

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA DE FLUIDOS MAGNÉTICOS

CAMPELLO, José Carlos ¹; BAKUZIS, Andris Figueiroa ².

Palavras-chave: Magnetismo, Ressonância Magnética Eletrônica, Fluidos Magnéticos.

1. INTRODUÇÃO

Nanoestruturas magnéticas têm atraído a atenção da comunidade científica não somente por suas diversas aplicações tecnológicas (como em gravação magnética de alta densidade e dispositivos magnetoópticos¹), mas também na sua possível aplicação biomédica no diagnóstico (via agentes de contraste) e tratamento de câncer (via a magnetohipertermia²). O estudo desses sistemas abrange a área da nanociência e pode ter importância significativa no futuro nas áreas de spintrônica e computação quântica.^{3,4} Um exemplo desses sistemas são nanodots magnéticos ($MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$) imersos numa matriz líquida (água, heptano, tolueno) usualmente denominados fluidos magnéticos (FMs). A estabilidade dos FMs é obtida por meio de um equilíbrio entre as forças atrativas (Van der Waals e dipolar magnética) e repulsivas (estéricas ou eletrostáticas). FMs surfactados são aqueles em que a nanopartícula é coberta por um surfactante podendo ser dispersa num líquido não-polar, enquanto que nos FMs iônicos uma dupla camada elétrica em torno da superfície das mesmas garante sua estabilidade sendo, portanto, dispersas em meio polar. Existem ainda os FMs híbridos que em alguns casos são biocompatíveis, garantindo sua permanência via ambos mecanismos de repulsão (eletrostático e estérico). Observações experimentais mostram entretanto que sob certos valores de campo ou temperatura são detectadas formações de pequenos aglomerados que podem ou não comprometer a estabilidade do colóide. Investigamos o efeito dessa formação em fluidos magnéticos por meio da técnica de ressonância magnética eletrônica, determinando a distância média dos nanodots através de um modelo teórico desenvolvido baseado no formalismo de energia livre.

2. METODOLOGIA

2.1 - Amostragem

Investigamos uma amostra constituída de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) cobertas com moléculas de carboxyldextran (fórmula?) e dispersas em água em PH fisiológico. Caracterizamos a mesma por difração de raios-X (difratômetro Schimadzu XRD 6000 usando a radiação $Cu-K\alpha$) e absorção atômica. Esses dados experimentais permitiram checar a cristalinidade de nossos nanodots magnéticos assim como estimar seu diâmetro via a relação de Scherrer. Obtivemos assim a fração volumétrica de nanodots no nosso fluido magnético. Posteriormente, preparamos novas amostras com diferentes concentrações de partículas a partir da diluição da amostra inicial, obviamente preparadas em mesmo pH.

2.2 - Desenvolvimento do modelo teórico

Pelo formalismo de energia livre,^{5,6} determinamos a condição de ressonância para partículas com formato esférico e eixo de anisotropia uniaxial

$$\omega_0 = \gamma(H_{r(\phi)} + H_k + H_{int}) \Rightarrow H_{r(\phi)} = \frac{\omega_0}{\gamma} - H_k - H_{int} \quad (1)$$

¹Bolsista de iniciação científica. Instituto de Física. jotacampello@yahoo.com.br

²Orientador, Instituto de Física, UFG, bakuzis@fis.ufg.br

sendo γ o fator giromagnético, $H_{r(\phi)}$ o campo externo aplicado, H_k o campo de anisotropia e H_{int} o campo de interação de origem dipolar magnética. Fazendo a extrapolação até a concentração zero ($H_{r(\phi=0)}$), encontramos o campo de ressonância não interagente

$$\omega_0 = \gamma(H_{r(\phi=0)} + H_k) \Rightarrow H_{r(\phi=0)} = \frac{\omega_0}{\gamma} - H_k \quad (2)$$

manipulando as duas equações obtemos

$$H_{r(\phi=0)} - H_{r(\phi)} = H_{int} \quad (3)$$

Adotamos duas formas de interpretar H_{int} . Uma delas admite dipolos puntiformes, em que as dimensões das nanopartículas em confronto com a distância entre as mesmas é desprezível e a outra admite dipolos dimensionais, em que a aproximação anterior não é válida. Com isso, determinamos duas expressões para calcular a distância centro a centro entre as partículas (R):

Dipolo puntiforme

Dipolo Dimensional

$$R = \sqrt[3]{\frac{\pi M_s}{3(H_{r(\phi=0)} - H_{r(\phi)})}} d \quad (4) \quad R^4 - \frac{d^2}{2} R^2 - \frac{\pi M_s}{3(H_{r(\phi=0)} - H_{r(\phi)})} R + \frac{d^4}{16} = 0 \quad (5)$$

O confronto dos resultados possibilitou a comparação entre os casos adotados, bem como suas incoerências.

