



**Nuno João de  
Oliveira e Silva**

**Estrutura e magnetismo de híbridos orgânicos-  
inorgânicos modificados por iões de Ferro e  
Neodímio**



**Nuno João de  
Oliveira e Silva**

**Estrutura e magnetismo de híbridos orgânicos-  
inorgânicos modificados por iões de Ferro e  
Neodímio**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos e Doutor Vítor Brás de Sequeira Amaral, Professores Associados do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

## **o júri**

presidente

**Doutor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha**  
professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor João António de Bessa Meneses e Sousa**  
professor catedrático da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos**  
professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Doutor Vítor Brás de Sequeira Amaral**  
professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

O texto a seguir apresentado enquadra-se num projecto em "géis com propriedades ópticas, magnéticas e electroquímicas inovadoras, desenvolvido numa colaboração entre a Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro e o Departamento de Física e CICECO (Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos) da Universidade de Aveiro, apoiado pela FCT (POCTI/1999/CTM/33653), a que quero agradecer. A disponibilidade pessoal para a realização deste trabalho foi possível graças a uma bolsa concedida pela Universidade de Aveiro, durante os dois anos de mestrado, pela qual estou agradecido.

Estou profundamente grato aos meus orientadores, Prof. Doutor Luís Carlos e Prof. Doutor Vítor Amaral pelo grande empenho, disponibilidade pessoal, apoio e discussões assíduas, pela confiança, entusiasmo e exemplo transmitidos e por todas as oportunidades oferecidas durante este trabalho.

Quero agradecer à Doutora Verónica de Zea Bermudez a síntese dos materiais, o acolhimento em Vila Real e disponibilidade nas discussões sobre o processo sol-gel, FTIR e DSC.

Quero agradecer a todos os que me receberam e acolheram em Araraquara, em particular ao Doutor Karim Dahamouche e Prof. Doutor Sidney Ribeiro. Ao Prof. Doutor Celso Santilli, Prof. Doutor Aldo Craievich e Doutor Karim Dahamouche agradeço a discussão e análise das medidas de SAXS.

Expresso o meu agradecimento à Doutora Rosário Soares pela disponibilidade pessoal na realização e discussão dos difractogramas de raios-X.

Ao Instituto de Física e Materiais da Universidade do Porto, IFIMUP, agradeço a possibilidade de realização das medidas magnéticas.

A todos os que me acompanharam até aqui, aos meus professores do conservatório, aos meus amigos, à minha família, à minha irmã e aos meus pais.

## resumo

Este trabalho é um estudo de algumas propriedades magnéticas e estruturais de híbridos orgânicos-inorgânicos modificados com íons Ferro e Neodímio. Esses híbridos, denominados di-ureasils, são compostos por uma rede siliciosa ligada covalentemente por pontes ureia a cadeias orgânicas de diferente peso molecular. A estrutura local dos di-ureasils não dopados está modelada como grupos de domínios siliciosos com dimensões nanométricas, correlacionados em distâncias que dependem do comprimento da cadeia orgânica, no seio de uma matriz rica em polímero. Os di-ureasils são emissores eficientes de luz branca, à temperatura ambiente. A incorporação de íons lantanídeos permite sintonizar controladamente a cor de emissão. O espalhamento de raios-X a baixos ângulos, SAXS, é uma técnica que permite a caracterização de sistemas nanométricos cujas fases tenham densidades electrónicas diferentes, sendo particularmente útil no estudo de híbridos orgânicos-inorgânicos. O ajuste das curvas de SAXS destes materiais com uma equação unificada (equação de Beaucage) permite a obtenção de parâmetros estruturais que caracterizam as dimensões e a interface das fases. As propriedades magnéticas dos di-ureasils dopados com Neodímio traduzem a existência de íons sujeitos a um campo de cristal, sem interacções entre si. A dopagem com íons Fe(II) dá origem a materiais paramagnéticos. Esse resultado reflecte a estrutura local do sistema, onde os íons Fe(II) estão dispersos e preferencialmente coordenados aos átomos de oxigénio das cadeias poliméricas. A incorporação de Fe(III) dá origem à formação de nanopartículas de ferrihidrite, com tamanho, medido por SAXS, dependente da concentração de Fe(III). As propriedades magnéticas destes materiais são características de sistemas onde as nanopartículas de ferrihidrite se encontram isoladas. É proposto um método de análise das curvas de susceptibilidade magnética que permite associar o desvio quadrático médio do ajuste com o limite de validade da lei de *Curie* e o limite da reversibilidade térmica. Este método foi igualmente aplicado a um sistema análogo: a ferritina. A dependência da magnetização dos di-ureasils dopados com Fe(III) com o campo é compatível com um modelo que considera uma região central das nanopartículas onde os spins de Fe(III) estão alinhados antiparalelamente e uma região exterior onde os spins desalinhados e/ou descompensados podem ser alinhados pelo campo magnético aplicado.

## abstract

The present work focus on the structure and the magnetic properties of organic-inorganic hybrids doped with Iron and Neodymium ions. The matrix of these materials, termed di-ureasils, is a silica network to which oligopolyoxyethylene chains with different molecular weight are grafted by means of urea cross-links. The di-ureasils local structure was modelled as groups of nanometric siloxane correlated domains embedded in a polymeric-rich media. The hybrids display a bright white light room-temperature emission, tuned by the incorporation of lanthanide ions.

Small-Angle X-ray Scattering, SAXS, is a useful technique to characterize organic-inorganic hybrids due to the existence of nanometric structures with electronic contrast. Structural parameters related with the size and the surface of the heterogeneities can be obtained fitting with a unified (Beaucage) equation.

The magnetic properties of Neodymium doped samples are determined by single ion crystal-field-split levels, implying the absence of magnetic interactions. The di-ureasils doped with Fe(II) are paramagnets. This is in accordance with the hybrids local structure, where the Fe(II) ions are dispersed and preferentially coordinated with the polymer oxygen ether-type atoms. The incorporation of Fe(III) leads to the formation of ferrihydrite nanoparticles, with size (obtained with SAXS) depending on the iron concentration. The magnetic properties of these systems are characteristic of ferrihydrite independent particles. An analysis method of the susceptibility curves is proposed. This method relates the  $\chi^2$ -fitting with the limit of the Curie law validity and the limit of the thermal irreversibility. This method was successfully applied to another system: ferritin. The field dependence of the magnetization of the Fe(III)-doped di-ureasils can be understood in terms of a core/surface nanoparticles structure. The core spins are anti-parallel and the surface spins are canted and/or uncompensated.

## **Índice**

o júri  
agradecimentos  
resumo  
abstract

### **Capítulo 1 - Introdução**

1.1. Apresentação do trabalho	1
1.2. Híbridos orgânicos inorgânicos	3
1.3. Partículas magnéticas	6

### **Capítulo 2 - Síntese**

2.1. O processo sol-gel	11
2.1.1 Etapas do processo sol-gel	11
2.1.2 Reacções químicas fundamentais	13
2.1.3 Factores que afectam o processo sol-gel	14
2.2. Os di-ureasils	17
2.3. Difracção de raios -X	21

### **Capítulo 3 - Espalhamento de raios-X a baixos ângulos**

3.1. Alguns aspectos teóricos	27
3.1.1. Princípios gerais de difracção	27
3.1.2. Difracção a baixos ângulos	29
3.1.3. Espalhamento por um sistema de duas fases	30
3.1.4. Espalhamento por um conjunto de partículas isoladas	33
3.1.5. Sistemas diluídos de partículas com vários níveis estruturais	35
3.1.6. Sistemas concentrados de partículas com vários níveis estruturais	38

3.1.7. Ajuste de dados experimentais usando a equação de <i>Beaucage</i>	43
3.2. Técnica experimental	46
3.3. Resultados experimentais	49
3.3.1. Di-ureasils dopados com Fe(II)	50
3.3.2. Di-ureasils dopados com Fe(III)	53
3.3.3. Di-ureasils dopados com Nd(III)	55

#### **Capítulo 4 - Propriedades magnéticas**

4.1 Alguns aspectos teóricos	57
4.1.1 Paramagnetismo	57
4.1.2 Sistemas com interações	64
4.1.3 Sistemas de partículas nanométricas	73
4.1.4 Anisotropia e campo de troca	77
4.1.5 Fenómenos de relaxação	82
4.2 Técnica experimental	85
4.3 Resultados experimentais	86
4.3.1 Di-ureasils dopados com Nd(III)	87
4.3.2 Di-ureasils dopados com Fe(II)	89
4.3.3 Di-ureasils dopados com Fe(III)	90

#### **Capítulo 5 - Considerações finais**

5.1 Resumo e conclusões	111
5.2 Sugestões de trabalho futuro	115

<b>Referências</b>	<b>117</b>
--------------------	------------



*Para aqueles que me são queridos,  
em especial a minha irmã e os meus pais.*

*“Um folheado fino de realidade imediata espalha-se sobre a matéria natural e artificial, e quem quer que deseje permanecer no agora, com o agora, sobre o agora, não deverá, por favor, quebrar a sua película de tensão. Se assim não for, o milagreiro inexperiente constatará que já não anda sobre as águas, mas que desce a prumo no meio de peixes espantados.”*

*[Transparências]*

Vladimir Nabokov

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1. Apresentação do trabalho

O estudo de materiais é uma área científica interdisciplinar em franco desenvolvimento. Os novos materiais dão resposta a aplicações práticas de elevada exigência, suscitam o desenvolvimento das técnicas de caracterização, dos processos de síntese e contribuem para a construção da ciência fundamental. De entre os novos materiais, destacam-se os nanomateriais, que têm atraído a atenção da comunidade científica pelos progressos já alcançados e pela expectativa de descoberta e comercialização de dispositivos, com impacto na indústria química, energética, electrónica, espacial e na medicina [1, 2].

Os híbridos orgânicos – inorgânicos são nanomateriais que possuem propriedades físico – químicas variadas, tirando partido do melhor dos mundos orgânico e inorgânico. O facto de serem materiais nanoestruturados permite esperar novas propriedades, devido aos fenómenos quânticos presentes nesta escala de dimensões, e conduz à miniaturização dos dispositivos que os integram. Por terem pelo menos duas fases distintas (orgânica e inorgânica), é possível combinar e ajustar diferentes propriedades no mesmo material, numa lógica multifuncional. O processo sol-gel permite a síntese deste tipo de materiais em condições normais de pressão e temperatura onde, em geral, os componentes orgânicos e as ligações entre as fases orgânica e inorgânica são estáveis [3-8]. Estas condições de síntese são características da formação dos biomateriais: ossos, dentes e conchas são biocompósitos orgânicos-inorgânicos típicos, que consistem numa matriz polimérica reforçada por um depósito inorgânico altamente organizado [9,10]. Os processos de síntese e a morfologia dos biomateriais servem como modelo na obtenção de novos materiais: os materiais *biomiméticos*.

O conceito de material híbrido é bem ilustrado por uma classe de materiais, os di-ureais, constituídos por uma rede silíciosa, à qual estão ligadas cadeias de poli(oxietileno) (*POE*), por

ligações covalentes envolvendo os grupos ureia,  $-\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}-$  [11-14]. A dopagem dos di-ureasils com sais de cátions mono e divalentes permite obter redes condutoras iônicas, com aplicações em dispositivos electroquímicos [15-19], enquanto que a dopagem com sais de íons lantanídeos (em particular de Európio e Neodímio) permite obter materiais com interesse no domínio da fotónica, com eventual utilização como materiais emissores de luz de grande eficiência ou em lasers de estado sólido[20-32]. Após os primeiros estudos das propriedades magnéticas de di-ureasils dopados com Eu(III) [33], o uso de íons lantanídeos como o Neodímio, com um momento magnético considerável, abriu a possibilidade de síntese de di-ureasils com propriedades multifuncionais interessantes, incluindo magnéticas. Estas últimas, dependem de forma crítica da existência de regiões onde os íons magnéticos interajam.

No domínio dos nanomateriais com propriedades magnéticas são particularmente relevantes os metais de transição Ferro, Cobalto e Níquel. A sua incorporação numa matriz permite o crescimento e estabilização de nanopartículas magnéticas não agregadas, com possibilidade de controlo da forma e tamanho. Das matrizes usadas destacam-se polímeros [34-42], géis inorgânicos [43,44] e proteínas [45-47]. Estes materiais têm aplicações potenciais no armazenamento de informação, refrigeração magnética, remoção de actinídeos de águas residuais [42] e separação e eliminação de células [34, 48]. Neste contexto, os híbridos orgânicos-inorgânicos, e em particular os di-ureasils, podem ser usados com sucesso, dadas as características do processo sol-gel, já referidas, e a existência de ambientes químicos distintos que favorecem o crescimento preferencial de nanopartículas. Recentemente, a porosidade dos híbridos orgânicos-inorgânicos foi aproveitada para o crescimento de partículas de ferrihidrite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )[49].

Neste trabalho apresenta-se o estudo da estrutura e magnetismo de di-ureasils dopados com íons Neodímio e Ferro, resultado da colaboração entre o Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Instituto de Química da UNESP (Araraquara, Brasil), Instituto de Física da USP (São Paulo, Brasil) e Departamento de Física e CICECO da Universidade de Aveiro. A síntese e estudo destes di-ureasils tem em vista a obtenção de materiais com propriedades magnéticas interessantes, associadas à possibilidade de existência de nanofases com interações magnéticas. Neste capítulo apresenta-se o contexto em que se insere o presente trabalho e alguns aspectos sobre materiais híbridos orgânicos-inorgânicos e materiais com nanopartículas magnéticas imersas numa matriz. No segundo capítulo, descreve-se o método sol-gel, a síntese dos di-ureasils e a sua caracterização por difracção de raios-X. O terceiro capítulo apresenta alguns fundamentos do espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) e o tratamento dos resultados experimentais obtidos por esta técnica para os di-ureasils estudados. Em seguida descrevem-se alguns aspectos do magnetismo de nanopartículas e o tratamento dos dados experimentais de susceptibilidade magnética e magnetização dos materiais estudados. As

conclusões mais relevantes e as perspectivas abertas por este trabalho são apresentadas no último capítulo.

## 1.2. Híbridos orgânicos-inorgânicos

Os híbridos são sistemas orgânicos – inorgânicos ou bio – minerais, nos quais pelo menos um dos componentes está presente numa escala até algumas dezenas de nanómetros [6, 50]. Estes materiais podem ser compostos por oligómeros, polímeros, agregados ou partículas. A combinação dos componentes orgânico e inorgânico num único sistema permite a obtenção de materiais com características dos dois componentes e novas propriedades resultantes da sua junção a uma escala nanométrica. O ajuste das propriedades finais do sistema fica dependente da escolha dos precursores, das interacções que se desenvolvem entre as duas fases e das condições de processamento.

Os materiais híbridos podem ser classificados com base em vários parâmetros, como por exemplo a composição relativa dos seus constituintes ou o tipo de interacções entre os componentes orgânicos e inorgânicos. Tendo em conta este último critério, podem ser classificados em dois grupos: híbridos de classe I ou de classe II. Nos híbridos de classe I, as moléculas, oligómeros ou polímeros estão retidos na rede formada pelo outro constituinte. As interacções entre os componentes orgânico e inorgânico são do tipo *Van der Waals*, pontes de hidrogénio ou interacções electrostáticas. Nos híbridos de classe II os componentes orgânicos e inorgânicos estão associados por ligações covalentes puras ou com algum carácter iónico [6].

Os híbridos orgânicos-inorgânicos podem ser obtidos com base em várias estratégias de síntese. Uma das estratégias usa a intercalação de moléculas orgânicas em compostos lamelares inorgânicos. Num outro processo, os materiais híbridos são produzidos colocando nos poros de um xerogel\* de sílica monómeros orgânicos susceptíveis de polimerizar. Os híbridos orgânicos – inorgânicos podem também ser sintetizados a partir de agregados oxo – metálicos, nanopartículas, coloides óxidos ou metálicos, moléculas orgânicas ou oligómeros [51]. Outra estratégia promove o crescimento de uma rede inorgânica, constrangido por surfactantes, zeólitos ou outras moléculas. Um outro processo de síntese utiliza polímeros pré – formados, aos quais se adicionam alcóxidos metálicos, com o objectivo de melhorar e modelar as propriedades mecânicas, térmicas e de adesão

---

\* um xerogel é definido como sendo o material obtido por evaporação de um gel, à pressão atmosférica.

dos polímeros por inclusão de espécies inorgânicas. Os alcóxidos metálicos estão ligados à rede orgânica por ligações de hidrogénio, *Van der Waals* ou electrostáticas [7, 8].

A síntese de híbridos pode também prosseguir a partir de silsesquioxanos do tipo  $(OR)_3Si - R' - Si(OR)_3$ , ou alcóxidos metálicos funcionalizados, de fórmula geral  $R'_n M(OR)_{m-n}$ , também designados organoalcóxidos. O uso destes precursores, onde  $R'$  é um polímero, permite obter híbridos de classe II, com melhor afinidade química entre os componentes orgânico e inorgânico (resultante da ligação covalente).

Os organoalcóxidos possuem radicais orgânicos hidrolisáveis ( $R$ ), ligados ao átomo  $M$  através de um átomo de oxigénio, e radicais orgânicos ligados directamente a  $M$  ( $R'$ ) e, por conseguinte, não hidrolisáveis. O átomo  $M$  pode ser um metal (por exemplo  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Al$ ) ou um não metal ( $Si$ ,  $Ge$ , ou outros). Os organoalcóxidos cujo átomo  $M$  é o silício, têm a designação de organoalcoxisilanos, dando origem a materiais híbridos designados por *ORMOSILS* (*Organically Modified Silicates*). Estes precursores podem ser sintetizados facilmente, dado o carácter covalente (não hidrolisável) da ligação  $Si - C_{sp^3}$ . Nos metais de transição a hidrólise da ligação  $M - C$  ocorre facilmente, dado o seu carácter iónico. No entanto, podem ser usados ligandos orgânicos que complexam fortemente o metal (como por exemplo as  $\beta$  - dicetonas) protegendo-o. Recentemente, *Biddlecombe* et al. [52] sintetizaram óxidos de ferro a partir de um alcóxido de ferro, estabilizado em tetrahydrofurano (THF). O estanho tem um comportamento intermédio, tendo vários números de coordenação como os metais (entre 4 e 6), mas estabelecendo uma ligação estável com o carbono, à semelhança do silício [6]. Os grupos orgânicos não hidrolisáveis podem actuar como formadores da rede (caso tenham possibilidade de reagir consigo próprios ou com outros componentes, através de reacções de polimerização) ou actuar apenas como modificadores da rede caso essas reacções não aconteçam.

O interesse pelo processo sol-gel começou com os trabalhos de *Ebelman* sobre géis de sílica, em meados do século XVIII, como é reconhecido por alguns autores [53, 54, 55]. Desde essa altura, procurou-se combinar as propriedades de componentes orgânicos e inorgânicos num só material [7]. Já no final do séc. XIX, *Ladenburg* realizou pela primeira vez a hidrólise e condensação de um organoalcoxisilano: um polialquilsiloxano, por saponificação de dietildiclorosilano ou dietildietoxisilano [56]. A obtenção de sólidos sem fracturas implicava tempos de secagem de um ano ou mais, pelo que estes novos materiais tinham pouco interesse tecnológico [54]. No início dos anos 40 do século XX, *Christensen* patenteou um híbrido orgânico – inorgânico obtido a partir da hidrólise de um alcoxisilano, na presença de um composto orgânico. Pouco tempo depois, *Wills* et al. produziram um composto orgânico – inorgânico a partir da gelificação de uma mistura de um sol de sílica com uma emulsão orgânica [57]. A “explosão”

científica e tecnológica do processo sol-gel ocorreu no final da década de 1970, tendo como objectivo a preparação de vidros [54]. Essa “explosão” é traduzida pelo número de artigos científicos publicados: cerca de 40 na década de setenta, 300 até 1984 e cerca de 6000 nos dez anos seguintes [58]. Actualmente, as áreas da ciência e tecnologia do sol-gel mais activas são as dos filmes, revestimentos e materiais híbridos.

Neste momento, apenas alguns materiais híbridos são sintetizados industrialmente pelo processo sol-gel. Os materiais produzidos pela indústria estão relacionados com aplicações que requerem um desempenho modesto ou para as quais o processo sol-gel está ‘naturalmente’ vocacionado: materiais de pequenas dimensões, porosos ou que admitem elevados níveis de grupos hidróxido e impurezas orgânicas [53]. Os híbridos são usados com sucesso comercial como membranas de dimensões nanométricas (da *Orelis-Rhodia*), enzimas da *Fluka* e revestimentos resistentes ao desgaste, em lentes poliméricas (produzidas pela *Ceratec*) e na indústria automóvel. Híbridos transparentes dopados com corantes são usados como revestimentos em tubos de raios catódicos da *Toshiba* e em objectos de vidro, evitando o recurso a óxidos metálicos e permitindo a sua reciclagem como objectos transparentes [59, 60].

O catião Nd(III) é usado na síntese de materiais emissores na região do infravermelho, para aplicações no campo da óptica integrada. Vidros obtidos a partir da fusão de silicatos, fosfatos e boratos dopados com Neodímio são comercialmente aplicados em lasers de alta potência e amplificadores de fibra óptica. Ainda assim, estes materiais têm coeficientes de expansão térmica elevados e são pouco resistentes ao choque. Os materiais obtidos pelo processo sol-gel podem ser



**Figura 1.** 1 aplicações comerciais dos híbridos orgânicos inorgânicos: peças em vidro com acabamento cromático dado por um híbrido orgânico-inorgânico; lupa com revestimento híbrido anti-reflexo comercializado pela *Ceratec* (pormenor do padrão nanoestruturado, obtido por tratamento com raios UV). A partir da ref [60]

usados para ultrapassar estas dificuldades [61, 62]. A incorporação deste catião na matriz di-ureasil permitiu obter um material com luminescência na região do visível (associada aos centros emissores da rede hospedeira) e na região do infravermelho (resultante das transições características do Nd(III)) [14, 20]. A observação de luminescência associada ao Neodímio numa matriz híbrida demonstra a quase inexistência de canais de desexcitação não radiativa, facto pouco comum nas redes híbridas, o que torna estes materiais promissores no domínio da fotónica [14]. Ao mesmo tempo, o Nd(III) possui um momento magnético efectivo apreciável:  $\mu_{eff}=3,62 \mu_B$ , pelo que os di-ureasils dopados com Nd(III) são, potencialmente, materiais multifuncionais. O interesse por materiais com propriedades magnéticas, entre outras, conduziu à síntese e estudo de híbridos di-ureasils dopados com catiões Fe(II) e Fe(III).

### 1.3. Partículas magnéticas

As propriedades de materiais magnéticos de dimensão reduzida foram consideradas pela primeira vez por *Néel*, que postulou a existência de fenómenos de relaxação nesses sistemas, para interpretar as propriedades magnéticas de rochas e o paleomagnetismo. O efeito veio a ser observado por *Bean* e denominado superparamagnetismo [63]. Como foi referido, as nanopartículas magnéticas têm aplicações na indústria (para armazenamento de informação, impressão, refrigeração, entre outras), e na saúde (aplicada às técnicas de imagem, tratamento de cancro, distribuição de fármacos etc.). Todas estas aplicações requerem o controlo das dimensões e da organização das partículas (uma questão evidentemente não restrita às partículas magnéticas). Devido à elevada tensão superficial, as partículas nanométricas tendem a agregar e as técnicas de produção de pós dão origem a sistemas agregados com baixo controlo do tamanho das partículas. Estes problemas podem ser ultrapassados passivando a superfície das partículas [64], fixando-as num substrato ou precipitando-as num espaço confinado, como micelas invertidas, géis, zeólitos, vidros, polímeros [34, 41, 42], proteínas [45, 46, 47] e outras matrizes sólidas. O uso de uma matriz polimérica garante uma boa processabilidade e o crescimento simultâneo da nanopartícula e da matriz. Além disso, os polímeros podem ser transparentes e ter uma baixa condutividade térmica. Dos polímeros usados destacam-se os que possuem grupos sulfónicos, que fixam iões metálicos, polímeros com estruturas tridimensionais com poros rígidos, como por exemplo resinas [34], copolímeros com radicais carregados e grupos hidrofóbicos e polímeros neutros com átomos de azoto [39].

Neste trabalho foi estuda a possibilidade de formar nanopartículas magnéticas numa matriz híbrida. As matrizes híbridas obtidas pelo processo sol-gel são transparentes e possuem baixa



condutividade térmica, à semelhança das matrizes poliméricas, garantindo uma menor cristalinidade, ou mesmo carácter amorfo, e propriedades mecânicas melhoradas, devido ao esqueleto inorgânico. O processo sol-gel realiza-se a temperaturas relativamente baixas (de 25-80 °C), a partir de soluções com baixa viscosidade. A existência de vários precursores orgânicos e inorgânicos torna o processo sol-gel versátil, permitindo pensar na construção de sistemas com propriedades variadas. A existência de duas componentes distintas poderá levar ao crescimento localizado e selectivo das nanopartículas. Neste momento, existe apenas um trabalho que descreve a formação de nanopartículas magnéticas (ferrihidrite) numa matriz híbrida [49]. Segundo os seus autores, a formação de ligações Fe-O-Fe dá-se junto aos átomos de azoto da rede, devido a um pH 'local' elevado. A agregação das partículas é evitada devido ao carácter hidrofóbico dos grupos orgânicos e à existência de poros com dimensões nanométricas (onde se localizam as partículas). Numa solução redutora, a matriz híbrida pode libertar íons Ferro, com uma taxa idêntica à da ferritina (ver descrição da ferritina na página seguinte).

No âmbito dos sistemas de partículas magnéticas, as nanopartículas de óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Ferro têm um papel relevante. Os mais importantes estão descritos na tabela 1.1. Na maioria dos óxidos, o íon Ferro, de valência III ou mista (II e III), tem uma coordenação octaédrica, com seis átomos de oxigénio ou oxigénio e íons hidróxido. As formas alotrópicas  $\alpha$  cristalizam com uma estrutura hexagonal compacta, enquanto que as formas  $\gamma$ , menos

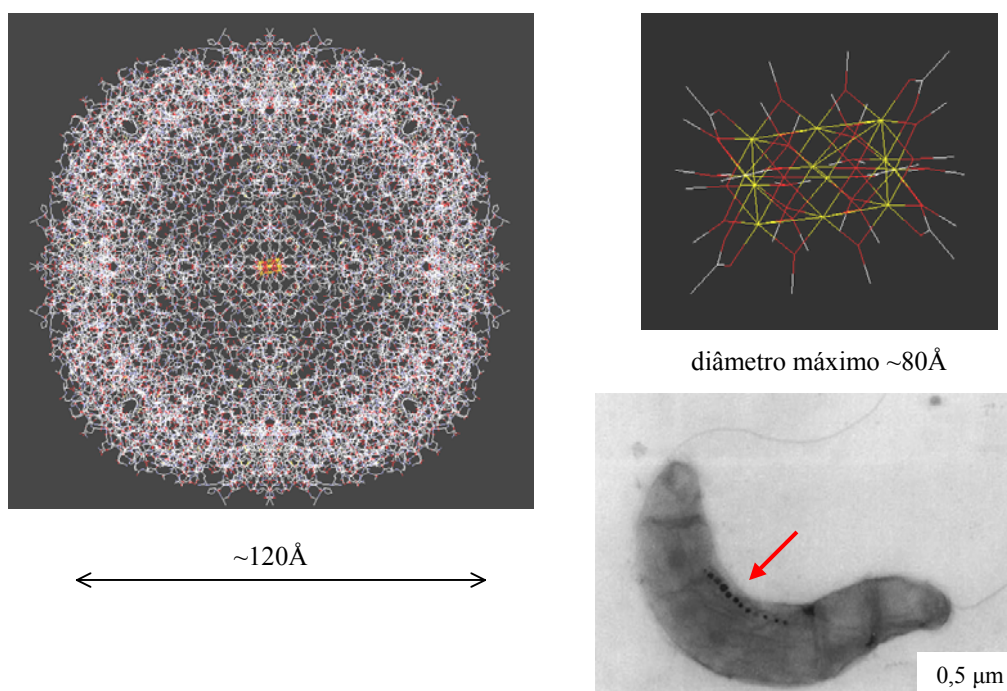
Nome	fórmula	Sistema cristalino	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Tipo de magnetismo	presença na Natureza	função
Hematite	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	trigonal	5,26	antiferromagnetismo	-	-
Maguemite	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cúbico ou tetragonal	4,87	ferrimagnetismo	-	-
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	cúbico	5,18	ferrimagnetismo	Bactérias, Moluscos	Sensor Estrutural
Goetite	$\alpha$ -FeOOH	ortorômbico	4,26	antiferromagnetismo	<i>Hemosiderin</i> , Moluscos	Armazenamento Estrutural
Lepidocrocite	$\gamma$ -FeOOH	ortorômbico	4,09	antiferromagnetismo	Moluscos	Estrutural
Ferrihidrite	5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	trigonal	3,96	ferrimagnetismo <sup>†</sup>	Animais e plantas Moluscos	Armazenamento Estrutural
Ferroxite	$\delta$ '-FeOOH	hexagonal	4,20	ferrimagnetismo	-	-
Acaganeíte	$\beta$ -FeOOH	hexagonal	3,56	antiferromagnetismo	-	-

**Tabela 1.1** características gerais de alguns óxidos e hidróxidos de Ferro (a partir das referências [65, 67]).

<sup>†</sup> o momento magnético não nulo pode advir de spins desalinhados e/ou descompensados.

estáveis, cristalizam com uma estrutura cubica compacta. A magnetite cristaliza como uma espinela inversa, enquanto que a maguemite pode ter simetrias diversas, dependendo do grau de ordem das lacunas. A ferroxite e a ferrihidrite são pouco cristalinas e a sua estrutura ainda não está completamente compreendida. Alguns precipitados de hidróxido de Ferro descritos como amorfos, coloidais e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  correspondem à ferrihidrite. A sua baixa cristalinidade está ligada à presença de lacunas em lugar de alguns iões Ferro e à existência de moléculas de água e/ou iões hidróxido no lugar de átomos de oxigénio [65].

