos surfactados de base aquosa, S_T é positivo quando a carga superficial é positiva e S_T é negativo quando a carga superficial é negativa. No caso

Ferrofluido	ϕ %	α cm^{-1}	Potência mW	$\frac{\partial n}{\partial T}$ K^{-1}	pH	C_T
ácido	0,32	26,2	50,2	$-1,22 \times 10^{-4}$	2,86	$-1,28 \pm 0,05$
básico	0,32	27,3	50,2	$-1,22 \times 10^{-4}$	11,86	$-1,35 \pm 0,04$
citratado	0,16	13,1	50,2	$-1,22 \times 10^{-4}$	7,34	$-0,64 \pm 0,05$
citratado	0,32	26,2	50,2	$-1,22 \times 10^{-4}$	7,25	$-1,2 \pm 0,3$
citratado	0,4	39,3	50,2	$-1,22 \times 10^{-4}$	7,25	$-1,9 \pm 0,2$
EMG 308	0,45	41,4	30	$-1,22 \times 10^{-4}$	8	$-1,22 \pm 0,02$
EMG 408	0,45	41,5	30	$-1,22 \times 10^{-4}$	7	$-1,22 \pm 0,03$
EMG 509	0,45	39,3	30	$-1,22 \times 10^{-4}$	8	$-1,15 \pm 0,02$
EMG 605	0,2	15,2	30	$-1,22 \times 10^{-4}$	9,2	$-0,44 \pm 0,02$
EMG 605	0,45	30,1	30	$-1,22 \times 10^{-4}$	9,2	$-0,89 \pm 0,02$
EMG 605	0,6	42,3	30	$-1,22 \times 10^{-4}$	9,2	$-1,2 \pm 0,2$
EMG 607	0,45	39,3	30	$-1,22 \times 10^{-4}$	9,1	$-1,15 \pm 0,02$
EMG 807	0,45	39,3	30	$-1,22 \times 10^{-4}$	6,7	$-1,15 \pm 0,02$
EMG 905	0,08	6,5	3	$-0,4 \times 10^{-4}$	6,1	$-0,019 \pm 0,002$
EMG 909	0,08	6,5	3	$-0,4 \times 10^{-4}$	6,5	$-0,019 \pm 0,002$
EMG 911	0,08	6,5	3	$-0,4 \times 10^{-4}$	6,9	$-0,018 \pm 0,002$

Tabela 5.4: Valores de C_T . α é a absorção, $\frac{\partial n}{\partial T}$ é o coeficiente termo-óptico.

Ferrofluido	S_T
Ferrofluido iônico ácido	-
Ferrofluido iônico básico	+
Ferrofluido citratado	-

Tabela 5.5: Sinal de S_T de ferrofluidos iônicos e citratados

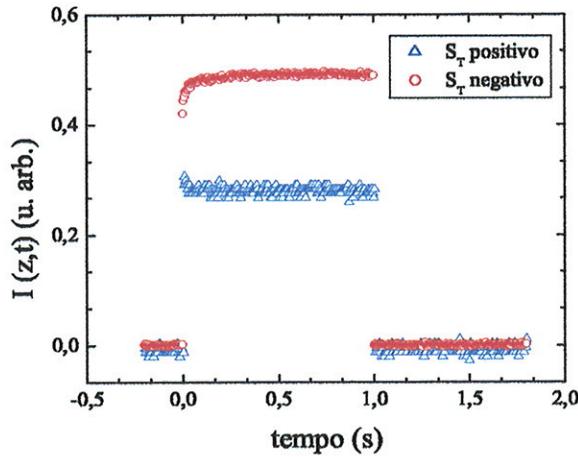


Figura 5.12: Evolução temporal da transmitância para S_T positivo (ferrofluido surfactado EMG605, $\phi = 0,2\%$) e negativo (ferrofluido citratado SC5, $\phi = 0,32\%$).

do ferrofluido surfactado a base de óleo mineral, que não possue carga superficial, apresentou S_T negativo.

Nossos resultados experimentais indicam que o sinal de S_T não depende únicamente da carga superficial dos grãos, mas da combinação entre o líquido de transporte e a carga superficial.

FF	M_s (Gauss)	Tamanho Grão Å	densidade (g/ml)	ϕ %	pH	Surfactante	S_T
EMG 308	60	100	1,05	0,45	8-9	aniônico	-
EMG 408	60	100	1,07	0,45	7	aniônico	-
EMG 509	30	100	1,02	0,45	8-9	aniônico	-
EMG 605	200	100	1,18	0,45	9-10	cationíco	+
EMG 607	100	100	1,1	0,45	9-10	cationíco	+
EMG 807	100	100	1,1	0,45	6-7	aniônico	-

Tabela 5.6: Ferrofluidos surfactados de base aquosa. FF é o ferrofluido, M_s é a magnetização de saturação da solução mãe, ϕ é a concentração volumétrica de material magnético.

FF	M_s (Gauss)	Tamanho Grão Å	densidade (g/ml)	ϕ %	S_T
EMG 905	400	100	1,24	0,08	-
EMG 909	200	100	1,02	0,08	-
EMG 911	100	100	0,89	0,08	-

Tabela 5.7: Ferrofluidos surfactados de base óleo mineral. FF é o ferrofluido, M_s é a magnetização de saturação da solução mãe, ϕ é a concentração volumétrica de material magnético.

Dos resultados obtidos podemos concluir que:

- O sinal de S_T depende do sinal da carga superficial dos grãos para o caso dos ferrofluidos iônicos.
- No caso dos ferrofluidos surfactados de base aquosa, o comportamento da termodifusão em relação ao sinal da carga superficial dos grãos é oposto ao dos iônicos.
- A natureza do líquido de transporte, influencia o comportamento da termodifusão em ferrofluidos, no entanto, ferrofluidos com o mesmo líquido de transporte pode ter

$S_T > 0$ ou $S_T < 0$.

- O comportamento de S_T depende da combinação da carga superficial dos grãos e do líquido de transporte.

No caso dos ferrofluidos iônicos, a estabilidade coloidal é mantida pelo equilíbrio ácido-base entre a superfície do grão e o meio, responsável por manter a superfície do grão eletricamente carregada. Sabemos que, quando um sistema coloidal tende ao ponto de carga zero [1], a densidade superficial de carga dos grãos decresce e o sistema tende a flocular. Nessa situação, a distância entre os grãos diminui até a separação de fases. Sabe-se que o equilíbrio ácido-base nos colóides depende da temperatura. O mecanismo que determina o sinal do coeficiente Soret em ferrofluidos pode estar relacionado com a modificação deste equilíbrio com a temperatura. Dependendo do sentido dessa modificação, ambas as situações podem estar presentes (aumento ou diminuição das cargas elétricas superficiais dos grãos). No caso dos ferrofluidos iônicos básicos a carga dos grãos poderia estar aumentando na posição do feixe laser uma vez que a distância entre os grãos aumenta na região quente da amostra ($S_T > 0$, isto é, os grãos migram para a região mais fria da amostra). Nos ferrofluidos iônicos ácidos a carga dos grãos poderia estar diminuindo na posição do feixe laser uma vez que a distância entre os grãos diminui na região quente da amostra ($S_T < 0$, isto é, os grãos migram para a região mais quente da amostra).

No caso dos ferrofluidos surfactados, esta explicação não pode ser aplicada pois a estabilidade do colóide não é devida a repulsão eletrostática, mas a interações estéricas. Podemos, entretanto, considerar um cenário similar ao dos ferrofluidos iônicos, isto é, aumento ou diminuição da interação entre os grãos: modificações na camada de surfactação que envolve o grão (“coating”) poderiam ocorrer como função da temperatura.

No caso dos surfactantes catiônicos, o aumento da temperatura na região do feixe laser poderia tornar mais eficiente a repulsão estérica entre os grãos aumentando a distância

entre eles. No caso dos ferrofluidos aniónicos, o processo poderia se dar de maneira inversa, diminuindo a distância entre eles ($S_T < 0$). Esse incremento ou diminuição na eficiência da repulsão estérica entre grãos poderia se dar por um aumento ou diminuição no número de surfactantes presentes na superfície dos grãos.

A primeira descrição teórica do efeito Soret em ferrofluidos iônicos foi feita por Morozov [2] em 1999. Em seu artigo ele considera a existência de ambos os sinais de S_T . Em seu modelo de termodifusão para ferrofluidos iônicos, ele mostra que o sinal de S_T depende da magnitude do potencial eletrostático na superfície dos grãos e do comprimento de Debye (diâmetro do grão igual a $\lambda/20$).

A variação do sinal de S_T é prevista pela variação da resistência iônica da solução. Como o tratamento é simétrico com respeito ao sinal da carga dos grãos e contra-íons ao redor deles, o mesmo comportamento de termodifusão é encontrado se mudarmos o sinal da carga do grãos e dos contra-íons. Neste contexto, grãos com cargas positivas ou negativas (ferrofluidos ácidos e básicos) apresentam o mesmo comportamento. Entretanto isso não é verificado em nossos resultados.

Determinação da amplitude de S_T e sua dependência com ϕ .

Na figura 5.13 apresentamos uma curva típica de $I(z, t \rightarrow \infty)$ em função de z. $t \rightarrow \infty$ significa tempos no final do pulso laser, para uma varredura Z com tempo de exposição de 1 segundo. Obtemos C_s seguindo o mesmo procedimento apresentado na seção 5.4.1 para a determinação de C_N .

Com C_N e C_T conhecidos (seções 5.4.1 e 5.4.2), construimos uma curva de C_s em função de $\Delta I_{pv}(z, \infty)$, com $\Delta I_{pv} = \frac{I(z_{pico}, \infty)}{I(0, \infty)} - \frac{I(z_{vareta}, \infty)}{I(0, \infty)}$ calculado através da equação 3.90 (figura 5.14).

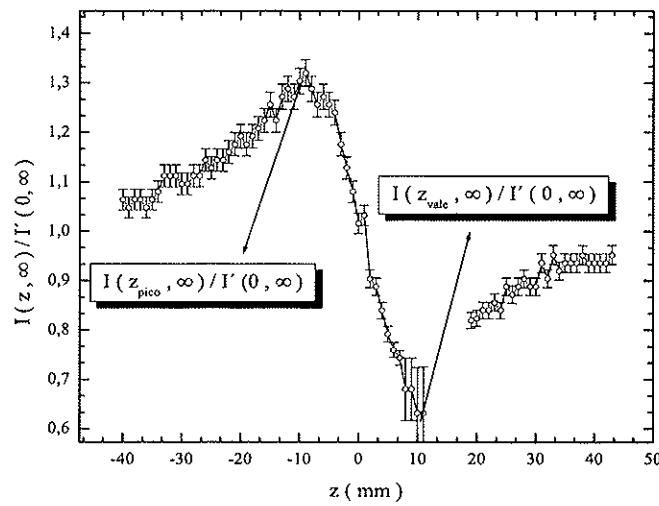


Figura 5.13: Transmitância normalizada em função de z . Ferrofluído citratado SC5, $\phi = 0,16\%$

Das curvas experimentais da transmitância normalizada em função de z (uma típica é mostrada na figura 5.13) calculamos o valor de ΔI_{pv} . Com o valor de ΔI_{pv} , voltamos a curva de C_s em função de ΔI_{pv} e encontramos o C_s correspondente. Esse procedimento é realizado para cada ferrofluído utilizado.

Efetuamos medidas de varredura z com $\tau/2 = 1\ s$ com ferrofluidos citratados e ferrofluidos surfactados catiônicos de base aquosa em diferentes concentrações. Nas figuras 5.15 e 5.16 vemos que S_T aumenta com o aumento da concentração de Fe e que S_T/ϕ é praticamente constante (tabela 5.8).

Nossos resultados são similares aos encontrados pela técnica de espalhamento Rayleigh forçado [3]. Na tabela 5.8 encontram-se os valores de S_T/ϕ para ferrofluidos citratados e ferrofluidos surfactados catiônicos, obtidos pelas técnicas de Espalhamento Rayleigh Forçado e por varredura Z. Podemos notar que para o mesmo tipo de ferrofluído, os valores de S_T/ϕ

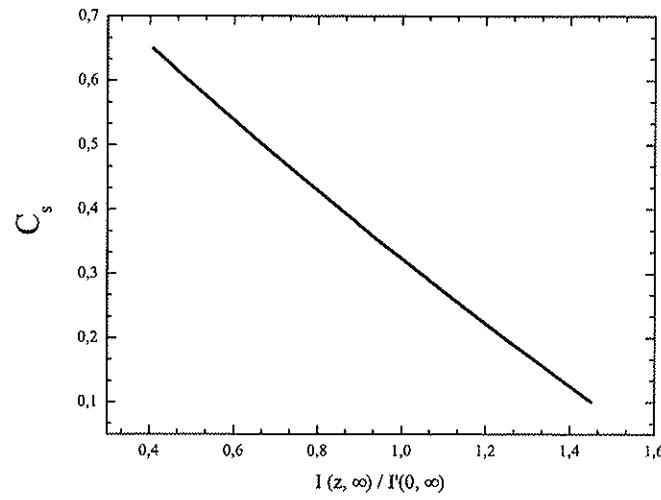


Figura 5.14: Curva de calibração para C_s . Ferrofluido citratado SC5, $\phi = 0,16\%$.

podem ser diferentes independentemente da técnica de medida utilizada. Esse fato parece ser devido ao processo de fabricação do ferrofluido, pois se fizermos medidas com dois ferrofluido similares em suas características, mas fabricados de matrizes diferentes, encontraremos o mesmo sinal e comportamento de S_T com ϕ , mas valores absolutos que podem ser diferentes. No caso dos ferrofluidos surfactados, essa diferença entre os valores de S_T/ϕ pode ser devida ao fato de desconhecermos qual o surfactante utilizado na fabricação do ferrofluido. Para o caso dos ferrofluidos citratados, essa diferença pode ser devida a força iônica, quantidade de citrato livre no ferrofluido ou outros fatores que nos são desconhecidos ao longo da fabricação das matrizes de ferrofluido.