2.3 - Ressonância magnética eletrônica

As amostras foram analisadas pela técnica de ressonância magnética eletrônica, permitindo assim determinar o campo de ressonância para cada uma.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentamos (figura 1) o espectro de ressonância magnética de uma amostra constituída de nanopartículas de magnetita cobertas com moléculas de carboxyldextran em várias concentrações. O diâmetro médio dos nanodots é de 7.8 nm. Cada espectro representa uma dada concentração de partículas. Com esses dados, encontramos o campo de ressonância para cada amostra e fizemos uma nova análise, agora em função da concentração (figura 2). Por meio de um ajuste linear com os quatro valores respectivos às menores concentrações, determinamos o campo de ressonância não interagente $H_{r(\phi=0)}$. A partir daí, usamos o modelo teórico desenvolvido sob os dois casos considerados (puntiforme e dimensional) para calcular a distância entre os centros de cada nanopartícula. Para demonstrar que o modelo puntiforme pode causar incoerências, trabalhamos também com dados de um artigo com a participação do orientador do presente projeto.⁷ As amostras eram compostas mais uma vez por magnetita mas cobertas com ácido dodecanóico e dispersas em ácido oleico. O diâmetro médio dos nanodots era de 8.9 nm. As figuras 3 e 4 mostram a análise para os dois casos, em que assumimos o valor da magnetização de saturação (M_s) da magnetita igual a 471 G (valor do material "bulk"). Percebemos a incoerência da aproximação puntiforme, principalmente no segundo caso em que ela sugere interpenetração de partículas. Fica claro também a correção pelo modelo dimensional. O erro na determinação da distância entre as nanopartículas é desprezível na escala adotada ($\delta R \leq 1\%$) e por isso não foi representado nas figuras

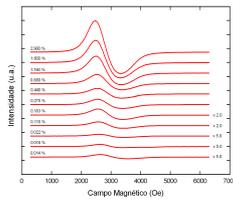


Figura 1

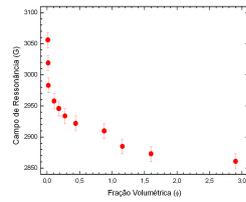


Figura 2

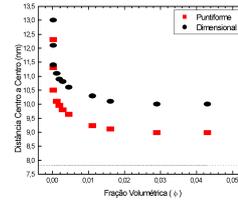


Figura 3

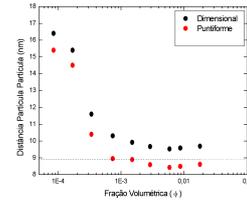


Figura 4

4. CONCLUSÃO

Ao longo do projeto, estudamos modelos teóricos e técnicas experimentais que viabilizaram o cumprimento das metas estabelecidas quanto ao estudo de fluidos magnéticos. Isso foi possível graças a investigação, não só de artigos relacionados mas também de ferramentas matemáticas, aliada a apresentação de frequentes seminários. O desenvolvimento criterioso dos modelos utilizados coligado ao entendimento do fenômeno de ressonância magnética, nos permitiu detectar incoerências e limitações em alguns trabalhos semelhantes difundidos na literatura, bem como eliminá-las. Mesmo técnicas computacionais simples que não constavam em nossos objetivos foram associadas, possibilitando assim cálculos mais precisos e em maior escala. Medidas experimentais por meio da técnica de ressonância magnética eletrônica forneceram a base para toda pesquisa. Com ela, evidenciamos que sob certas concentrações, a formação de pequenos aglomerados (dímeros) pode não comprometer a estabilidade dos fluidos magnéticos, visto que a camada de cobertura pode garantir seu equilíbrio.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BAKUZIS, A.F., NETO, K.S., Gravina, P.P., Magneto-Optical Properties of a Highly Transparent Cadmium Ferrite-Based Magnetic Fluid, *Applied Physical Letters* 84, 2355, 2004.
- [2] HAFELLI, U., SCHUTT, W., TELLER, J., ZBOROWSKI, M., *Scientific and Clinical Applications on Magnetic Carriers*, Plenum Press, New York, 1997.
- [3] BALL, P., Meet the Spin Doctors, *Nature* 404, 918, 2000.
- [4] LOSS, D., DIVICENZO, D.P., Quantum Computation with Quantum Dots, *Physical Review A* 57, 120, 1998.
- [5] VONSOVSKII, S.N., *Ferromagnetic Resonance*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [6] SMIT, J., BELJERS, H.G., *Ferromagnetic Resonance Absorption in $BeFe_{12}O_{19}$, a Highly Anisotropic Crystal*, *Philips Res. Rep.* 10, 113, 1955.
- [7] GONÇALVES, G.R.R., BAKUZIS, A.F., SKEFF NETO, K., PELEGRINI, F., MORAIS, P.C., Magnetic Resonance Investigation of the Particle-Particle Equilibrium Distance within Small Agglomerates in Magnetic Fluids, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289, 142, 2005.

FONTE DE FINANCIAMENTO - CNPq/PIBIC