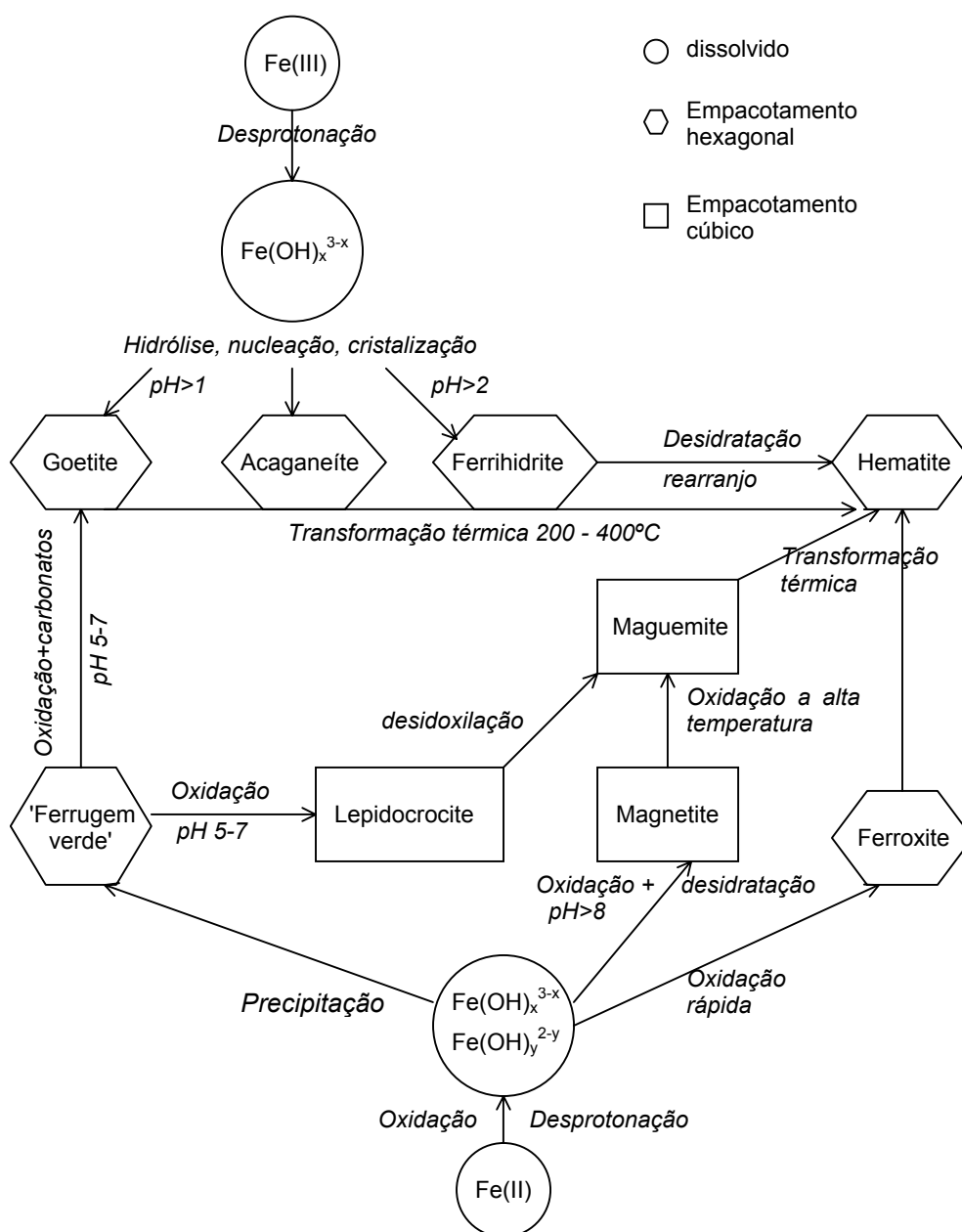
O número de moléculas de água contidas na ferrihidrite não está bem definido, o que impossibilita a validação de uma única fórmula química estequiométrica. Neste momento é aceite que a unidade estrutural da ferrihidrite é um octaedro do tipo  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ . Na estrutura da ferrihidrite é possível distinguir entre os átomos de Ferro de uma zona central com coordenação octaédrica e os da superfície com menores números de coordenação e/ou, eventualmente, coordenação tetraédrica. Devido a essa baixa coordenação e à possibilidade de substituição de moléculas de água, vários átomos como o Si, Ge e Mo podem ser adsorvidos à superfície da ferrihidrite. Em particular, a adsorção de Si promove a estabilização da ferrihidrite, de modo que a temperatura a que ocorre a sua transformação para hematite passa de 300 para 800°C quando a razão molar Si/Fe aumenta de 0 para 0,25. A existência de interacções Fe-O-Si na estrutura da



**Figura 1. 2** esquema da ligações químicas na ferritina, com a proteína exterior em tons claros e o núcleo de ferrihidrite em tons laranja. À esquerda em cima estão representadas as ligações da ferrihidrite, com os átomos de ferro a amarelo, oxigénio a vermelho e as ligações à proteína a cinza [69]. Em baixo: bactéria magnetotática com cadeias de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [70].

ferrihidrite foi monitorizada por uma banda de absorção no espectro de infravermelho, na região 930-1020  $\text{cm}^{-1}$ , que desvia por incorporação de Silício [66].

A hidrólise rápida de soluções de Fe(III), em particular soluções de Nitrato de Ferro hidratado, dá origem, frequentemente, à formação de ferrihidrite. A síntese a cerca de 80°C dá origem a fases mais cristalinas do que a síntese à temperatura ambiente. A duração da hidrólise das soluções de Fe(III) é crítica, de modo que uma hidrólise lenta dá origem a goetite e hematite, em lugar da ferrihidrite. A figura 1.3 mostra as possíveis interconversões dos óxidos/ hidróxidos de Ferro.



**Figura 1. 3** representação esquemática das transformações e respectivas condições entre óxidos e hidróxidos de Ferro[65]

Os óxidos e hidróxidos de Ferro estão presentes na Natureza em diferentes organismos, com diferentes funções biológicas, como descrito na tabela 1.1, muitas vezes na forma de nanopartículas. A ferritina é uma proteína constituída por polipéptideos agregados numa estrutura esférica tipo 'gaiola', com um núcleo de ferrihidrite. O diâmetro externo tem cerca de 12nm e a cavidade interior cerca de 8nm. A troca de iões é feita através de canais e a nucleação da ferrihidrite é realizado por acção de átomos de fósforo. A partir da nucleação a partícula cresce até preencher a cavidade, que restringe o seu tamanho e evita a agregação [45, 46]. O núcleo da ferritina pode ser substituído por maguemite e magnetite, com controlo do número de iões de Ferro por núcleo (entre 100 e 3000) [45, 46]. O crescimento de um monocristal indica que a nucleação acontece num único local, possivelmente junto de um grupo carboxílico [10].

Os processos de biomineralização oferecem uma oportunidade única para observar e estudar as soluções propostas pela natureza a problemas fundamentais da ciência e engenharia de materiais. Nesse sentido, a mimética das bioestruturas será, certamente, um passo decisivo na obtenção de 'materiais inteligentes' [10].

## Capítulo 2

### Síntese

#### 2.1. O processo sol - gel

O processo sol –gel permite a síntese de materiais cerâmicos e vítreos sob a forma de monólitos, filmes e fibras, com base na polimerização de precursores moleculares, tais como alcóxidos metálicos, e inclui como etapas intermédias um estado de solução coloidal (sol), a passagem para um estado de gel e a remoção do solvente [54]. Um sol é uma dispersão coloidal de partículas com dimensões entre 1 a 200 nm, suficientemente pequenas para permanecerem em suspensão num líquido (denominado solvente). Um gel é um sólido de pelo menos duas fases, composto geralmente por uma rede contínua, tridimensional, sólida e porosa, preenchida por um meio líquido. Na prática, o termo sol-gel é aplicado de forma mais genérica e inclui técnicas de preparação de materiais cerâmicos que envolvam precursores em solução e/ou solução coloidal [54].

##### 2.1.1. Etapas do processo sol – gel

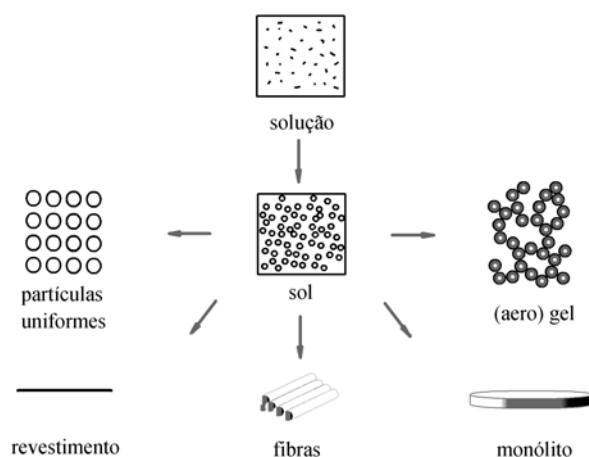
Em geral, a obtenção de um material pelo processo sol-gel começa com a junção dos precursores, água, um álcool um catalizador e um solvente. Podem ser usados precursores como sais de metais, alcóxidos ou organoalcóxidos. Estes últimos são usados na obtenção de materiais híbridos, como foi referido anteriormente.

As reacções de hidrólise e policondensação iniciam-se em várias moléculas do precursor, à medida que ocorre a junção, levando à formação do sol. Este pode então ser vazado num molde (*solvent casting*), se o objectivo for a obtenção de um monólito, ou depositado num substrato para realizar um revestimento. As técnicas de deposição mais utilizadas são a deposição por rotação (*spin – coating*) e a deposição por imersão (*dip – coating*). Na deposição por rotação é derramado

um excesso de ‘solução’ sobre um substrato, que se coloca em rotação. Ocorre então a formação de uma película com espessura uniforme, resultante do balanço entre a força centrífuga devida à rotação e uma força centrípeta associada à viscosidade. A deposição por imersão é um processo no qual o substrato é mergulhado na ‘solução’, sendo depois retirado com velocidade constante, bem definida, sob condições atmosféricas e temperatura controladas [71].

À medida que as reacções prosseguem, a viscosidade aumenta até atingir o ponto de transição de sol a gel, dando-se a gelificação. Por esta altura, e com controlo da variação temporal da viscosidade, podem obter-se fibras, por extrusão. Em seguida, procede-se ao envelhecimento do gel, por um período de tempo que pode oscilar entre várias horas e alguns dias. Nesta fase, o gel está imerso num líquido, continuando a ocorrer reacções de policondensação, bem como a dissolução e reprecipitação do gel.

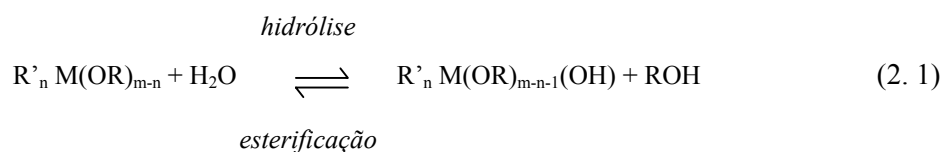
A fase líquida é removida no processo de secagem. Desenvolvem-se então tensões capilares elevadas, sendo naturalmente maiores quanto menores forem as dimensões dos poros. Estas tensões podem levar à fractura do gel. Para que isso não aconteça pode efectuar-se uma evaporação em condições hipercríticas, onde se evita a interface sólido – líquido, ou obter uma distribuição apertada de tamanho dos poros e controlo das reacções de hidrólise e policondensação. Nestas condições, o material obtido é denominado aerogel. O gel seco em condições normais de pressão e temperatura denomina-se xerogel. No caso dos géis formados a partir de organoalcoxisilanos, o problema da fractura durante a secagem não é tão crítico, porque a existência de grupos orgânicos que não reagidos implica, normalmente, a formação de poros com maiores dimensões. Numa fase posterior pode proceder-se à estabilização da superfície, eliminando os grupos OH sob a forma de água. A remoção da porosidade e a densificação do gel ocorre por tratamento térmico. Os géis de materiais híbridos são densificados abaixo da temperatura de decomposição do componente orgânico, normalmente a menos de 200°C.



**Figura 2. 1** diferentes materiais obtidos pelo processo sol-gel (a partir da ref.[60]).

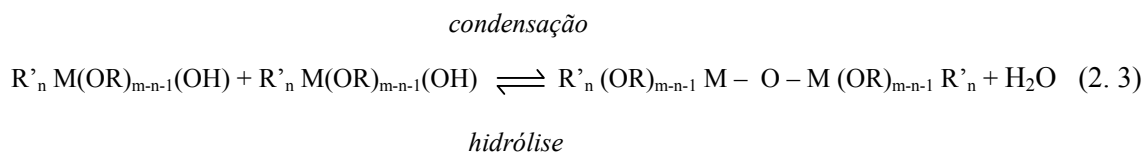
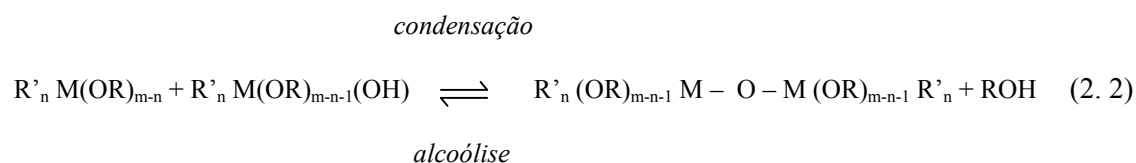
### 2.1.2. Reacções químicas fundamentais

A transição de um sol de precursores alcóxidos inorgânicos para um estado de gel dá-se por formação de ligações M-O-M, através de reacções de hidrólise e condensação [73]. No caso dos precursores organoalcóxidos podem ainda ocorrer reacções de polimerização da componente orgânica. Estas acontecem na presença de água, solvente e catalisador. Numa reacção de hidrólise um grupo alcóxido OR é substituído por um grupo hidróxido OH, de acordo com a seguinte equação:



A hidrólise pode ocorrer para todos os radicais R ligados ao elemento M por intermédio de um oxigénio, mas não para o radical R'.

À medida que a reacção de hidrólise prossegue, ficam disponíveis moléculas com grupos OH, que podem reagir com grupos OR ou com outros grupos OH, originando ligações M-O-M. Na maior parte da vezes, estas reacções de condensação ocorrem logo após o início da hidrólise [8]. As reacções de condensação podem ocorrer com formação de água ou com formação de um álcool, dois mecanismos em competição:



Estes exemplos ilustram a formação de dímeros. À medida que as reacções prosseguem, vão-se formando macromoléculas cada vez mais complexas.

### 2.1.3. Factores que afectam o processo sol-gel

A estrutura e morfologia do gel estão relacionadas com o tipo de macromoléculas que se vão formando, que depende das velocidades relativas das diferentes reacções. Assim, o controlo de parâmetros de reacção, como a razão molar água/alcóxido (R) e a natureza e concentração do catalisador, permite variar a estrutura e propriedades dos materiais obtidos.

#### *Funcionalidade do monómero*

A funcionalidade do monómero,  $f$ , é definida como o número de ligações que pode estabelecer, correspondendo ao número de grupos reactivos que podem sofrer hidrólise e condensação. No exemplo da equação (2.1)  $f=m-n$ . Um monómero com  $f=2$  formará estruturas lineares em cadeia aberta ou fechada. Num monómero com  $f>2$ , as cadeias podem interligar-se, formando estruturas tridimensionais mais ou menos complexas, dependendo de condições experimentais como as que se descrevem a seguir. Normalmente, estas estruturas possuem um carácter fractal. A massa de um objecto fractal é proporcional ao seu raio elevado a um expoente  $D_f$ , sendo  $D_f<3$ :

$$m \propto r^{D_f} \quad (2.4)$$

Assim, a densidade de um objecto fractal decresce com o seu tamanho. Para um corpo euclidiano, denso, a massa e o volume do corpo são proporcionais, de modo que  $d_f=3$ . Num objecto com superfície fractal,  $S$ , verifica-se a relação:

$$S \propto r^{D_s} \quad (2.5)$$

sendo  $D_s>2$  a dimensão da superfície fractal.

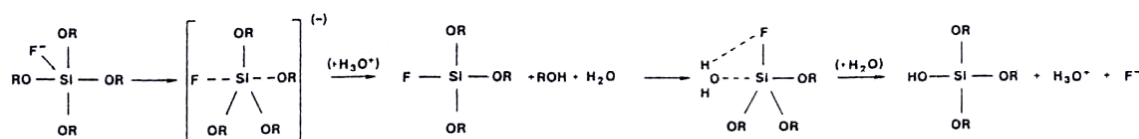
O aparecimento de estruturas fractais no processo sol-gel deve-se à baixa solubilidade da fase sólida nas soluções alcóxido-álcool-água, de modo que a reversibilidade das reacções de hidrólise e condensação é muito baixa. Assim, as ligações químicas formam-se aleatória e cumulativamente, em condições de não-equilíbrio.

#### *Efeito do catalisador*

A hidrólise acontece de forma mais rápida e completa quando são usados catalisadores, podendo estes ser ácidos ou bases. Para os alcóxidos de silício catalisados por HF, *Andrianov* – citado em [73] – propõe um mecanismo de substituição nucleófila bimolecular ( $S_N2$ ) de um grupo



OR<sup>-</sup> por um íon F<sup>-</sup>, seguido da hidrólise preferencial da ligação Si – F (Figura 2.2). É provável que o mecanismo da hidrólise catalisada pelo íon hidróxido seja idêntico.



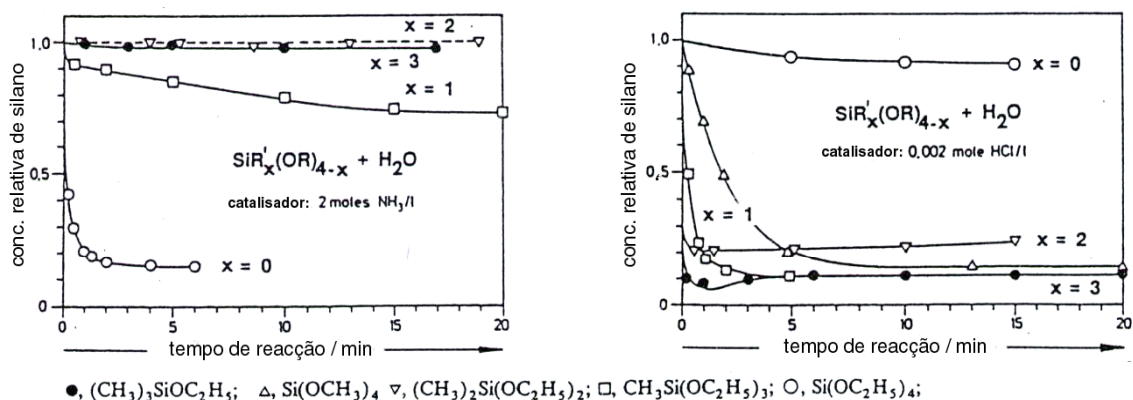
**Figura 2. 2** mecanismo proposto para a hidrólise do tetraetóxisilano (TEOS), catalisada por HF (a partir da ref. [73]).

O uso de catalisadores também é útil para que ocorram as reacções de condensação, em particular nos organoalcóxissilanos. Estudos de *Engelhardt* et al, revistos por *Iler* e citados por *Brinker* [73], referem que a sequência típica de formação de produtos da condensação em meio básico é: monómero, dímero, ‘trímero’ linear, trímero cíclico e anéis de ordem superior. A sequência de anéis consecutivos implica a despolimerização (abertura de ciclos) e a existência de monómeros (produzidos pela despolimerização), o que apenas acontece para valores altos de pH. Para condições ácidas a velocidade de despolimerização é muito baixa, pelo que se deve formar uma rede molecular tridimensional.

### *Efeitos estereoquímicos e indutivos*

Os efeitos estereoquímicos e indutivos afectam a hidrólise dos alcóxissilanos: a existência de grupos R de maiores dimensões retarda a reacção de hidrólise, em particular se R for ramificado. Os efeitos indutivos são mais evidentes nos organoalcóxidos. Estudos realizados por *Schmidt* et al. [56] com metiletoxissilanos (de fórmula geral  $(\text{CH}_3)_x (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{4-x}\text{Si}$ ), demonstram que em condições ácidas a velocidade da reacção de hidrólise aumenta com a substituição de grupos alcóxido por grupos alquilo, acontecendo o contrário para condições alcalinas (figura 2.3). *Brinker* [73] refere que estes resultados indicam que o mecanismo de hidrólise está sujeito a efeitos indutivos, não sendo alterado por substituição de grupos alquilo por alcóxido. O aumento do número de radicais alquilo, aumenta o efeito de doador de electrões, pelo que os estados de transição que incluem espécies carregadas positivamente são mais estáveis. Estados carregados positivamente acontecem em condições ácidas. Pela mesma razão se conclui que em condições ácidas, as hidrólises seguintes (num mesmo alcóxido) são sucessivamente mais lentas, enquanto que em condições alcalinas acontece o contrário.

De acordo com *Voronkov* et al., citado em [73], a velocidade da condensação dos triorganilsilanol diminui com o aumento do comprimento ou ramificação dos radicais alquilo, devido ao impedimento estereoquímico. Em condições ácidas este efeito predomina sobre o efeito



**Figura 2. 3** hidrólise de diferentes alcóxissilanos em meio alcalino (esquerda) e ácido (direita) (em etanol, razão molar 1:1). Adaptado da ref [73].

indutivo. Ainda assim, nos organosilanos, os substituintes orgânicos podem influenciar a acidez dos grupos silanol, por efeitos indutivos. Grupos alquila doadores de electrões reduzem a acidez dos grupos silanol, o que faz aumentar o ponto isoeléctrico para valores de pH superiores.

#### **Razão molar H<sub>2</sub>O / alcóxido (R)**

A razão molar H<sub>2</sub>O/alcóxido, *R*, é um dos parâmetros mais importantes da química do processo sol-gel. De acordo com a eq. (2.1), o aumento de *R* favorece a reacção de hidrólise. Este resultado foi confirmado para o tetraetoxissilano (TEOS), pelos estudos de *Pouxviel* et al., citados em [73], que considera três condições diferentes: *R* maior, menor e igual ao valor estequiométrico. No caso dos híbridos, esse valor corresponde ao número de grupos alcóxido ligados a M (m-n na nomenclatura utilizada). Para uma hidrólise completa, seria necessária uma molécula de água por cada radical alcóxido. No entanto, o facto se formar uma molécula de água por cada reacção de condensação (2.3) faz baixar esse valor para cerca de metade. Para *R* inferior ao valor estequiométrico a reacção de condensação com formação de um álcool é favorecida (certamente por baixar a concentração de espécies do tipo R'<sub>n</sub>M(OR)<sub>m-n-1</sub>(OH) em solução), enquanto que para *R* acima do valor estequiométrico é favorecida a reacção (2.3). Um excesso de água favorece a despolimerização (hidrólise via reacção (2.3)).

Durante a secagem do gel, o excesso de água pode ser completamente removido ocorrendo reesterificação (reacção (2.1) no sentido inverso). Assim, reacções conduzidas a partir de um excesso de água podem dar origem a géis secos contendo grupos alcóxido não hidrolisados.

### ***Reactividade dos alcóxidos [71]***

A reactividade química dos alcóxidos na hidrólise é determinada pela natureza do elemento metálico, em particular pelo seu carácter electrófilo e capacidade para aumentar o número de coordenação,  $N$ , e pelo tipo de radical alcóxido. O grau de coordenação não saturado do átomo metálico é calculado pela diferença ( $N - Z$ ), sendo  $Z$  o estado de oxidação do elemento  $M$ , e serve como critério para avaliar a reactividade dos alcóxidos: quanto maior for  $N - Z$  maior é a sua reactividade. Este facto deve estar relacionado com a existência de estados de transição multi-coordenados (como os apresentados na figura 2.2).

### ***Efeito do solvente [73]***

O processo sol-gel necessita de um solvente como agente homogeneizador, evitando a separação de fases no sistema água/alcóxido. A influência do solvente na cinética das reacções depende fundamentalmente de duas características: a polaridade, que determina a possibilidade de solvatar espécies polares ou apolares, e a existência de protões lábeis.

Em relação às reacções de hidrólise, solventes que possam estabelecer pontes de hidrogénio com íões hidróxido ou com íões hidrónio, reduzem o efeito catalítico alcalino ou ácido, respectivamente. Solventes apróticos, que não estabelecem esse tipo de ligações, aumentam o carácter nucleófilo dos íões hidróxido, enquanto que solventes próticos aumentam o carácter electrófilo dos íões hidrónio.

Como foi referido anteriormente, as reacções de condensação envolvem grupos silanol protonados ou não protonados, respectivamente para pH abaixo ou acima do ponto isoeléctrico. Assim, para pH baixo os solventes apróticos ligam-se ao grupos silanol protonados, retardando a reacção, enquanto que os solventes próticos a promovem. Para pH elevado, o efeito é inverso: solventes apróticos promovem a reacção, enquanto que os solventes próticos a retardam.

## **2.2. Os di – ureasils**

Os di-ureasils são materiais híbridos, do grupo dos *ORMOSILS*, formados por uma rede de silício à qual estão covalentemente ligadas cadeias de oligopolioxoetileno, através de grupos ureia. Essas cadeias podem ter um tamanho variado, dando origem a di-ureasils de diferente massa molecular. A designação abreviada dos ureasils é  $U(Y)$ , onde  $U$  indica tratar-se de uma ureia e  $Y$  é uma indicação indirecta do tamanho da cadeia [11-14]. Os di-ureasils podem ser dopados com sais

de vários catiões, em particular iões lantanídeos e alcalinos/alcalino-terrosos de modo a modificar, respectivamente, a sua luminescência [20-32] e condutividade iónica [15-19].

A síntese destes compostos teve origem no estudo das propriedades de condução iónica de complexos formados com poli(oxietileno) (POE) e sais. Nestes compostos, os sais estão parcialmente dissociados por acção dos oxigénios do éter, que funcionam como ligandos polidentados. Desta forma, o POE pode solvatar grande parte dos radicais alquila, catiões alcalinos, terras raras e metais de transição. No entanto, a solvatação de sais em POE tem algumas desvantagens: os sais têm tendência a cristalizar, o que diminui consideravelmente a qualidade óptica; são altamente higroscópicos, pelo que têm de ser manipulados numa caixa de luvas, e não suportam altas concentrações de sal.

A síntese de polímeros análogos pelo processo sol-gel, surgiu como tentativa para ultrapassar estes inconvenientes. São várias as vantagens, algumas apontadas anteriormente: o processo sol-gel permite a obtenção de uma matriz com micro e macroestrutura controlada (através do ajuste de parâmetros como razão água/alcóxido, catalisador e solvente); a rede siliciosa confere a essa matriz resistência mecânica, estabilidade térmica e carácter amorfo; e é possível processar grupos orgânicos numa estrutura inorgânica a baixas temperaturas, obtendo um monólito transparente e flexível.

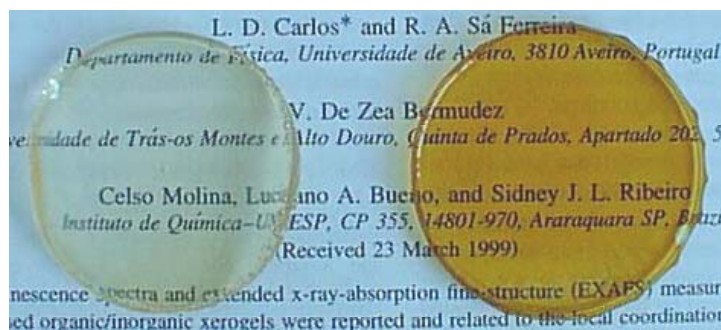
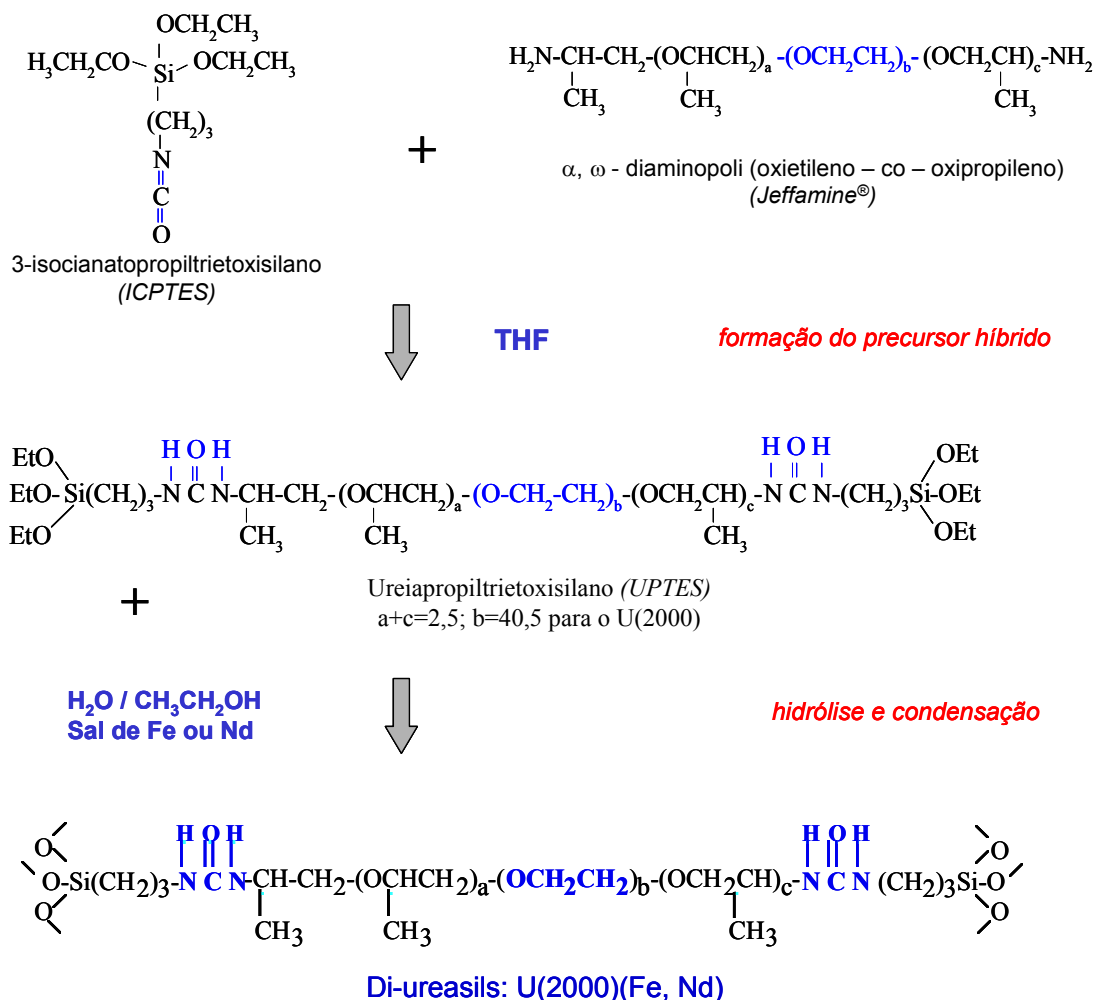
A dopagem destes materiais com catiões lantanídeos permite obter emissores de luz branca, com possibilidade de modificar a cor ao longo do diagrama de cores, por ajuste de parâmetros com a concentração do catião ou comprimento de onda de excitação [14, 21, 27].

### *Síntese dos di-ureasils [11]*

A síntese dos di-ureasils dopados com sais de Ferro e Neodímio envolve a formação de um oligopolímero, a sua hidrólise e condensação na presença de água, etanol e um sal de Ferro ou Neodímio, e a obtenção de um monólito, por secagem e envelhecimento do gel.

O oligopolímero é formado por reacção de um precursor, o 3- isocianatopropiltri-etoxisilano (*ICPTES*) com uma diamina,  $\alpha$ ,  $\omega$ - diaminopoli(oxietileno – co – oxipropileno) (comercialmente designada *Jeffamine*<sup>®</sup>), em tetrahidrofurano (*THF*). Neste passo podem ser usadas diaminas com diferente número de monómeros. Na reacção é formada uma ligação covalente entre o carbono do grupo isocianato e cada um dos átomos de azoto do grupo amina, formando-se o precursor híbrido orgânico – inorgânico, designado ureiapropiltri-etoxisilano (*UPTES*). No segundo passo dá-se a hidrólise e condensação desse precursor, por adição de etanol e água, numa proporção de 1 *ICPTES* : 4 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH : 1,5 H<sub>2</sub>O. A dopagem realiza-se neste passo, com a adição de diferentes quantidades de sal. A solução é colocada num molde coberto com uma película de

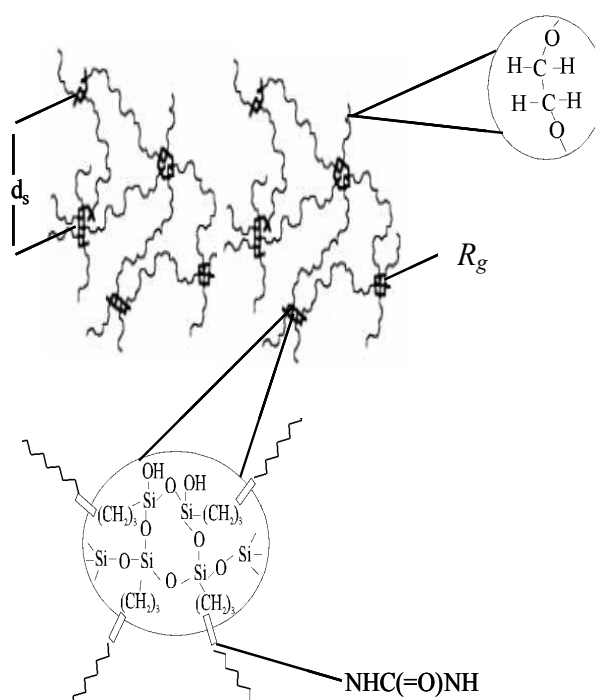
*Parafilme*, de modo a retardar a evaporação do solvente, evitando o aparecimento de fracturas. O gel é colocado numa estufa durante 7 dias, a 40°C, e envelhecido durante 3 semanas a 80°C. O resultado final é um monólito transparente, de cor amarela, com boa estabilidade dimensional figura (2.4).