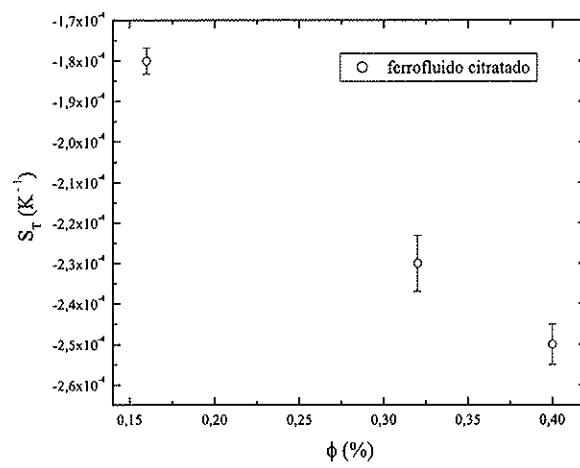


Figura 5.15: Dependência do coeficiente Soret (S_T) com a concentração de Fe para ferrofluído citratado.

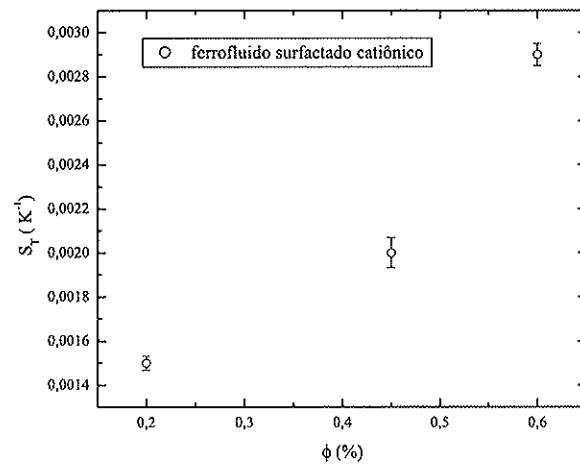


Figura 5.16: Dependência do coeficiente Soret (S_T) com a concentração de Fe para ferrofluído surfactado catiônico.

Ferrofluido	código	método de medida	S_T/ϕ	referência
iônico	V207cit	Esp. Rayleigh Forçado	-0,1	[3, 4]
	FFD42	Esp. Rayleigh Forçado	-0,0138	[3, 4]
	SC5	Varredura Z	-0,18	nosso resultado
surfactado catiônico	CX207BNE	Esp. Rayleigh Forçado	0,161	[3, 4]
	D26AO	Esp. Rayleigh Forçado	0,35	[3, 4]
	EMG605	Varredura Z	0,45	nosso resultado

Tabela 5.8: Valores de S_T/ϕ para ferrofluido iônico e ferrofluido surfactado catiônico.

Bibliografia

- [1] B. Berkovski and V. Bashtovoy, *Magnetics Fluids and Applications Handbook*, Wallingford: Begell House, 1996.
- [2] K. I. Morozov, “Thermal diffusion in disperse systems”, Journal of Experiment and Theoretical Physics, **88**, 944-946(1999).
- [3] J. Lenglet, A. Bourdon, J. C. Bacri and G. Demouchy, “*Thermodiffusion in magnetic colloids evidenced and studied by forced Rayleigh scattering experiments*”, Phys. Rev. E **65**, 031408-1-14 (2002).
- [4] A. Mezulis, G. Demouchy, A. Bee, D. Talbot, K. Dagan, J. C. Bacri and A. Bourdon, “*2D nanoparticles diffusion and thermodiffusion induced by an optical image in magnetic colloids*”, submetido ao European Physical Journal E.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

As conclusões deste trabalho podem ser agrupadas, essencialmente, em dois temas: i) a utilização da técnica de varredura Z no estudo da termodifusão em ferrofluidos, e ii) o estudo do coeficiente Soret de ferrofluidos.

i) a técnica de varredura Z

Com relação à utilização da varredura Z no estudo da termodifusão de ferrofluidos, propusemos uma generalização do modelo de lente térmica, introduzindo o conceito de lente de matéria. Nesse modelo, a variação no índice de refração de uma amostra de ferrofluido submetida a um feixe laser é devida três fatores, a saber, à variação de temperatura da amostra, à variação da concentração de grãos magnéticos e à intensidade do feixe laser. Devido a um efeito cumulativo da migração de grãos magnéticos gerada pelo gradiente de temperatura na amostra, bem como os diferentes tempos característicos de cada fenômeno, a utilização das expressões teóricas derivadas da generalização do modelo de lente térmica deve seguir alguns procedimentos que levam em conta esses diferentes tempos característicos dos processos envolvidos. Nosso trabalho investigou em detalhes esse aspecto e concluiu

por um método de análise dos resultados de uma varredura Z que requer a realização de duas experiências, com duração de pulsos diferentes, para a determinação de S_T . Uma vez que o tempo característico da termodifusão é da ordem de segundos, uma varredura Z com pulsos da ordem de $20ms$ é utilizada para a determinação do coeficiente C_N , necessário para a obtenção posterior de S_T . Após determinado C_N , uma nova varredura Z com duração de pulso da ordem de $1s$ é feita para a determinação de S_T . Na metodologia proposta, a determinação de C_N é feita tomando-se a transmitância da amostra logo no início do pulso laser, considerando-se que nessas condições a contribuição da termodifusão seja pequena. A determinação de S_T é feita a partir das transmitâncias tomadas nos instantes finais do pulso laser. O sinal de S_T é determinado por simples inspeção do comportamento da transmitância em função do tempo, para uma dada posição z, com pulsos laser de duração da ordem de $1s$. A técnica se mostrou simples e rápida na determinação tanto do módulo quanto do sinal de S_T , em particular o sinal é trivialmente determinado por simples inspeção da resposta da amostra a um pulso laser incidente. A utilização dessa técnica, o modelo proposto e o método de análise são originais e possibilitaram o estabelecimento de um novo instrumento de investigação da termodifusão em colóides magnéticos.

ii) termodifusão em ferrofluidos

Com relação ao estudo propriamente dito da termodifusão em ferrofluidos, nossos estudos puderam, pela primeira vez, estabelecer regras que agruparam os diferentes ferrofluidos em categorias, apenas considerando o sinal de S_T .

A característica de ferrofluidos termofóbicos e termofílicos, descritos nas tabelas 5.5, 5.6 e 5.7, permitiu a previsão do sinal de S_T , relacionando-o ao tipo de ferrofluído (iônico ou surfactado), líquido de transporte e sinal da carga elétrica na superfície dos grãos. Este resultado está servindo de guia para químicos sintetizarem novos ferrofluidos já conhecendo, a priori, o sinal de seu coeficiente de termodifusão.

Os módulos de S_T , determinados de acordo com os procedimentos descritos neste trabalho, se mostraram proporcionais a ϕ , resultado obtido em soluções mais concentradas, utilizando-se a técnica de Espalhamento Rayleigh Forçado.

Uma possível origem física para os comportamentos termofóbico e termofílico dos fluidos magnéticos poderia estar relacionada a mudanças na intensidade das forças que mantêm o equilíbrio coloidal, por ação da temperatura.

6.1 Perspectivas

Com o desenvolvimento de um modelo e método de análise para o estudo do efeito Soret em ferrofluidos, pretendemos futuramente investigar as possíveis causas para a variação dos valores encontrados de S_T em ferrofluidos com características físico-químicas similares.

Entre os fatores que no nosso entender merecem uma investigação mais aprofundada destacamos:

- carga de superfície e força iônica :

O valor (amplitude) do coeficiente Soret de um ferrofluido pode estar relacionado com a quantidade de íons na superfície do grão (carga de superfície) ou na solução (força iônica). Aumentando a quantidade de OH^- (ferrofluido básico) ou H^+ (ferrofluido ácido), seria possível observar se a amplitude de S_T depende da quantidade de íons presentes no sistema.

- tamanho do grão:

Uma análise comparativa entre amostras de ferrofluidos com diferentes tamanhos de grão poderia indicar uma dependência desse parâmetro com a amplitude de S_T .

A partir destas investigações, esperamos entender melhor o comportamento dos ferrofluidos e, com isso ser capazes não só de classificá-los de acordo com o sinal de S_T como também agrupá-los de acordo com a amplitude de S_T .

Outro estudo interessante seria analisar a relação entre o efeito Soret e o efeito do campo magnético sobre ferrofluidos. Poderíamos determinar se o campo magnético favorece ou dificulta a migração dos grãos para regiões mais quentes ou mais frias da amostra.

Por fim, também podemos investigar a dependência de S_T com o comprimento de onda do laser incidente. A exposição de um mesmo material a feixes laser de comprimentos de onda diferentes poderia ser útil na compreensão do fenômeno da termodifusão.

Apêndice A

Matriz ABCD

A.1 Propagação do feixe através da matriz ABCD

Sendo o feixe incidente um feixe gaussiano, o módulo campo elétrico $E(r,z)$ pode ser expresso através da equação [1]

$$E(r,z) = E_0 \frac{q_0}{q(z)} \exp \left(-\frac{ikr^2}{2q(z)} - ikz \right) \quad (\text{A.1})$$

onde o termo $q(z)$ é composto de uma parte real e uma parte imaginária

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi \omega^2(z)}. \quad (\text{A.2})$$

Nesta equação, $R(z)$ corresponde ao raio de curvatura da frente de onda do feixe

$$R(z) = z[1 + (z_0/z)^2] \quad (\text{A.3})$$

e $\omega(z)$ corresponde à distância na qual a intensidade do feixe cai a $1/e^2$ da intensidade no centro. Tal grandeza pode ser descrita como o raio do feixe na posição z , sendo dada por

$$\omega^2 = \omega_0^2[1 + (z/z_0)^2] \quad (\text{A.4})$$

O termo q_0 corresponde ao valor de $q(z)$ para $z = 0$. Verifica-se facilmente que $q_0 = iz_0$, onde z_0 é o comprimento de Rayleigh e ω_0 é o raio mínimo do feixe na posição z_0 .

Através da formulação da Lei de Matriz ABCD, podemos escrever a variação de q e ω em função da propagação do feixe em diferentes elementos ópticos, onde q e ω são expressos pelas equações [2]:

$$q(z)_i = \frac{Aq_0 + B}{Cq_0 + D} \quad (\text{A.5})$$

$$R = \frac{A^2 z_0^2 + B^2}{AC z_0^2 + BD} \quad (\text{A.6})$$

$$\omega^2 = \frac{\lambda}{\pi} \left[\frac{A^2 z_0^2 + B^2}{(AD - BC) z_0} \right] \quad (\text{A.7})$$

A , B , C e D são os elementos da Matriz ABCD.

No sistema em estudo, a matriz ABCD contém somente três elementos ópticos como representado pela figura A.1

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & Z_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/f(t) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & Z_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

Podemos então escrever ω_2 como:

$$\omega_2^2 = \omega_0^2 Z_2^2 \left[\left(\frac{1}{Z_2} - \frac{1}{f} \right)^2 + \frac{(1 - \frac{z}{f})^2 + \frac{z}{Z_2}}{z_0^2} \right] \quad (\text{A.9})$$

Para campo distante $\frac{1}{Z_2} \rightarrow 0$ temos:

$$\omega_2^2 = \omega_0^2 Z_2^2 \left[\frac{1}{f^2} + \frac{(1 - \frac{z}{f})^2}{z_0^2} \right] \quad (\text{A.10})$$

$$= \frac{\omega_0^2 Z_2^2}{z_0^2} \left[1 - 2\gamma \frac{z_0}{f^2} + (1 + \gamma^2) \left(\frac{z_0}{f} \right)^2 \right] \quad (\text{A.11})$$

onde $\gamma = z/z_0$ e $\frac{1}{f} = -\frac{d^2 l}{dr^2}$, l é a diferença de caminho óptico [3].

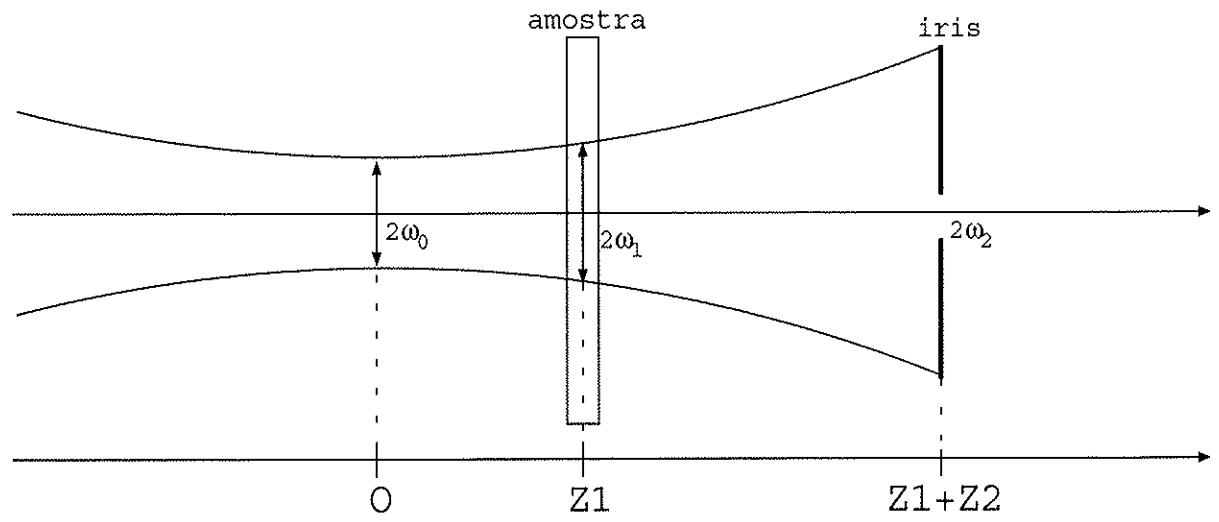


Figura A.1: A amostra é colocada a uma distância Z_1 da cintura do feixe. Z_2 indica a distância entre a amostra e a íris. A cintura do feixe em $z = 0$, na posição da amostra ($z = z_1$) e na íris ($z = z_1 + z_2$) são respectivamente ω_0 , ω_1 e ω_2 .

Bibliografia

- [1] A. E. Siegman, *Introduction to Lasers and Maser*, McGraw-Hill, New York 1971.
- [2] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1987).
- [3] Born and Wolf, *Principles of Optics*, sixth edition, Cambridge.

Apêndice B

Caracterização do Feixe Gaussiano

B.1 Equação de Onda

Considerando uma aproximação paraxial [1] na derivação da equação da onda propagando-se na direção z , o módulo do campo elétrico pode ser escrito como:

$$E(\rho, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} e^{i\phi} \exp\left[\frac{-ik\rho^2}{2R(z)} - ikz\right] \exp\left[\frac{-\rho^2}{w^2(z)}\right] e^{-i\omega t}, \quad (\text{B.1})$$

onde o raio de curvatura da frente de onda $R(z)$ é dado por:

$$R(z) = z[1 + (\frac{z_0}{z})^2], \quad (\text{B.2})$$

e o raio do feixe $w(z)$ na posição z é

$$w(z) = w_0[1 + (\frac{z_0}{z})^2]. \quad (\text{B.3})$$

w_0 é o raio do feixe na cintura e z_0 é o comprimento de Rayleigh. A relação de w_0 e z_0 é dada por:

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (\text{B.4})$$

A intensidade do feixe gaussiano é proporcional ao quadrado do módulo do campo, que é dada por:

$$I(\rho, z) = I_0 \frac{w_0^2}{w^2(z)} \exp\left(\frac{-2\rho^2}{w^2(z)}\right). \quad (\text{B.5})$$

I_0 corresponde à intensidade máxima, que ocorre no centro da cintura do feixe, ou seja em $\rho = 0$ e $z = 0$.

O termo de fase é dado por:

$$\phi(z) = \arctan\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (\text{B.6})$$

B.2 Comprimento de Rayleigh

O comprimento de Rayleigh (z_0) corresponde à região, a partir da cintura do feixe, onde passamos do campo próximo para o campo distante, e é a posição onde o raio do feixe vai a 1,41 do raio na cintura do feixe, como pode ser visto na figura B.1

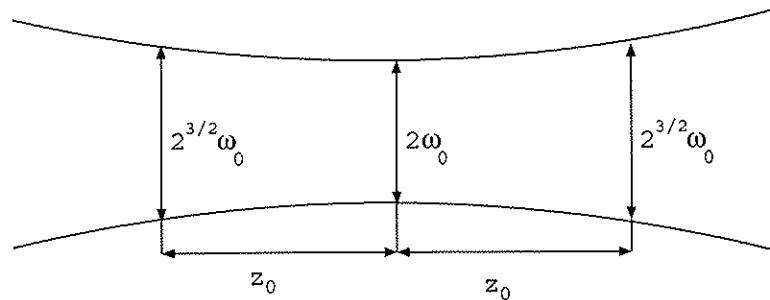


Figura B.1: Região da cintura do feixe, mostrando o diâmetro do feixe $2w_0$, o comprimento de Rayleigh z_0 e o diâmetro na posição $z = z_0$

O parâmetro confocal do feixe corresponde ao dobro do comprimento de Rayleigh, e marca a região onde a intensidade é máxima.

B.3 Transmitância por uma abertura circular

A transmitância do feixe gaussiano por uma abertura circular coaxial ao feixe pode ser calculada a partir da intensidade do feixe gaussiano (equação B.5), onde a abertura circular tem raio r_c . A potência transmitida pela abertura será:

$$P_T(z) = 2\pi \int_0^{r_c} I(\rho, z) \rho d\rho = P(1 - \exp^{\frac{-2r_c^2}{w^2(z)}}) \quad (\text{B.7})$$

Bibliografia

- [1] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1987).
- [2] Born and Wolf, *Principles of Optics*, sixth edition, Cambridge.
- [3] A. E. Siegman, *Introduction to Lasers and Maser*, McGraw-Hill, New York 1971

Apêndice C

Programa de Aquisição

Programa de aquisição de dados para o experimento de varredura Z. Esse programa captura os dados do osciloscópio através da saída GPIB. Através desse programa podemos aumentar a resolução temporal das curvas de varredura Z, monitorar a potência de saída do laser e adquirir uma curva temporal em cada posição. Esse programa de aquisição foi desenvolvido em conjunto com o Dr. Odair Gimenes, utilizando o software “*SampLin*”, em sistema operacional “*Linux*”.

```
//mensagem inicial
message INFO, "Usar canal um do osciloscópio"
//parâmetros para o motor
baud$="SR3"; //velocidade transmissão porta serial: 9600 baud
velocidade=50000; //velocidade absoluta steps/sec
velocidade$="1VA"+ str$(velocidade);
aceleracao=75000; //steps/sec2
aceleracao$="AC"+ str$(aceleração);
home$="1DH"; // Home é a posição que está
formato$="FO08"; // ASCII string + XON/XOFF + RS232 error unidades$="1FM01"; // pulse units
```

```

//variáveis para o osciloscópio
numpontos=500; //número de pontos na escala x
numpontos$=str$(numpontos);
DIM t[numpontos]; //aqui será colocado a escala x (tempo)
DIM pre[5]; DIM y[numpontos+3]; //em y será colocado os dados do eixo vertical
DIM volts[100,numpontos]; //que serão convertidos para tensão e colocados aqui

primeiro=1; primeiro$=str$(primeiro); //primeiro ponto da faixa com numpontos de largura
ultimo=500; ultimo$=str$(ultimo); //último ponto da faixa (< numpontos)
canal$="CH1"; //Canal do osciloscópio CH2 para canal 2 ...

//Parâmetros iniciais default
desl=0.2; //Espaçamento por medição (mm)
desl$=str$(desl);
numvez=1; //Número de pontos no eixo z
numvez$=str$(numvez);
corridas=1; //Número de corridas
s$=canal$+" ";

//Cálculos a partir dos dados acima
mm_position=desl*10000; // Cada deslocamento do motor
mm_position$=str$(mm_position); //no formato string
desltotal=desl*(numvez-1)*10000*(-1); //Deslocamento total
desltotal$=str$(desltotal); //no formato string
esperatotal=int(2*desltotal/velocidade);
espera=int(2*mm_position/velocidade);

//Inicializa o motor
devopen motor
devwrite motor, baud$; //9600 baud
devwrite motor, formato$; // ASCII string + XON/XOFF + RS232 error
devwrite motor, unidades$; // pulse units
devwrite motor, velocidade$; //velocidade
devwrite motor, aceleracao$; //aceleração

//inicializa o osciloscópio
devopen tds430
devwrite tds430, "DCL"; //device clear
devwrite tds430, "DATA:SOURCE "+canal$; //canal que vai ser utilizado, mudar canal$
devwrite tds430, "DATA:ENC:DG SRI;WIDTH 1"; //ASCII + largura de um bin
devwrite tds430, "HORIZONTAL:RECORDLENGTH "+numpontos$ // largura da faixa de aquisição

```

```

devwrite tds430, "DATA:START "+ primeiro$; //primeiro ponto da faixa
devwrite tds430, "DATA:STOP "+ ultimo$; //último ponto da faixa
devwrite tds430, "HEADER OFF"; //sem cabeçalho

    // inicializa laser
devopen laser;
devwrite laser, "?P"; //qual a potência?
sleep 100; devread laser, potencia$; // pega a resposta da pergunta acima
n=len(potencia$); potencia$=mid$(potencia$,1,n-1); //retira a última letra (W)
potencia=val(potencia$); //converte string para número

    //prepara tela inicial
nz=numvez; //nz começa com valor default
dz=desl; //default para dz
nr=corridas; //default para dr
barra=0; //barra vermelha começa em zero
ini=0; // início da aquisição off
zz=0; //número do gráfico
gosub INTERFACE; //prepara a interface gráfica;

label LOOP //O programa fica "loopando" por aqui
if(dlgactive(a)==0){showdlg a; gosub GRAFICO;}; //mostra dialogo e gráfico se não ativo
sleep 100;
gosub plaser;//pega o valor da potência do laser
goto LOOP

label SAIR // ponto de saída
deldlg a; //fecha INTERFACE
devclose tds430; //bye,
devclose motor; //bye,
devclose laser; //bye,
end; //adeus.

label SCAN //inicio da subrotina scan
ini=1; //sinaliza que ocorre aquisição;
zz=0; //número do gráfico
numvez=nz; //pega o vaor de nz
desl=dz; //pega o valor de dz
corridas=nr; //pega o vaor de nr
total=nz*nr; //total de aquisições a menos de um
barra=0; //barra vermelha reinicia em zero

```

```

//Cálculos a partir dos dados acima
mm_position=(-1)*desl*10000; // Cada deslocamento do motor
mm_position$=str$(mm_position); //no formato string
desltotal=desl*(numvez-1)*10000*(1); //Deslocamento total
desltotal$=str$(desltotal); //no formato string
esperatotal=int(2*desltotal/velocidade);
espera=int(2*mm_position/velocidade);

message WARNING, "Não alterar a escala do osciloscópio durante a aquisição.";
inputdlg "Iniciais do nome arquivo que serão armazenados os dados: ", s$;
s$=mid$(s$,1,4); //iniciais do nome do arquivo
for(r=0; r < corridas; r++){ //inicio de aquisição de cada corrida
wait esperatotal; //e espera o motor parar
z=0; //valor inicial de z
gosub plaser; //pega o valor da potência do laser
gosub ADQUIRE; barra=10/total;// adquire posição de z = 0

for(z = 0; z < (numvez-1); z++){ //aquisição do osciloscópio numvez vezes
devwrite motor, home$; //aqui é o novo ponto inicial
posicao$="PR"+mm_position$; //movimenta o motor novamente com + mm_position
devwrite motor, posicao$;
wait espera; //e espera o motor parar
wait 3; //mais três segundo para a amostra ficar calma
gosub plaser; //pega o valor da potencia do laser
gosub ADQUIRE; barra=10*(z+1)*r/total;// adquire em z = k
zz++; //conta mais um gráfico adquirido
}; //fim do loop de aquisição e incremento do motor
devwrite motor, home$; //aqui é o ponto inicial
posicao$="PR"+desltotal$;//movimenta o deslocamento total para depois voltar !!!
devwrite motor, posicao$;
}; //fim de todas as corridas
ini=0; //é permitido reiniciar
return; //fim da rotina scan

label ADQUIRE //a subrotina de aquisição dos dados do osciloscópio começa aqui
nome$ = s$ + str$(r) + "-" + str$(z) + ".dat"; //cria o nome do arquivo de dados
open #1, nome$ , "w"; //cria o arquivo que serão colocados os dados
print #1, "# Arquivo criando por SampLin em "+ date$ + " " + time$;
print #1, "# Potência do laser: "+ potencia$ + "W"
close #1; //fecha o arquivo

```

```

devwrite tds430, "ACQUIRE:STATE RUN"; //inicializa o osciloscópio para aquisição
devwrite tds430, "CURVE?"; //quais são os valores da curva?
devread tds430, pre[],4,-1 //pega o preambulo e não faz nada com ele
devread tds430, y[],numpontos+1,-1; //pega os valores na escala -128/+127
if(barra == 0){ //se não é a primeira tela
    devwrite tds430, "WFMPRE:" + canal$ + ":NR_PT?"; //numero de pontos
    devread tds430, nrpt$; nrpt=val(nrpt$);
    devwrite tds430, "WFMPRE:" + canal$ + ":YOFF?"; //offset escala y
    devread tds430, yoff$; yoff=val(yoff$);
    devwrite tds430, "WFMPRE:" + canal$ + ":YMULT?"; // escala y
    devread tds430, ymult$; ymult=val(ymult$);
    devwrite tds430, "WFMPRE:" + canal$ + ":XINCR?"; // delta x
    devread tds430, xincr$; xincr=val(xincr$);
    devwrite tds430, "WFMPRE:" + canal$ + ":PT.OFF?"; // offset de x
    devread tds430, ptoff$; ptoff=val(ptooff$);
    devwrite tds430, "WFMPRE:" + canal$ + ":XUNIT?"; // unidades da escala x
    devread tds430, xunit$; n=len(xunit$); xunit$=mid$(xunit$,2,n-4); //retira extremos da string
    devwrite tds430, "WFMPRE:" + canal$ + ":YUNIT?"; // unidades da escala y
    devread tds430, yunit$; n=len(yunit$); yunit$=mid$(yunit$,2,n-4); //retira extremos da string
}

```

```

}; //fim da condição
open #1, nome$, "a"; //reabre o arquivo para apendar parâmetros osciloscópio
print #1, "#mm " + xunit$ + " " + yunit$;
close #1;

```

```

for(i=0; i < nrpt; i++){ //para cada ponto adquirido:
    volts[z,i-1]=(y[i-1]-yoff)*ymult; //cálculo da escala y
    t[i-1]=(i-ptoff)*xincr; //cálculo da escala de tempo
    open #1, nome$, "a"; //reabre o arquivo para apendar dados
    print #1, str$(z*desl) + " " + str$(t[i-1]) + " " + str$(volts[z,i-1]);
    close #1; //fecha o arquivo
}; //fim do for
for(i=0; i < nrpt; i++)y[i-1]=volts[z,i-1];
SETPLOTDATA "graph1","y1",t[],y[],500; //coloca na tela do computador

```

```

return; // a subrotina de aquisição dos dados do osciloscópio termina aqui

```

```

//rotina para ler a potência do laser
label plaser
devwrite laser, "?P"; //qual a potência?