**Figura 2. 4** esquema de síntese dos di-ureasils dopados e fotografia de um di-ureasil não dopado e de um di-ureasil dopado com Ferro (respectivamente à esquerda e à direita, na fotografia)

### *Estrutura local*

A estrutura local dos di-ureasils foi estudada por difração de raios-X (DRX), espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  e espectroscopia de infravermelho (FTIR) [11-13, 26 74]. Nestes materiais, os domínios siliciosos são amorfos e cadeias poliméricas podem ser amorfas ou cristalinas, dependendo do seu comprimento. Os domínios siliciosos têm um raio de giração  $R_g$  5 Å e estão espacialmente correlacionados entre si, a uma distância,  $d_s$ , que depende do comprimento da cadeia polimérica. A partir das medidas de RMN foi possível estimar o grau de policondensação dos di-ureasils U(2000) em 76%.



**Figura 2. 5** esquema da estrutura local dos di-ureasils não dopados (a partir da ref. [14]).

### *Di-ureasils dopados com Ferro e Neodímio*

Neste trabalho foram estudados di-ureasils sintetizados pelo grupo da Doutora Verónica de Zea Bermudez (UTAD, Vila Real), a partir da *Jeffamine*<sup>®</sup> 2001, dopados com sais de Ferro e Neodímio: Perclorato de Ferro,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ , Nitrato de Ferro,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , e Triflato de Neodímio,  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ . A designação geral é  $U(2000)_n M$ , onde 2000 indica a massa molar da *Jeffamine*<sup>®</sup> utilizada,  $M$  o catião dopante e  $n$  é a razão molar entre os átomos de oxigênio do tipo éter e o catião

*M*. Na tabela 2.1 estão indicados os di-ureasils estudados e a correspondência entre *n* e a percentagem de *M* em massa. Neste trabalho, usa-se preferencialmente a percentagem em massa para identificar as amostras, em detrimento da razão *n*.

A percentagem de Fe(II) e Fe(III) foi determinada por espectroscopia de absorção atômica. O valor nominal da massa destes íões e do íão Nd(III) pode ser estimado a partir da massa dos precursores, etanol e água. Nos di-ureasils dopados com Fe(II) as percentagens em massa experimentais são cerca de 30% inferiores ao valor nominal, enquanto que nos di-ureasils dopados com Fe(III) os valores experimentais são entre 5 e 30% superiores aos valores nominais. Isto poderá indicar que nos U(2000)Fe(II) existe ainda algum solvente, ou que a policondensação aconteceu com uma taxa algo inferior a 100%, enquanto que nos U(2000)Fe(III) a evaporação e/ou policondensação terão sido mais efectivas.

<i>n</i> =[O]/[M]	% Nd(III) em massa		% Fe(II) em massa		% Fe(III) em massa	
	valor nominal	espectroscopia	valor nominal	espectroscopia	valor nominal	espectroscopia
∞	0	0	0	0	0	0
100	2,1	-	-	-	-	-
80	2,6	1,1	0,8	0,9	1,2	
40	4,7	-	-	-	-	-
20	-	3,8	2,4	3,4	3,9	
10	12	6,4	4,5	5,5	5,8	

**Tabela 2.1** di-ureasils estudados neste trabalho: razão molar *n* e percentagem em massa dos catiões.

### 2.3. Difraccção de raios - X (DRX)

A técnica de difracção de raios – X foi utilizada para verificar a existência de eventuais fases cristalinas de Ferro nos di-ureasils e para avaliar a evolução da cristalinidade das cadeias do polímero.

Os di-ureasils foram analisados num difractómetro de pós *Philips X'Pert – MPD System*, no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. A radiação produzida numa ampola de Cobre (Cu K<sub>α</sub>) foi monocromada por uma placa de grafite ( $\lambda=1,541\text{Å}$ ). Os difractogramas foram recolhidos numa geometria  $\theta$ - $2\theta$ , para  $1,5 < 2\theta < 70^\circ$ , por passos de  $0,05^\circ$ , com 35s de aquisição por ponto. O sistema possui uma fenda de recepção programável, tendo sido usada uma abertura

variável, de modo a que fosse detectado sinal correspondente a uma mesma área de amostra, para todos os valores de  $2\theta$ . As amostras analisadas foram colocadas directamente sobre um porta – amostras padrão usado na difracção de pós. A gama de  $2\theta$  estudada foi escolhida de modo a incluir as características mais importantes anteriormente observadas nos difractogramas dos di-ureasils não dopados [32], do poli(etilenoglicol) (PEG), um polímero com cerca de 40,5 monómeros de oxietileno à semelhança do U(2000), e dos óxidos de Ferro mais comuns [75].

A identificação de eventuais fases cristalinas de Ferro foi efectuada por comparação com as fichas indexadas da base de dados do *International Center for diffraction Data - PDF2 (2002)*, e por comparação com os dados apresentados por *Schwertmann e Cornell* [65] e *Jambor e Dutrizac* [66].

### ***U(2000)***

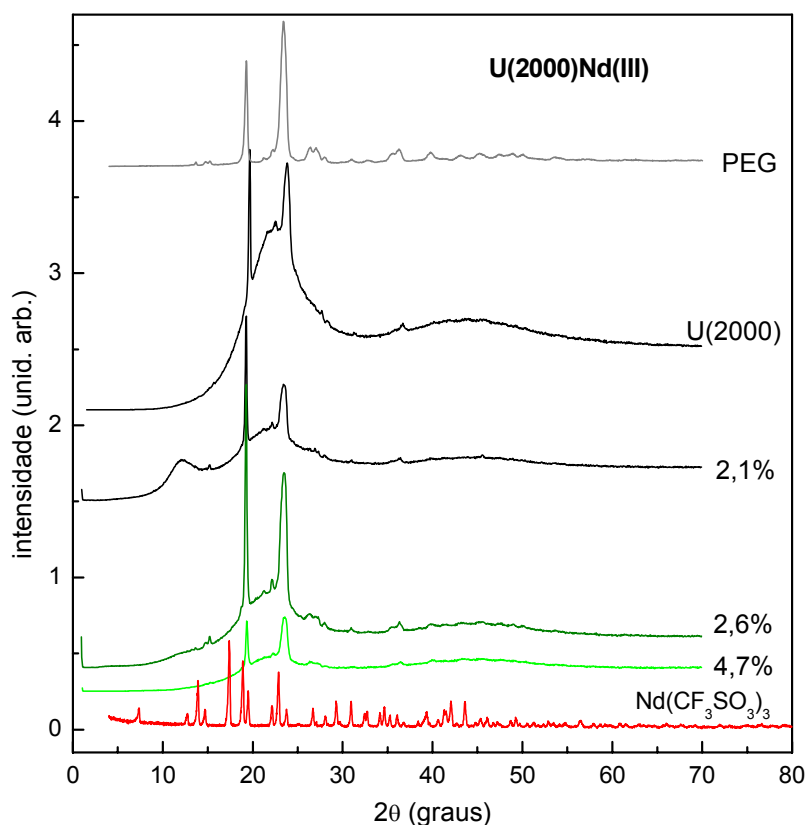
O difractograma do di-ureasil não dopado, U(2000) (figura 2.6), análogo ao publicado por *Carlos et al.*[32], apresenta dois picos bem definidos, para  $2\theta=19,7$  e  $23,8^\circ$ , associados à difracção do PEG cristalino (figura 2.6). No entanto, há uma inversão da intensidade relativa desses dois picos, que, de acordo com trabalhos anteriores [32], está associada a alterações da conformação das cadeias do polímero, após incorporação na matriz híbrida. Estes resultados são confirmados pelos resultados de espectroscopia de infravermelho e análises térmicas. O difractograma do U(2000) apresenta ainda uma banda centrada em  $22^\circ$  e uma outra, bastante mais larga entre  $40 - 45^\circ$ , associadas aos domínios siliciosos amorfos [32].

A posição desta primeira banda está relacionada com a distância,  $d$ , no espaço real, entre as unidades estruturais, através da lei de *Bragg*  $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$ . Utilizando a equação de *Debye-Scherrer* é possível relacionar a largura do pico ou banda com a extensão da coerência estrutural,  $L$ . Esta equação pode ser desenvolvida, retirando a dependência no factor geométrico das regiões cristalograficamente coerentes, tomando a razão intensidade/área ( $I/A$ ) em vez da largura a meia altura [76]:

$$L = \frac{\lambda \cdot I}{A \cdot \cos\theta} \quad (2.6)$$

Os domínios siliciosos do U(2000) têm uma distância estrutural de  $4,1 \text{ \AA}$ , similar ao valor da sílica amorfa ( $4,2 \text{ \AA}$ ) mas superior ao comprimento das ligações Si – O, O – O e Si – Si, evidenciando que as unidades estruturais não são compostas apenas pelos primeiros vizinhos. O comprimento de coerência foi estimado em cerca de  $20 \text{ \AA}$ , valor idêntico ao obtido anteriormente para outros *ORMOSILS* [32].





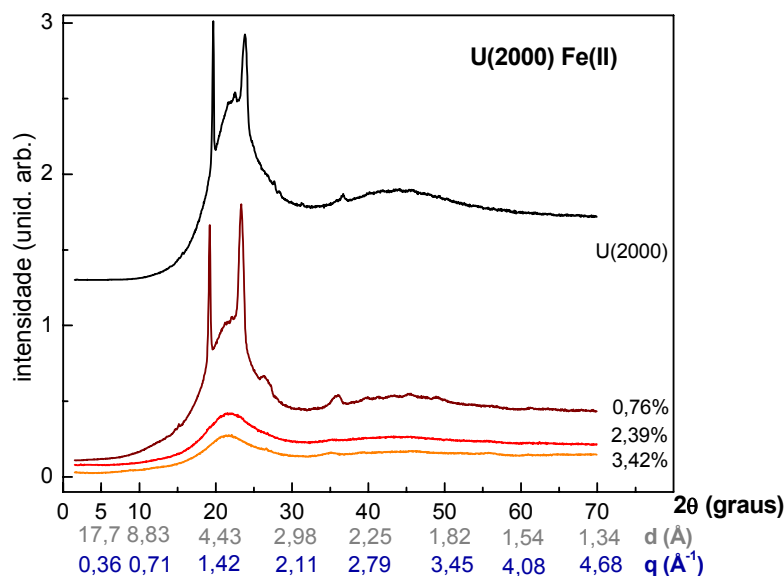
**Figura 2. 6** difractogramas de raios – X dos di-ureasils dopados com Nd(III), do triflato de Neodímio, do U(2000) e do poli(etilenoglicol) (PEG).

### *U(2000)Nd(III)*

Os difractogramas dos di-ureasils dopados com Triflato de Neodímio (figura 2.6) apresentam os dois picos associados ao PEG para  $2\theta=19,7$  e  $23,8^\circ$ , havendo a inversão da sua intensidade relativa para 4,7% de Nd(III). A intensidade das bandas do silício diminui relativamente aos picos do PEG, indicando que a introdução de Nd(III) afecta em particular os domínios siliciosos. No difractograma da amostra 2,1% de Nd(III) aparece uma banda centrada em torno dos  $12^\circ$ , ainda não compreendida.

### *U(2000)Fe(II)*

Na figura 2.7 estão representados os difractogramas dos di-ureasils dopados com Perclorato de Ferro. A incorporação de Fe(II) com uma concentração de 0,76% provoca a inversão

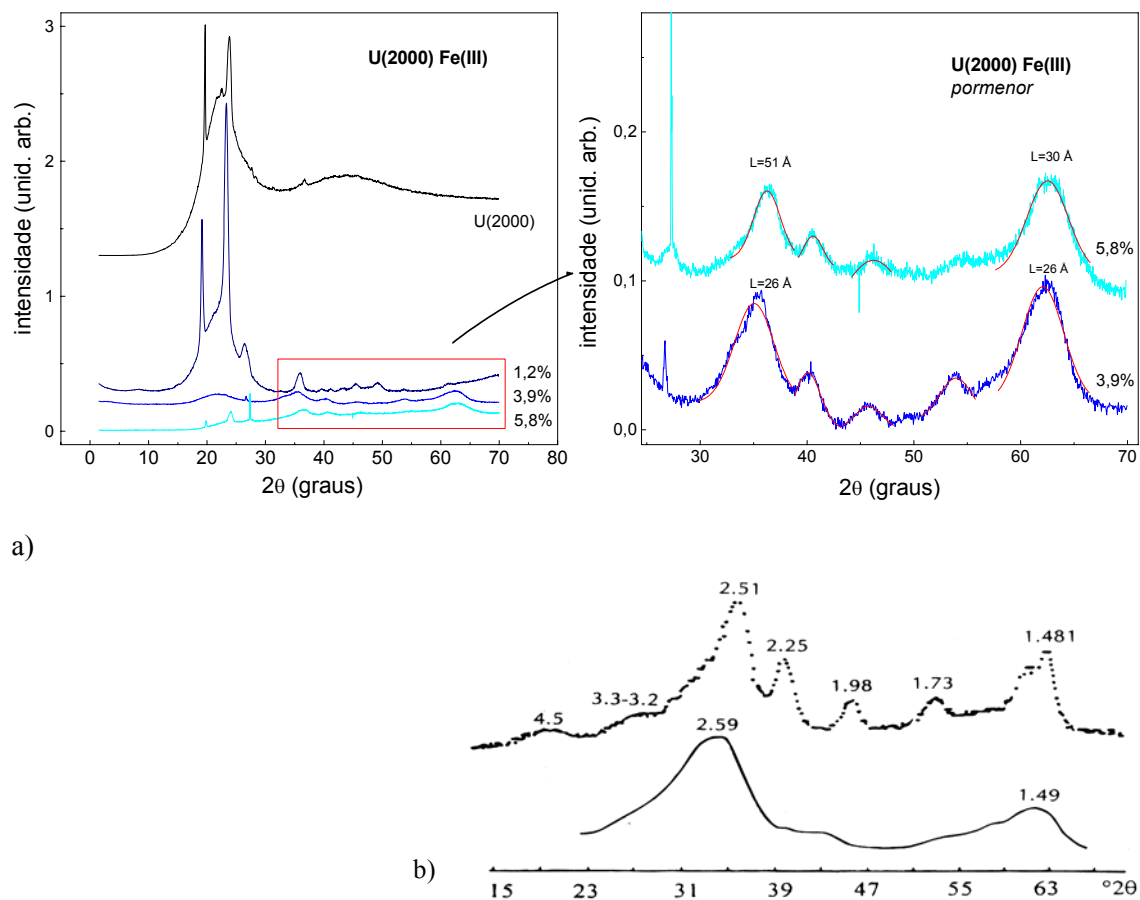


**Figura 2. 7** difractogramas de raios – X dos di-ureasils dopados com Fe(II). No eixo dos  $xx$  estão indicados os valores do ângulo de difracção  $2\theta$  e as respectivas distância entre planos cristalográficos,  $d$ , e o vector espalhamento,  $q$  (ver capítulo 3, pág. 28).

da intensidade relativa dos picos centrados em  $19,67^\circ$  e  $23,82^\circ$ , em relação ao U(2000) não dopado (retomando a relação de intensidades do PEG), e promove o reaparecimento de dois novos picos, a  $26,3^\circ$  e  $35,9^\circ$ , que estão presentes no difractograma do PEG (mas têm uma presença muito discreta no U(2000)). Este facto deverá indicar uma nova mudança na conformação das cadeias do polímero. As bandas associadas aos domínios siliciosos mantêm-se idênticas. Nas duas concentrações mais elevadas, 2,4 e 4,5% de Fe(II) em massa, as cadeias do polímero estão essencialmente desordenadas, dado que os picos principais associados ao PEG já não são visíveis. A banda associada aos domínios siliciosos, centrada em  $21,8^\circ$ , torna-se ligeiramente mais larga e menos intensa, ao mesmo tempo que a banda situada em  $40 - 45^\circ$  sobrevive até à concentração mais elevada.

### ***U(2000)Fe(III)***

Os difractogramas dos di-ureasils dopados com Nitrato de Ferro estão representados na figura 2.7. Nos di-ureasils dopados com 1,2% de Fe(III) verifica-se a alteração da intensidade relativa dos picos a  $19,67^\circ$  e  $23,82^\circ$  e o aparecimento de novos picos principais associados às cadeias do polímero para  $26,4^\circ$  e  $35,9^\circ$ . Ao mesmo tempo, a banda associada aos domínios



**Figura 2. 8** a) difractogramas de raios – X dos di-ureasils dopados com Fe(III) e pormenor dos difractogramas dos di-ureasils com 3,8 e 5,8% de Fe(III), com valores de  $L$  determinados pela equação(2.6); b) DRX da ferrihidrite [66].

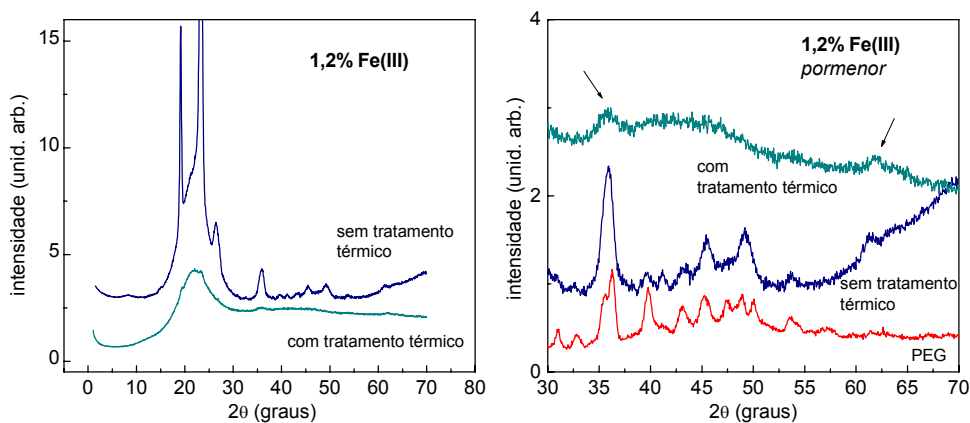
siliciosos na região 40-45° deixa de ser visível. A concentração intermédia, 3,9% em Fe(III), não apresenta os picos associados ao PEG, enquanto que a concentração mais elevada, volta a apresentar esses picos. A razão intensidade/largura da banda dos domínios siliciosos diminui com a concentração de Fe(III). Observa-se que a diminuição da intensidade das bandas associadas aos domínios siliciosos em relação aos picos do polímero é maior nos di-ureasils dopados com Fe(III) do que nos di-ureasils dopados com Fe(II).

Nas duas concentrações mais elevadas pode observar-se um conjunto de picos largos entre 30° e 70°, correspondentes à ferrihidrite [65,66,75] (figura 2.8b)). A partir da equação 2.6 é possível estimar o comprimento de correlação  $L$  em valores na ordem de 26 e 50 Å, respectivamente para as concentrações 3,9 e 5,8% em Fe(III). Além disso, nessas concentrações é possível observar um pico estreito para  $2\theta=26,7^\circ$ , ainda não indexado.

Na região 30-70° do difractograma da amostra menos concentrada observa-se um conjunto de picos, associados ao PEG, sendo difícil verificar a existência de ferrihidrite (figura 2.9, curva 'sem tratamento térmico'). Assim, foi realizado um tratamento térmico a 150°C, durante 24h, de modo a eliminar a cristalinidade do polímero, que salientou a existência de ferrihidrite e a ausência de outras fases, como se pode observar na figura 2.9.

### Conclusões

A difracção de raios-X permitiu verificar que a introdução de sais de Neodímio nos di-ureasils altera preferencialmente a ordenação dos domínios siliciosos. A introdução de sais de Ferro promove a alteração da conformação das cadeias poliméricas e a diminuição da sua cristalinidade, sendo esse efeito bastante mais acentuado com a introdução de Fe(II). As bandas de difracção associadas aos domínios siliciosos também são alteradas, em particular nos di-ureasils dopados com Fe(III). Nestes sistemas observa-se a formação de ferrihidrite, de modo que a distância a que sobrevivem as correlações (tamanho da cristalite) aumenta com a concentração de Ferro, sendo na ordem de alguns nanómetros.



**Figura 2.9** difractogramas de raios – X dos di-ureasils dopados com 1,2% Fe(III) sem e com tratamento térmico a 150°, 24h. As setas indicam as bandas de ferrihidrite visíveis (ver figura 2.8b).

## Capítulo 3

# Espalhamento de raios – X a baixos ângulos

### 3.1 Alguns aspectos teóricos

O espalhamento de raios – X a baixos ângulos (SAXS) é uma técnica que permite obter informação estrutural sobre sistemas polifásicos, com heterogeneidades electrónicas de tamanho coloidal (tipicamente entre 1 e 100 nm). Esta técnica é usada em ligas metálicas, cerâmicos vítreos, polímeros, dispersões, proteínas em solução e híbridos orgânicos – inorgânicos, entre outros. O SAXS é uma técnica particularmente adequada ao estudo de materiais híbridos dada a sua natureza desordenada e contraste da densidade electrónica entre as fases orgânica e inorgânica [77].

#### 3.1.1. Princípios gerais de difracção [78,79]

Quando se faz incidir radiação numa carga eléctrica, e em particular num electrão, provoca-se a sua aceleração e oscilação com a mesma frequência da radiação (espalhamento elástico). Cada electrão torna-se assim uma fonte de radiação, uma vez que cargas aceleradas são fontes de radiação electromagnética. O espalhamento inelástico (onde as radiações incidente e espalhada não têm a mesma energia) é desprezável, dado que a energia transferida é pequena, quando comparada com a energia incidente (~10keV). Classicamente, a intensidade difundida elasticamente por uma carga (e em particular um electrão) é dada por:

$$I_s = I_0 \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \cdot \left( \frac{e^4}{m^2 R^2} \right) \cdot \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (3.1)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente,  $e$  o valor da carga e  $m$  a sua massa,  $R$  a distância da carga ao ponto de registo e  $2\theta$  o ângulo entre os vectores de onda incidente e espalhada. No

domínio de interesse para o espalhamento a baixos ângulos,  $2\theta$  é suficientemente pequeno para que o último termo da equação anterior possa ser considerado constante e igual a 1. A dependência de  $I_s$  com a massa da carga permite verificar que o espalhamento devido aos prótons é desprezável quando comparado com o espalhamento dos electrões:

$$\frac{I_s(e)}{I_s(p)} = \frac{m_p^2}{m_e^2} \approx 10^6 \quad (3.2)$$

A figura 3.1 representa o espalhamento, para uma determinada direcção, devido a dois elementos de volume a uma distância  $\vec{r}$ , descrito pelos vectores de onda incidente,  $\vec{k}_0$  e espalhada,  $\vec{k}$ . A partir destes vectores, pode definir-se um vector espalhamento:  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ , sendo o seu módulo dado por:

$$|\vec{q}| = 2|\vec{k}_0| \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (3.3)$$

A diferença de fase entre as duas ondas é:

$$\varphi = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \cdot (\vec{r} \cdot \hat{k}_0 - \vec{r} \cdot \hat{k}) = -\vec{q} \cdot \vec{r} \quad (3.4)$$

A amplitude  $F$ , resultante da soma das ondas secundárias devidas aos elementos de volume, com densidade electrónica  $\rho(\vec{r})$  é dada por:

$$F(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (3.5)$$

A intensidade é o quadrado da amplitude:

$$I(\vec{q}) = \iint \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \cdot e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2 \quad (3.6)$$

sendo  $r_1 - r_2$  a distância relativa entre cada um dos pares de elementos de volume.

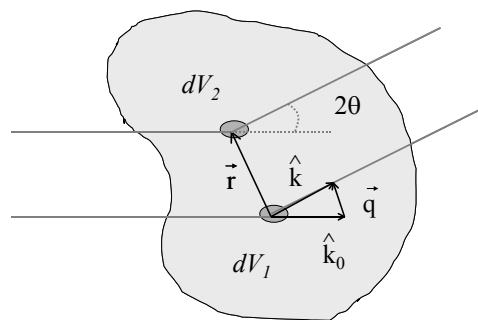


Figura 3. 1 espalhamento devido a dois elementos de volume

Definindo a função auto – correlação como:

$$\tilde{\rho}^2(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2) dV_1 \quad , \text{ com } \vec{r} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \text{constante}, \quad (3.7)$$

a intensidade pode ser reescrita na forma seguinte:

$$I(\vec{q}) = \int \tilde{\rho}^2(\vec{r}) \cdot e^{-iq(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV. \quad (3.8)$$

A função auto – correlação terá valores mais elevados sempre que  $\rho(\vec{r}_1)$  e  $\rho(\vec{r}_2)$  coincidam. Se a função  $\rho(\vec{r})$  possuir alguma regularidade, tomará valores próximos para determinadas distâncias  $\vec{r}$ , pelo que a função  $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$  é uma medida da regularidade da densidade electrónica  $\rho(\vec{r})$ .

### 3.1.2. Difracção a baixos ângulos [79]

A maioria dos sistemas estudados por SAXS, incluindo os híbridos orgânicos – inorgânicos, são isotrópicos e não possuem ordem de longo alcance. Para os materiais isotrópicos, a distribuição de  $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$  no espaço dos vectores  $\vec{q}$  depende apenas do módulo de  $\vec{r}$  e  $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$  pode ser substituído pela sua média orientacional, expressa pela fórmula de Debye:

$$\langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\text{sen}(qr)}{qr} \quad (3.9)$$

Nos sistemas sem ordem de longo alcance, a densidade electrónica torna-se independente de  $r$ , para um valor de  $r$  suficientemente grande, tendendo para a sua média. A função  $\tilde{\rho}^2$  parte de um valor inicial  $\tilde{\rho}^2(0)$  igual a  $V\overline{\rho^2}$  (onde  $V$  é o volume total do sistema), evoluindo até atingir o valor  $V\overline{\rho^2}$ , a partir do qual não existe informação estrutural. O valor final pode ser visto como um ruído de fundo, constante em todo o volume, correspondente ao espalhamento da ‘amostra macroscópica’, não observável na região normalmente estudada por SAXS, podendo ser subtraído. Define-se então a flutuação da densidade electrónica,  $\eta = \rho - \overline{\rho}$ , e a respectiva função auto – correlação:

$$\tilde{\eta}^2 = \tilde{\rho}^2 - V\overline{\rho^2}. \quad (3.10)$$

Esta pode ser normalizada pelo volume, de modo que a função correlação  $\gamma(r)$  é definida como a média do produto de duas flutuações da densidade electrónica, para uma distância  $r = |r_1 - r_2| = \text{constante}$ :

$$\gamma(r) = \frac{\tilde{\eta}^2}{V} = \langle \eta(r_1)\eta(r_2) \rangle \quad (3.11)$$

Para o cálculo da intensidade espalhada, a função  $\tilde{\rho}^2$  pode ser substituída por  $\tilde{\eta}^2$ . Assim, a partir da equação (3.8), tendo em conta (3.9) e (3.11), a intensidade pode ser escrita como:

$$I(q) = V \int_0^\infty \gamma(r) \cdot \frac{\text{sen}(qr)}{qr} \cdot 4\pi \cdot r^2 dr \quad (3.12)$$

Note-se que a função correlação é a transformada de *Fourier* da função  $I(q)$ :

$$V\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dq \quad (3.13)$$

Substituindo  $r$  por zero nas equações (3.11) e (3.13) obtêm-se uma expressão para  $V\gamma(0)$ ,

$$V\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 \cdot I(q) \cdot dq = V\overline{\eta^2}, \quad (3.14)$$

directamente relacionada com a média quadrática das flutuações da densidade electrónica e independente da forma e geometria das heterogeneidades presentes na amostra. Por essa razão, o integral da equação anterior é designado por invariante,  $Q$ :

$$Q = \int_0^\infty q^2 \cdot I(q) dq. \quad (3.15)$$

### 3.1.3. Espalhamento por um sistema de duas fases [80]

As expressões atrás apresentadas podem ser desenvolvidas para alguns sistemas mais particulares (nas considerações anteriores foi apenas imposta a ausência de ordem a longo alcance e isotropia do sistema). Considere-se um sistema constituído por duas fases, separadas por uma interface, com uma fracção volúmica  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , e densidades electrónicas  $\rho_1$  e  $\rho_2$  (figura 3.2). Se as fases desse sistema não estiverem correlacionadas, ao desenhar aleatoriamente um segmento de recta com comprimento  $r$ , as probabilidades das extremidades estarem na mesma fase ou em fases



**Figura 3. 2** representação bidimensional de um sistema constituído por duas fases distribuídas aleatoriamente, com densidades electrónicas diferentes,  $\rho_1$  e  $\rho_2$



diferentes são proporcionais à fracção volúmica de cada fase:

$$P_{11} = \phi_1^2 \quad P_{22} = \phi_2^2 \quad P_{12} = P_{21} = \phi_1\phi_2 \quad (3.16)$$

(onde  $P_{11}$  e  $P_{22}$  representam a probabilidade de ambas as extremidades estarem, respectivamente, na fase 1 e 2 e  $P_{12}$ ,  $P_{21}$  designam a probabilidade das extremidades estarem em fases diferentes). Havendo correlação na distribuição das duas fases, representada por uma função  $\gamma_0$ , as probabilidades podem ser redefinidas como:

$$\begin{aligned} P_{11}(r) &= \phi_1^2 + \gamma_0(r)\phi_1\phi_2 \\ P_{22}(r) &= \phi_2^2 + \gamma_0(r)\phi_1\phi_2 \\ P_{12}(r) &= P_{21}(r) = \phi_1\phi_2 - \gamma_0(r)\phi_1\phi_2 \end{aligned} \quad (3.17)$$

Para  $\gamma_0(r) > 0$ , é mais provável as extremidades do segmento de recta estarem na mesma fase (comparando com uma distribuição aleatória das fases); se  $\gamma_0(r) < 0$  é mais provável estarem em fases diferentes, enquanto que para  $\gamma_0(r) = 1$  as extremidades do segmento de recta estão na mesma fase. Tendo em conta que  $\phi_1 + \phi_2 = 1$  e que  $\bar{\rho} = \rho_1\phi_1 + \rho_2\phi_2$ , a flutuação da densidade electrónica pode ser expressa por:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \rho_1 - \bar{\rho} = \phi_2(\rho_1 - \rho_2) \\ \eta_2 &= \rho_2 - \bar{\rho} = \phi_1(\rho_1 - \rho_2) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Assim, a função correlação (definida na eq. (3.11)) pode ser escrita como:

$$\gamma(r) = P_{11}\eta_1^2 + 2P_{12}\eta_1\eta_2 + P_{22}\eta_2^2 = \phi_1\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2\gamma_0(r) \quad (3.19)$$

Para  $r=0$  as duas extremidades estão na mesma região. Assim,  $P_{12}(0)=0$ , pelo que  $\gamma_0(0)=1$  e  $\gamma(0) = \phi_1\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2$ . Substituindo esta expressão em (3.14), o invariante,  $Q$ , passa a ser descrito pela seguinte equação:

$$Q = 2\pi^2\phi_1\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2V \quad (3.20)$$

sendo  $V$  o volume irradiado. Como já foi referido,  $Q$  é independente da topologia e geometria da amostra. De facto, uma amostra contendo esferas com uma densidade electrónica  $\rho_1$  numa matriz  $\rho_2$  terá, à partida, uma função  $I(q)$  diferente da de uma amostra bifásica com outra topologia, enquanto que o invariante será o mesmo, desde que  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\phi_1$  e  $\phi_2$  sejam iguais. A equação (3.20) estabelece uma relação entre a intensidade espalhada e alguns parâmetros da amostra, independentemente de modelos estruturais mais pormenorizados do que a aproximação a um sistema de duas fases. Na prática, porém, é necessário ter  $I(q)$  numa região adequada, onde o espalhamento que caracteriza a amostra está presente, de modo que os limites inferior e superior de  $I(q)$  possam ser modelizados.