```

```

sleep 100;
devread laser, potencia$; // pega a resposta da pergunta acima
n=len(potencia$); potencia$=mid$(potencia$,1,n-1); //retira a última letra (W)
potencia=val(potencia$); //converte string para número
return; //fim da rotina que lê a potência do laser

//aqui vem a definição da interface gráfica
label INTERFACE
ADDDLG a, "Zscan ";

    ADDWIDGET a, BUTTON,12,15,97,30,"move -0,2mm", motormenos;
    ADDWIDGET a, BUTTON,111,15,97,30,"move +0,2mm", motormais;
    ADDWIDGET a, TEXT,84,46,150,15,"MOTOR";

    ADDWIDGET a, LED, 193,65,200,10,ini,, "red";
    ADDWIDGET a, LCD, 10,80,200,30,0,0,nz , "blue";
    ADDWIDGET a, TEXT,14,87,150,15,"Número de pontos em z:";
    ADDWIDGET a, BUTTON,12,120,97,30,"+", nzmais;
    ADDWIDGET a, BUTTON,111,120,97,30,-", nzmenos;

    ADDWIDGET a, LED, 193,165,200,10,ini,, "red";
    ADDWIDGET a, LCD, 10,180,200,30,1,0,dz, "blue";
    ADDWIDGET a, TEXT,14,187,100,15,"dz (mm): ";
    ADDWIDGET a, BUTTON,12,220,97,30,"+", dzmais;
    ADDWIDGET a, BUTTON,111,220,97,30,-", dzmenos;

    ADDWIDGET a, LED, 193,265,200,10,ini,, "red";
    ADDWIDGET a, LCD, 10,280,200,30,0,0,nr, "blue";
    ADDWIDGET a, TEXT,14,287,112,15,"Número de corridas:";
    ADDWIDGET a, BUTTON,12,320,97,30,"+", nrmais;
    ADDWIDGET a, BUTTON,111,320,97,30,-", nrmenos;

    ADDWIDGET a, LCD, 10,380,200,30,2,0,potencia, "green";
    ADDWIDGET a, TEXT,14,387,112,15,"Potência (W):";

    ADDWIDGET a, LEVEL, 10,440,200,30,8,0,10,"red",barra,0 ;
    ADDWIDGET a, BUTTON,12,480,97,30,"(re)iniciar", iniciar;
    ADDWIDGET a, BUTTON,111,480,97,30,"sair", SAIR;

    ADDWIDGET a, GRAPH, 220, 10, 600,460, "graph1";
    ADDWIDGET a, BUTTON,540,480,97,30,"z anterior", veranterior;

```

```

ADDWIDGET a, BUTTON,640,480,97,30,"z posterior", verposterior;
ADDWIDGET a, LCD, 740,480,50,30,0,0,zz, "black";

return; //fim da definição da interface

label GRAFICO
SETGRAPHTITLE "graph1","Aquisição do osciloscópio"
//SETGRAPHCOMMENT "graph1", Bottom, "This is 2 linebackslashncomment"
//SETGRAPHLEGEND "graph1",Bottom
SETAXISTITLE "graph1",LEFT,"Amplitude (V)"
SETAXISTITLE "graph1",Bottom,"tempo (s)"
ADDPLOT "graph1","y1"
//ADDPLOT "graph1","demo2"
SETPLOTSTYLE "graph1","y1",Line
SETPLOTOPEN "graph1","y1",Solid,0,"blue"
//SETPLOTSYMBOL "graph1","y1",Circle,1,8,"yellow","black"
//SETPLOTSTYLE "graph1","demo2",Line
//SETPLOTOPEN "graph1","demo2",Solid,0,"red"
//SETPLOTSYMBOL "graph1","demo2",Circle,1,8,"green","black"
SETAXISSTYLE "graph1",Left,Fixed,1
return; //fim da definição do gráfico

// daqui para baixo vem a ação dos botões
label nzmais
if((ini==0)&&((dz*nz);100)&&(nz ; 100))nz++;;
//nz*dz z foi limitado em 100mm, é suficiente?
return;

label nzmenos
if((ini==0)&&(nz<1))nz--;
return;

label dzmenos
if((ini==0)&&(dz<0.2))dz=dz-0.2;;
return;

label dzmais
if((ini==0)&&((dz*nz);100))dz=dz+0.2;;
return;

label nrmais

```

```

if((ini==0)&&(nr>10))nr++;;
return;

label nrmenos
if((ini==0)&&(nr<1))nr--;
return;

label iniciar
if(ini==0)gosub SCAN;;
return;

label veranterior
if(zz>0)zz=zz-1;;
for(i=0; i < nrpt; i++)y[i]=volts[zz,i-1];
SETPLOTDATA "graph1","y1",t[],y[],500; //coloca na tela do computador
return;

label verposterior
if((zz>100)&&(zz<z))zz=zz+1;;
for(i=0; i < nrpt; i++)y[i]=volts[zz,i-1];
SETPLOTDATA "graph1","y1",t[],y[],500; //coloca na tela do computador
return;

label motormais
if(ini==0)
devwrite motor, "PR2000"; //movimenta +0,2mm;
sleep 300;
;
return;

label motormenos
if(ini==0)
devwrite motor, "PR-2000"; //movimenta -0,2mm;
sleep 300;
};

return;

```

Apêndice D

Artigos Publicados

Neste apêndice serão apresentados os dois artigos produzidos à partir deste trabalho.

O primeiro, “*Generalization of the thermal lens model formalism to account for thermodiffusion in a single-beam Z-scan experiment: determination of the Soret coefficient*”, foi publicado no *Journal of Optical Society America B* **19**, páginas 713 a 718 (2003).

O segundo, “*Investigation of the sign of the Soret coefficient in different ionic and surfacted magnetic colloids using forced Rayleigh scattering and single-beam Z-scan techniques*”, foi publicado no *Philosophical Magazine* **83**, 17-18, páginas 2059 a 2066 (2003).

Generalization of the thermal lens model formalism to account for thermodiffusion in a single-beam Z-scan experiment: determination of the Soret coefficient

S. Alves

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

A. Bourdon

Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes, Unité Mixte de Recherche 7603 du Centre National de la Recherche Scientifique, Université Pierre et Marie Curie, Case 86, 4 Place Jussieu, 75252 Paris-Cedex 05, France

A. M. Figueiredo Neto

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

Received July 22, 2002; revised manuscript received October 28, 2002

A generalization of the thermal lens model formalism is proposed to introduce and characterize the thermodiffusion phenomenon. The theory treats the case in which local heating generates a temperature gradient in a single-phase binary sample (a colloid, for instance) that yields, through thermodiffusion, concentration gradients in an initially homogeneous sample. The treatment generalizes the concept of a thermal lens to a material lens as a result of the coupling of a concentration variation with the optical properties of the medium. This formalism permits the use of the Z-scan technique to determine the Soret coefficient of samples. Applying this theory to the results of a Z-scan experiment with an ionic ferrofluid sample gives values that agree with those obtained from forced Rayleigh scattering measurements of the same material. © 2003 Optical Society of America

OCIS codes: 160.3710, 190.4400, 190.4720.

1. INTRODUCTION

One of the most interesting and puzzling phenomena observed in the condensed matter field of research is thermodiffusion, also called the Soret effect.^{1–4} To describe this effect briefly we consider a single phase material made from two (for the sake of simplicity) types of basic unit (e.g., a colloidal system in which grains or nanoparticles are dispersed in a carrier fluid) characterized by a volume fraction of one of the components in the solution. If this initially homogeneous material is subjected to a thermal gradient, a concentration current is sometimes observed in the material parallel to the thermal gradient. This is the Soret effect; it is also observed in gases and in solids.^{3,5,6} This effect is measured by the so-called Soret coefficient (S_T) or thermodiffusion coefficient,⁷ which is proportional to the ratio of the volume-fraction current density and of the temperature gradient (details are given in what follows). In gases and ordinary liquids, $10^{-5} < S_T < 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,⁸ in metals, $S_T \sim 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,⁹ and in polymeric solutions $S_T \sim 1 \text{ K}^{-1}$.¹⁰ Recently, much larger values of S_T (from 10^{-3} to 10^{-1} K^{-1}) were reported in magnetic colloidal systems (ferrofluids).^{11,12} An interesting feature of this effect in this material is that either a positive or a negative concentration gradient will be observed with the same temperature gradient, depending on the ferrofluid studied.

Although this effect was discovered more than a century ago, a physical understanding of it was not fully achieved. One of the difficulties in achieving such an understanding has been that a lack of experimental data prevented better characterization and clarification of the phenomenon. The traditional experimental technique used to measure S_T , which involves liquid thermogravitational columns,¹³ is long and sophisticated.

An alternative approach to solving the problem is to take advantage of the coupling of the concentration gradient generated by a thermal gradient to the optical properties of the medium, which modulates the medium's index of refraction (n). This approach was first followed by use of forced Rayleigh scattering.¹² Another simple use of optical coupling is proposed here in which the thermal gradient is given a cylindrical geometry that in turn generates a material lens besides the usual thermal lens. The thermal lens (formed in a sample that has been subjected to local heating) can be studied by the so-called Z-scan experiment.¹⁴ In this experiment^{15,16} the sample is moved through the focal region of a single focused Gaussian laser beam propagating along the z axis; the intensity and the width of the transmitted beam in the far field are measured and then studied as functions of sample position. The energy absorbed from the laser beam is immediately converted into heat. The sample is

considered a weakly absorbing medium. Because of the heat diffusion phenomenon, the space temperature profile can differ from the input laser-intensity profile (nonlocal mechanism). The thermal lens model^{17–20} can be used to interpret the Z-scan data and to measure the thermo-optic coefficient ($\partial n/\partial T$) and the thermal conductivity (κ) of a sample (T is the local temperature at each point in the sample).^{14,21}

In this paper we generalize the thermal lens model to introduce the concentration gradient effect induced by a thermal gradient in a sample subjected to a Gaussian laser beam in a Z-scan experiment. This formalism permits the determination of the Soret coefficient by use of the Z-scan technique. The paper is organized as follows: in Section 2 the formalism is developed and details of the fitting of theoretical expressions to the experimental data are given. In Section 3 we determine the Soret coefficient of a magnetic colloid, using the Z-scan technique, and compare its value with those obtained from a different (forced Rayleigh scattering) technique.

2. THEORY

Figure 1 is a sketch of a typical Z-scan apparatus.^{16,22} In this technique a polarized Gaussian laser beam, propagating along the z direction, is focused by a lens to a narrow beam waist. The sample is moved along the Oz direction on both sides of the focal point; at the same time the transmitted intensity is measured in the far field (by use of a photodiode behind a small calibrated pinhole) as a function of z , the sample position. As the sample moves along the beam focus, focusing and defocusing effects modify the wave front, thereby modifying the detected beam intensity. By measuring the transmittance we obtain the value of the nonlinear refractive index.

Let us consider a one-phase material in which nanograins are initially homogeneously space distributed. The equations that describe the coupling between heat current density \mathbf{J}_{th} and volume-fraction-current density \mathbf{J}_m with the temperature and the volume-fraction gradients are written, in the absence of convection, in the framework of the theory of transport phenomena⁷ as

$$\mathbf{J}_m = -D_m(\nabla\varphi + S_T \nabla T), \quad (1)$$

$$\mathbf{J}_{th} = \left[TS_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,\varphi} + \mu \right] \mathbf{J}_m - \kappa \nabla T, \quad (2)$$

where φ , D_m , μ , κ , and P are the nanograin volume fraction, the nanograin diffusion coefficient, the chemical potential of the material per unit volume, and the sample's

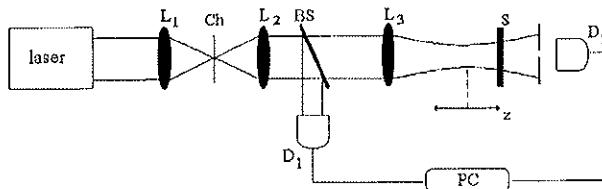


Fig. 1. Schematic of the Z-scan setup: Ch, chopper; L₁–L₃, lenses; BS, beam splitter; D₁, D₂, detectors; PC, computer; S, sample.

thermal conductivity and pressure, respectively. No dielectrophoretic potential has to be taken into account.¹²

A. Gaussian Beam Properties and Z-Scan Device

The Gaussian beam's properties together with the ABCD matrix formalism^{23,24} have to be used to model a Z-scan experiment, but we use the minimum number of formulas necessary for studying the experimental data. We denote by O ($z = 0$ on the Oz axis) the position of the incident laser beam waist; the Z-scan optical setup is characterized, in the following order, by (i) a z translation, (ii) a lens whose focal length f expresses the modifications inside the sample that are due to the incident beam, and (iii) a $Z-z$ translation, where Z is the position with respect to O of the calibrated pinhole. Denoting by ω_0 the beam-waist radius and by z_0 the Rayleigh length at O ($z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$, where λ is the laser wavelength), we use the following dimensionless parameter γ instead of z :

$$\gamma = z/z_0, \quad (3)$$

for the sake of simplicity. For $|z| \ll Z$ and $z_0 \ll Z$ and if pinhole radius ω_d is much less than the beam radius observed at distance Z from O , the optical power $P(z, t)$ measured after the pinhole for a sample position z at time t obeys the following relation:

$$\frac{P_o(t)}{P(z, t)} = \left(\frac{\omega_0}{\omega_d} \frac{Z}{z_0} \right)^2 \left[1 - 2\gamma \frac{z_0}{f} + (1 + \gamma^2) \left(\frac{z_0}{f} \right)^2 \right], \quad (4)$$

where $P_o(t)$ is the beam power at the output of the sample.

B. Lens Induced in a Sample

The variation of the index of refraction $n(r, t)$ can be expressed as the sum of terms that arise from the temperature change $\delta T(r, t)$, the volume-fraction change $\delta\varphi(r, t)$ of the sample, and the light intensity $I(r, t)$ as a result of the Z-scan incident beam. The optical path through the sample (l) can be expressed as

$$l(r, t) = b \left[n_0 + \frac{\partial n}{\partial T} \delta T(r, t) + \frac{\partial n}{\partial \varphi} \delta\varphi(r, t) + \frac{\partial n}{\partial I} I(r, t) \right], \quad (5)$$

where b and n_0 are the sample's thickness and the sample's refractive index at rest, respectively. In this expression, no variation of n as a function of z is assumed; r is the distance to the beam axis. The sample acts as a lens if l exhibits a cylindrical symmetry and if l is continuous as well as its first two derivatives in the vicinity of $r = 0$, which is the case here. Its focal length is given by²⁵

$$\frac{1}{f(t)} = -\left. \frac{d^2 l(r, t)}{dr^2} \right|_{r=0}. \quad (6)$$

C. Separation of the Thermal Effect from the Other Two Effects

The description above is still valid if the sample properties or the laser beam intensity varies with time. In the Z-scan setup a mechanical chopper provides a square-

wave light intensity profile that exhibits a periodic succession of ON and OFF states of equal $\Delta t = \tau/2$ duration. During an ON period, nonlinear effects appear instantly and temperature T has enough time to reach at least almost a steady state in the sample, whereas volume fraction $\varphi(r)$ does not have enough time to vary significantly. Conversely, during an OFF period no nonlinear effects take place and the temperature increase has time enough to decay almost completely, whereas $\varphi(r)$ does not have time enough to recover significantly. Sample position z is fixed during a sequence of one ON state and one OFF state, and, in this subsection, we omit the variable z from our equations. As optical power measurements are made only during ON periods, the concentration and the nonlinear contributions will be considered a constant whole as a first step. The study of the detected power as a function of time will provide separate information about thermal properties and those of the remainder of the constant whole. As this procedure is repeated for many z values (Z-scan experiment), the Soret and nonlinear optical parts of the remaining whole can be distinguished by their different z dependences, which enables them to be studied separately.

Focal length $f_T(t)$ of the thermal lens owing to the temperature change in the sample is expressed as

$$\frac{1}{f_T(t)} = -b \left. \frac{\partial n}{\partial T} \frac{d^2}{dr^2} \delta T(r, t) \right|_{r=0}. \quad (7)$$

Focal lengths f_S and f_N , which are due to the Soret effect and to the nonlinear effect, respectively, are given by equations similar to Eq. (7). The overall focal length is given by the classic law of the additive properties of the optical powers of adjacent thin lenses, which is consistent with Eq. (5).

D. Temperature Profile in the Sample at a Fixed Sample Position z

As in our experiment (setup and samples) the \mathbf{J}_m term in Eq. (2) can be neglected,¹² the heat-diffusion equation reduces to

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D \Delta T = \frac{\dot{q}}{\rho c_p}, \quad (8)$$

where \dot{q} , D , c_p , and ρ are the amount of heat deposited in the sample per unit time and unit volume, the heat diffusivity, and the sample-specific heat and its density, respectively. As a simple radial heat-flow model has proved to be valid in similar experimental conditions,²¹ a Green function that takes the cylindrical symmetry of the problem into account can be used.^{18,26} After tedious calculations,^{27,28} the second derivative with respect to r of temperature increase $\delta T(r, t)$ at $r = 0$ is found simply as

$$\left. \frac{d^2}{dr^2} \delta T(r, t) \right|_{r=0} = -\frac{\alpha P_o}{\pi \omega_0^2 \kappa} \frac{1}{1 + \gamma^2} \frac{t}{t + t_c}, \quad (9)$$

where α is the sample-absorption coefficient and²¹

$$t_c = (1 + \gamma^2)t_{co}, \quad t_{co} = \omega_0^2/8D. \quad (10)$$

Equation (10) is valid only for a constant input power P_o starting at $t = 0$, as it does during on ON period. For Eq.

(9) it is also assumed that $\alpha b \ll 1$, which is the case with our samples, thus leading to equal input and output beam powers. The time evolution of the thermal focal length $f_T(t)$ is then found to obey

$$\frac{z_0}{f_T(t)} = C_T \frac{1}{1 + \gamma^2} \frac{t}{t + t_c}, \quad (11)$$

where the dimensionless temperature parameter C_T is given by

$$C_T = \frac{bz_0 \alpha P_o}{\pi \omega_0^2 \kappa} \frac{\partial n}{\partial T}. \quad (12)$$

E. Fast Time-Scale Determination of Thermal Properties

To take the other two lens effects into account we define the following dimensionless parameter C similarly as

$$C = \frac{z_0}{f_S} + \frac{z_0}{f_N}. \quad (13)$$

As explained above and shown in what follows, the C value should not vary during an ON period. To obtain information that does not depend on the difficulties of absolute optical power measurements, we use the ratio of measured powers $\Gamma_{\text{exp}}(z, t)$, defined as

$$\Gamma_{\text{exp}}(z, t) = \frac{P(z, t)}{P(z, 0)}. \quad (14)$$

According to Eqs. (5) and (11), this ratio is to be compared with the theoretical power ratio $\Gamma_{\text{th}}(z, t)$, defined as

$$\Gamma_{\text{th}}(z, t) = \frac{1 + [(1 + \gamma^2)C - \gamma]^2}{1 + [C_T t/(t + t_c) + (1 + \gamma^2)C - \gamma]^2}. \quad (15)$$

During the Z-scan experiment, $\Gamma_{\text{exp}}(z, t)$ curves are analyzed as functions of t for various sample positions z . For each of them, C_T and the two quantities C and t_c that depend on z (or on γ) can be determined by a best-fit procedure applied to the expression for $\Gamma_{\text{th}}(z, t)$ given in Eq. (15). From the values found for C_T and t_c [Eqs. (12) and (10)] it is easy to evaluate κ , D , and $\partial n/\partial T$ (these three quantities should not depend on z) by using carefully measured values of P_o , z_0 , and z , whereas some physical characteristics of the sample are assumed already to be known.

Studying $C(z)$ should bring some information on both the Soret and the nonlinear optical effects, but here we follow a slightly different way to determine them.

F. Soret Lens

The Soret effect gives a Soret lens, or material lens, whose focal length f_S is determined by

$$\frac{1}{f_S} = -b \left. \frac{\partial n}{\partial \varphi} \frac{d^2}{dr^2} \delta \varphi(r, t) \right|_{r=0}. \quad (16)$$

As the typical nanograin diffusion time of the material under study (nanograin concentration response time) is much larger than the heat diffusion time, it is enough to consider the time-averaged expression $\langle T \rangle$ instead of T in Eq. (1), which will lead to a two-time-scale model for solv-

ing the system of Eqs. (2) and (1). Under periodic (chopped laser beam) excitation and assuming a slow enough scan along the z axis, the nanograin concentration follows a quasi-steady state in the sample (two-time-scale model), which implies that

$$\langle \mathbf{J}_m \rangle = \mathbf{0}. \quad (17)$$

Averaging Eq. (1) gives

$$\nabla \langle \delta\varphi \rangle = -S_T \nabla \langle \delta T \rangle, \quad (18)$$

which leads to $\langle \delta\varphi \rangle = -S_T \langle T \rangle$ because $\delta\varphi$ and δT tend to 0 for large r . Relating $\delta\varphi$ to $\langle \delta\varphi \rangle$ according to the two-time-scale model, we finally find that

$$\left. \frac{d^2}{dr^2} \delta\varphi(r, t) \right|_{r=0} = -S_T \left. \left(\frac{d^2}{dr^2} \delta T(r, t) \right) \right|_{r=0}, \quad (19)$$

where φ exhibits the same cylindrical symmetry as T . The averaged expression on an ON period of the second derivative of temperature increase $\delta T(r, t)$ at $r = 0$ can be written as [Eq. (9)]

$$\begin{aligned} & \left. \left(\frac{d^2}{dr^2} \delta T(r, t) \right) \right|_{r=0} \\ &= -\frac{\alpha P_o}{\pi \omega_0^2 \kappa} \frac{1}{1 + \gamma^2} \left[1 - \frac{2t_c}{\tau} \ln \left(1 + \frac{\tau}{2t_c} \right) \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

The description of the OFF period beginning at $t = \tau/2$ is not straightforward. However, assuming for $\delta T(r, t)$ a time evolution that is symmetrical to that of the ON period gives [Eq. (9)]

$$\begin{aligned} & \left. \frac{d^2}{dr^2} \delta T(r, t) \right|_{r=0} \\ &= -\frac{\alpha P_o}{\pi \omega_0^2 \kappa} \frac{1}{1 + \gamma^2} \left(\frac{\tau/2}{t_c + \tau/2} - \frac{t - \tau/2}{t_c + t - \tau/2} \right). \end{aligned} \quad (21)$$

Therefore the time-averaged expression of $(d^2/dr^2) \delta T(r, t)|_{r=0}$ during both ON and OFF periods is written simply as

$$\left. \left(\frac{d^2}{dr^2} \delta T(r, t) \right) \right|_{r=0} = -\frac{\alpha P_o}{2\pi \omega_0^2 \kappa} \frac{1}{1 + \gamma^2} \frac{\tau}{2t_c + \tau}. \quad (22)$$

Finally, the Soret focal length f_S is given by

$$\begin{aligned} \frac{z_0}{f_S} &= b S_T \frac{\partial n}{\partial \varphi} \left. \left(\frac{d^2}{dr^2} \delta T(r, t) \right) \right|_{r=0} \\ &= \frac{C_S}{(1 + s + s\gamma^2)(1 + \gamma^2)}, \end{aligned} \quad (23)$$

where

$$C_S = -b z_0 \frac{S_T \alpha P_o}{2\pi \kappa \omega_0^2} \frac{\partial n}{\partial \varphi}, \quad s = 2 \frac{t_{c0}}{\tau}. \quad (24)$$

We point out that the characteristic thermal time t_{c0} is taken into account with respect to the pulse width in parameter s of Eqs. (24).

G. Gathering All the Contributions into the Z-Scan Signal

Third-order nonlinear optical effects yield in the sample an instantaneous modification of the refractive index that is proportional to the intensity of the local light. Straightforward Gaussian beam-type calculations provide the following relation between the corresponding focal length f_N (during an ON period) and γ :

$$\frac{z_0}{f_N} = \frac{C_N}{(1 + \gamma^2)^2}, \quad (25)$$

where

$$C_N = \frac{8b z_0 P_o}{\pi \omega_0^4} \frac{\partial n}{\partial I}. \quad (26)$$

It is worth nothing that the behavior with respect to γ of the nonlinear optical effect is different from those of the thermal and Soret effects.