À medida que  $r$  toma valores cada vez menores que um determinado comprimento de correlação  $D$ , ao desenhar um segmento de recta com um comprimento  $r$ , como descrito anteriormente, é mais provável que as extremidades fiquem na mesma fase. Os únicos segmentos que ‘contribuem’ para a intensidade espalhada são os que corresponderem a  $\Delta\rho$  diferente de zero, ou seja, aqueles que atravessarem a interface. Assim, dado que entre  $r$  e  $q$  existe uma relação recíproca, a intensidade a maiores ângulos reflecte a estrutura da interface. A função  $\gamma_0$  pode ser expandida como uma série de potências de  $r$  (em torno de zero), sendo plausível que os termos da série dependam da superfície de separação das fases,  $S$ :

$$\gamma_0(r) = 1 - \frac{S}{4\phi_1\phi_2} \cdot r + \dots \quad (3.21)$$

Por substituição sucessiva na equação (3.19) e (3.12), seguida de uma integração entre  $\theta$  e  $D$ , obtêm-se uma série de potências negativas em  $q$ , bem como termos pseudo – periódicos, que decaem rapidamente, sendo apenas importantes em sistemas de partículas esféricas. Tomando o primeiro termo dessa série de potências, obtêm-se uma relação para a intensidade espalhada a maiores ângulos, designada por lei de *Porod*\*:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = 2\pi(\rho_1 - \rho_2)^2 S \cdot \frac{1}{q^4} \quad (3.22)$$

sendo  $S$  a superfície de separação das fases, no volume a que corresponde a intensidade espalhada. A existência de termos pseudo – periódicos em sistemas de partículas esféricas e a consequente não aplicabilidade da lei de *Porod* pode ser observada na figura 3.3. A partir da equação anterior, a constante de *Porod*,  $A_p$ , é definida como:

$$A_p = 2\pi(\rho_1 - \rho_2)^2 S. \quad (3.23)$$

Na prática, é útil considerar a razão invariante – constante de *Porod*:

$$\frac{Q}{A_p} = \pi\phi_1\phi_2 \cdot \frac{V}{S} \quad (3.24)$$

Para um sistema de partículas numa matriz, a razão invariante – constante de *Porod* é directamente proporcional ao seu raio.

---

\* Para uma dedução da lei de *Porod* ver por exemplo a referência [79], pág. 29

### 3.1.4. Espalhamento por um conjunto de partículas isoladas [80]

Considere-se agora um sistema de partículas idênticas, com centro de simetria e uma densidade electrónica  $\rho$ , diluídas numa matriz de densidade  $\rho_0$ . Neste caso, prova-se<sup>†</sup> que quando  $q \rightarrow 0$ ,  $I(q)$  depende apenas do tamanho das partículas, sendo dado por seguinte equação (lei de *Guinier*):

$$I(q) = G \cdot e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}, \quad (3.25)$$

com  $G = N(\rho - \rho_0)^2 V_p^2$ , sendo  $V_p$  o volume das partículas e  $N$  o seu número, no volume considerado. O tamanho das partículas é descrito pelo raio de giração,  $R_g$ . Este é definido de forma análoga ao raio de giração inercial mecânico:

$$R_g = \frac{1}{V} \int r^2 dV \quad (3.26)$$

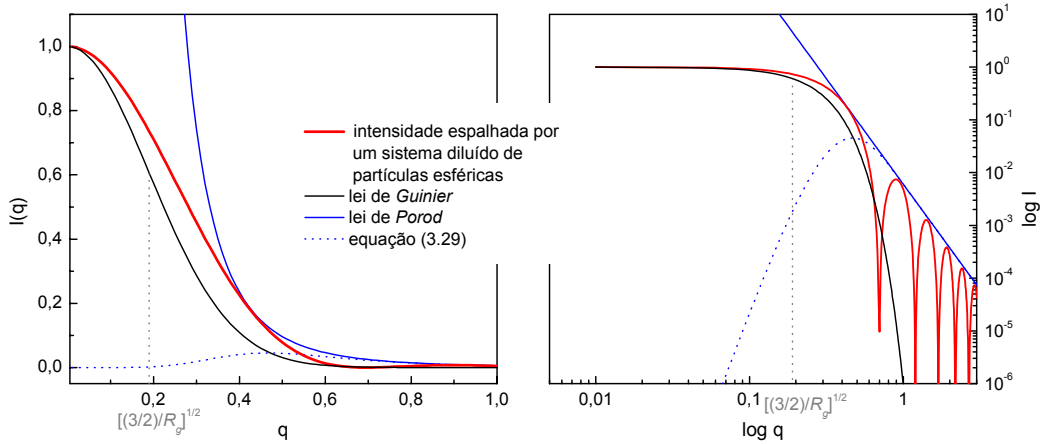
sendo  $r$  a distância do elemento de volume ao centro de massa. Para uma esfera:  $R^2 = (5/3)R_g^2$ . Embora a lei de *Guinier* seja útil na determinação do tamanho das partículas em vários sistemas, é necessário ter dados experimentais numa zona tal que  $qR_g \ll 1$ . Caso as partículas do sistema tenham uma dispersão de tamanhos, o valor de  $R_g$  que se obtém a partir de uma representação  $I(q)$  vs  $q^2$  é dominado pelo raio de giração das partículas maiores. A aplicação da lei de *Guinier* está restrita a sistemas diluídos, sem interações entre as partículas. Para um sistema constituído por partículas esféricas, é possível deduzir uma expressão analítica para o espalhamento a baixos ângulos:

$$I(q) = (\rho - \rho_0)^2 V^2 \left( 3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (3.27)$$

Na figura 3.3 pode observar-se o regime de *Guinier* de um sistema de partículas esféricas. No limite em que  $q$  tende para zero,  $I(q)$  tende para a lei de *Guinier*. O ponto de inflexão da curva da lei de *Guinier* corresponde ao valor  $q = \frac{\sqrt{3/2}}{R_g}$ . Como foi referido, os sistemas de partículas

esféricas não seguem a lei de *Porod*, apresentando termos pseudo – periódicos. No entanto, para altos ângulos, o valor médio desses termos decai segundo a lei de *Porod* (figura 3.3b).

<sup>†</sup> ver por exemplo a referência [79], pág. 25



**Figura 3. 3** intensidade espalhada por um conjunto diluído de partículas esféricas (a vermelho) e respectiva lei de Guinier (a preto) numa representação: a)  $I(q)$  e b)  $\log I(\log q)$ . Lei de Porod (a azul, cheio) e lei de Porod com ‘cut off’ a baixos ângulos (ver eq. 3.29, p. 37), a tracejado.

### ***Cálculo de R a partir da razão invariante – constante de Porod***

Como foi referido anteriormente, num sistema de duas fases constituído por partículas dispersas numa matriz, a razão  $Q/A_p$  é proporcional ao raio das partículas. Para um sistema diluído de partículas esféricas a equação 3.24 toma a forma [76]:  $\frac{Q}{A_p} = \frac{\pi}{3} R$ . Conhecendo  $A_p$  e  $Q$  é possível

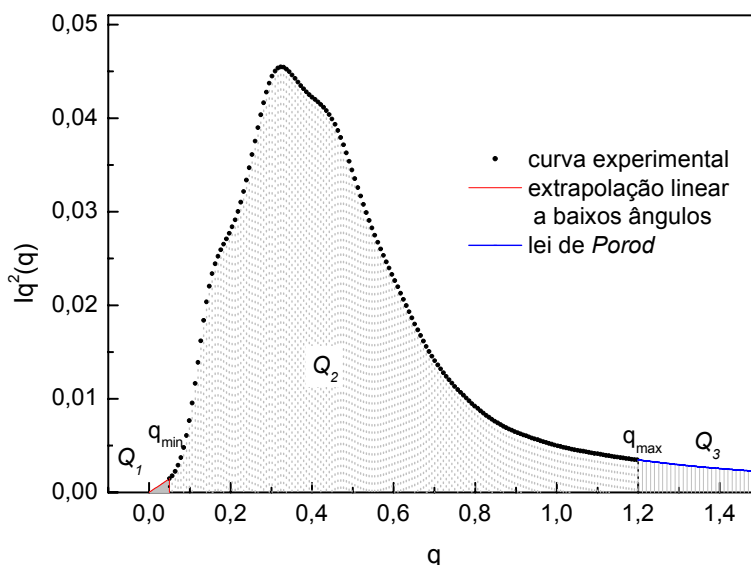
obter uma estimativa de  $R$ . A determinação de  $Q$  a partir da equação (3.15) implica o conhecimento de  $I(q)$  numa gama de  $qq$  representativa das características particulares do sistema, no domínio dos baixos ângulos. É possível obter o integral de  $I(q)q^2$  para  $q$  entre 0 e  $\infty$  modelando  $I(q)$  na gama de  $qq$  para os quais não é possível obter dados experimentais. Abaixo do menor valor de  $q$  para o qual existe informação (em geral  $q_{min}$ ) é possível assumir um comportamento linear para a curva  $Iq^2(q)$ .

Desse modo, pode definir-se:  $Q_1 = \int_0^{q_{min}} I(q)q^2 dq = \frac{1}{2} q_{min} I(q_{min})$ . Na zona para a qual existem dados experimentais, o integral pode ser obtido pela integração da curva correspondente a esses dados, obtendo-se um valor designado  $Q_2$ . Acima do maior valor de  $q$  para o qual existe informação (em geral  $q_{max}$ ) é possível assumir um comportamento de Porod, de modo que:

$$Q_3 = \int_{q_{max}}^{\infty} I(q)q^2 dq = \frac{A_p}{q_{max}}$$

O invariante  $Q$  é a soma dos valores parciais  $Q_1$ ,  $Q_2$  e  $Q_3$ . A figura

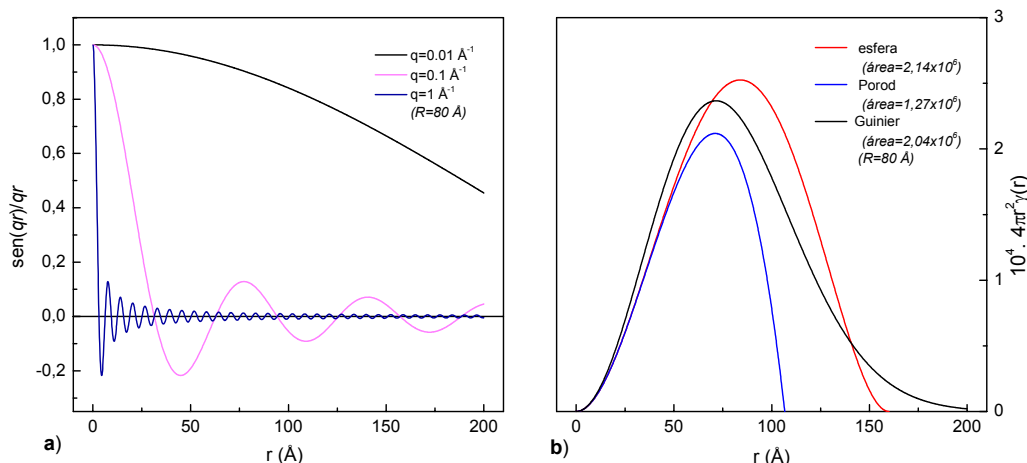
seguinte apresenta  $Iq^2(q)$  obtido a partir da simulação de uma curva  $I(q)$  apresentada na figura 3.7b), a extrapolação linear para baixos ângulos e a extrapolação para altos ângulos, usando a lei de Porod. As áreas sombreadas correspondem a  $Q_1$ ,  $Q_2$  e  $Q_3$ .



**Figura 3. 4** determinação do invariante  $Q$  a partir da representação da curva  $Iq^2(q)$ : simulação de dados experimentais a partir da curva gerada na figura 3.5b, extrapolação linear a baixos ângulos, extrapolação a altos ângulos com base na lei de Porod

### 3.1.5. Sistemas diluídos de partículas com vários níveis estruturais [81]

Alguns sistemas, incluindo os híbridos orgânicos – inorgânicos, apresentam espectros  $I(q)$ , com uma sucessão de regimes que obedecem a leis de potência (do tipo *Porod*) limitadas, a altos e baixos ângulos, por decaimentos exponenciais (leis de *Guinier*). Estes regimes estão associados a diferentes níveis estruturais, sendo que a cada nível corresponde uma lei de potência e uma lei exponencial. Como já foi referido, considerando a relação inversa entre o espaço dos  $qq$  e o espaço real, a lei de *Porod* (em geral as leis de potência) tem em conta as estruturas locais do sistema, enquanto que a lei de *Guinier* fornece uma descrição global do sistema. A análise da equação (3.12), em particular a comparação entre as funções correlação associadas às leis de *Guinier* e *Porod* e a função correlação de uma partícula esférica (para qual existe uma relação analítica exacta) permite compreender melhor a forma como as leis de potência e exponenciais contribuem para o espectro  $I(q)$ . Para baixos valores de  $q$ , a função  $\text{sen}(qr)/qr$  tem valores próximos de 1 (figura 3.5a), de modo que o integral da equação (3.12) é dominado por  $\int 4\pi\gamma(r)r^2 dr$ , que é igual ao volume médio da partícula. Comparando o valor desse integral, usando a função correlação associada à lei de *Guinier* (obtida a partir de uma transformada de *Fourier* da equação(3.25), com o valor do mesmo integral usando como exemplo a função correlação de uma partícula esférica, verifica-se uma concordância de 95% (figura 3.5b). Assim, para baixos valores de  $q$ , a intensidade espalhada pode ser descrita pela lei de *Guinier*, reflectindo a estrutura geral do sistema (está

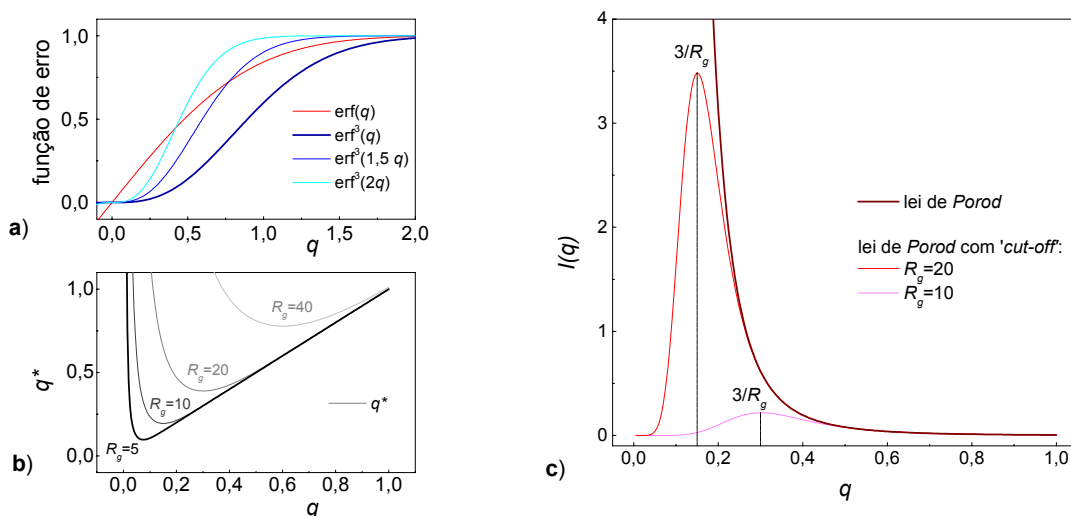


**Figura 3.5** a)  $\text{sen}(qr)/qr$  para diferentes valores de  $q$ , em função de  $r$ , usando  $R=80\text{Å}$ ; b) comparação entre a função  $4\pi\gamma(r)r^2$  associada às partículas esféricas, lei de *Guinier* e de *Porod*, em função de  $r$ . (com base nas figuras 2 e 3 da ref[81])

relacionada com um volume médio). Por outro lado, o integral calculado a partir da função correlação associada à lei de *Porod*,  $\gamma(r)_{Porod}$ , não está em concordância com o integral obtido a partir de  $\gamma(r)_{esfera}$ , pelo que a lei de *Porod* não fornece uma boa descrição da estrutura geral da partícula. Para altos valores de  $q$ , a função  $\text{sen}(qr)/qr$  oscila e torna-se zero para pequenos valores de  $r$  (distâncias no espaço real). Nesta faixa de  $rr$ , a função correlação associada à lei de *Porod* segue de perto a função correlação da partícula esférica. Assim, para altos valores de  $q$ , a intensidade espalhada pode ser descrita pela lei de *Porod*, reflectindo a estrutura local da partícula. Na prática, verifica-se que vários espectros  $I(q)$  podem ser descritos usando uma equação geral, como foi proposto por *Beaucage* [81], que parte de leis exponenciais do tipo da lei de *Porod*, de modo que a estrutura local do sistema fique descrita, e uma função que limite a contribuição da lei exponencial na região dos  $qq$  onde passam a dominar as características médias do sistema (a “necessidade” desta limitação pode ser avaliada na figura 3.3. As leis de potência, do tipo da lei de *Guinier*, podem ser vistas como estando associadas a “fontes independentes” de espalhamento, sendo somadas às restantes equações, de modo a construir uma única equação. Para ter em conta um limite para a lei de potência,  $q$  é substituído por um  $q$  reduzido,  $q^*$ , inversamente proporcional ao cubo da função de erro, *erf*:

$$q^* = \frac{q}{[\text{erf}(qR_g/\sqrt{6})]^3} \tag{3.28}$$

A função  $\text{erf}^3(qR_g/\sqrt{6})$  toma valores nulos até um determinado valor de  $q$ , determinado por  $R_g$  (de modo que quanto maior for  $R_g$  menor é esse valor de  $q$ ), sendo constante igual a 1 para altos  $qq$  (figura 3.6a)). Desse modo, abaixo de um valor determinado pelo raio de partícula  $R_g$ ,  $q^*$  aumenta



**Figura 3. 6** a) função  $\text{erf}(q)$  e  $\text{erf}^2(qR_g/\sqrt{6})$  para diferentes valores de  $R_g$ ; b) comparação de  $q$  com  $q^*$ ; c) lei de Porod sem 'cut-off' e com 'cut-off' para diferentes valores de  $R_g$ . (figura 3.6b) com base na figura 8a) da ref[81])

rapidamente à medida que  $q$  diminui, enquanto que acima desse valor  $q$  é igual a  $q^*$  (figura 3.6b). Assim,  $1/q^*$  (e consequentemente  $(1/q^*)^4$ ) diminui à medida que  $q$  diminui, servindo como “cut-off” à lei de potência. Em aproximação, a lei de Porod passa a ser dada por (figura 3.6c):

$$I(q) = A_p \left[ \frac{[\text{erf}(qR_g/\sqrt{6})]^3}{q} \right]^4 \quad (3.29)$$

A dedução das equações (3.28) e (3.29), implica restrições a sistemas de partículas com simetria radial, embora na prática a sua aplicação a outros sistemas seja satisfatória.

Alguns sistemas possuem sub-estruturas, às quais se pode associar um raio de giração  $R_{sub}$ , que no difractograma  $I(q)$  se traduzem por um limite da lei de potência, a altos ângulos. Este limite pode ser traduzido por uma lei exponencial, idêntica à lei de Guinier. Uma lei de Porod limitada a baixos e altos ângulos pode ser descrita por:

$$I(q) = A_p \cdot e^{-\frac{q^2 R_{sub}^2}{3}} \cdot \left[ \frac{[\text{erf}(qR_g/\sqrt{6})]^3}{q} \right]^4 \quad (3.30)$$

O efeito do ‘cut-off’ à lei de Porod pode ser observado nas figuras 3.3, 3.6c) e 3.7a (a baixos ângulos) e 3.6b) (baixos e altos ângulos).

Assumindo que as leis de Guinier e de Porod podem ser associadas a contribuições independentes para o difractograma  $I(q)$ , a soma das duas leis pode ser usada para descrever um

sistema que apresente um comportamento do tipo *Guinier e Porod*, limitado a altos e baixos ângulos:

$$I(q) = G \cdot e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} + A_p e^{-\frac{q^2 R_{sub}^2}{3}} \cdot \left[ \frac{[erf(q R_g / \sqrt{6})]^3}{q} \right]^4. \quad (3.31)$$

Considerando um sistema com uma sucessão de  $n$  níveis estruturais, onde  $i=1$  é associado ao nível estrutural de menores dimensões, e  $R_{sub}$  corresponde ao raio das partículas do nível  $i-1$ , pode generalizar-se a equação anterior:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n G_i e^{-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}} + A_{pi} e^{-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}} \cdot \left[ \frac{[erf(q R_{gi} / \sqrt{6})]^3}{q} \right]^4 \quad (3.32)$$

Naturalmente, esta generalização deve ser aplicada apenas quando existam valores experimentais de  $I(q)$  na extensão dos níveis considerados.

### 3.1.6. Sistemas concentrados de partículas com vários níveis estruturais [82]

Com o aumento da concentração das partículas, as intensidades espalhadas deixam de ser independentes, sendo necessário considerar os efeitos de interferência. À medida que o sistema se torna mais concentrado é natural que as partículas se ordenem, sendo a difracção sensível a essa ordem. O sistema pode ser descrito como um agregado de partículas, correspondendo à definição de molécula usada em difracção de raios  $\text{X}$ . A partir das equações (3.6) e (3.9), considerando que o sistema é isotrópico, a intensidade pode ser reescrita como [78]:

$$I(q) = \sum_j \sum_k F_j(q) F_k(q) \frac{\text{sen}(qr_{jk})}{qr_{jk}} \quad (3.33)$$

onde  $F_j$  é a amplitude espalhada pela partícula  $j$ . Para um sistema com  $N$  partículas idênticas, a equação anterior toma a forma:

$$I(q) = \sum_j F_j^2(q) + \sum_{j \neq k} \sum F_j(q) F_k(q) \frac{\text{sen}(qr_{jk})}{qr_{jk}} \\ I(q) = NP(q)S(q) \quad (3.34)$$

$$\text{com: } S(q) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{j \neq k} \sum \frac{\text{sen}(qr_{jk})}{qr_{jk}} e$$

$$NP(q) = \sum_j F_j^2(q)$$



onde  $P(q)$  é o factor de forma de uma partícula e  $S(q)$  o factor de estrutura do agregado de partículas, que tem em conta as suas correlações espaciais. Neste contexto,  $P(q)$  corresponde à intensidade espalhada por um conjunto de partículas não correlacionadas, sendo dado pela equação 3.31. *Beaucage* [82] apresenta uma função semi-empírica para o factor de estrutura, baseada na teoria de *Born – Green*, que descreve as correlações de um agregado de partículas coloidais:

$$S(q) = (1 + k\theta)^{-1} \quad (3.35)$$

onde  $k$  é definido como um factor de compacidade e  $\theta$  é o factor de forma associado às correlações espaciais que ocorrem a uma distância média  $d$ . É de realçar que  $P(q)$  e  $\theta$  são factores de forma associados a correlações presentes em duas escalas de tamanhos distintas: respectivamente, intra e interpartículas. Para partículas esféricas  $\theta$  é dado por:

$$\theta = 3 \frac{\text{sen}(qd) - qd \cos(qd)}{(qd)^3} \quad (3.36)$$

Na prática, esta relação pode ser usada para descrever um conjunto mais vasto de partículas, sempre que  $k$  e, consequentemente,  $k\theta$  sejam pequenos. O factor de compacidade,  $k$ , descreve o grau de correlação em termos geométricos, sendo igual a 8 vezes a fracção de volume ocupado pelas partículas densas do sistema. Para uma estrutura com empacotamento compacto cúbico,  $k=5,95$ . Na prática,  $k$  deve ser menor que 4, de modo a estar de acordo com o regime de correlações fracas, acima discutido. A distância média entre partículas,  $d$ , corresponde, em primeira aproximação, a  $2\pi/q_{max}$ , sendo  $q_{max}$  o valor de  $q$  correspondente ao máximo da função  $S(q)$ .

Assim, a partir da relação 3.34 e da dependência de  $NP(q)$  e  $S(q)$ , a intensidade espalhada por um sistema concentrado de partículas correlacionadas, pode tomar a seguinte forma, designada por equação de *Beaucage* [81, 82]:

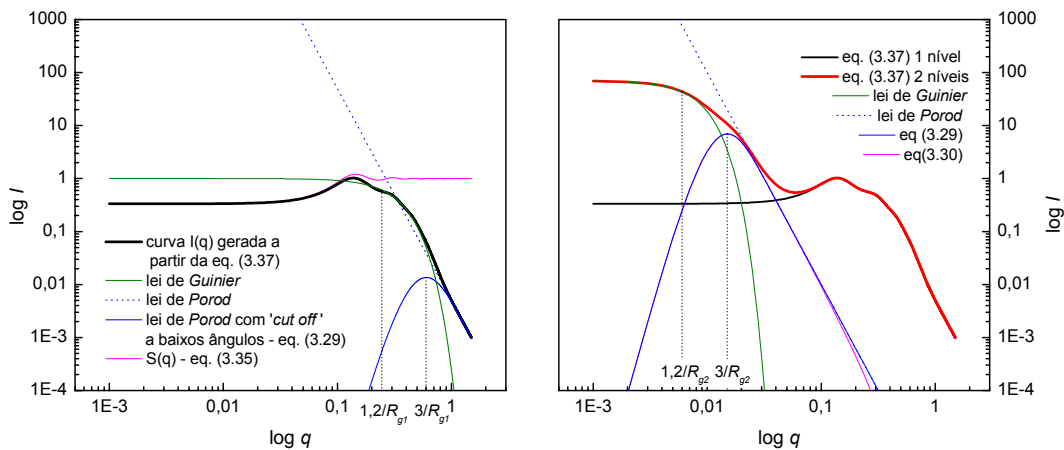
$$I(q) = \sum_{i=1}^n \left\{ G_i e^{-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}} + A_{pi} e^{-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}} \left[ \frac{[\text{erf}(qR_{gi}/\sqrt{6})]^3}{q} \right]^4 \right\} \cdot \frac{1}{1 + 3k \frac{\text{sen}(qd) - qd \cos(qd)}{(qd)^3}} \quad (3.37)$$

onde se considera que as eventuais correlações estruturais dos diferentes níveis são independentes, e que correlação associada ao nível  $i$  está associado um factor  $k_i$  e uma distância de correlação  $d_i$ .

Na prática, a equação (3.37) permite um único ajuste a valores experimentais de  $I(q)$  ao longo de algumas ordens de grandeza de  $q$ , sem o recurso a mais parâmetros do que os estabelecidos pela teoria de *Born – Green*, lei de *Porod* e de *Guinier*. Por outro lado, inclui na sua descrição os limites às duas leis, clarificando o seu intervalo de aplicabilidade, permitindo obter informação estrutural, nomeadamente raios de giração, distâncias de correlação e factores de compacidade.

*Beaucage* [81,82] apresenta ainda uma expressão mais geral para sistemas que não obedecem à lei de *Porod*. Estes sistemas podem ser descritos por uma lei de potência da forma:  $I(q) \propto q^{-P}$ . Na sua maioria, os sistemas com superfície fractal possuem  $P$  entre 3 e 4, sendo a dimensão fractal correspondente,  $D_s=6-P$ . Nos sistemas fractais em massa  $P<3$ , sendo a dimensão fractal  $D_m=P$ , enquanto que sistemas com interfaces difusas podem ter  $P>4$ . A equação (3.37) pode ser generalizada substituindo o expoente 4 da lei de potência, por um expoente geral associado ao nível  $i$ ,  $P_i$ , e considerando um coeficiente  $B_i$ , específico da lei de potência em causa, em vez de  $A_{pi}$ . Esta aproximação unificada, tem sido utilizada na descrição de vários sistemas [83-87], incluindo os híbridos orgânicos – inorgânicos[24, 81, 82,87].

Na figura 3.7 estão representadas duas curvas em escala logarítmica, geradas a partir da equação (3.37). A figura 3.7a) apresenta a eq. (3.37) para  $n=1$ , a correspondente função  $S(q)$ , lei de *Guinier* e lei de *Porod* sem e com ‘*cut-off*’. A baixos ângulos a intensidade é dominada pela lei de *Guinier*, que decresce a partir de valores de  $q$  na ordem de  $\frac{\sqrt{3/2}}{R_g} \approx 1,2/R_g$  (ponto de inflexão desta lei), até que a sua contribuição se torna irrelevante para altos ângulos. Nessa região, a curva é dominada pela lei de *Porod*, que diminui a sua contribuição a partir de  $q < 3/R_g$  (máximo<sup>‡</sup> da lei de *Porod* com ‘*cut-off*’ – eq(3.29)). Em torno de  $q=3/R_g$ , ambas as leis contribuem para a curva, de modo que  $I(q)$  é uma soma ponderada de dois comportamentos. Será de esperar que nesta zona os ajustes não sigam tão de perto os valores experimentais. A função  $S(q)$  tem um máximo próximo do pico de correlação de  $I(q)$  e os respectivos harmónicos a ângulos superiores, com intensidade

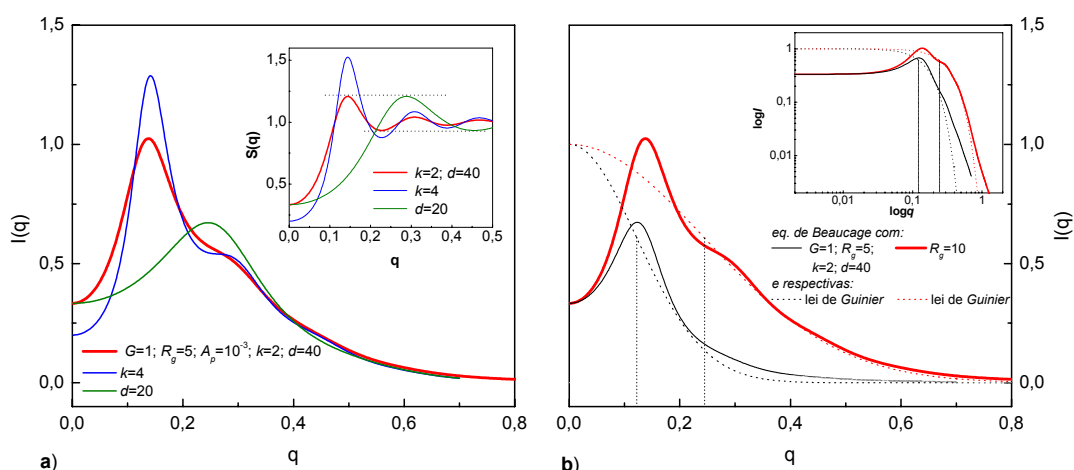


**Figura 3. 7** curvas  $I(q)$  geradas a partir da equação de *Beaucage*, eq. (3.37), para: a) 1 nível estrutural, com correlações, e respectivas leis de *Guinier*, de *Porod* e *Porod* com ‘*cut off*’ a baixos ângulos; b) 2 níveis estruturais, com correlações no primeiro nível, e leis de *Guinier*, *Porod*, *Porod* com ‘*cut off*’ a altos e baixos ângulos, relativas ao segundo nível.

decrecente, sendo essencialmente constante a baixos e altos ângulos. Na figura 3.7b pode observar-se o patamar associado à lei de *Guinier* do segundo nível; o patamar do primeiro nível aparece agora convoluído pela lei de *Porod* associada ao segundo nível. Nesta figura, pode também observar-se o efeito do ‘cut-off’ da lei de *Porod* a altos ângulos. Para os parâmetros escolhidos, a diferença entre as curvas de espalhamento de um sistema com um e dois níveis é clara, diminuindo à medida que os parâmetros do primeiro e segundo níveis se aproximam.

Na figura 3.8 e 3.9 está representada a equação (3.37) para um nível estrutural, com correlações espaciais entre as partículas, usando um conjunto base de parâmetros (curva a vermelho). A partir desta curva são apresentadas outras, variando cada um dos parâmetros da equação. Na figura 3.8a) pode observar-se que o aumento do factor de compacidade se traduz no aumento da intensidade do pico de correlação (o que naturalmente associa  $k$  às correlações) e na diminuição de  $I(q)$  quando  $q \rightarrow 0$ . Esta diminuição também acontece por diminuição de  $G$  (figura 3.8a), dado que:  $\lim_{q \rightarrow 0} I(q) = \frac{G}{1+k}$ . A diminuição da distância de correlação na função  $S(q)$  faz

deslocar o pico para mais altos ângulos (de acordo com  $d=2\pi/q$ ), não tendo qualquer efeito na sua intensidade (figura inserida em 3.8a)). Deste modo,  $S(q)$  descreve um sistema onde a intensidade das correlações é independente da escala de distâncias em que estas acontecem e depende apenas da ‘organização’ das partículas do sistema. Ao aumento de  $R_g$  está associada a contribuição da lei de *Guinier* até mais baixos ângulos, o que está de acordo com a dependência do ponto de inflexão desta lei no inverso de  $R_g$  (figura 3.8b)). Na curva  $I(q)$  o aumento de  $R_g$  traduz-se também na



**Figura 3. 8** efeito da variação dos parâmetros  $k$ ,  $d$  (à esquerda) e  $R_g$  (à direita) na equação de *Beaucage* (3.37) (para um nível com correlação), a partir de um conjunto de parâmetros iniciais (curva a vermelho). Inserido: efeito da mesma variação de  $k$  e  $d$  na função de estrutura,  $S(q)$ .

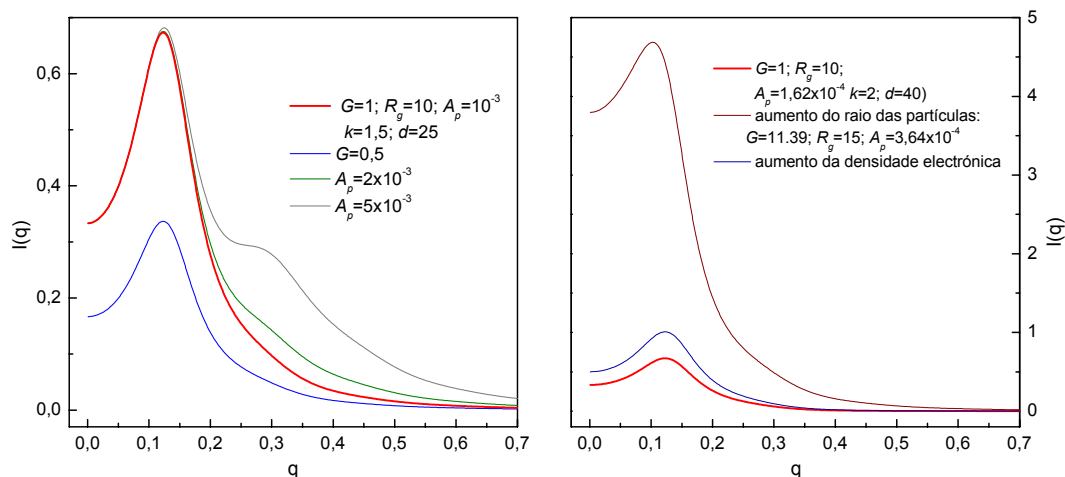
diminuição da intensidade do pico de correlação, uma vez que, nessa região, a intensidade depende principalmente do produto da lei de *Guinier* pela função  $S(q)$  e  $R_g$  define a região dos  $qq$  onde a lei de *Guinier* tem relevância (figura inserida em 3.8b)). É possível obter uma relação entre a intensidade do pico de correlação e os parâmetros  $G$ ,  $R_g$ ,  $d$  e  $k$ . Considerando nula a contribuição da lei de *Porod* na região do pico de correlação e assumindo que o pico ocorre para  $q=2\pi/d$ , pode escrever-se:

$$I_p = I(2\pi/d) = G.e^{-\left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 \frac{R_g^2}{3}} \cdot \frac{4\pi^2}{4\pi^2 - 3k} \approx \frac{4\pi^2 G(1 - \frac{1}{3}\left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 R_g^2)}{4\pi^2 - 3k} \quad (3.38)$$

onde a segunda igualdade resulta da expansão da função exponencial até ao termo de primeira ordem.

A variação independente de  $G$  e  $A_p$  traduz-se numa alteração do peso relativo entre a intensidade a baixos e altos ângulos, respectivamente. Na figura 3.9a) pode observar-se que a curva  $I(q)$  é menos sensível à variação de  $A_p$  do que à variação de  $G$ , embora essa sensibilidade dependa do valor de  $R_g$ , que determina o valor de  $q$  acima do qual a lei de *Porod* tem relevância. Um aumento arbitrário de  $A_p$  leva ao aparecimento de um pico, que corresponde à sobreposição da lei de *Porod* e de *Guinier*, tendo a forma do "cut-off" produzido pela função de erro.

O aparecimento de um pico a partir da função de *Porod* salienta o facto dos parâmetros da equação de *Beaucage* não traduzirem, independentemente, parâmetros de um sistema físico, pelo que as considerações feitas para a variação independente de parâmetros não terá, à partida, uma



**Figura 3. 9** a) efeito da variação dos parâmetros  $G$  e  $A_p$  na equação de *Beaucage* (3.37) (para um nível com correlação), a partir de um conjunto de parâmetros iniciais (curva a vermelho); b) variação da densidade electrónica e do raio de giração das partículas, tendo em conta a dependência de  $G$  e  $A_p$  em  $R_g$ .

realidade física subjacente. No entanto, pode-se simular o efeito da variação de alguns parâmetros de um sistema físico nas curvas  $I(q)$ . Em particular, o aumento da diferença de densidade electrónica entre a matriz e as partículas pode ser traduzido no aumento de  $G$  e de  $A_p$  na mesma proporção (ver eq. 3.25 e eq. 3.26), correspondendo apenas a uma mudança de escala das intensidades (figura 3.9b). Ou seja, de acordo com a equação de *Beaucage*, não é possível distinguir a variação da diferença densidade electrónica num sistema se não se conhecer o valor absoluto da intensidade espalhada. A variação do raio de giração das partículas de um sistema traduz-se na variação do parâmetro  $R_g$ ,  $G$  e  $A_p$ . Tendo em conta a definição de  $G$  e  $A_p$ , e considerando um sistema de partículas esféricas (de modo a definir a proporcionalidade entre o volume, a superfície e o raio das partículas) obtém-se:  $\frac{G}{A_p} = \frac{2}{9} R^4 = \frac{50}{81} R_g^4$ . Na figura 3.9b) está representado o efeito de uma aumento de 50% do raio de giração, sendo o aumento relativo da intensidade espalhada a baixos ângulos, devido ao aumento de  $G$ , o efeito mais saliente.

### 3.1.7. Ajuste de dados experimentais usando a equação de *Beaucage*

O ajuste de um conjunto de dados experimentais a uma equação com 8 parâmetros independentes requer alguns cuidados. Em particular, é desejável estabelecer critérios que guiem a escolha dos parâmetros iniciais a usar num ajuste e estabeleçam restrições à variação desses parâmetros. Na prática, verifica-se que um mesmo conjunto de dados experimentais pode ser, dentro da margem de erro, ajustado por mais do que um conjunto de parâmetros. A atribuição de significado físico a um conjunto de parâmetros depende dos critérios que for possível estabelecer.

#### *Alguns critérios e restrições para os parâmetros de ajuste da equação de Beaucage*

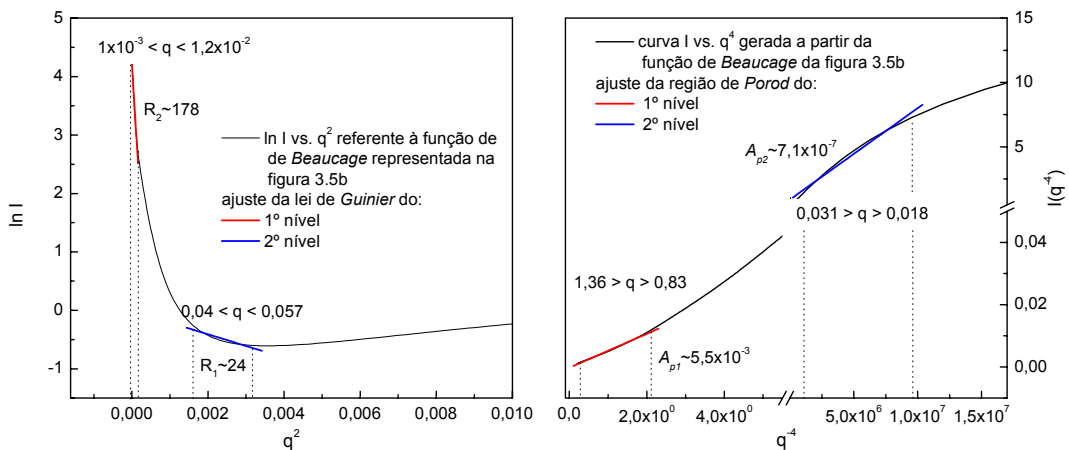
Na escolha do valor dos parâmetros iniciais, o valor de  $G$  pode ser avaliado graficamente, correspondendo ao valor de  $I(q)$  no patamar associado à lei de *Guinier*, visível numa representação  $\log I$  vs.  $\log q$ . Para sistemas com mais do que um nível o patamar de *Guinier* de um determinado nível pode estar convoluído com a contribuição da lei de *Porod* do nível seguinte (ver por exemplo a figura 3.7b). Caso o nível tenha correlações o valor de  $I(q)$  nesse patamar corresponde a  $G/(1+k)$ . A equação (3.38) pode ser utilizada para estimar  $k$  a partir de  $G$ ,  $R_g$ ,  $d$  e da intensidade do pico de correlação, embora na prática não se tenha revelado eficaz (a partir da curva gerada na figura 3.7 obteve-se uma estimativa de  $k$  com ~30% de erro). Resta o critério anteriormente exposto de que, para correlações fracas,  $k$  deve variar entre 0 e 4. Assim, é possível estimar  $G$  a menos de um factor

que varia entre 1/5 e 1. Como já foi referido, o valor de  $d$  pode ser estimado, em boa aproximação, a partir de  $d=2\pi/q_{max}$ . No entanto, não foi possível encontrar uma expressão para os máximos de  $S(q)$ , a partir dos zeros da derivada de  $S(q)$ . Por outro lado,  $2\pi/d$  não corresponde rigorosamente ao máximo de  $S(q)$ , uma vez que, nesse ponto, a sua derivada é diferente de zero ( $S'(2\pi/d) \neq 0$ ).

O valor de  $R_g$  pode ser estimado a partir de uma representação  $\ln I$  em função de  $q^2$  [80], que lineariza a região de *Guinier*, de modo que nessa região o declive é igual a  $-R^2/3$ . Na figura 3.10a) apresenta-se essa estimativa para a curva gerada na figura 3.7b). Uma vez que a região de *Guinier* do primeiro nível está convoluída a baixos ângulos pela região de *Porod* do segundo nível e a altos ângulos pelo pico de correlação (ver figura 3.7b), na representação  $\ln I(q^2)$  não se observa a região linear. Desse modo, a estimativa é grosseira (neste caso o valor encontrado foi  $R_{g1} \sim 24$ , quando o valor usado para gerar a curva foi  $R_{g1}=5$ ), podendo mesmo obter-se o valor zero, ou um valor negativo. Na figura 3.7b), a região de *Guinier* do segundo nível é mais nítida, pelo que na representação  $\ln I(q^2)$  já se observa uma região linear, e a estimativa é razoável:  $R_{g2} \sim 178$ , sendo  $R_{g2}=200$ . A constante de *Porod*,  $A_p$ , pode ser estimada por um ajuste linear na região de *Porod*, num gráfico da intensidade em função de  $1/q^4$ . Em alternativa, o valor de  $A_p$  pode ser determinado a partir da ordenada na origem numa representação  $Iq^4$  em função de  $q^4$ :

$$Iq^4 = A_p + Cq^4 \tag{3.39}$$

Esta representação tem a vantagem de salientar uma constante  $C$ , que constitui um resíduo que pode ser subtraído à intensidade espalhada. Na figura 3.10b) apresenta-se o gráfico  $I(q^{-4})$ , a partir



**Figura 3. 10** a) estimativa do valor de  $R_{g1}$  e  $R_{g2}$  com base numa representação  $\ln I$  em função de  $q^2$ , a partir da curva gerada na figura 5b; b) estimativa do valor de  $A_{p1}$  e  $A_{p2}$  com base numa representação de  $I$  em função de  $q^{-4}$ , a partir da curva gerada na figura 5b.

do qual se obtém uma estimativa para  $A_{p1}$  e  $A_{p2}$ . A escolha da região de *Porod* do primeiro e segundo níveis foi feita a partir da análise do declive na representação  $\log I$  ( $\log q$ ). No gráfico 3.10b), a região correspondente ao segundo nível (a azul) não é linear, uma vez que está sobreposta com a região de *Guinier* do primeiro nível. Por outro lado, a região de *Porod* correspondente ao primeiro nível (a vermelho) aparece mais linear. Tendo em conta que o objectivo é obter uma estimativa para usar como valor inicial num ajuste com a equação de *Beaucage*, os valores encontrados são satisfatórios, quando comparados com os valores usados para gerar a curva:  $A_{p1\text{estimado}} \sim 5,5 \times 10^{-3}$  sendo  $A_{p1} = 5 \times 10^{-3}$  e  $A_{p2\text{estimado}} \sim 7,1 \times 10^{-7}$  com  $A_{p2} = 10^{-6}$ . O maior erro relativo na estimativa de  $A_{p2}$  reflecte o facto da região de *Porod* do segundo nível não aparecer linear na figura 3.10b).

Como restrição geral à variação dos parâmetros numa rotina de ajuste referem-se apenas critérios ‘triviais’: todos os parâmetros da equação de *Beaucage* devem ter valores positivos (em particular, nos casos estudados, foi frequente uma rotina de ajuste apresentar valores negativos para  $A_p$ ) e o valor de  $A_{p(n+1)}$  deve ser maior que  $A_{p(n)}$ , uma vez que a região de *Porod* do nível  $n+1$  aparece a mais baixos ângulos que a região do nível  $n$ .

### 3.2 Técnica experimental (tratamento dos dados)

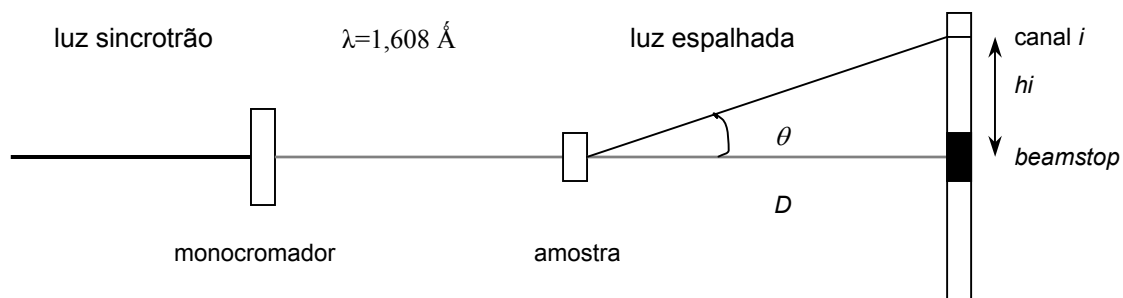
As medidas de espalhamento de raios – X a baixos ângulos foram realizadas na linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). O monocromador desta linha é um cristal de silício cortado segundo a direcção (111), dando origem a um feixe horizontalmente focado (representado no plano da figura 3.11), com um comprimento de onda,  $\lambda=1,608 \text{ \AA}$ . Os valores da intensidade espalhada foram obtidos a partir de um detector sensível aos raios – X e de um analisador multi – canal, colocados verticalmente. As amostras, com espessuras entre 0,5 e 1mm, foram montadas numa câmara de vácuo (da ordem de  $10^{-9}$  torr), na geometria representada na figura 3.11, onde  $D$  é a distância amostra detector e  $h_i$  a distância da origem ao canal  $i$  do detector.

Os dados são obtidos na forma  $I(\text{canal})$ , numa escala arbitrária. O inverso da densidade de canais,  $K$ , é 0,06567 mm/canal, a que corresponde uma resolução no valor de  $q$  de:  $\Delta q=0,2566/D$ , dependendo da distância amostra/detector. Para um valor típico de  $D=500$  mm,  $\Delta q \approx 5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . O valor de  $q$  correspondente ao canal  $i$ ,  $h_i$ , pode ser determinado a partir da eq (3.3) e considerações geométricas. No domínio dos baixos ângulos  $\sin 2\theta \approx \text{tg} 2\theta \approx 2\theta$ , sendo  $\text{tg} 2\theta = h_i/D$ . A distância  $h_i$  está relacionada com o inverso da densidade de canais, de modo que:  $h_i = K(\text{canal } i - \text{canal } 0)$ , onde o canal 0 corresponde a  $2\theta=0$ . Assim, o valor de  $q_i$  é dado por:

$$q_i = \frac{4\pi \sin 2\theta}{\lambda} \approx \frac{4\pi \text{tg} 2\theta}{\lambda} = \frac{2\pi h_i}{\lambda D} = \frac{2\pi K(\text{canal } i - \text{canal } 0)}{\lambda D} \quad (3.40)$$

Para um mesmo comprimento do detector, à medida que  $D$  aumenta, obtém-se a intensidade espalhada correspondente a uma gama de  $q$  mais alargada, em detrimento da resolução (estes parâmetros também dependem da fenda escolhida para colimar o feixe incidente, perpendicularmente ao plano da figura 3.11).

Na zona central do feixe foi colocado um *beamstop* de modo a absorver a radiação transmitida para valores de  $q$  muito próximos de zero ( $q < 0,018$ , aproximadamente), protegendo o



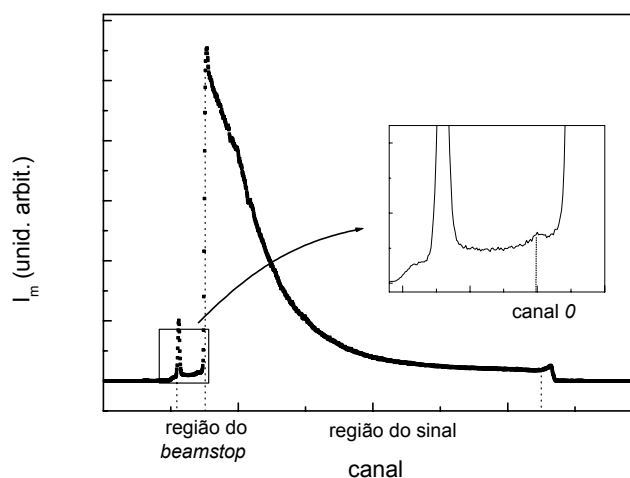
**Figura 3. 11** esquema e geometria do sistema onde foram realizadas as medidas de SAXS



detector. Na prática, nem toda a radiação é absorvida, sendo possível distinguir um máximo na zona central. Esse máximo é utilizado para determinar o *canal 0*, como se exemplifica na figura 3.12. A intensidade espalhada pela amostra foi calculada a partir da intensidade total medida no detector,  $I_m$ , normalizada pela intensidade do feixe incidente durante a medição,  $N_{T(amostra)}$ , pela sensibilidade do detector em função de  $q$ ,  $S_d$ , e pela absorção ( $ab_{amostra}$ ) e espessura ( $t$ ) da amostra. Além disso, foi subtraído o valor da intensidade parasita, obtido nos ensaios em vazio, de acordo com a seguinte expressão:

$$I_n = \frac{\left( \frac{I_m ab_{amostra}}{N_{T(amostra)} S_d} \right) - \left( \frac{I_m ab_{vazio}}{N_{T(vazio)} S_d} \right)}{t} \quad (3.41)$$

Foi ainda subtraído um ruído de fundo residual,  $C$ . Inicialmente,  $C$  foi determinado a partir do declive da curva numa representação  $Iq^4(q^4)$ , de acordo com o que foi descrito na página 44. Este ruído de fundo foi associado a flutuações de curto alcance, na densidade electrónica [88] Como foi referido anteriormente, dizer que o sistema se comporta de acordo com uma lei de *Porod* significa que, numa determinada escala de tamanhos, as heterogeneidades que espalham a radiação têm uma superfície lisa e bem definida. A determinação de  $C$  implica a definição da gama de  $qq$  correspondente à zona de *Porod*. Este ponto é particularmente sensível, dado que, embora a subtração de constantes à intensidade medida não altere a forma da curva  $I(q)$ , modifica o declive da curva num gráfico  $\log I(\log q)$ . Na figura 3.13a) é apresentado um exemplo da determinação de  $C$ , na amostra U(2000)3,9%Fe(III) e na figura 3.13b) pode observar-se o efeito da subtração dessa constante na curva  $\log I(\log q)$ . A determinação das constantes a subtrair (espalhamento do vazio e constante  $C$ ) é crítica para a avaliação do parâmetro  $P$  e da constante de *Porod*. Os parâmetros  $d$  e  $R$  não são afectados pela normalização ou subtração de constantes, enquanto que os parâmetros  $G$



**Figura 3. 12** intensidade medida no detector em função do canal: determinação gráfica do *canal 0*.

e  $A_p$  são afectados pela normalização e a sua determinação absoluta dependeria do conhecimento absoluto de  $I(q)$ . Na prática, a zona de *Porod* deve ser escolhida nos mais altos ângulos para os quais se dispõe de dados, de modo que o valor da ordenada na origem na representação  $Iq^4(q^4)$ , que corresponde à constante de *Porod*, seja positiva. A diferença entre a curva  $I_n$  e as curvas  $I_n - C$  é tão acentuada (figura 3.13b)) que é crucial avaliar se faz sentido subtrair uma constante e decidir sobre o critério a utilizar na determinação dessa constante. Na tentativa de aprofundar estas questões foram realizados vários ajustes aos dados  $I_n(q)$  referentes às amostras U(2000)Fe(III).

A opção de considerar  $C=0$  implica que seja possível ajustar a zona de altos  $qq$  ( $q > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ ) com uma função exponencial da forma:

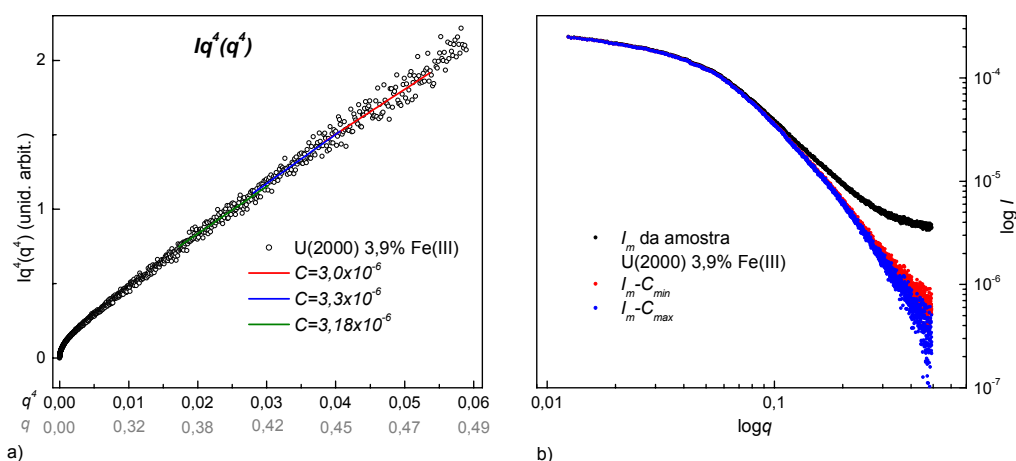
$$I(q) = \frac{B}{q^P}, \tag{3.42}$$

onde  $B$  e  $P$  são os parâmetros a ajustar. Este ajuste foi realizado considerando diferentes intervalos e deu origem a valores de  $P < 1$ , o que carece de significado físico, pelo que se conclui ser necessário subtrair uma constante correspondente a um ruído de fundo.

A determinação de  $C$  pode ser feita através do ajuste de uma expressão mais geral à região de *Porod*, onde  $P$  é um parâmetro de ajuste:

$$I(q) = \frac{B}{q^P} + C, \tag{3.43}$$

A escolha do limite inferior para a região de *Porod* deixa de ser necessária se for utilizada uma função de *Beaucage* (eq. 3.37), tendo como parâmetro adicional a constante  $C$ . No caso particular dos di-ureasils dopados com Fe(III), com um nível estrutural sem correlações, a equação de



**Figura 3.13** a) determinação da constante  $C$  a partir de uma representação  $Iq^4(q^4)$ , considerando diferentes regiões de  $q$ ; b) diferenças nas curvas  $\log I(\log q)$ , considerando diferentes valores de  $C$ .

*Beaucage* com uma constante para simular o ruído de fundo, é dada por:

$$I(q) = G \cdot e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} + B \cdot \left[ \frac{\left[ \text{erf}\left( q R_g / \sqrt{6} \right) \right]^3}{q} \right]^P + C \quad (3.44)$$

A determinação de  $C$  a partir das equações apresentadas é discutida em seguida, para os sistemas estudados. Nos híbridos dopados com Fe(II), os valores de  $C$  obtidos a partir da representação  $Iq^4(q^4)$  estão de acordo com os valores obtidos por ajuste da equação 3.43, considerando diferentes intervalos. Nestes ajustes, foi encontrado  $P=4$ , dentro do erro experimental. Desse modo, foram subtraídos os correspondentes valores de  $C$  e realizados ajustes com a equação de *Beaucage* (3.37,  $P=4$ , fixo). Os parâmetros estruturais resultantes são apresentados e discutidos na secção 3.3.

Nos híbridos U(2000)Fe(III) e U(2000)Nd(III), os valores de  $C$  dependem do intervalo considerado como zona de *Porod*, diferindo em cerca de 10%, entre o valor máximo ( $C_{max}$ ) e mínimo ( $C_{min}$ ) para  $q$  entre 0,38 e 0,48, na amostra dopada com 3,8%Fe(III) (figura 3.13a). Considerando o ajuste a partir da equação 3.43, obtêm-se valores de  $C$  idênticos aos anteriores, com variações de cerca de 10%, para diferentes intervalos de ajuste. A utilização da equação 3.44 dá origem aos menores valores de  $C$ . Nos ajustes com as equações 3.43 e 3.44 foram obtidos valores de  $P \neq 4$ , diminuindo com a concentração de Fe(III) e constantes nos híbridos dopados com Nd(III). Neste ponto fica em aberto a escolha de  $C$ , e o ajuste dos dados experimentais com  $P$  variável, ou fixo igual a 4.

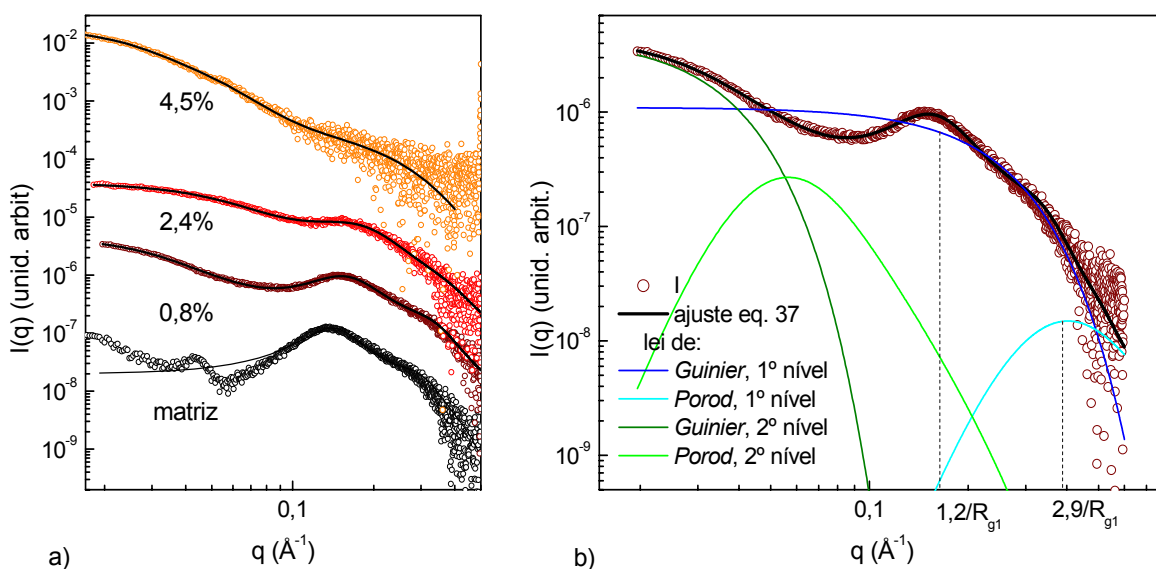
### 3.3 Resultados experimentais

Os difractogramas de SAXS dos di-ureasils dopados com Fe(II), Fe(III) e Nd(III) estão representados em escala bi-logarítmica, respectivamente, nas figuras 3.14, 3.16 e 3.17. Nestas figuras são também apresentados os dados experimentais da matriz e respectivo ajuste experimental com a equação 3.37 (considerando  $n=1$ ), publicados por *Dahmouche* et al. [87]. Os dados correspondentes a cada amostra estão deslocados na vertical para serem observadas com maior clareza. Cada difractograma de SAXS corresponde a dois ensaios, com um tempo de aquisição de 300s por ensaio. Foi também determinado o erro relativo da intensidade espalhada, a partir do erro no número de fotões,  $N$ , contados nos 300s:  $\Delta I(q)/I(q) = 2/\sqrt{N}$ . Tipicamente, este valor torna-se significativo para valores de  $q$  superiores a  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ , à excepção da amostra U(2000)4,5%Fe(II), onde o erro relativo se torna importante para  $q > 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ . Foram realizados ensaios sem amostra para medir o espalhamento parasita. Essa contribuição foi subtraída de acordo com a equação 3.41.

Na região estudada, esse espalhamento era cerca de 10 a 20 vezes inferior ao valor do espalhamento devido à amostra.

### 3.3.1. Di-ureasils dopados com Fe(II)

Nos híbridos dopados com Fe(II), o pico de correlação aparece deslocado para maiores valores de  $q$  e a sua intensidade relativa diminui, à medida que a concentração de Fe(II) aumenta (figura 3.14a)), de modo que no difractograma da amostra dopada com 4,5%Fe(II) já não é possível distinguir o pico de correlação. Ainda assim, a baixa relação entre a intensidade do sinal e a intensidade do ruído na zona em causa não permite concluir inequivocamente a inexistência do referido pico. Para valores de  $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ , observa-se uma diminuição da intensidade espalhada, de acordo com uma lei de potência. A região do difractograma que compreende o pico de correlação e a referida lei exponencial (tipicamente,  $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ ) está associada ao espalhamento devido domínios siliciosos espacialmente correlacionados e dispersos na matriz polimérica, como foi proposto para os di-ureasils não dopados [74] e di-ureasils dopados com Eu(III) [87]. Esta organização foi designada por primeiro nível estrutural. Para  $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ , a intensidade espalhada diminui de acordo com uma lei de potência (que aparece como um regime linear na representação bi-logarítmica). Este comportamento foi já observado para di-ureasils dopados com Eu(III)[87] e outros híbridos de

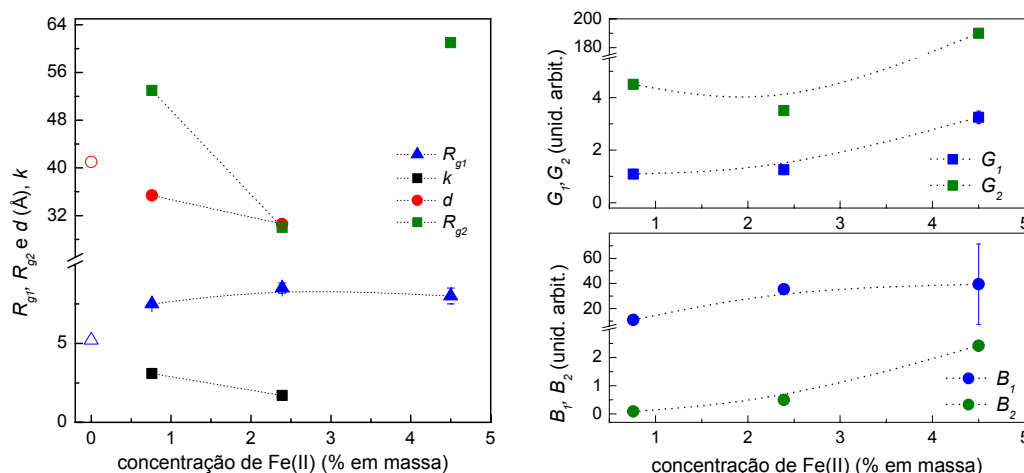


**Figura 3. 14** a) curvas experimentais de SAXS da amostra U(2000) (matriz) e das amostras dopadas diferentes concentrações de Fe(II). As linhas a preto correspondem ao ajuste com a equação de *Beaucage* (eq. 3.37). As curvas estão deslocadas na vertical e ordenadas por concentração crescente; b) curva da amostra 0,8%Fe(II) com as diferentes parcelas do ajuste com a eq. 3.37.

classe(II) constituídos por silício e polímero [82]. Na amostra com 2,4%Fe(II) pode ainda observar-se um ligeiro patamar horizontal, para  $q < 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ , correspondente a um regime de *Guinier*. A região do difractograma que inclui a referida lei de potência para  $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ , está associada ao espalhamento de zonas ricas em domínios siliciosos, distribuídas num meio rico em polímero, correspondendo a um segundo nível estrutural.