Now let us define the dimensionless experimental Z-scan ratio $\Gamma_{N\exp}(z)$:

$$\Gamma_{N\exp}(z) = \frac{P(z, \tau/2) - P(z, 0)}{P(z, 0)}. \quad (27)$$

In this ratio the thermal lens is taken into account in terms of its initial and final states and not of its time evolution. According to Eq. (27), $\Gamma_{N\exp}(z)$ can also be written as

$$\Gamma_{N\exp}(z) = \Gamma_{\exp}(z, \tau/2) - 1. \quad (28)$$

As $z_0/f(0) = C$ and $z_0/f(\tau/2) = C_T^m + C$ with $C_T^m = C_T/(1 + s + s\gamma^2)(1 + \gamma^2)$ [Eq. (11)], the following theoretical expression for $\Gamma_{N\text{th}}(z)$ can be found from Eqs. (27) and (4):

$$\Gamma_{N\text{th}}(z) = C_T^m (1 + \gamma^2) \frac{2\gamma - (1 + \gamma^2)(C_T^m + 2C)}{1 + [\gamma - (1 + \gamma^2)(C_T^m + C)]^2}. \quad (29)$$

Developing C [Eqs. (13), (23), and (25)], we find that

$$\Gamma_{N\text{th}}(z)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{C_T}{1 + s + s\gamma^2} \\ &\times \frac{2\gamma - [(C_T + 2C_S)/(1 + s + s\gamma^2) + (2C_N)/(1 + \gamma^2)]}{1 + [\gamma - (C_T + C_S)/(1 + s + s\gamma^2) + (C_N)/(1 + \gamma^2)]^2}. \end{aligned} \quad (30)$$

H. Numerical Determination

Now let us stress that, in our experiment, $\Gamma_{N\exp}(z)$ curves exhibit only one zero value at $z = Z_0$ between the peak and the valley (see, for example, Ref. 21). This condition gives the following experimental linear relationship among C_S , C_N , and C_T :

$$\frac{C_{\tau/2} + C_S}{1 + s + s\gamma_0^2} + \frac{C_N}{1 + \gamma_0^2} = \gamma_0, \quad (31)$$

where $\gamma_0 = Z_0/z_0$ and yields the following expression for $\Gamma_{N\text{th}}(z)$, where C_S is no longer present:

$$\Gamma_{N\text{th}}(\gamma) = \frac{4(\gamma - \gamma_0)p_1[1 + s + s\gamma_0^2 + s\gamma_0\gamma + s\gamma^2 + p_2(\gamma_0 + \gamma)/(1 + \gamma^2)]}{(1 + s + s\gamma^2)^2 + \{p_1 - (\gamma - \gamma_0)[1 + s + s\gamma_0^2 + s\gamma_0\gamma + s\gamma^2 + p_2(\gamma_0 + \gamma)/(1 + \gamma^2)]\}^2}, \quad (32)$$

with parameters p_1 and p_2 defined as

$$p_1 = \frac{C_T}{2}, \quad p_2 = \frac{C_N}{(1 + \gamma_0^2)}, \quad (33)$$

where we can determine the two parameters p_1 and p_2 by a best-fit procedure by fitting the expression for $\Gamma_{N\text{th}}(\gamma)$ [Eq. (32)] to the following modified experimental curve $\Gamma_{N\text{exp}}(z)$. The three lens parameters and the Soret coefficient are determined from

$$C_T = 2p_1, \quad (34a)$$

$$C_N = p_2(1 + \gamma_0^2), \quad (34b)$$

$$C_S = (1 + s + s\gamma_0^2) \left(\gamma_0 - \frac{C_N}{1 + \gamma_0^2} \right) - C_T/2, \quad (34c)$$

$$S_T = \frac{2}{N^F} \frac{C_S}{C_T}, \quad N^F = -\frac{\partial n}{\partial \Phi} / \frac{\partial n}{\partial T}. \quad (34d)$$

Note that the accuracy of these evaluations depends very much on the care brought to determining Z_0 .

3. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF S_T

To illustrate this theory we determine the Soret coefficient of a colloidal magnetic suspension whose characteristics are already known from former forced Rayleigh scattering experiments. This material, also known as a ferrofluid,^{29,30} is made from magnetic nanograins (typical sizes, 6.5–10 nm) dispersed in a carrier liquid. To prevent the grains from aggregating, either they carry an electrical charge or they are coated with surfactant agents.

A. Z-Scan Experiment Data

The ferrofluid that we studied is made from maghemite nanograins (6.5-nm typical mean diameter) coated with negatively charged citrate ions (ionic ferrofluid³¹) and dispersed in water, with an iron concentration of 0.070 M, which corresponds to $\varphi = 1.1 \times 10^{-3}$, and a pH of 7. The 24-μm-thick samples were placed between two glass microslides. Measurements were carried out at $T = 23^\circ\text{C}$. With the help of an Abbe refractometer, we measured $(\partial n/\partial \varphi)$ and $(\partial n/\partial T)$ with the sample, and we found values of 1.32 and $-1.22 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, respectively, thus giving a calibration factor N^F (independently of the concentration) of 10820 K.

In the experimental setup, a solid-state cw Millenia laser gives an incidental beam power of 20 mW at $\lambda = 532 \text{ nm}$. A mechanical chopper provides nearly square 5-ms-width light pulses at a 100-Hz repetition rate. A signal-acquisition system with temporal resolution is used to eliminate linear effects.³² More details of the setup are given elsewhere.³³ For this sample, the chosen configuration gives a beam-waist radius ω_0 of 19 μm ($z_0 = 1.92 \text{ mm}$).

B. Results

In a first step we studied the $\Gamma_{\text{exp}}(z, t)$ curves obtained with the magnetic colloidal sample according to the method described in Subsection 2.E, which determined t_c as a function of z ; $t_c/(1 + \gamma^2)$ was then verified as constant, which determined t_{co} and s ($t_{co} = 1.75 \text{ ms}$ and $s = 0.35$ in our case).

For the second step we worked on the [$\Gamma_{N\text{exp}}(z)$] experimental result. Figure 2 shows the typical Z-scan $\Gamma_{N\text{exp}}(z)$ curve, in which the peak-to-valley shape can clearly be observed. The abscissa Z_0 [$\Gamma_{N\text{exp}}(Z_0) = 0$] was 2.45 μm in our case. Taking p_1 and p_2 as fitting parameters, we then fitted Eq. (32) to the $\Gamma_{N\text{exp}}(z)$ data set (Fig. 2), which gave for p_1 and $p_2 = 0.105$ and 0.0656, respectively. Using relation Eq. (34d), we found the product $S_T N^F$ to be -0.2396 . The Soret coefficient was then $S_T = -0.22 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, which gave -0.020 K^{-1} for S_T/φ . The values of α and κ were 9.17 cm^{-1} and $0.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively. For a comparison with other experimental results from other methods, S_T/φ is the intrinsic thermodiffusive characteristic of the colloid to be considered, as it does not depend on the nanograin concentration.^{11,12} This value agrees with that obtained with the forced Rayleigh scattering technique (-0.025 K^{-1}) with the same type of ferrofluid.³⁴ The accuracy in determination of S_T in our fitting procedure method is ~20%.

Parameter p_2 gives the value of C_N and then that of $\partial n/\partial I$ ($5.9 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$) from Eq. (32). By checking the three dimensionless values, C_T (-0.21), C_S (0.0186), and C_N (1.06×10^{-7}), we could easily compare the respective contributions to the lens effect in the sample. The thermal effect is the main effect, the Soret effect is smaller but large enough to be characterized, and finally the nonlinear optics contribution is negligible in the sample studied.

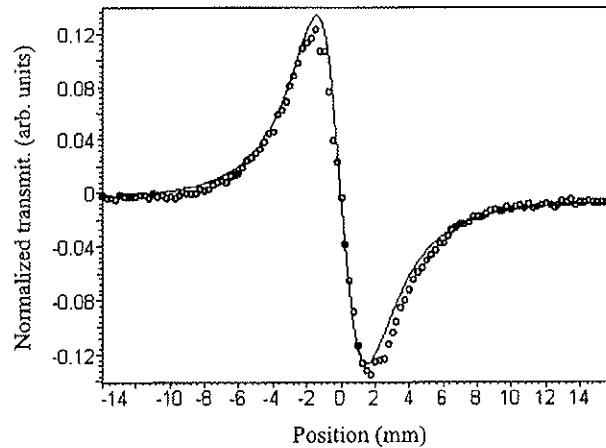


Fig. 2. Typical z-scan experimental results [$\Gamma_{N\text{exp}}(z)$] from the magnetic colloidal sample investigated in this research. Solid curve, best-fit curve with Eq. (32).

4. CONCLUSIONS

We have proposed a generalization of the thermal lens model formalism to introduce the thermodiffusion phenomenon. The theory treats the case of a single-phase sample composed of two different basic units that are initially homogeneously space distributed. When the sample is locally heated, the temperature gradient generates a concentration gradient for each component. The treatment generalizes the concept of a thermal lens to that of a material lens through the coupling of the material concentration gradient with the optical properties of the medium. This formalism permits the use of the Z-scan technique to measure the Soret coefficient of a complex sample. A comparison of the values of the Soret coefficient obtained with the forced Rayleigh scattering techniques and with our formalism has proved the reliability of the Z-scan method. Actually these methods are complementary, inasmuch as samples need to be more diluted with the Z-scan technique than with the forced Rayleigh scattering technique.

ACKNOWLEDGMENTS

It is a pleasure to thank A. Bee and D. Talbot for very helpful discussions and for the synthesis of the ionic ferrofluid that we studied. We acknowledge support from the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, (the Programa de Núcleos de Excelência), Brazil, and the Center National de la Recherche Scientifique, France.

A. M. Figueiredo Neto's e-mail address is afigueiredo@if.usp.br.

REFERENCES

- Ch. Soret, "Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes," *Arch. Sci. Phys. Nat.* **2**, 48–61 (1879).
- Ch. Soret, "Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes (deuxième note)," *Arch. Sci. Phys. Nat.* **4**, 209–213 (1880).
- S. R. De Groot, *L'Effet Soret, Diffusion Thermique dans les Phases Condensées* (Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, Amsterdam, 1945).
- S. R. De Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- K. Wada, A. Suzuki, H. Sato, and R. Kikuchi, "Soret effect in solids," *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 1195–1205 (1985).
- S. A. Akbar, M. Kaburagi, and H. Sato, "Soret effect in solids," *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 579–586 (1987).
- L. Landau and E. Lifschitz, *Mécanique des Fluides* (Mir, Moscow, 1971).
- C. Vidal, G. Dewel, and P. Borekman, *Au-Delà de l'équilibre* (Hermann, Paris, 1994).
- K. E. Grew, in *Transport Phenomena in Fluids*, H. J. M. Hanley, ed. (Marcel Dekker, New York, 1969).
- W. Köhler, "Thermodiffusion in polymer solutions as observed by forced Rayleigh scattering," *J. Chem. Phys.* **98**, 660–668 (1993).
- J. Lenglet, "Génération de second harmonique et diffusion Rayleigh forcée dans les colloïdes magnétiques," thèse de doctorat (Université Paris 7 Denis Diderot, Paris, 1996).
- J. Lenglet, A. Bourdon, J. C. Baeri, and G. Demouchy, "Thermodiffusion in magnetic colloids evidenced and studied by forced Rayleigh scattering experiments," *Phys. Rev. E* **65**, 031408-1–14 (2002).
- O. Ecenarro, J. A. Madariaga, J. Navarro, C. M. Santamaría, J. A. Carrion, and J. M. Saviron, "Fickian and thermal diffusion coefficients from liquid thermogravitational columns," *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 2289–2296 (1990).
- C. A. Carter and J. M. Harris, "Comparison of models describing the thermal lens effect," *Appl. Opt.* **23**, 476–481 (1984).
- M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, "High-sensitivity single-beam n_2 measurements," *Opt. Lett.* **14**, 955–957 (1989).
- M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760–769 (1990).
- R. C. C. Leite, R. S. Moore, and J. R. Whinnery, "Low absorption measurements by means of thermal lens effect using He-Ne laser (absorption 10^{-3} to 10^{-5} cm $^{-1}$ stimulated Raman scattering E-T)," *Appl. Phys. Lett.* **5**, 141–143 (1964).
- J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, "Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples," *J. Appl. Phys.* **36**, 3–8 (1965).
- C. Hu and J. R. Whinnery, "New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods," *Appl. Opt.* **12**, 72–79 (1973).
- J. R. Whinnery, "Laser measurement of optical-absorption in liquids," *Acc. Chem. Res.* **7**, 225–231 (1974).
- F. Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, S. Gomez, and P. Palffy-Muhoray, "Thermal-lens model compared with the Sheik-Bahae formalism in interpreting Z-scan experiments on lyotropic liquid crystals," *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 1342–1348 (2002).
- P. Palffy-Muhoray, H. J. Yuan, L. Li, and M. A. Lee, "Measurements of third order optical nonlinearities on nematic liquid crystals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **207**, 291–305 (1991).
- A. E. Siegman, *Introduction to Lasers and Masers* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3rd ed. (Wiley, New York, 1987).
- M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 5th ed. (Pergamon, London, 1975).
- H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Operational Methods in Applied Mathematics* (Dover, London, New York, 1963).
- Royal Society (Great Britain) Mathematical Tables Committee, *Bessel Functions* (University Press, Cambridge, 1950).
- M. Abramowitz, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1965).
- R. E. Rosensweig, in *Ferrohydrodynamics* (Cambridge U. Press, Cambridge, England, 1985).
- B. Berkovski and V. Bashtovoy, eds., *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (Begell House, New York, 1994).
- R. Massart, "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media," *IEEE Trans. Magn.* **MAG-17**, 1247–1248 (1981).
- L. C. Oliveira and S. C. Zilio, "Single-beam time-resolved z-scan measurements of slow absorbers," *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2121–2123 (1994).
- S. L. Gómez, F. L. S. Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, T. Kosa, M. Muramatsu, and R. J. Horowicz, "Z-scan measurement of the nonlinear refractive indices of micellar lyotropic liquid crystals with and without the ferrofluid doping," *Phys. Rev. E* **59**, 3059–3063 (1999).
- A. Mezulis, G. Demouchy, A. Bee, D. Talbot, K. Dagan, J. C. Bacri, and A. Bourdon, "2D nanoparticle diffusion and thermodiffusion induced by an optical image in magnetic colloids," submitted to *Eur. Phys. J. E*.