Os dados experimentais correspondentes aos híbridos dopados com Fe(II) foram ajustados com a equação 3.37, considerando um primeiro nível ( $i=1$ ) com correlações (sendo  $S_1(q)$  dado pela eq. 3.35), e um segundo nível ( $i=2$ ) sem correlações ( $S_2(q)=1$ ), estando representados pelas linhas pretas a cheio. Na amostra com 4,5%Fe(II) não se considerou a existência do pico de correlação, de modo que  $S_1(q)=S_2(q)=1$ . Em todas as amostras dopadas com Fe(II) considerou-se o parâmetro  $P=4$ , fixo, como referido na secção 3.2. Os ajustes realizados a partir de diferentes valores dos parâmetros iniciais, dentro de limites determinados de acordo com os critérios expostos na secção 3.1, conduziram aos mesmos parâmetros finais, excepto nos parâmetros associados ao primeiro nível estrutural da amostra dopada com 4,5% de Fe(II). Esses parâmetros vêm afectados de um erro elevado, devido ao ruído que as medidas possuem na região de altos  $qq$ . As diferentes parcelas dos ajustes determinados foram representadas graficamente em conjunto com os dados experimentais, na sequência do estudo apresentado na secção 3.1, de modo a verificar a zona da curva experimental onde estas parcelas têm relevância. Na figura 3.14b) estão representadas as referidas parcelas para a amostra 0,8%Fe(II), podendo-se observar que as diferentes leis exponenciais e leis de potência estão ajustadas nas regiões de  $q$  onde tinham sido qualitativamente previstas.

Os parâmetros estruturais resultantes desses ajustes estão representados na figura 3.15 (símbolos a cheio), em função da concentração de Fe(II) em massa. Os símbolos não preenchidos correspondem aos dados obtidos para a matriz [87] (concentração de Fe(II)=0). Como foi referido, os parâmetros  $R_{g1}$ ,  $G_1$  e  $B_1$  da amostra com 4,5% de Fe(II), possuem um erro mais elevado, dada a dispersão de valores da intensidade espalhada a altos ângulos. Todos os outros parâmetros estão associados à zona de baixos ângulos, com menos ruído, as barras de erro são inferiores ao tamanho dos símbolos usados no gráfico. A distância entre os domínios siliciosos,  $d$ , diminui à medida que a concentração de Fe(II) aumenta, tal como tinha sido observado qualitativamente. O raio de giração dos domínios siliciosos,  $R_{g1}$ , mantém-se constante e o raio de giração do segundo nível estrutural tem um comportamento não monótono, com a concentração de Fe(II). O valor de  $k$  diminui com a concentração de Fe(II), à medida que a intensidade do pico de correlação diminui. A comparação dos parâmetros  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $B_1$  e  $B_2$  implica o conhecimento do valor absoluto da intensidade espalhada, o que não acontece. Ainda assim, em virtude da normalização efectuada (eq. 3.41), é possível fazer uma comparação qualitativa, tendo em conta que as medições da amostra 0,8 e 2,4% em Fe(II) correspondem a uma mesma série de medidas e a amostra mais concentrada a uma série diferente.



**Figura 3.15** parâmetros estruturais obtidos pelo ajuste da eq. 3.37, em função da concentração de Ferro:

a)  $R_{g1}$ ,  $R_{g2}$ ,  $d$  e  $k$ ; b)  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $B_1$  e  $B_2$ .

Para a análise subsequente, tem relevância o parâmetro  $G_1$ , que entre as amostras 0,8 e 2,4% em Fe(II), tem um aumento ligeiro. O valor de  $G_1$  depende do número de partículas responsáveis pelo espalhamento por unidade de volume,  $N$ , do quadrado do volume dessas partículas,  $V^2$ , e do quadrado da diferença de densidade electrónica entre as duas fases,  $\Delta\rho^2$ , de modo que  $G_1 = N \Delta\rho^2 V^2$ . É possível calcular o volume das partículas, considerando-as esféricas, obtendo-se uma estimativa de  $N \Delta\rho^2$ . Considerando  $N$  constante obtém-se uma ligeira diminuição de  $\Delta\rho^2$ . Tendo em conta que  $N$  é inversamente proporcional ao cubo da distância entre as partículas,  $d$ , a tendência de diminuição de  $\Delta\rho^2$  com a concentração de Fe(II) é mais notória, de modo que:  $\Delta\rho^2(0,8\% \text{Fe(II)}) \propto 3,4 \times 10^{-9}$  e  $\Delta\rho^2(2,4\% \text{Fe(II)}) \propto 1,8 \times 10^{-9}$ .

A diminuição de  $\Delta\rho$ , enquanto que  $R_{g1}$  permanece constante, sugere que os iões Fe(II) se encontram dispersos na fase orgânica, eventualmente coordenados às cadeias poliméricas. Em trabalhos anteriores [87] a coordenação de iões a diferentes cadeias foi associada à retracção do sistema e à diminuição de  $d$ . Essa diminuição também é observada nos di-ureasils dopados com Fe(II), estando de acordo com a diminuição de  $\Delta\rho$  e reforçando a ideia de existência de coordenação entre cadeias poliméricas e iões Fe(II). O aparecimento do segundo nível estrutural nos di-ureasils dopados com Fe(II) (e com Eu(III)[87]) não está ainda compreendido. Nesse sentido, terão de ser realizados estudos de espalhamento de neutrões a baixos ângulos, SANS, de modo a obter informação estrutural a ângulos mais baixos do que os agora estudados. Nos di-ureasils não dopados, esse estudo permitirá compreender se o comportamento a baixos ângulos ( $q < 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ ) evolui segundo uma lei de Guinier ou segundo uma lei de potência. O aparecimento de uma lei de potência a mais baixos ângulos nos di-ureasils não dopados, significaria a existência de um segundo nível estrutural, e a introdução de iões como o Fe(II) e Eu(III) apenas induziria a

retração de todo o sistema, de modo que o segundo nível aparece visível na gama de ângulos estudados. Ou seja, todas as alterações observadas nas curvas de SAXS dos di-ureasils dopados com Fe(II) e Eu(III) se poderiam compreender com base no conceito de retração do sistema e não seria necessário invocar uma segregação de fase induzida pelos iões.

O elevado valor de  $R_{g2}$  e  $G_2$  da amostra U(2000)2,4%Fe(II) e a inversão da tendência de evolução desses parâmetros ao passar da concentração 2,4% para 4,5% pode ser compreendida de considerarmos que para nesta última concentração existem regiões ricas em ferro, cujo sinal se sobreporia ao da estrutura siliciosa. Desse modo, o valor de  $R_{g2}$  corresponderia ao raio de giração das referidas fases e  $G_2$  estaria relacionado com a sua densidade electrónica. No entanto, não foi possível observar essa fase por DRX.

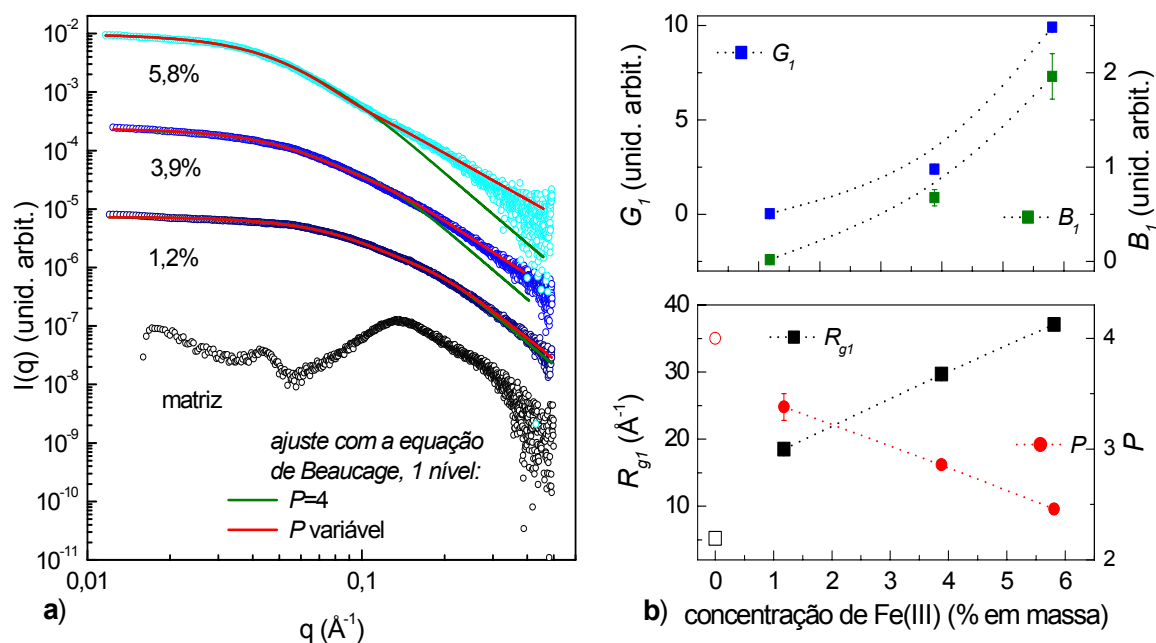
### 3.3.2. Di-ureasils dopados com Fe(III)

Nos híbridos dopados com Fe(III) (figura 3.16), não se observam picos de correlação, na gama de concentrações estudadas: entre 1,2 e 5,4%. Para valores de  $q < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  observa-se um comportamento exponencial (patamar na representação bi-logarítmica), não sendo visível uma lei de potência associada ao segundo nível estrutural. A partir de valores de  $q$  na ordem de  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ , a intensidade espalhada diminui de acordo com uma lei de potência (que aparece como um regime linear na representação bi-logarítmica). A zona de transição entre o comportamento de *Guinier* e o comportamento tipo lei de potência desloca-se para menores valores de  $q$ , à medida que a concentração de Fe(III) aumenta. De acordo com o modelo de *Beaucage*, isto traduz o aumento do raio de giração das partículas. Os dados experimentais foram ajustados com a eq. (3.37), considerando um nível estrutural ( $n=1$ ) sem correlações ( $S_I(q)=1$ ). Estes ajustes foram realizados considerando o valor do ruído de fundo,  $C$ , obtido a partir de uma regressão linear na representação  $Iq^4(q^4)$ . As curvas resultantes apresentam um desvio sistemático em relação aos dados experimentais, na zona da lei de potência ( $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ ), aumentando com a concentração de Fe(III).

Uma vez que o valor de  $C$  não está claramente estabelecido, e para determinar o significado de  $P \neq 4$ , foi realizado um ajuste com a eq. (3.44) e  $P$  fixo, igual a 4, onde  $C$  é um parâmetro a ajustar. Pretendia-se determinar a existência de um valor de  $C$  de modo a obter um ajuste com uma concordância satisfatória na zona da lei de potência, sendo  $P=4$ . Esse  $C$  existe mas com um valor superior ao da intensidade a partir de  $q$  na ordem de  $0,23 - 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ , o que carece de significado físico. Nesse sentido, realizaram-se ajustes com a equação (3.44), admitindo  $P$  e  $C$  variáveis.

Na figura 3.16a) estão representados os dados experimentais após a subtração do valor de  $C$  obtido e os ajustes realizados com  $P$  fixo (a vermelho) e  $P$  variável (a verde). Pode observar-se

que à medida que a concentração de Fe(III) aumenta a diferença entre os dois ajustes é mais acentuada, evidenciando a diminuição de  $P$ . Na figura 3.16b), estão representados os parâmetros estruturais em função da concentração de Fe(III). Os símbolos não preenchidos correspondem aos dados obtidos para a matriz [87]. A maior incerteza nos parâmetros  $P$  e  $B_1$  traduz a menor relação sinal/ruído na região de altos  $qq$ . Nos parâmetros  $R_{g1}$  e  $G_1$  as barras de erro são inferiores ao tamanho dos símbolos que os representam. O valor de  $R_{g1}$  cresce com a concentração de Fe(III), aumentando para o dobro entre 1,2% e 5,8% de Fe(III). Ao mesmo tempo, o valor de  $P$  diminui, como se pôde observar qualitativamente, por comparação dos dois ajustes. Os valores de  $B_1$  e  $G_1$  aumentam significativamente com a concentração de Fe(III) (duas ordens de grandeza). O aumento destes parâmetros está associado ao aumento do volume das partículas e, eventualmente, ao aumento de  $\Delta\rho$ . A partir dos valores de  $G_1$ , foi feita uma avaliação qualitativa da variação de  $\Delta\rho$ , à semelhança do que foi exposto para as amostras dopadas com Fe(II). Os dados experimentais de Fe(III) correspondem a uma mesma série de medições, pelo que, embora os valores de  $I(q)$  não sejam absolutos, é possível comparar as diferentes amostras. Considerando partículas esféricas no cálculo de  $V^2$ , o valor de  $N\Delta\rho^2$  aumenta de  $1,1 \times 10^{-15}$  até  $4,7 \times 10^{-15}$ , à medida que a concentração de Fe(III) aumenta entre 1,2 e 5,8%. Este aumento pode ser atribuído ao aumento da diferença de



**Figura 3. 16** a) curvas experimentais de SAXS da amostra U(2000) (matriz) e das amostras U(2000)Fe(III), para as diferentes concentrações em Ferro. As linhas correspondem ao ajuste com a equação de *Beaucage*, eq. (3.37), com  $P=4$ , fixo (a verde) e  $P$  variável (a vermelho). As curvas estão deslocadas na vertical e ordenadas por concentração crescente. b) parâmetros estruturais obtidos pelo ajuste da eq. (3.37):  $R_{g1}$  e  $P$  (em baixo),  $G_1$  e  $B_1$  (em cima).



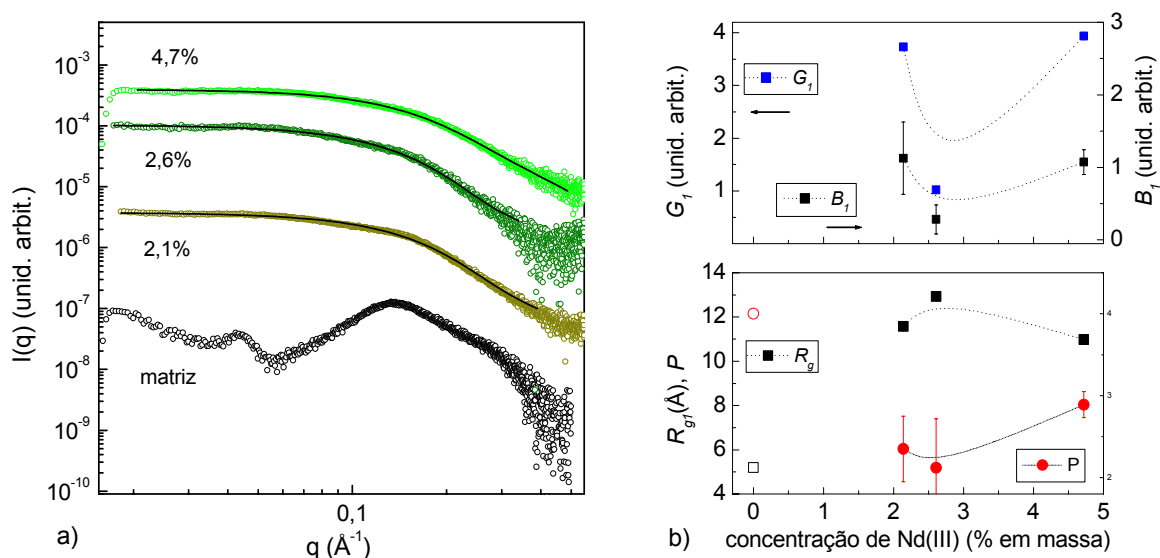
densidade electrónica,  $\Delta\rho$ , considerando  $N$  constante. Esta suposição é razoável, como se mostra no parágrafo final desta secção.

O aumento de  $R_{gl}$  e a tendência para o aumento de  $\Delta\rho$  apontam para a formação e crescimento de uma fase rica em ferro. Os valores de  $R_{gl}$  correspondem ao raio de giração dessa fase e não dos domínios siliciosos. Essa fase de ferro pode ser identificada com a ferrihidrite, uma vez que os valores de  $R_{gl}$  são da mesma ordem de grandeza das distâncias de coerência determinadas a partir das medidas de DRX (secção 2.3). O facto da lei de *Guinier* se estender desde o mais baixo valor de  $q$  medido permite determinar o valor mínimo para o raio de outras eventuais partículas ricas em ferro, além das que possuem o raio de giração médio  $R_{gl}$ . Tendo em conta que a existência de partículas com tamanhos médios superiores implicaria o aparecimento de uma lei de potência e que o final dessa lei seria dado pela relação  $R_g=2,8/q$ , é possível estimar o valor abaixo do qual não existem partículas além das que possuem raio de giração médio  $R_{gl}$  em  $\sim 300\text{\AA}$ . Ou seja, se as partículas de ferrihidrite estiverem agregadas, os agregados têm dimensões superiores a  $300\text{\AA}$ . Considerando que todos os átomos de ferro pertencem a partículas de ferrihidrite e que, neste composto a distância entre átomos de ferro é  $\sim 3\text{\AA}$ , é possível estimar o volume de átomos de ferro por grama de amostra. Dividindo pelo volume de cada partícula é possível estimar o número de partículas por grama de amostra em  $6,9 \times 10^{16}$ ,  $5,5 \times 10^{16}$  e  $4,2 \times 10^{16}$ , respectivamente para 1,2, 3,9 e 5,8% em Fe(III). Assim, enquanto que a concentração de ferro aumenta cerca de 5 vezes o número de partículas mantêm-se quase constante. Este facto sugere uma nucleação heterogénea: a introdução de mais Ferro conduz a partículas maiores e não a mais partículas. A partir da densidade dos di-ureasils,  $1,2\text{g/cm}^3$ , e considerando que as partículas de ferrihidrite não estão agregadas é possível estimar uma distância média entre partículas na ordem dos  $200\text{\AA}$ .

### 3.3.3. Di-ureasils dopados com Nd(III)

Os híbridos dopados com Nd(III) (figura 3.17) apresentam difractogramas de SAXS semelhantes aos dos híbridos dopados com Fe(III). Em particular, não aparece o pico de correlação logo na primeira concentração estudada 2,1% de Nd(III). Para valores de  $q < 0,1\text{\AA}^{-1}$  observa-se um comportamento exponencial (patamar na representação bi-logarítmica), não se observando a lei de potência associada ao segundo nível estrutural. A partir de valores de  $q$  na ordem de  $0,15\text{\AA}^{-1}$ , a intensidade espalhada diminui de acordo com uma lei de potência (que aparece como um regime linear na representação bi-logarítmica). As leis de potência e exponencial observadas foram associadas ao espalhamento dos domínios siliciosos, não correlacionados, dispersos na matriz polimérica. Os dados experimentais foram ajustados com a eq. (3.44), considerando  $P$  variável, estando representados na figura 3.17a), para as diferentes concentrações de Nd(III) estudadas. Pode

observar-se que a zona de transição entre a lei de *Guinier* e a lei de potência se mantém sensivelmente constante para as concentrações estudadas, indicando que o raio de giração das partículas se mantém quase constante. Na figura 3.17b), estão representados os parâmetros estruturais resultantes do ajuste, em função da concentração de Nd(III). Os símbolos não preenchidos correspondem aos dados obtidos para a matriz [87]. A maior incerteza nos parâmetros  $P$  e em particular  $B_I$  traduz a menor relação sinal/ruído na região de altos  $qq$ . Nos parâmetros  $R_{gI}$  e  $G_I$  as barras de erro são inferiores ao tamanho dos símbolos que os representam. Os valores de  $B_I$  e  $G_I$  têm um comportamento não monótono, não sendo possível inferir uma tendência para a variação de  $\Delta\rho$ . O valor de  $P$  mantém-se constante, entre 2 e 3. Como foi observado qualitativamente, o valor de  $R_{gI}$  mantém-se sensivelmente constante com a concentração de Nd(III), sendo superior ao valor obtido para a matriz. A diferença entre  $R_{gI}$  da matriz e dos híbridos dopados com Nd(III) deve ser avaliada com prudência, uma vez que esses valores são obtidos a partir de ajustes com equações diferentes, uma vez que a matriz possui um pico de correlação. Ainda assim, a diferença entre o valor de  $R_{gI}$  da matriz e dos híbridos dopados com Nd(III) aponta para que estes iões estejam à superfície dos domínios siliciosos. É possível que essa interação tenha influência no processo de gelificação e secagem do material, de modo a não existir correlação espacial entre os domínios siliciosos. O facto de  $R_{gI}$  e  $P$  se manterem constantes indica que, possivelmente, os iões Nd(III) formam apenas uma camada em volta dos domínios, não havendo alteração das características da superfície nem crescimento dos domínios.



**Figura 3. 17** a) curvas experimentais de SAXS da amostra U(2000) (matriz) e das amostras U(2000)Nd(III), para as diferentes concentrações em Neodímio. As linhas a preto correspondem ao ajuste com a equação de *Beaucage* (eq. 3.44). As curvas estão deslocadas na vertical e ordenadas por concentração crescente; b) parâmetros estruturais obtidos pelo ajuste da eq. (3.44):  $R_{gI}$  e  $P$  (em baixo),  $G_I$  e  $B_I$  (em cima).

## Capítulo 4

### Propriedades magnéticas

#### 4.1. Alguns aspectos teóricos

Nesta secção descrevem-se alguns conceitos relevantes para o estudo das propriedades magnéticas dos di-ureasils dopados com sais de Ferro e Neodímio. Nesta secção começa por se abordar o paramagnetismo de átomos e iões livres, seguindo-se a descrição de alguns tipos de sistemas com interacções segundo a teoria de campo médio, terminando com aspectos relevantes no estudo de sistemas com partículas nanométricas.

##### 4.1.1. Paramagnetismo

###### *Átomos e iões livres* [89, 90]

O momento magnético de um átomo livre advém principalmente do spin dos electrões, do seu momento angular orbital (relacionados com o fenómeno paramagnético) e da variação do momento angular orbital induzida pela aplicação de um campo magnético (responsável pelo diamagnetismo). O momento magnético do núcleo é cerca de  $10^3$  vezes menor que o momento magnético de um electrão e, portanto, será desprezado nos estudos realizados. São paramagnéticas substâncias que desenvolvem um momento magnético no sentido do campo aplicado, sendo exemplos átomos e moléculas com um número ímpar de electrões, de modo que o spin total do sistema não é zero, átomos e iões livres com uma orbital interior parcialmente preenchida (como os metais de transição e lantanídeos), alguns compostos com um número par de electrões e alguns metais.

O momento magnético de átomo ou ião livres pode ser escrito como:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} = -g \mu_B \vec{J} \quad (4.1)$$

sendo  $\vec{J}$  o momento angular total,  $\gamma$  a razão entre o momento magnético e o momento angular total, designado por factor giromagnético,  $\mu_B$  o magnetão de Bohr ( $\mu_B = e\hbar/2m$ ) e  $g$  o factor de Landé, dado por:  $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ . Na presença de uma indução magnética,

$\vec{B}$ , a energia associada a um estado  $m_J$  é:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -m_J g \mu_B B \quad (4.2)$$

sendo  $m_J$  o número quântico azimutal, tomando os valores:  $J, J-1, \dots$  até  $-J$ . A probabilidade de um átomo estar no estado  $m_J$ ,  $P_{m_J}$ , é proporcional ao factor de Boltzmann:  $P_{m_J} \propto e^{-g\mu_B m_J B/kT}$ . A média do momento magnético de um átomo é a soma do produto da energia de cada estado pela sua probabilidade, normalizada pela soma das probabilidades (função partição,  $Z$ ):

$$\bar{\mu} = \frac{\sum_{m_J=-J}^J -g\mu_B m_J e^{(-g\mu_B m_J B/kT)}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{(-g\mu_B m_J B/kT)}} \quad (4.3)$$

Este cálculo é facilitado notando que a derivada do denominador em ordem a  $B$  é proporcional ao numerador, de modo que  $\bar{\mu} = \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} = kT \frac{\partial}{\partial B} \ln Z$ . Definindo  $x = g \mu_B B/kT$  (uma razão entre a energia magnética e térmica), vem:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{m_J=-J}^J e^{-x m_J} = \sum_{m_J=-J}^J e^{-x m_J} = e^{-xJ} + e^{-x(J-1)} + \dots + e^{-x(1-J)} + e^{xJ} \\ &= e^{-xJ} (1 + e^J + e^{2J} + \dots + e^{2J-1} + e^{2J}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

onde a segunda parcela corresponde à soma de uma série geométrica, pelo que:

$$Z = e^{-xJ} \frac{1 - e^{x(2J+1)}}{1 - e^x} = \frac{e^{-xJ} - e^{x(2J+1)}}{1 - e^x} = \frac{e^{-x(J+\frac{1}{2})} - e^{x(J+\frac{1}{2})}}{e^{-x/2} - e^{x/2}} \quad (4.5)$$

com a última igualdade obtida por multiplicação do numerador e denominador por  $e^{-x/2}$ . Usando a definição de seno hiperbólico de  $y$ :  $\sinh y = 1/2(e^y - e^{-y})$  vem:  $\ln Z = \ln \sinh(J + \frac{1}{2})x - \ln \sinh \frac{1}{2}x$ .

Tendo em conta que  $\frac{d}{dy} \sinh ay = a \cosh ay$  e a definição de co-tangente hiperbólica de

$y$ :  $\text{cotgh } y = \cosh y / \sinh y$ , obtemos a lei de Brillouin:

$$\bar{\mu} = kT \left[ \frac{(J + \frac{1}{2}) \cosh(J + \frac{1}{2})x}{\sinh(J + \frac{1}{2})x} - \frac{\frac{1}{2} \cosh \frac{1}{2}x}{\sinh \frac{1}{2}x} \right] \cdot \frac{g\mu_B}{kT} = g\mu_B J B_J(x) = \mu_S B_J(x) \quad (4.6)$$

sendo  $\mu_S$  o momento magnético de saturação e  $B(x)_J$ , a função de *Brillouin* para o momento angular  $J$ , definida como:

$$B_J(x) = \frac{1}{J} \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) \operatorname{cotgh} \left( J + \frac{1}{2} \right) x - \frac{1}{2} \operatorname{cotgh} \frac{1}{2} x \right] \quad (4.7)$$

A figura 4.1a) mostra a lei de *Brillouin* para o íon Nd(III), considerando o respectivo valor de  $g$  e de  $J$ , e para os íons Fe(II), Fe(II) considerando o respectivo valor de  $g$  e  $S$  (ver secção ‘metais de transição’), podendo-se distinguir uma zona linear e uma outra de saturação, com  $\mu/\mu_B \rightarrow gJ$ .

Na aproximação a um sistema clássico,  $J \gg 1$ , a eq (4.6) toma a seguinte forma (lei de *Langevin*):

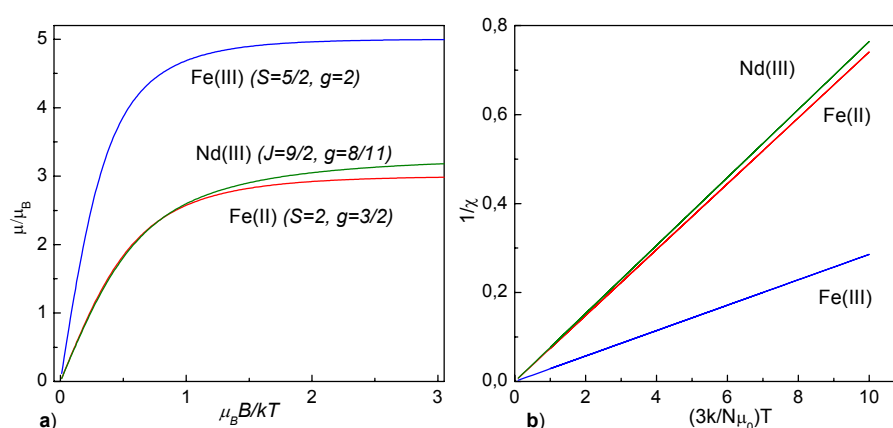
$$\mu = \mu_S \left( \frac{1}{2J} \operatorname{coth}(Jx) - \frac{1}{Jx} \right) = \mu_S L(Jx) \quad (4.8)$$

onde se considera o primeiro termo da expansão da função  $\operatorname{cotgh} x$  (ver eq. 4.9), de modo que  $L(Jx) = \operatorname{cotgh}(Jx) - \frac{1}{Jx}$  é a função de *Langevin*.

A magnetização,  $M$ , de um sistema com uma densidade volúmica de átomos  $N$  é:  $M = N\bar{\mu}$ . No domínio das altas temperaturas, ou dos baixos campos, de modo que  $x \ll 1$ , a função  $\operatorname{cotgh}$  pode ser expandida como:

$$\operatorname{cotgh} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (4.9)$$

Tomando os dois primeiros termos da expansão obtém-se uma expressão para a dependência da



**Figura 4.1** a) equação de *Brillouin* para os íons Fe(III), Nd(III) e Fe(II); b) lei de *Curie* para os íons Fe(III), Nd(III) e Fe(II).

susceptibilidade magnética,  $\chi$ , com a temperatura, denominada lei de *Curie* (figura 4.1b):

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B} = \mu_0 \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT} = \mu_0 \frac{\mu_{eff}^2}{3kT} = \mu_0 \frac{C}{T} \quad (4.10)$$

onde  $\mu_{eff}$ , o momento magnético efectivo é definido como  $\mu_{eff} = g \cdot \mu_B \sqrt{J(J+1)}$  e  $C$ , a constante de *Curie*, é definida como:  $C = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k}$ . Esta descrição do fenómeno paramagnético é válida para sistemas com o termo de menor energia degenerado (com  $J \neq 0$ ), sendo a degenerescência levantada pela aplicação do campo magnético, desprezando a contribuição dos restantes termos.

### *Metais de transição*

Nos metais de transição está em preenchimento a orbital  $3d$ , responsável pelo seu paramagnetismo. Quando os iões destes elementos estão presentes num composto ficam sujeitos a um campo eléctrico não central produzido pelos iões vizinhos (campo de cristal). Por acção desse campo, e dado a orbital  $3d$  ser uma orbital exterior, os níveis  $2L+1$  deixam de ser degenerados. O momento cinético numa determinada direcção  $z$ ,  $L_z$ , deixa de ser uma constante do movimento, podendo ser zero. Desse modo, a componente do momento magnético devido ao momento angular também é zero. A utilização do número quântico  $S$  em vez de  $J$  nas equações anteriores é uma boa aproximação. Em muitos casos, o campo de cristal separa os termos em níveis com diferenças de energia muito superiores a  $\mu B$ , de modo que o campo magnético constitui uma pequena perturbação comparado com o campo de cristal.

### *Sais de iões lantanídeos [91,92]*

No grupo dos lantanídeos, também designados por ‘terras raras’, estão em preenchimento as orbitais  $4f$ . A energia e dimensão espacial destas orbitais diminui significativamente no início da série, de modo que enquanto que o La possui um electrão na orbital  $5d$ , o elemento seguinte – o Cério – possui dois electrões na orbital  $4f$  e nenhum na orbital  $5d$ . O máximo de energia (e da parte radial da função de onda) da orbital  $4f$  está abaixo da energia das orbitais  $5s$  e  $5p$ , o que leva ao aparecimento de um efeito de escudamento (blindagem) das orbitais  $4f$ . O facto dos iões lantanídeos (normalmente com carga  $3+$ ) terem propriedades químicas idênticas, embora tenham um número diferente de electrões  $4f$ , é uma evidência de que esses electrões são pouco afectados pela presença de outros átomos, ou seja, uma evidência do efeito de escudamento.

O paramagnetismo do iões lantanídeos advém dos electrões  $4f$ . como foi referido, um conjunto de iões livres pode ser descrito pela equação de *Brillouin*. Colocando um ião num

determinado ambiente químico, a simetria esférica é quebrada e cada nível desdobra-se em sub-níveis, devido à influência do campo de cristal. O número de sub-níveis depende do grupo de simetria pontual relativo ao íão. Ao desdobramento de níveis corresponde a remoção da degenerescência, levando ao aparecimento de um máximo de  $2J+1$  sub-níveis, dependendo da simetria local. Nesta situação, não se poderá desprezar a contribuição dos vários sub-níveis, pelo que não será aplicável a equação de *Brillouin*. Por outro lado, o momento magnético de cada sub-nível terá contribuições de todos os outros (ver adiante eq. (4.15)), de modo que mesmo um sub-nível com  $J=0$  pode ter um momento magnético,  $\mu_z$ , diferente de zero.

A susceptibilidade magnética do íão no ambiente químico vai depender do momento magnético dos estados quânticos resultantes da acção do campo de cristal e da sua ocupação. Na presença de um campo magnético  $H$ , segundo o eixo  $Z$ , os níveis de energia  $E_n^0$  desdobram-se em novos níveis com energia  $E_{nl}$ , que se podem expandir em potências do campo, até à segunda ordem, como:

$$E_{nl}(H) = E_n^0 + E_{nl}^{(1)}H + E_{nl}^{(2)}H^2 \quad (4.11)$$

O índice  $n$  caracteriza o sub-nível sem aplicação do campo magnético e o índice  $l$  caracteriza o desdobramento dos níveis. Pela teoria das perturbações, os coeficientes  $E_{nl}^{(1)}$  e  $E_{nl}^{(2)}$  associados ao nível  $nl$ , podem-se exprimir a partir dos respectivos valores do operador momento magnético:

$$E_{nl}^{(1)} = \langle n | \hat{\mu}_z | n \rangle = -g_J \mu_B \langle n | \hat{J}_z | n \rangle$$

$$E_{nl}^{(2)} = \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \hat{V} | n' \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} = -(g_J \mu_B)^2 \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \hat{J}_z | n' \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \quad (4.12)$$

de modo que  $E_{nl}^{(1)}$  depende apenas do elemento da matriz de  $J_z$  (componente do operador momento angular  $\hat{J}$  na direcção do campo magnético) correspondente ao nível  $n$ , e  $E_{nl}^{(2)}$  depende dos elementos da referida matriz correspondentes à projecção dos sub-níveis  $n'$ , no sub-nível específico  $n'=n$ .

O momento magnético de um sub-nível  $n$ , a uma temperatura  $T$ , é definido como:

$$\langle \mu_n \rangle_T = -\frac{\partial E_{nl}}{\partial H} = -E_{nl}^{(1)} - 2HE_{nl}^{(2)} \quad (4.13)$$

onde  $\partial E/\partial H$  é obtido a partir da diferenciação da eq(4.11). As duas parcelas da equação anterior podem ser identificadas como um momento magnético de ordem zero (independente do campo magnético) e um outro de primeira ordem (linear com o campo magnético). O momento magnético médio de um átomo,  $\mu$ , é a soma do produto momento magnético de cada sub-nível pela sua

probabilidade de ocupação, normalizado soma das probabilidades de ocupação de todos os níveis (à semelhança do que foi escrito na descrição do paramagnetismo dos iões livres):

$$\langle \mu \rangle = - \frac{\sum \frac{\partial E}{\partial H} e^{-\frac{E_{nl}}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_{nl}}{kT}}} \quad (4.14)$$

Na equação anterior está implícito que o meio é suficientemente rarefeito (sem interações) para se aplicar a estatística de *Boltzmann* em vez da de *Fermi-Dirac*. Neste ponto, é possível obter uma expressão que permite determinar a susceptibilidade magnética, generalizando a lei de *Curie*. Uma vez que na definição de susceptibilidade está implícito  $H$  suficientemente pequeno, de modo que  $E_{nl}^{(1)}H + E_{nl}^{(2)}H^2 \ll kT$ , a função exponencial pode ser expandida tendo em conta apenas os termos lineares em  $H$ :

$$e^{-\frac{E}{kT}} = e^{-\frac{E_n^0}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_n^{(1)}H}{kT}} = e^{-\frac{E_n^0}{kT}} \left( 1 - \frac{E_n^{(1)}H}{kT} \right) \quad (4.15)$$

Assim, a susceptibilidade magnética de  $N$  átomos pode ser escrita como:

$$\chi = - \frac{N}{H} \frac{\sum_{nl} \left( E_{nl}^{(1)} + 2E_{nl}^{(2)}H \right) \left( 1 - \frac{E_{nl}^{(1)}H}{kT} \right) e^{-\frac{E_{nl}^{(0)}}{kT}}}{\sum_{nl} \left( 1 - \frac{E_{nl}^{(1)}H}{kT} \right) e^{-\frac{E_{nl}^{(0)}}{kT}}} \quad (4.16)$$

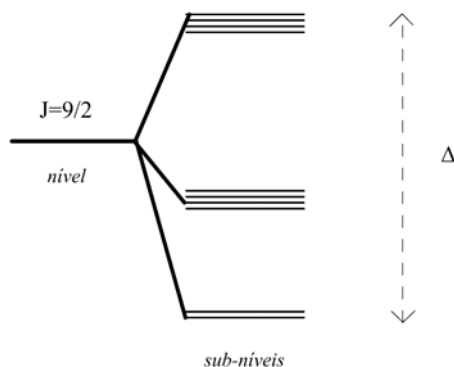
Por simetria do operador momento angular tem-se:  $\sum_{nl} E_{nl}^{(1)} = 0$ . Sendo  $H$  suficientemente pequeno,

na expressão da susceptibilidade é suficiente tomar apenas os termos independentes de  $H$ , de modo que a susceptibilidade toma a seguinte forma, devida a *Van Vleck* [92]:

$$\chi = \frac{N}{kT} \frac{\sum_{nl} \left( \left( E_{nl}^{(1)} \right)^2 + 2kTE_{nl}^{(2)} \right) \left( e^{-\frac{E_{nl}^{(0)}}{kT}} \right)}{\sum_{nl} \left( e^{-\frac{E_{nl}^{(0)}}{kT}} \right)} \quad (4.17)$$

Esta relação é bastante geral, podendo ser aplicada a iões onde o efeito do campo cristalino sobre os níveis de energia seja maior que o efeito do campo magnético. Considerando que o efeito do campo de cristal é nulo, apenas o termo de primeira ordem é considerado e como  $\left( E_{nl}^{(1)} \right)^2 = g^2 \mu_B^2 \sum \langle \hat{J}_Z \rangle^2 = \frac{1}{3} g^2 \mu_B^2 J(J+1)$  obtém-se a lei de *Curie* (eq. (4.10)).





**Figura 4. 2** esquema do desdobramentos no nível de menor energia (estado fundamental)  $J=9/2$  em sub-níveis, devido a um campo de cristal com simetria cúbica, no íon Nd(III).

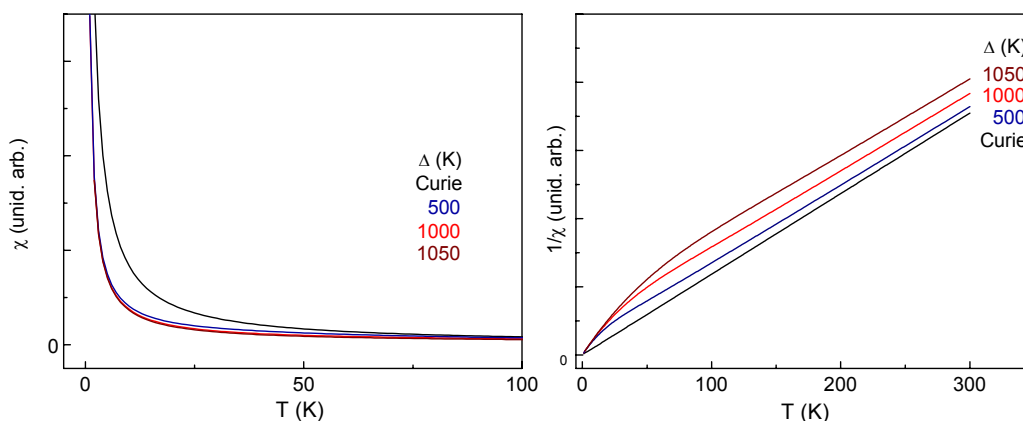
A partir da equação de *Van Vleck* é possível determinar uma lei para a susceptibilidade magnética do íon lantanídeo numa determinada simetria, conhecendo os valores próprios do hamiltoniano (considerando o campo de cristal) e do operador  $\hat{J}_z$ , para todos os estados próprios. Estes valores estão tabelados para vários íões, sendo obtidos a partir do hamiltoniano do íon no campo de cristal, por aplicação da teoria de perturbações e do ‘método de *Stevens*’\*. O íon Nd(III) tem os 3 electrões  $4f$  no estado fundamental  ${}^9I_{9/2}$ , caracterizado por  $L=6$ ,  $S=3/2$  e  $J=9/2$ . Para os íões com um número ímpar de electrões num determinado nível, o teorema de *Kramer* afirma que a degenerescência não pode ser totalmente levantada por acção de um campo eléctrico, e que os multipletos resultantes da acção desse campo serão sempre pares. Num cristal com simetria cúbica, o estado fundamental desdobra-se num duplete e dois quadrupletos, de acordo com o esquema da figura 4.2. e a susceptibilidade toma a forma†[94]:

$$\chi = \frac{2Ng_J^2\mu_B^2}{A} \cdot \frac{0,1483e^{19,59\mu} + 0,2396e^{-9,11\mu} - 0,3879e^{-20,95\mu} + \mu(6,065e^{19,59\mu} + 4,031e^{-9,11\mu} + 1,680e^{-20,95\mu})}{2e^{19,59\mu} + 2e^{-9,11\mu} + e^{-20,95\mu}} \quad (4. 18)$$

onde  $\mu = \frac{A}{kT}$  e  $A = -\frac{\Delta}{40,49}$ , sendo  $\Delta$  o desdobramento máximo do estado fundamental  ${}^9I_{9/2}$  (ver figura 4.2). A figura 4.3 mostra uma curva da dependência da susceptibilidade,  $\chi$ , e do seu inverso com a temperatura, calculada para diferentes valores de  $\Delta$  (em kelvin). Na representação  $1/\chi$ , a

\* ver por exemplo a referência [93]

† esta equação foi estabelecida por *W. G. Penney* e *R. Schlapp*, alunos de *V. Vleck*, para estudar a susceptibilidade do  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . No decorrer deste trabalho foi possível verificar que uma equação análoga à apresentada em [95] e reproduzida em [91] é incompatível com os resultados experimentais aí apresentados.



**Figura 4. 3** dependência da susceptibilidade e do seu inverso com a temperatura para o Nd(III) num ambiente cúbico (eq. 4.18), para diferentes valores de  $\Delta$ .

baixas temperaturas, é saliente uma curvatura característica, enquanto que para altas temperaturas o comportamento é linear (tipo lei de *Curie*). De facto, a partir da equação (4.18) foi possível verificar<sup>‡</sup> que  $\lim_{T \rightarrow \infty} \chi = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \chi = \frac{4,125}{k_B T} = \frac{J(J+1)}{2 \times 3 k_B T}$ .

#### 4.1.2. Sistemas com interacções [90,91,96]

Certos materiais exibem características diferentes das descritas para os sistemas paramagnéticos, como por exemplo uma magnetização na ausência de um campo externo (magnetização espontânea). Estas características advêm da existência de interacções entre momentos magnéticos, que lhes confere um determinado arranjo espacial.

##### *Ferromagnetismo*

Um exemplo de arranjo espacial é o alinhamento dos momentos magnéticos numa mesma direcção e sentido. Os materiais que possuem este tipo de arranjo são designados por materiais ferromagnéticos. *Pierre Weiss* postulou que a interacção entre momentos magnéticos tem origem num campo de troca,  $B_E$ , onde cada momento magnético sente a magnetização média de todos os outros, tendendo a alinhar na mesma direcção dos vizinhos, sendo  $B_E$  proporcional à magnetização total:

$$B_E = \mu_0 \lambda M \quad (4.19)$$

<sup>‡</sup> utilizando o programa *Mathematica*<sup>®</sup>

onde se considera  $\lambda > 0$  e independente da temperatura. Esta aproximação é designada por 'campo molecular'. A energia de troca,  $E_t$ , de um elemento de volume com magnetização  $dM'$  é igual a  $-\mu_0 \lambda M' dM'$  (à semelhança da energia definida na equação (4.2)) de modo que:

$$E_t = -\mu_0 \int \lambda M' dM' = -\frac{1}{2} \mu_0 \lambda M^2 \quad (4.20)$$

Nas ligas de elementos  $3d$  é uma interacção de curto alcance, enquanto que nas ligas de elementos  $4f$  é uma interacção de longo alcance. Numa formulação local,  $E_t$  (uma energia de curto alcance) pode ser escrita em termos do ângulo entre dois spins<sup>§</sup> vizinhos:

$$E_t = -J \cos(\theta_m - \theta_n) \quad (4.21)$$

(sendo  $J > 0$  nos materiais ferromagnéticos, na condição de alinhamento paralelo,  $\theta_m = \theta_n$ , a energia total do sistema diminui). A ordem de grandeza da energia de troca pode ser avaliada a partir da energia térmica necessária para destruir o alinhamento.

Na aproximação de campo molecular, a magnetização destes sistemas é expressa pela lei de *Brillouin*, tendo em conta que o campo magnético é o campo aplicado,  $B_a$ , mais o campo de troca  $B_E$ :

$$M = M_S B_J \left( \frac{g \mu_B}{kT} (B_a + \mu_0 \lambda M) \right) \quad (4.22)$$

e  $B_J$  é definido pela equação (4.7). Por exemplo, para  $J=1/2$ , considerando a situação em que  $B_E \gg B_a$ , a equação anterior toma a forma:

$$M = M_S \tanh(M_S \mu_0 \lambda M / kT) \quad (4.23)$$

estando representada na figura 4.4a).

A agitação térmica tende a destruir o alinhamento e acima de uma determinada temperatura crítica,  $T_C$ , a magnetização espontânea desaparece, correspondendo a uma transição para uma fase paramagnética. Nesta fase, a aplicação de um campo  $B_a$  induz uma magnetização, de modo que:

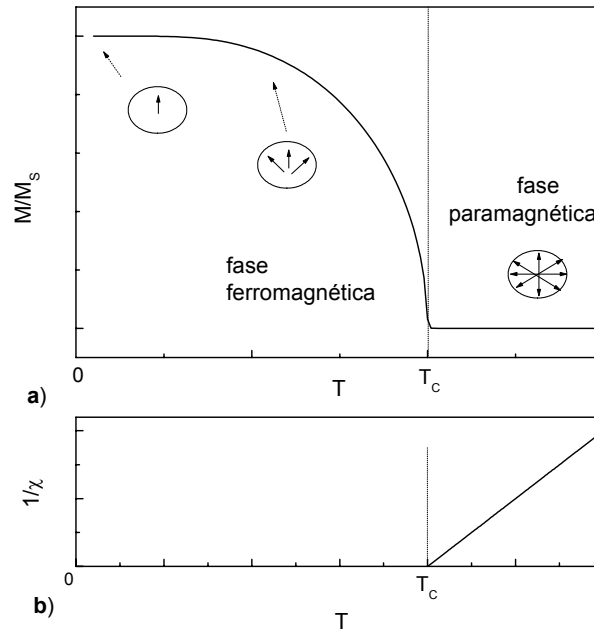
$$\begin{aligned} \mu_0 M &= \chi_p (B_a + B_E) = C/T (B_a + \mu_0 \lambda M) \\ \mu_0 M (T - C \mu_0 \lambda) &= C B_a \end{aligned} \quad (4.24)$$

onde se considera que o campo total sobre cada momento magnético é a soma do campo aplicado com o campo de troca e que  $\chi_p = C/T$  é a susceptibilidade que o sistema teria na ausência de interacções. Assim, a susceptibilidade do material na fase paramagnética, com interacções, pode ser escrita como (lei de *Curie-Weiss*):

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B_a} = \mu_0 \frac{C}{T - C \mu_0 \lambda} = \mu_0 \frac{C}{T - T_c} \quad (4.25)$$

Na temperatura crítica  $T = T_c = C \mu_0 \lambda$ , verifica-se a divergência de  $\chi$ .

<sup>§</sup> nesta secção a designação spin aparece associada a momento magnético atómico



**Figura 4.4** a) magnetização de um sistema ferromagnético com  $J=1/2$  em função da temperatura, obtida por resolução da eq. (4.23) (usando um algoritmo em *MATLAB*<sup>®</sup>[97]), com um esquema representando as direcções tomadas pelos momentos magnéticos: totalmente alinhados com o campo para  $T=0K$ , alguns momentos desalinhados devido à agitação térmica e desalinhados de modo que a média dos momentos é zero para  $T>T_c$ ; b) lei de *Curie-Weiss*.

Nesta descrição não se teve em conta a anisotropia, entre outras questões. Assim, este modelo é válido para materiais baseados no Gadolínio, que possui uma baixa anisotropia, e alguma ligas de metais de transição.

Na sua forma sólida, o Ferro ( $\alpha\text{Fe}$ ), Cobalto, Níquel (metais de transição), Gadolínio, Tb e o Dy são ferromagnéticos. Várias ligas metálicas, como por exemplo aços de Ferro, ligas Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Ni-Al, Nd-Fe-B e Co-R (sendo R um elemento do grupo  $4f$ ), são ferromagnéticas. De entre os óxidos, poucos são ferromagnéticos: o  $\text{CrO}_2$ , EuO, algumas perovskites isomorfais do  $\text{CaTiO}_3$  e manganites com valência mista, por exemplo de Lantânio, com substituições de Sr, Ba e Ca [98].

### ***Ferrimagnetismo***

Em materiais com mais do que um tipo de ião magnético, podem surgir arranjos mais complexos. Um exemplo é o ferrimagnetismo. Abaixo de uma dada temperatura crítica  $T_C$ , um material ferrimagnético possui um momento magnético espontâneo, que advém de um alinhamento anti – paralelo de iões com um momento magnético diferente, em módulo (por exemplo iões A e B). Este alinhamento é o resultado do balanço entre a interacção entre os iões com o mesmo momento magnético e entre os iões com diferente momento magnético. Uma situação comum é a existência de interacções antiparalelas entre iões A e B e paralelas entre iões análogos AA e BB. Na aproximação de campo molecular, considerando duas sub-redes A e B, de modo o coeficiente entre a magnetização e o campo devido às interacções anti – paralelas entre os iões A e B é  $\lambda$  ( $\lambda > 0$ ), e devido às interacções entre momentos da mesma rede é  $\lambda_A = \alpha\lambda$  e  $\lambda_B = \beta\lambda$ , pode escrever-se:

$$B_A = -\mu_0 \lambda M_B + \alpha \mu_0 \lambda M_A \text{ e } B_B = -\mu_0 \lambda M_A + \beta \mu_0 \lambda M_B \quad (4.26)$$

$B_A$  representa o campo sentido por um ião do tipo A devido à magnetização dos iões do tipo B e à magnetização dos restantes iões do tipo A. Na fase paramagnética, em analogia com a equação (4.24), pode escrever-se:

$$\begin{aligned} \mu_0 M_A &= \chi_{Ap} (B_a + B_A) = \frac{C_A}{T} (B_a - \mu_0 \lambda M_B + \mu_0 \lambda \alpha M_A) \\ \mu_0 M_B &= \chi_{Bp} (B_a + B_B) = \frac{C_B}{T} (B_a - \mu_0 \lambda M_A + \mu_0 \lambda \beta M_B) \end{aligned} \quad (4.27)$$

Resolvendo as equações em ordem a  $M_A$  e  $M_B$ , pode-se obter uma relação para a susceptibilidade acima de  $T_C$ :

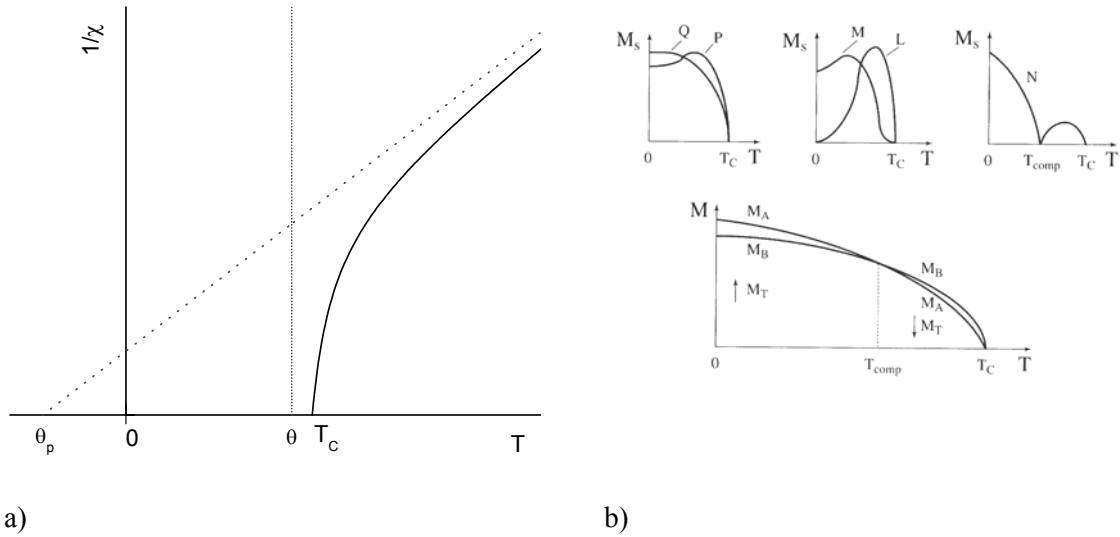
$$\chi = \mu_0 \frac{M_A + M_B}{B_a} = \frac{(C_A + C_B)T - (2 + \alpha + \beta)\mu_0 \lambda C_A C_B}{T^2 - T\mu_0 \lambda (\alpha C_A + \beta C_B) - (\mu_0 \lambda)^2 C_A C_B (1 - \alpha\beta)} \quad (4.28)$$

A expressão do inverso da susceptibilidade pode tomar a forma da equação de uma hipérbole, de modo que:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + \theta_p}{C_A + C_B} - \frac{\gamma}{T - \theta} \quad (4.29)$$

sendo  $\theta$  e  $\theta_p$  temperaturas características e  $\gamma$  uma constante dadas por:

$$\begin{aligned} \theta &= (2 + \alpha + \beta)\mu_0 \lambda \frac{C_A C_B}{C_A + C_B} & \theta_p &= \mu_0 \lambda \frac{2C_A C_B - \alpha C_A^2 + \beta C_B^2}{C_A + C_B} \\ \gamma &= (\mu_0 \lambda)^2 \frac{C_A C_B ((1 + \alpha)C_A - (1 + \beta)C_B)^2}{(C_A + C_B)^3} \end{aligned} \quad (4.30)$$



**Figura 4. 5** a) dependência do inverso da susceptibilidade com a temperatura de um ferrimagnete (eq. 4.28). As assíntotas da curva estão representadas a tracejado. b) diferentes dependências da magnetização com a temperatura em materiais ferrimagnéticos e detalhe da magnetização das duas sub-redes para o caso N. ( com base nas figuras 4.17 e 4.18 da ref[96])

Os valores característicos  $\theta$  e  $\theta_p$  correspondem aos zeros das assíntotas da curva, como se representa na figura 4.5a).

Se a interacção antiferromagnética entre os iões da rede A e da rede B for muito maior que a interacção entre iões da mesma rede, as expressões simplificam-se, uma vez que:  $\alpha \rightarrow 0$  e  $\beta \rightarrow 0$ , o que implica:  $\theta \rightarrow \theta_p$  e a susceptibilidade magnética é:

$$\chi = \frac{(C_A + C_B)T - 2\mu_0\lambda C_A C_B}{T^2 - (\mu_0\lambda)^2 C_A C_B} = \frac{(C_A + C_B)T - 2\mu_0\lambda C_A C_B}{T^2 - T_C^2}, \text{ sendo } T_C = \mu_0\lambda\sqrt{C_A C_B} \quad (4. 31)$$

Abaixo de  $T_C$  e na ausência de campo aplicado, é possível encontrar a dependência da magnetização espontânea  $M$  (sendo  $|M|=|M_A|-|M_B|$ ), substituindo as equações (4.26) na equação de Brillouin. Na figura 4.5b) apresentam-se diferentes comportamentos tipo possíveis, obtidos para diferentes relações entre os parâmetros  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $\lambda$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ . Em particular, o caso N, apresenta uma temperatura de compensação, abaixo de  $T_C$ , onde  $|M|=|M_A|-|M_B|=0$ .

São muito comuns e largamente aplicados os materiais que possuem propriedades ferrimagnéticas, em particular os óxidos de Ferro com a estrutura da espinela (de fórmula geral  $\text{Fe}^{3+} \downarrow (\text{M}^{2+} \uparrow \text{Fe}^{3+} \uparrow) \text{O}_4$ , onde as setas representam o sentido relativo dos spins e M representa um átomo metálico ou uma lacuna). De entre as espinelas de Ferro salienta-se a Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a Maguemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ou, de forma equivalente  $\text{Fe}[\square_{1/3} \text{Fe}_{5/3}]\text{O}_4$ ).

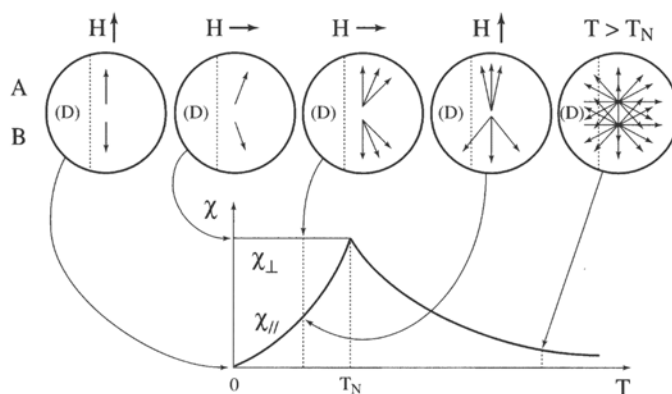
### Antiferromagnetismo

Nos sistemas antiferromagnéticos, em que há apenas um tipo de íão magnético, abaixo de uma dada temperatura  $T_N$ , temperatura de Néel, os momentos magnéticos alinham-se de uma forma anti – paralela, tendo o mesmo valor, em módulo. Desse modo, a magnetização total é zero. Estes sistemas podem ser vistos como um caso particular dos sistemas ferrimagnéticos, onde  $C_A=C_B$ . Assim, acima de  $T_N$ , tendo em conta a equação 4.31, a susceptibilidade dos materiais antiferromagnéticos pode ser descrita como:

$$\chi = \frac{2CT - 2\mu_0\lambda C^2}{T^2 - (\mu_0\lambda C)^2} = \frac{2C}{T + \mu_0\lambda C} = \frac{2C}{T + T_N} \quad \text{com } T_N = \mu_0\lambda C \quad (4.32)$$

Abaixo de  $T_N$ , a susceptibilidade depende dos eixos de simetria do sistema e do ângulo entre estes e o campo aplicado. Na figura (4.6) estão representadas curvas de susceptibilidade típicas de um sistema antiferromagnético. Abaixo de  $T_N$  representam-se as curvas para  $H$  perpendicular e paralelo ao eixo de simetria  $D$ . As figuras inseridas ilustram a direcção dos momentos, resultante do balanço entre as energias que favorecem o alinhamento com o eixo  $D$  e com o sentido do campo e a energia térmica.

Vários óxidos de elementos  $3d$  e  $4f$  são antiferromagnéticos (ver por exemplo ref[98], p.29). De entre estes, destaca-se a Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). A sua temperatura de Néel é cerca de 950K, dependendo de factores como defeitos e impurezas. Abaixo de uma outra temperatura crítica,  $T_M \approx 260\text{K}$ , os spins rodam cerca de  $90^\circ$ , ficando alguns spins inclinados (*canted*) em relação a esse novo eixo, de que resulta um ligeiro ferrimagnetismo[99].



**Figura 4. 6** dependência da susceptibilidade com a temperatura nos materiais antiferromagnéticos.

Abaixo de  $T_N$  apresentam-se as situações limite de campo  $H$  paralelo e perpendicular ao eixo de simetria  $D$ . As figuras ilustram o efeito do campo e da agitação térmica sobre os momentos. (retirado da ref[96])

**Anisotropia [91,96]**

Em sistemas com um magnetização total diferente de zero, existe uma energia associada ao campo desmagnetizante (energia magnetostática), que corresponde à energia necessária para realizar a configuração espacial dos momentos magnéticos, dada por

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 \int \vec{H}_d \cdot \vec{M} dV \tag{4.33}$$

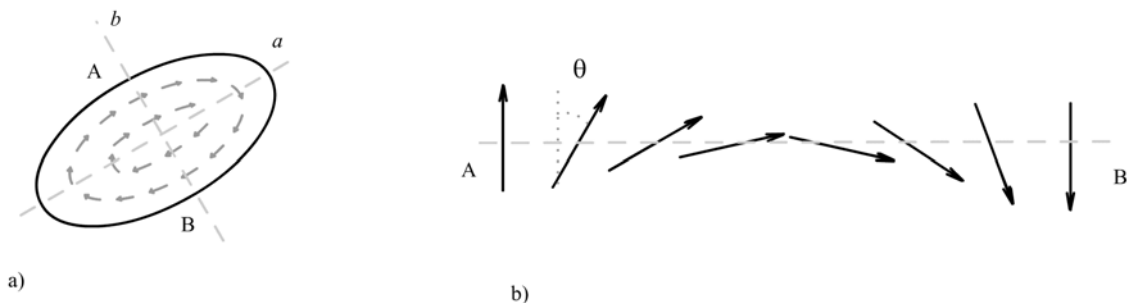
Nos sistemas esféricos, o campo desmagnetizante e a magnetização são uniformes e proporcionais, de modo que  $H_d = N.M$ , sendo  $N$  o coeficiente de desmagnetização.

Nos sistemas elipsoidais (não esféricos)  $H_d$  depende da direcção de  $M$ , sendo possível definir coeficientes de proporcionalidade  $N_i$  para os diferentes eixos principais do sistema. Se a magnetização estiver alinhada segundo um eixo  $i$ , a energia magnetostática é:

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V N_i \tag{4.34}$$

Assim, as diferentes direcções possíveis de  $M$  terão associados diferentes valores de energia, a que corresponde uma anisotropia de forma. Em particular, num elipsoide definido por dois eixos perpendiculares, sendo  $a$  o eixo polar e  $b$  o eixo equatorial, a diferença de energia entre as configurações associadas à magnetização alinhada com os eixos  $a$  e  $b$  é:  $E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_b - N_a)$ .

Se os momentos magnéticos forem paralelos à superfície, a energia  $E_d$  é zero (figura 4.7a)). Para que isto aconteça os momentos devem rodar 180° entre duas fronteiras opostas, deixando de ser paralelos entre si, pelo que há um aumento da energia de troca. Essa rotação ocorre (figura 4.7b)) se o aumento da energia de troca for compensado pela diminuição da energia magnetostática. Isso acontece acima de um determinado tamanho do sistema,  $D$ , uma vez que a energia de troca é dominante apenas a curta distância. O valor de  $D$  pode ser estimado com base em alguns parâmetros do sistema. No caso da magnetização estar associada com o eixo  $a$ , a energia



**Figura 4. 7** a) elipsoide com os momentos magnéticos alinhados com a superfície, de modo que a energia magnetostática e a magnetização total são nulas; b) esquema da orientação dos momentos num corte AB (com base na ref[91], p. 163).



magnetostática é dada pela equação (4.33), enquanto que a energia de troca pode ser expressa como a soma de termos dados pela eq. (4.21) sobre todo o volume:  $E_t = -J \sum_{m,n} \langle \cos(\theta_m - \theta_n) \rangle$ . Havendo a

referida rotação dos momentos (figura 4.7b),  $E_d=0$  e o ângulo médio entre dois spins consecutivos passa a ser  $\Delta\theta=\pi d/D$ , sendo  $d$  uma distância entre momentos e  $D$  um tamanho médio da partícula.