Investigation of the sign of the Soret coefficient in different ionic and surfacted magnetic colloids using forced Rayleigh scattering and single-beam Z-scan techniques

S. ALVES†, G. DEMOUCHY‡, A. BEE§, D. TALBOT§, A. Bourdon‡ and
A. M. FIGUEIREDO NETO†||

† Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970,
São Paulo, SP, Brazil

‡ Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes, Unité Mixte de
Recherche associée au CNRS 7603, Université Pierre et Marie Curie, case 86, 4
place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

§ LI2C Colloïdes Inorganiques, Unité Mixte de Recherche associée au CNRS
7612, Université Pierre et Marie Curie, case 63, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex
05, France

ABSTRACT

The sign of the Soret coefficient S_T of a large set of ionic magnetic colloids (ionic ferrofluids (IFFs)) and surfacted magnetic colloids (surfacted ferrofluids (SFFs)) is determined using forced Rayleigh scattering and the single-beam Z-scan techniques. Different samples were investigated: acid and alkaline colloids with different values of pH; colloids with different concentrations of magnetic grains; colloids with grains of different typical diameters; colloids with magnetic grains with different coating natures; colloids with different non-polar and polar liquid carriers. Our results indicate that the sign of S_T depends on the sign of the surface charge of grains in IFFs. In the case of water-based SFFs, the thermodiffusive behaviour is opposite to that of IFFs; that is, grains coated with a cationic surfactant behave like negatively charged IFF (alkaline) grains and grains coated with an anionic surfactant behave like positively charged IFF (acid) grains. SFFs with grains coated with non-ionic surfactants dispersed in non-polar fluid carriers behave like SFFs with grains coated with a cationic surfactant. The nature of the liquid carrier itself is not the only determinant factor, except apparently in the case of non-polar fluids, where only $S_T > 0$ is found. These results cannot be explained with the available theories and it is highly probable that different mechanisms are present in the thermodiffusive behaviour of these complex fluids.

§ 1. INTRODUCTION

Ferrofluids are single-phase magnetic colloids in which magnetic nanograins are dispersed in a liquid carrier (Rosensweig 1985). The magnetic nanograins usually consist of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 and different iron oxides of the type $X\text{Fe}_2\text{O}_4$ (where $X = \text{Co, Mn, Zn, Cu or Ni}$). These colloidal systems have interesting chemical and physical properties, yielding steadily growing applications (Berkovski and Bashtovoy 1996).

Ferrofluids are classified in two main groups, depending on the method used to avoid magnetic grain aggregation, namely ionic ferrofluids (IFFs) (Massart 1980)

|| Email: afigueiredo@if.usp.br.

and surfacted ferrofluids (SFFs) (Rosensweig 1985). IFFs (Massart 1980) are made of charged magnetic grains dispersed in water in which electrostatic repulsion prevents macro-ions from aggregating. This charge is positive in acid ferrofluids and negative in alkaline ferrofluids. SFFs are suspensions, in polar or non-polar solvents, of magnetic grains that are subjected to a steric repulsion by means of a surfactant coating, anionic or cationic, when water based. Non-ionic surfactants are used to coat magnetic nanograins dispersed in a non-polar liquid carrier (e.g. cyclohexane, toluene, hexane, octane and light mineral oil).

In recent works, Bourdon *et al.* (2000) and Lenglet *et al.* (2002) demonstrated, by using the forced Rayleigh scattering (FRS) technique, that a noticeable thermodiffusion process takes place in samples of SFFs and IFFs. Both signs were found for the Soret coefficient S_T but a systematic work varying different parameters of magnetic colloids has not been performed yet.

The first attempt to describe theoretically the Soret effect in ferrofluids, accounting for the existence of both the positive and the negative signs of S_T observed by Bourdon *et al.* and Lenglet *et al.* was made by Morozov (1999). In his model on thermodiffusion in IFFs he found that the sign of S_T depends on the magnitude of the electrostatic potential at the nanograin surface and on the Debye-layer thickness. A modification of the sign of S_T is predicted by varying the ionic strength of the solution. Since the treatment is symmetric with respect to the signs of the grain and the counterions around them, the same thermodiffusive behaviour is expected if one changes simultaneously the sign of the grain's surface charge and that of the counterions. In this scenario, positively or negatively charged grains (i.e. acid or alkaline ferrofluids) are expected to present the same thermodiffusive behaviours.

In the present work, we use both the FRS and the single-beam Z-scan (Alves *et al.* 2002, 2003) techniques to investigate the sign of S_T for a large set of IFFs (prepared by us) and surfacted SFFs (from Ferrotec Inc. or prepared by us), varying the type, the coating nature, pH, nanograin size and the fluid carrier. This study allows an important check of Morozov's model and its application to ferrofluids. Moreover, this broad strategy to face the problem of the sign of S_T will respond to the lack of experimental data about thermodiffusion in magnetic colloids.

The paper is organized as follows: a brief presentation of the experimental techniques used is given in § 2, followed by the results in § 3, and a discussion and the conclusions in § 4.

§ 2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. *The forced Rayleigh scattering experiment*

In experiments performed with the FRS technique, a thin sample is placed in the interference pattern of two coherent intersecting pulsed pump laser beams (figure 1) (Bacri *et al.* 1995a, b). The space modulation of the light intensity generates, by absorption processes, a modulation of the temperature T which, in turn, generates a modulation of the nanograin volume fraction ϕ through the Soret effect.

Temperature and volume-fraction profiles are analysed by diffracting a continuous-wave probe laser beam on this double-origin index grating. The volume-fraction flow density \mathbf{J}_m obeys the conservation equation

$$\mathbf{J}_m = -D_m(\nabla\phi + S_T\nabla T),$$

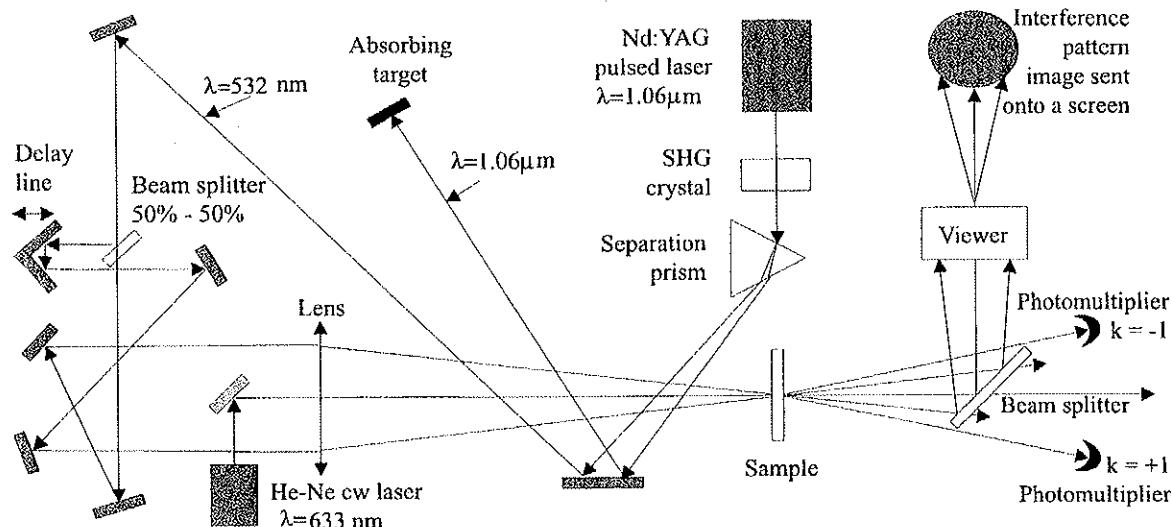


Figure 1. FRS experimental set-up: Nd: YAG, Not doped yttrium aluminium garnet; SHG, secondary-harmonic generation.

where D_m is the nanograin diffusion coefficient in the solvent. As T and ϕ follow different time evolutions, the pulse repetition rate F of the pump laser is chosen so as to distinguish the two contributions in the diffracted probe signal. Figure 2 illustrates these contributions: the background signal due to the nanograin volume-fraction modulation and the time periodic contribution to the signal due to the temperature modulation.

Experimental results are analysed according to our two-time-scale model (Bourdon *et al.* 2000, Lenglet *et al.* 2002). In this model, temperature variation in

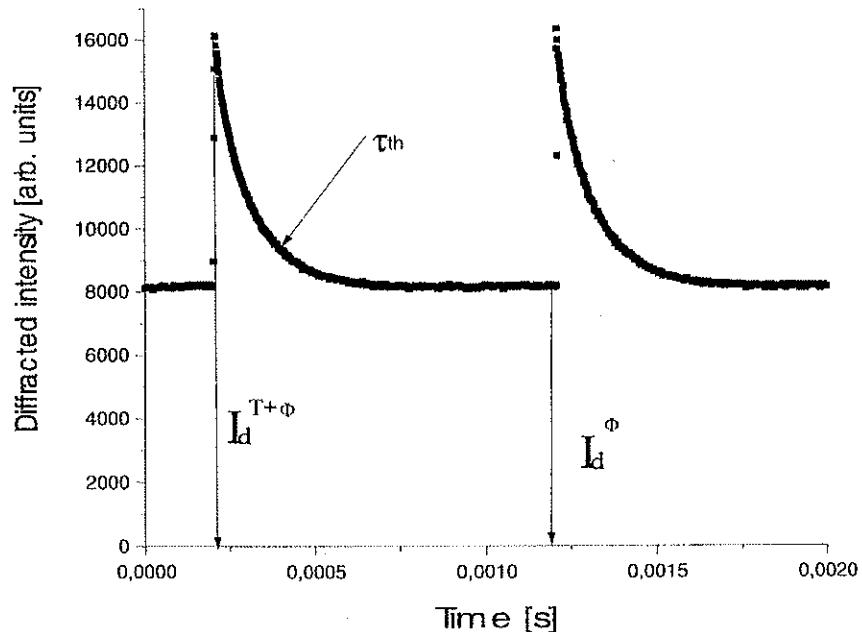


Figure 2. Diffracted probe intensity as a function of time when the steady state of the concentration grating is reached. The temperature contribution and the concentration grain contribution can be distinguished in the diffraction signal by I_d^ϕ and $I_d^{T+\phi}$. The best fit of an exponential decay with the decreasing part of the curve gives the thermal relaxation time τ_{th} .

the sample is used not only to generate a nanograin volume-fraction modulation in the sample but also to calibrate it. When the nanoparticle-volume-fraction grating has reached a steady state ($\mathbf{J}_m = \mathbf{0}$), the algebraic value of S_T can be evaluated with a good accuracy from the following relation:

$$S_T^{-1} = \left[1 - \left(\frac{I_d^{T+\phi}}{I_d^\phi} \right)^{1/2} \right] F \tau_{th} \frac{\partial n}{\partial \phi} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)^{-1},$$

where n , τ_{th} , I_d^ϕ and $I_d^{T+\phi}$ are the refractive index of the sample, the relaxation time of the temperature grating, the diffracted intensity when there is only nanograin volume-fraction modulation and the diffracted intensity when both modulations take place at the same time (figure 2) respectively.

2.2. The single-beam Z-scan experiment

Sheik-Bahae *et al.* (1989, 1990) proposed an elegant method, the so-called Z-scan technique, for determining the sign and amplitude of the nonlinear refractive index n_2 . In this technique the sample is moved along a single-focused Gaussian laser beam (defining a z axis) on both sides of the waist. The light intensity $P(z, t)$, transmitted through a small calibrated diaphragm far away from the waist, is measured as a function of the sample position z .

The intensity-dependent optical nonlinearities can be determined from studying $P(z, t)$. In fact the Z-scan technique can be used to study any type of variation in n in the sample. Not only that given by nonlinear processes but also those due to other origins (variations in T and in ϕ in our case), provided that they exhibit a cylindrical symmetry around the laser beam axis, can be investigated. The focal length f_S due to the Soret effect lens is given by

$$\frac{1}{f_S} = -b \frac{\partial n}{\partial \phi} \left(\frac{d^2}{dr^2} \phi(r, t) \right) \Big|_{r=0},$$

where b is the sample thickness and r the radial distance to the z axis. In the steady state ($\phi \equiv \text{constant}$), this expression reduces to

$$\frac{1}{f_S} = -b \frac{\partial n}{\partial \phi} \frac{\alpha P_0 S_T}{2\pi\kappa\omega^2},$$

where ω , α , κ and P_0 are the beam radius at the sample position, the optical absorption coefficient, the thermal conductivity and the incident beam power, respectively. The normalized transmittance $\Gamma_N(z)$ is defined as

$$\Gamma_N(z) = \frac{P(z, \infty)}{P(z, 0)},$$

which depends, among other parameters, on S_T (Alves *et al.* 2002, 2003). The notation $t \rightarrow \infty$ means that enough time is kept for the nanograin concentration to reach a steady-state level during constant- z measurements. Figure 3 shows a typical Z-scan transmittance as a function of the sample position, which allows S_T to be numerically determined.

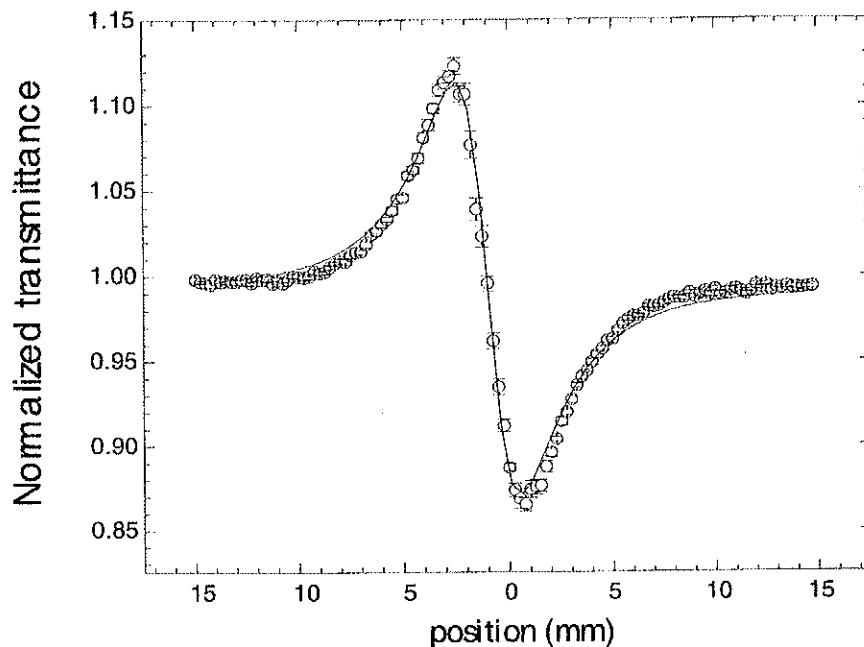


Figure 3. Typical Z -scan normalized transmittance as a function of the position. Citrated ionic sample $[Fe] = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$.

§3. RESULTS

A rather complete range of ferrofluids with different chemical-physical properties is studied here. The core diameters of the colloids that we synthesized, are very similar (9.6 nm). Studied samples have the structures given in table 1.

To ensure the reliability of our conclusions, our study is carried out with both experimental techniques, FRS and Z -scan, on the same sample when possible. Experimental results are summed up in two separate tables, table 2 for ferrofluids with uncoated grains and table 3 for ferrofluids with coated grains. This new partition between ferrofluids is explicit in the first two columns of tables 2 and 3. It includes the fact that citrate and tartrate ions can form a thick coating around magnetic grains and it will prove to be a useful tool later. It can be preliminarily noted that FRS experiments need a high particle volume fraction ($\phi > 1\%$) whereas Z -scan experiments are performed at lower concentrations ($\phi < 1\%$), which makes these techniques complementary. A first observation about the sign of the Soret coefficient is that it is independent of ϕ . The sign of S_T is not ruled by the sign of the grain-surface charge alone nor by the carrier fluid nature alone. However, our results indicate that S_T and the surface charge of the grains have opposite signs in the uncoated family whereas, in the coated families, they are of the same sign. Let us

Table 1. Structures of ferrofluids.

Samples	Structure
SFFs	Water-based SFFs: anionic, cationic and non-ionic surfactants Nonpolar solvent-based SFFs: cyclohexane, toluene, hexane, octane and light mineral oil
IFFs	(Water-based) alkaline, acid, citrated and tartrated IFFs

Table 2. Sign of the Soret coefficient as a function of constitutive parameters in maghemite-based uncoated ferrofluids.

Coating	Carrier liquid	pH	ϕ (%)	Experiment	Surface charge	S_T
Without	Water	12.87	9.93	FRS	—	+
		12.56	4.96			
		12.4	3.97			
Without	Water	$\ll 7$	6.7	FRS	+	—
Without	Water	$\ll 7$	3.3	FRS	+	—
Without	Water	2.46	0.32	Z-scan	+	—
		2.91				
		3.49				
		3.89				

propose the following terminology: a colloid where grains tend to go away from the hottest region will be denoted *thermophobic* ($S_T > 0$) whereas a colloid where grains tend to concentrate in the hottest region will be called *thermophilic* ($S_T < 0$).

The above conclusion about the respective signs of S_T and surface charge of the grains can then be made more explicit by gathering together the Soret effect properties of different types of ferrofluid as in table 4.

Table 3. Sign of the Soret coefficient as a function of constitutive parameters in coated ferrofluids. All the grains of the ferrofluids mentioned in this table have a maghemite core except for the last-row sample that has a cobalt ferrite core.

Coating	Carrier liquid	pH	ϕ (%)	Experiment	Surface charge	S_T
BNE ^a surfactant	Cyclohexane		6.8	FRS	No	+
			2.5			
BNE ^a surfactant	Toluene		3.3	FRS	No	+
Oleic acid surfactant	Hexane		6.88	FRS	No	+
Oleic acid surfactant	Octane		19.6	FRS	No	+
Ferrotec surfactant ^b	Light mineral oil		3.6	FRS	No	—
Ferrotec surfactant ^b		9–10	1.8			
			0.45	Z-scan	+	+
Ferrotec surfactant ^b	Water	8–9	1.1	FRS	—	—
			0.45	Z-scan	—	—
Citrate ion	Water	7	4.65	FRS	—	—
		7	3.30	FRS	—	—
		7.32	0.09	Z-scan	—	—
		7.3	0.16	Z-scan	—	—
		7.44	0.47	Z-scan	—	—
		7.57	0.79	Z-scan	—	—
Tartrate ion	Water	8.93	7.23	FRS	—	—
Citrate ion ^c	Water	7	6	FRS	—	—

^a Beycostatne registered trademark.

^b Surfactant put in its commercial fluids by Ferrotec Inc.

^c Cobalt ferrite core.

Table 4. Properties of different types of ferrofluid.

Type of ferrofluid	Properties
Uncoated ferrofluids	Thermophobic: alkaline IFF Thermophilic: acid IFF
Coated ferrofluids	Thermophobic: SFF with cationic surfactant SFF with non-ionic surfactant Thermophilic: SFF with anionic surfactant citrated and tartrated IFF

§ 4. DISCUSSION

Interesting facts can be extracted from these results.

- (i) The sign of S_T depends on the sign of the surface charge of the grains (see table 2 for the uncoated IFF).
- (ii) In the case of water-based SFFs, the thermodiffusive behaviour is opposite to that of IFFs; that is, grains coated with a cationic surfactant behave like negatively charged IFF (alkaline) grains, and grains coated with an anionic surfactant behave like positively charged IFF (acid) grains (see tables 2 and 3).
- (iii) SFFs with grains coated with non-ionic surfactants dispersed in non-polar fluid carriers behave like SFFs with grains coated with a cationic surfactant (see table 3).
- (iv) The nature of the liquid carrier itself is not alone a determinant factor, except apparently in the case of the non-polar fluids, where only $S_T > 0$ is found.

These results cannot be explained with the available theories and an analysis of the above results is not straightforward. It is strongly probable that different mechanisms are present in the thermodiffusive behaviour of these complex fluids.

Let us discuss firstly the case of the IFF. The colloidal stability is maintained by an acid-alkaline equilibrium reaction between the grain surface and the bulk, which is responsible for keeping the grain surface electrically charged. It is well known that when this magnetic colloidal system tends to the point of zero charge (Berkovski and Bashtovoy 1996) (by changing some physical-chemical parameters), the surface charge density of the grains decreases and the system tends to flocculate. In other words, the distance between grains decreases until phase separation. It is expected that the acid-alkaline equilibrium reaction in these colloids depends on the temperature. A possible mechanism that could account for the sign of the Soret coefficient in IFFs could be related to a temperature-induced modification of this equilibrium. Depending on the sense of this perturbation, both situations can be present: over-(electrically)charged grains and under-charged grains. In alkaline IFFs it seems to be the case that grains are over-charged, since the intergrain distance increases in the hot region of the sample ($S_T > 0$). In acid IFFs it seems to be that grains are under-charged, since the intergrain decreases in the hot region of the sample ($S_T < 0$).

In the case of SFFs, however, the mechanism described above does not apply since the stability of the colloid is not due to electrostatic repulsion but to steric interaction. To assume a similar mechanism (i.e. to reduce or increase the intergrain

interaction) one should think about the modification of the surfactant coating around the grains as a function of the temperature. Moreover, if this is the mechanism responsible for the thermodiffusive behaviour of SFFs coated with surfactants, the nature of the surface-attached surfactant (cationic, anionic or non-ionic) seems to be important and acts in the opposite sense, with respect to the other. In the case of cationic and non-ionic surfactants, the heat should increase the number of surfactant molecules attached to the grains, increasing the distance between them ($S_T > 0$). In the case of anionic surfactants the heat should decrease the number of surfactant molecules attached to the grains, decreasing the distance between them ($S_T < 0$). Could this temperature difference (estimated in tenths of degrees from the hotter to the colder region of the sample) account for this coating modification of the layer around the grains? More experimental data and theoretical work are necessary to answer this question.

Finally, we comment on the impact of our results on the application of Morozov's model for describing the thermodiffusion in magnetic colloids. As discussed in § 1, the model predicts the same sign of the Soret coefficient if one changes simultaneously the sign of the surface and the counterions, independent of the Debye screening length. It also predicts the same sign of the Soret coefficient in SFFs. These predictions are not verified in our results and indicate that an improvement in the model is required (Bringuier and Bourdon 2003).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Comitê Francês de Avaliação da Cooperação Universitária com o Brasil, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, PRONEX—Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico from Brazil and COFECUB and Centre National de la Recherche Scientifique from France for financial support.

REFERENCES

- ALVES, S., BOURDON, A., and FIGUEIREDO NETO, A. F., 2002, *Proceedings of the Fifth International Meeting on Thermodiffusion*, Lyngby, Denmark, 2002; 2003, *J. Opt. Soc. Am. B*, **20**, 713.
- BACRI, J. C., CEBERS, A., BOURDON, A., DEMOUCHY, G., HEEGARD, B. M., and PERZINSKY, R., 1995a, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5032; 1995b, *Phys. Rev. E*, **52**, 3936.
- BERKOVSKI, B., and BASHTOVY, V., 1996, *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (Wallingford: Begell House).
- BOURDON, A., DEMOUCHY, G., BACRI, J. C., and BLUMS, E., 2000, *Proceedings of the Fourth International Meeting on Thermodiffusion*, edited by W. Köhler and S. Wiegand, Bayreuth, Germany (Universität Bayreuth Press), p. 48.
- BRINGUIER, E., and BOURDON, A., 2003, *Phys. Rev. E*, **67**, 011404.
- LENGLET, J., BOURDON, A., BACRI, J. C., and DEMOUCHY, G., 2002, *Phys. Rev. E*, **65**, 0311408.
- MASSART, R., 1980, *C. r. hebd. Séanc Acad. Sci., Paris*, C, **291**, 1.
- MOROZOV, K. I., 1999, *J. exp. theor. Phys. (Russ.)*, **88**, 944.
- ROSENSWEIG, R. E., 1985, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press).
- SHEIK-BAHAE, M., SAID, A. A., and VAN STRYLAND, E. W., 1989, *Optics Lett.*, **14**, 955; 1990, *IEEE J. quant. Electron.*, **26**, 760.

interaction) one should think about the modification of the surfactant coating around the grains as a function of the temperature. Moreover, if this is the mechanism responsible for the thermodiffusive behaviour of SFFs coated with surfactants, the nature of the surface-attached surfactant (cationic, anionic or non-ionic) seems to be important and acts in the opposite sense, with respect to the other. In the case of cationic and non-ionic surfactants, the heat should increase the number of surfactant molecules attached to the grains, increasing the distance between them ($S_T > 0$). In the case of anionic surfactants the heat should decrease the number of surfactant molecules attached to the grains, decreasing the distance between them ($S_T < 0$). Could this temperature difference (estimated in tenths of degrees from the hotter to the colder region of the sample) account for this coating modification of the layer around the grains? More experimental data and theoretical work are necessary to answer this question.

Finally, we comment on the impact of our results on the application of Morozov's model for describing the thermodiffusion in magnetic colloids. As discussed in § 1, the model predicts the same sign of the Soret coefficient if one changes simultaneously the sign of the surface and the counterions, independent of the Debye screening length. It also predicts the same sign of the Soret coefficient in SFFs. These predictions are not verified in our results and indicate that an improvement in the model is required (Bringuier and Bourdon 2003).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Comitê Francês de Avaliação da Cooperação Universitária com o Brasil, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, PRONEX—Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico from Brazil and COFECUB and Centre National de la Recherche Scientifique from France for financial support.

REFERENCES

- ALVES, S., BOURDON, A., and FIGUEIREDO NETO, A. F., 2002, *Proceedings of the Fifth International Meeting on Thermodiffusion*, Lyngby, Denmark, 2002; 2003, *J. Opt. Soc. Am. B*, **20**, 713.
- BACRI, J. C., CEBERS, A., BOURDON, A., DEMOUCHY, G., HEEGARD, B. M., and PERZINSKY, R., 1995a, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5032; 1995b, *Phys. Rev. E*, **52**, 3936.
- BERKOVSKI, B., and BASHTOVY, V., 1996, *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (Wallingford: Begell House).
- BOURDON, A., DEMOUCHY, G., BACRI, J. C., and BLUMS, E., 2000, *Proceedings of the Fourth International Meeting on Thermodiffusion*, edited by W. Köhler and S. Wiegand, Bayreuth, Germany (Universität Bayreuth Press), p. 48.
- BRINGUIER, E., and BOURDON, A., 2003, *Phys. Rev. E*, **67**, 011404.
- LENGLET, J., BOURDON, A., BACRI, J. C., and DEMOUCHY, G., 2002, *Phys. Rev. E*, **65**, 0311408.
- MASSART, R., 1980, *C. r. hebdo. Séanc Acad. Sci., Paris, C*, **291**, 1.
- MOROZOV, K. I., 1999, *J. exp. theor. Phys. (Russ.)*, **88**, 944.
- ROSENSWEIG, R. E., 1985, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press).
- SHEIK-BAHAE, M., SAID, A. A., and VAN STRYLAND, E. W., 1989, *Optics Lett.*, **14**, 955; 1990, *IEEE J. quant. Electron.*, **26**, 760.