Considerando que  $\cos x = 1 - \frac{x^2}{2}$ , a energia de troca toma a forma  $E_t = -J N_{\text{pares}} \frac{1}{2} \left( \frac{\pi d}{D} \right)^2$ , onde o

números de pares é  $N_{\text{pares}} = \frac{1}{2} \left( \frac{D}{d} \right)^3 Z$ , sendo  $Z$  o número de vizinhos até onde sobrevive a interação de troca<sup>\*\*</sup>. A condição de estabilidade da configuração para a qual existe rotação dos domínios e a magnetização espontânea é zero, é então:

$$\Delta E_d > \Delta E_t \Leftrightarrow \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 D^3 N_a > \frac{1}{4} \pi^2 J \frac{Z}{d} D \Leftrightarrow D > \frac{\pi}{M_S} \sqrt{\frac{JZ}{2d\mu_0 N_a}} \quad (4.35)$$

Tendo em conta valores típicos, verifica-se que  $D$  é da ordem de algumas dezenas de nanómetros [95]. Ou seja, partículas com dimensões menores que  $D$  têm uma magnetização espontânea diferente de zero. Acima desse valor as partículas podem ter uma configuração análoga à apresentada na figura 4.7a) ou uma configuração com domínios, como se descreve a seguir.

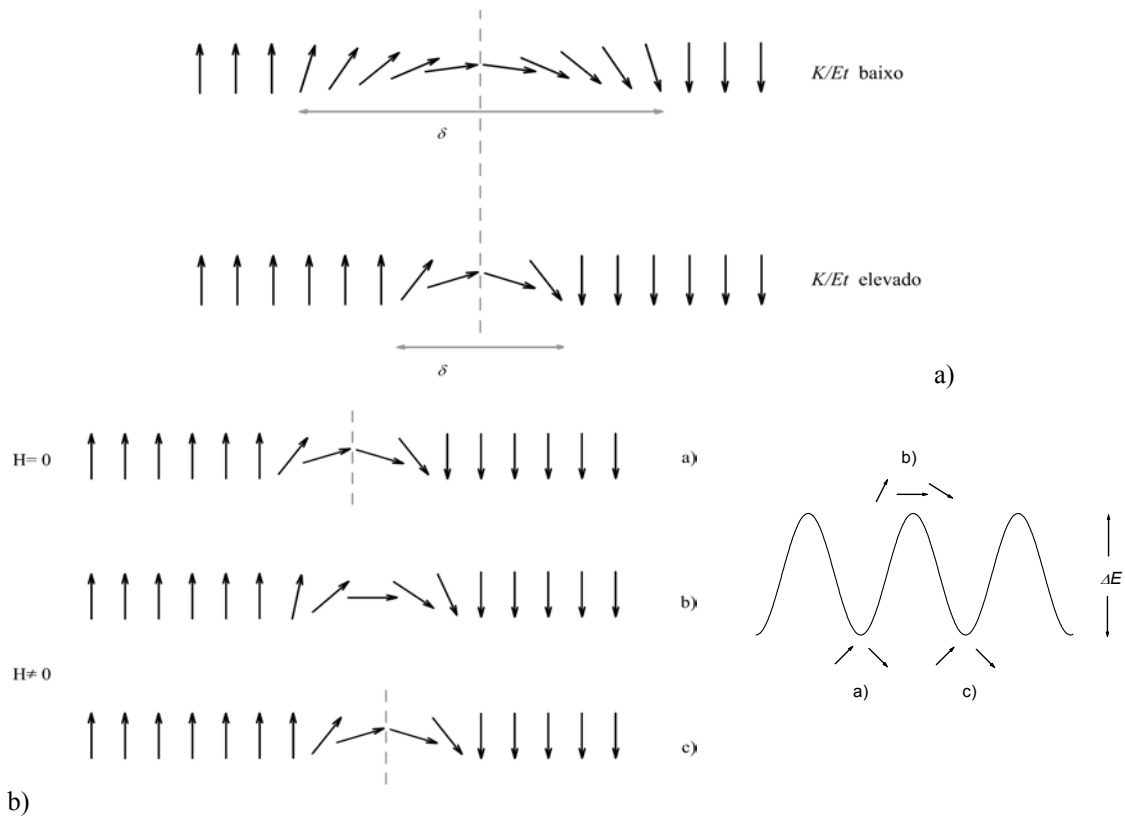
Alguns sistemas possuem direcções cristalográficas particulares, designadas de ‘fácil magnetização’, em relação às quais a magnetização está preferencialmente alinhada. A esses sistemas está associado um termo de energia de anisotropia magnetocristalina. Em cristais com simetria uniaxial, esta energia de anisotropia é dada, em aproximação, por:

$$E_K = K_1 \sin^2 \psi + K_2 \sin^4 \psi + \dots \quad (4.36)$$

onde  $\psi$  é o ângulo entre a magnetização e o eixo de fácil magnetização, e  $K_i$  são as constantes de anisotropia. A energia de anisotropia magnetocristalina é zero quando a magnetização tem a direcção do eixo de fácil magnetização,  $\psi=0$ , e é máxima para  $\psi=90^\circ$ .

Devido à anisotropia é energeticamente desfavorável uma rotação progressiva dos momentos magnéticos. Estes tendem a manter a direcção do eixo fácil e a rotação dá-se numa zona tanto mais restrita quanto maiores forem os coeficientes  $K$  e/ou a diferença entre os coeficientes  $N_i$ . A zona de rotação é designada por parede de *Bloch* e as duas regiões que se formam são os domínios de *Weiss*. O tamanho da parede de *Bloch*,  $\delta$ , depende do balanço entre o aumento da energia de troca à medida que  $\delta$  diminui e o aumento da energia de anisotropia quando  $\delta$  aumenta (figura 4.8a)). Tipicamente,  $\delta$  é da ordem das dezenas de nanómetros nos materiais que contêm

<sup>\*\*</sup> em geral, para cada ordem de vizinhos seria necessário considerar um coeficiente  $J$ , facto omitido nesta discussão por simplicidade.



**Figura 4. 8** a) esquema da orientação dos momentos magnéticos e da largura da parede de *Bloch*,  $\delta$ , dependendo da razão  $K/E_t$ ; b) esquema da rotação de um momento magnético por aplicação de um campo  $H$  e da barreira de energia associada a essa rotação (com base na ref[91], p. 164-166)

metais de transição, e menor que esse valor nos compostos de iões lantanídeos. Por aplicação de um campo magnético, os momentos tendem a rodar na sua direcção. Para que os momentos magnéticos rodem, de modo a que a parede de *Bloch* se desloque, é necessário ultrapassar uma barreira de energia,  $\Delta E$ , que depende da razão  $K/E_t$ . Quando  $K/E_t$  é elevado, o ângulo entre dois momentos magnéticos consecutivos, no centro da parede de *Bloch* é grande, pelo que  $\Delta E$  é elevado; se  $K/E_t$  é pequeno o ângulo e a barreira de energia serão pequenos. Quanto maior for  $\Delta E$ , maior é o valor do campo a partir do qual é possível deslocar a parede de *Bloch*, ou seja, maior o valor do campo a partir do qual é possível alterar a magnetização do sistema.

Para baixos valores de campo aplicado, o movimento das fronteiras dos domínios pode ser acompanhado pela rotação da magnetização dos domínios na direcção do campo aplicado, sendo a rotação o mecanismo dominante a altos campos, onde as barreiras da energia de anisotropia são facilmente ultrapassadas.

A existência de uma energia de anisotropia condiciona as direcções tomadas pela magnetização, de modo que um sistema sujeito a interacções pode manter diversas configurações, com uma magnetização total igual ou diferente de zero.

### 4.1.3. Sistemas de partículas nanométricas

#### *Superparamagnetismo*

Sistemas de partículas ferro, ferri e antiferromagnéticas, com pequenas dimensões (inferiores ou da ordem do tamanho de domínios) acima de uma temperatura de blocagem (*blocking temperature*)  $T_B$ , podem comportar-se como um momento magnético gigante. Nestas condições, a variação da magnetização com o campo pode ser descrita por uma lei de *Langevin*, de modo que a eq. (4.8) toma a forma:

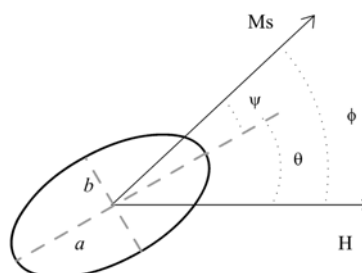
$$M = M_S \left[ \operatorname{coth} \left( \frac{\mu_p H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu_p H} \right] \quad (4.37)$$

onde  $M_S$  é a magnetização de saturação e  $\mu_p$  é o momento magnético médio da partícula. A magnetização atinge a saturação para valores  $H/T$  algumas ordens de grandeza inferiores aos valores necessários para saturar um sistema paramagnético. O superparamagnetismo é um fenómeno de relaxação (ver secção 4.1.5) e  $T_B$  depende do tempo e do tamanho das partículas.

#### *Mecanismos de variação da magnetização*

Em sistemas de pequenas partículas, onde não há formação de domínios, dá-se apenas a rotação do vector magnetização. A forma da curva  $M(H)$  depende da anisotropia magnetocristalina e anisotropia de forma, além da história do sistema. *Stoner et al.*[101] discute as direcções de equilíbrio da magnetização num sistema elipsoidal com anisotropia de forma, em termos da intensidade do campo aplicado, da sua variação contínua a partir de um valor onde a magnetização fica univocamente determinada e da direcção do campo aplicado em relação ao eixo principal da partícula. De seguida apresenta-se uma parte dessa discussão.

A energia de anisotropia de forma de um elipsoide com dois eixos principais  $a$  e  $b$ , com  $a > b$  (figura 4.9), onde a magnetização faz um ângulo  $\psi$  com o eixo polar  $a$  é, de acordo com a



**Figura 4. 9** esquema das direcções e ângulos definidos no modelo de Stoner et al[101]

equação (4.34):

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_a \cos^2 \psi + N_b \sin^2 \psi) = \frac{1}{4} \mu_0 M_s^2 (N_b + N_a) - \frac{1}{4} \mu_0 M_s^2 (N_b - N_a) \cos 2\psi \quad (4.38)$$

onde a segunda igualdade é obtida por transformações algébricas. A energia total do sistema susceptível de variar com o campo magnético é a soma da energia de anisotropia com a energia associada ao campo aplicado:

$$E_t = E_d + E_H = \frac{1}{4} (N_b + N_a) \mu_0 M_s^2 - \frac{1}{4} (N_b - N_a) \mu_0 M_s^2 \cos 2\psi - H M_s \cos \phi \quad (4.39)$$

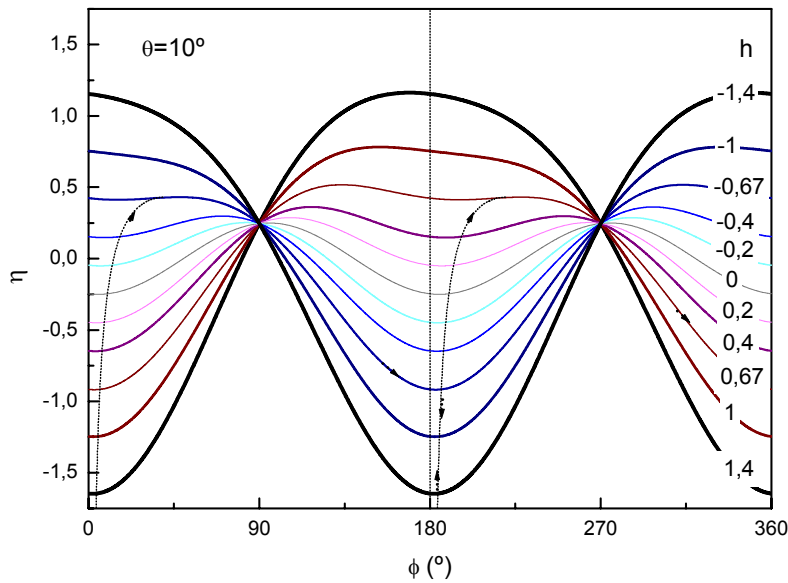
A partir desta expressão define-se uma energia reduzida  $\eta'$  e a sua parte variável,  $\eta$ , de modo que:

$$\eta' = \frac{E_t}{(N_b + N_a) \mu_0 M_s^2} = \frac{1}{4} \frac{(N_b + N_a)}{(N_b - N_a)} - \frac{1}{4} \cos 2\psi - \frac{H}{(N_b + N_a) \mu_0 M_s^2} \cos \phi$$

$$\eta = -\frac{1}{4} \cos 2\psi - h \cos \phi, \quad (4.40)$$

sendo  $h = \frac{H}{(N_b - N_a) \mu_0 M_s^2}$ .

Esta expressão relaciona a fracção variável da energia com  $h$ ,  $\psi$  e  $\phi$ . O módulo do campo aplicado é expresso pelo parâmetro  $h$ , enquanto que  $\cos \phi$  exprime a magnetização do sistema, uma vez que



**Figura 4. 10** relação entre a energia  $\eta$  e a direcção da magnetização, num elipsoide orientado cujo eixo  $a$  faz um ângulo de  $10^\circ$  com o campo aplicado. As diferentes curvas correspondem a diferentes valores de campo  $h$ . A tracejado indica-se a evolução de  $\phi$  ao longo dos mínimos de  $\eta$  à medida que  $h$  diminui a partir de um valor positivo (maior que  $h_0$ ) até valores negativos, voltando ao ponto inicial.

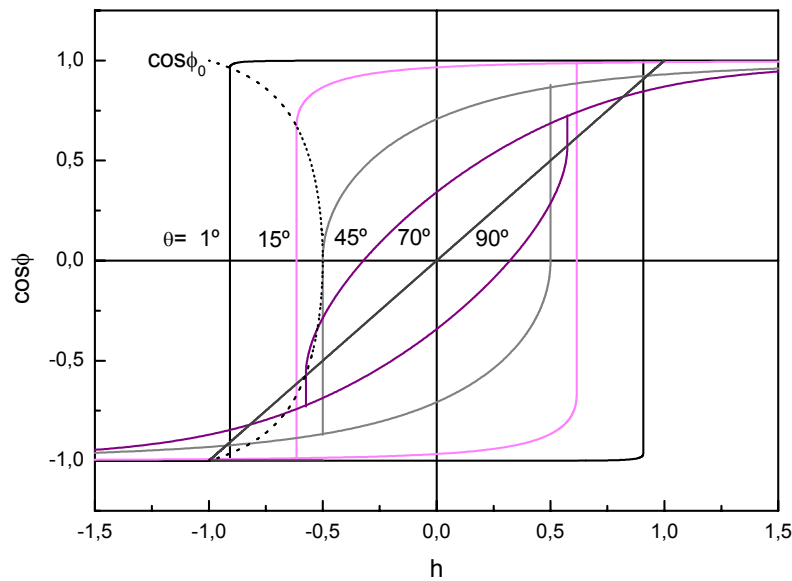
determina o valor de  $M_s$  segundo o eixo  $a$  (sendo  $M_s$  constante). A componente da magnetização segundo o eixo  $b$  pode ser obtida directamente a partir da componente segundo o eixo  $a$ , sendo zero para um conjunto de elipsoides orientados aleatoriamente. Considerando que a direcção do campo aplicado é constante ( $\theta$  constante), os zeros da função (4.40) são dados por:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \phi} = \frac{1}{2} \text{sen}(2(\phi - \theta)) + h \text{sen} \phi = 0 \quad (4.41)$$

correspondendo, respectivamente, a mínimos, máximos e pontos de inflexão para:

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \phi^2} = \cos(2(\phi - \theta)) + h \cos \phi >, <, = 0 \quad (4.42)$$

Na figura (4.10) representa-se o valor da energia  $\eta$ , em função do ângulo entre a magnetização e o campo, para diferentes valores de  $h$ , considerando  $\theta=10^\circ$ . A tracejado representa-se a função do mínimo de energia, partindo de  $h=1,4$  e  $\phi=4,15^\circ$ . À medida que  $h$  diminui,  $\phi$  aumenta ligeiramente e o mínimo de energia torna-se menos pronunciado, até que, para  $h<0$ , o sistema deixa de estar num mínimo absoluto de energia. No ponto crítico  $(h_0, \phi_0)=(-0,67; 39,29^\circ)$ , correspondente ao ponto de inflexão (dado pela igualdade na equação 4.42), o sistema evolui até um novo valor  $\phi'_0$  (dado pela



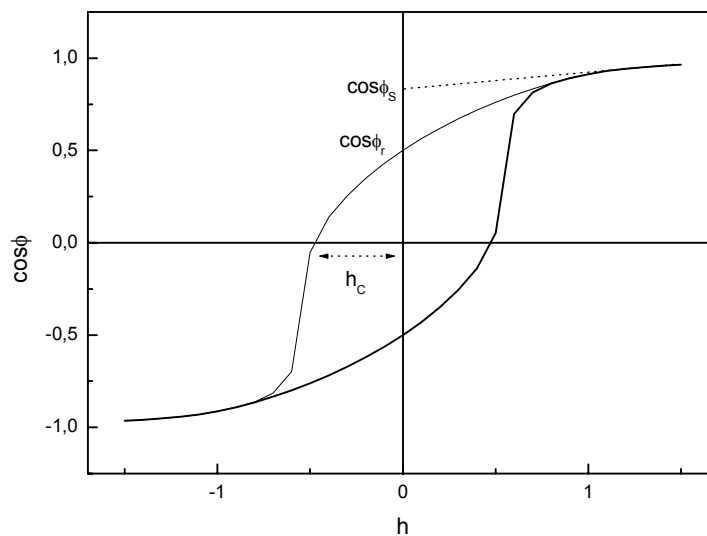
**Figura 4. 11** curvas  $\cos\phi(h)$  (curvas de histerese) para diferentes valores de  $\theta$  (ângulo entre o eixo de anisotropia da partícula e o campo aplicado). A tracejado representa-se o valor do coseno do ângulo crítico  $\phi_0$ , para o qual o sistema transita para o ponto  $\cos\phi_0$ , a  $h$  constante, para qualquer ângulo  $\theta$ . O valor de  $\cos\phi_0$  correspondente a um determinado valor de  $\theta$  é dado pela intersecção da respectiva curva com a curva de histerese.

desigualdade  $>$  na equação 4.42), que diminui ligeiramente até  $h=-1,4$ . Percorrendo o diagrama no sentido inverso (do aumento do campo a partir de valores negativos e de  $\cos\phi'_0$ ) chega-se a um novo ponto crítico definido por  $(h_0, \phi_0)=(+0,67;39,29+180^\circ)$ , a partir do qual o sistema evolui até ao ponto de partida. Salienta-se a simetria da dependência da energia em  $\phi$  e  $h$ , de modo que  $\eta(h, \phi)=\eta(-h, \phi+180^\circ)$ . Este comportamento corresponde a um ciclo histerético  $M(H)$ , ou, de forma equivalente a um ciclo  $\cos\phi(h)$ . Este ciclo está representado na figura (4.11), para diferentes valores de  $\theta$ . A cheio representam-se os valores correspondentes aos mínimos de energia e a tracejado, preto, os valores críticos de  $\cos\phi$  (ou seja,  $\cos\phi_0$ ) para os quais o sistema, vindo de valores positivos de  $h$ , passa para  $\cos\phi'_0$  a  $h$  constante. Se o sistema evoluir a partir de valores negativos de  $h$  os valores de  $\cos\phi_0$  são simétricos dos representados. Pode-se observar diferentes formas de um ciclo histerético para diferentes valores de  $\theta$ , desde um ciclo quadrado para  $\theta=0^\circ$ , até um comportamento reversível para  $\theta=90^\circ$ .

Para um sistema de elipsoides com orientação aleatória, o valor médio da magnetização na direcção do campo aplicado ( $M_H$ ) é dado por:

$$\overline{\cos\phi} = \frac{M_H}{M_0} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \cos\phi \sin\theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin\theta d\theta} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\phi \sin\theta d\theta \quad (4.43)$$

Esses valores foram calculados por *Stoner e Wohlfarth* [101] e estão representados na figura (4.12), podendo-se observar uma variação contínua de  $\cos\phi$  com  $h$ . Na mesma figura estão representados alguns parâmetros relevantes de uma curva de histerese. Fazendo a analogia com a curva  $M(H)$ ,  $\cos\phi_s$  corresponde à magnetização de saturação ( $M_s$ ),  $\cos\phi_r$  à magnetização remanente ( $M_r$ ) e  $h_c$  ao



**Figura 4. 12** curva  $\cos\phi(h)$  para um conjunto de elipsoides com direcções aleatórias

campo coercivo ( $H_c$ ).

Os sistemas de pequenas partículas têm, muitas vezes, valores de campo coercivo superiores ao sistema 'macroscópico' correspondente, uma vez que a variação da magnetização depende da energia de anisotropia, que pode ser muito superior à energia necessária para deslocar a fronteira de um domínio no material maciço. Pela relação (4.38) verifica-se que quanto maior for a diferença  $N_a - N_b$  maior será o valor da energia de anisotropia.

Este modelo mostra que, em sistemas simples, a anisotropia de forma e a geometria do sistema são suficientes para originar comportamentos que dependem da história do sistema, com curvas  $M(H)$  de diferentes formas. Todos estes fenómenos podem ser entendidos com base num formalismo único e simples. Estas considerações podem ser generalizadas para um qualquer sistema de elipsoides e para sistemas onde a anisotropia advém de outros factores, como direcções magnetocristalinas preferenciais. Por exemplo, considerando o primeiro termo da anisotropia magnetocristalina uniaxial, eq. (4.35),  $E_k = K_1 \sin^2 \psi$ , sendo  $\psi$  o ângulo entre a magnetização e o eixo de anisotropia, é possível escrever uma equação idêntica à eq. (4.39), uma vez que  $\cos^2 \psi = 1 - \sin^2 \psi$ . Assim, todo o tratamento subsequente e respectivas conclusões são análogas.

Além de diferenças ao nível dos mecanismos de variação da magnetização, os sistemas de partículas finas têm propriedades magnéticas diversas das do sistema maciço correspondente. Em particular, observa-se uma redução da magnetização de saturação por unidade de massa ( $\sigma_s$ ) com o aumento da razão superfície/volume [102]. À medida que os átomos à superfície constituem uma fracção cada vez mais relevante do número total de átomos, efeitos de desemparelhamento de spin e de desordem contribuem para a diminuição de  $\sigma_s$ .

#### 4.1.4. Anisotropia e campo de troca

Em 1956, *Meiklejohn e Bean*[103] descobriram que partículas de Cobalto (com interacções ferromagnéticas) cobertas com óxido de Cobalto (antiferromagnético), possuem curvas de histerese deslocadas para valores negativos do campo, quando as amostras são arrefecidas na presença de um campo magnético (figura 4.13). Este deslocamento é descrito por um campo de troca  $H_E$ , resultante de uma energia de troca entre os materiais antiferromagnéticos e ferromagnéticos, abaixo da temperatura de *Neél*. Essa energia de troca foi descrita como uma energia de anisotropia unidireccional, proporcional ao seno do ângulo entre a magnetização da fase ferromagnética e o eixo de anisotropia,

$$E_E = K_E \sin \psi, \quad (4.44)$$

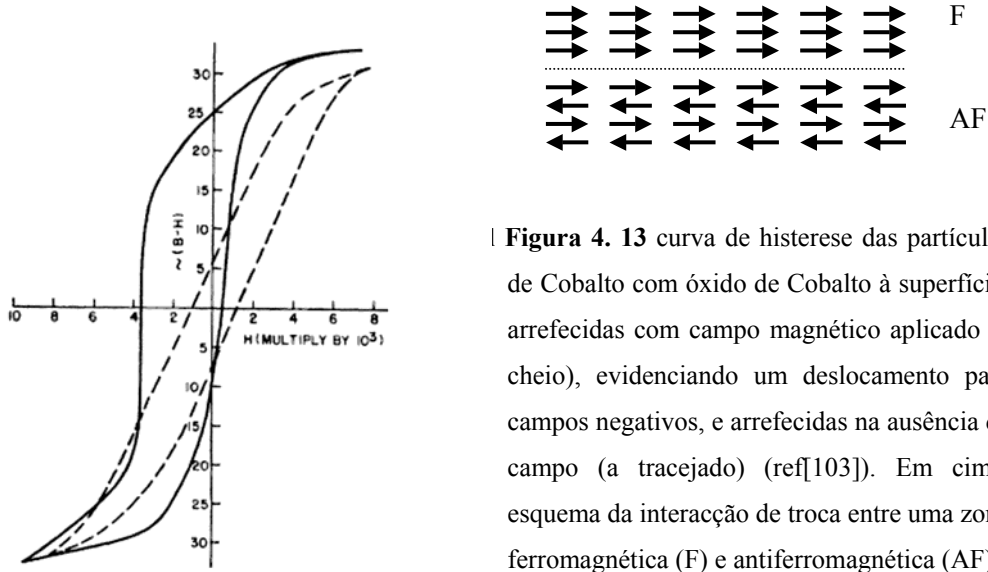


Figura 4. 13 curva de histerese das partículas de Cobalto com óxido de Cobalto à superfície, arrefecidas com campo magnético aplicado (a cheio), evidenciando um deslocamento para campos negativos, e arrefecidas na ausência de campo (a tracejado) (ref[103]). Em cima, esquema da interacção de troca entre uma zona ferromagnética (F) e antiferromagnética (AF).

da mesma ordem de grandeza da energia magnetocristalina do Cobalto. Quando a amostra é arrefecida abaixo da temperatura de Néel do CoO, na presença de um campo magnético, os spins tomam a direcção do plano de alinhamento da fase antiferromagnética coerente com a direcção preferencial à superfície do Cobalto metálico, devido à energia de troca entre as duas fases (figura 4.13). Abaixo de  $T_N$ , os momentos ferromagnéticos estão condicionados pela direcção AF, havendo que aplicar um campo extra para obter a sua rotação. Esse campo traduz-se no deslocamento do ciclo [104, 105]. Se a amostra for arrefecida na ausência de campo exterior, a distribuição aleatória de direcções de anisotropia de troca anula o efeito macroscópico.

Neste ponto, é interessante mostrar que é possível obter uma descrição simples do fenómeno de deslocamento das curvas de histerese, definindo uma energia total do sistema, dada pela soma da energia considerada no modelo de Stoner e Wohlfarth [101] (eq. 4.29) com a energia postulada por Meiklejohn e Bean [103]. Num modelo simples de um sistema ferromagnético e antiferromagnético, acoplados como foi descrito, sendo as respectivas anisotropias uniaxiais segundo o mesmo eixo, os ângulos  $\psi$  das equações (4.38) e (4.44) são iguais. À semelhança da equação (4.39) é possível obter a parte variável da energia reduzida,  $\eta$ , de modo que:

$$\eta = -\frac{1}{4} \cos(2(\phi - \theta)) - h \cos \phi - k \cos(\phi - \theta) \tag{4.45}$$

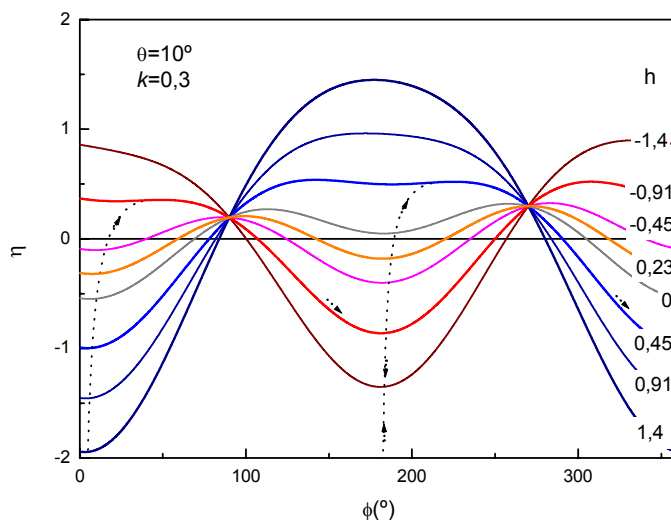
$$\frac{\partial \eta}{\partial \phi} = \frac{1}{2} \sin(2(\phi - \theta)) + h \sin \phi + k \sin(\phi - \theta)$$

sendo  $\theta$  e  $\phi$  os ângulos definidos na figura(4.9) e  $k=K/(N_b-N_a)M_0^2$ . Esta expressão é idêntica à apresentada em [105], onde é considerada uma anisotropia magnetocristalina em vez da anisotropia de forma e um ângulo entre a anisotropia das fases ferro e antiferromagnética. Na figura 4.14 está representada a energia  $\eta_E$  para  $\theta=10^\circ$ ,  $k=0,3$  e diferentes valores de  $h$ . A tracejado está representado

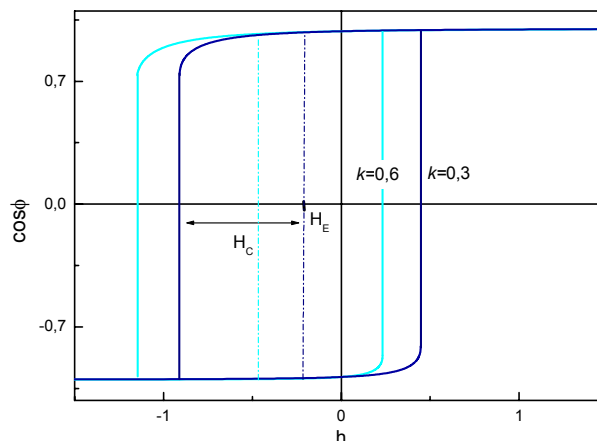


o percurso dos mínimos de energia. De forma análoga ao descrito para a figura 4.10, partindo de  $h=1,4$  e  $\phi=4,8^\circ$  o sistema evolui até ao ponto crítico  $h=-0,91$ , seguindo em  $h$  constante até  $\phi=184,3^\circ$  terminando em  $(h, \phi)=(-1,4, 183,3^\circ)$ . Nesse ponto, o valor da energia é inferior ao do ponto inicial, realçando o facto da anisotropia de troca ter um sentido preferencial (para  $\phi=0$ ) e não uma direcção preferencial à semelhança da anisotropia de forma (com mínimos de energia idênticos para  $\phi=0$  e  $180^\circ$  - figura 4.10). Retomando o sentido crescente de  $h$ , o sistema evolui até a um ponto crítico em  $h=0,45$ , inferior ao valor simétrico do primeiro ponto crítico (0,91), o que significa que o ciclo histerético está deslocado, como se pode observar na figura 4.15. Como seria de esperar, o aumento de  $k$  corresponde a um aumento da translação das curvas no sentido de menores valores de  $h$ . O campo de troca  $h_E$  é definido como o deslocamento do ciclo no eixo dos campos e o campo coercivo continua a ser definido como metade da largura do ciclo.

O fenómeno de anisotropia de troca veio a ser descoberto em vários sistemas como a liga  $(\text{Ni,Fe})_3\text{Mn}$  e outros sistemas metálicos contendo magnésio, em hematites estudadas por *Dzyaloshinsky*, NiO, certas manganites e ferrites de Bário e Potássio [105]. Nestes materiais salienta-se a mais ou menos elevada desordem cristalina. Nesse sentido, *Kouvel* e *Neél* sugeriram a existência de domínios antiferromagnéticos e ferromagnéticos, de modo que a interacção de troca acontecia entre domínios adjacentes [106]. A partir deste conceito, *Malozemoff* [106] desenvolveu um modelo para o mecanismo de troca que postula o carácter aleatório das interacções, decorrentes



**Figura 4. 14** relação entre a energia  $\eta$  e a direcção da magnetização, num elipsoide orientado cujo eixo a faz um ângulo de  $10^\circ$  com o campo aplicado e com uma anisotropia de troca, para diferentes valores de campo  $h$ . A tracejado indica-se a evolução de  $\phi$  à medida que  $h$  diminui a partir de um valor positivo (maior que  $h_0$ ) até valores negativos, voltando ao ponto inicial.

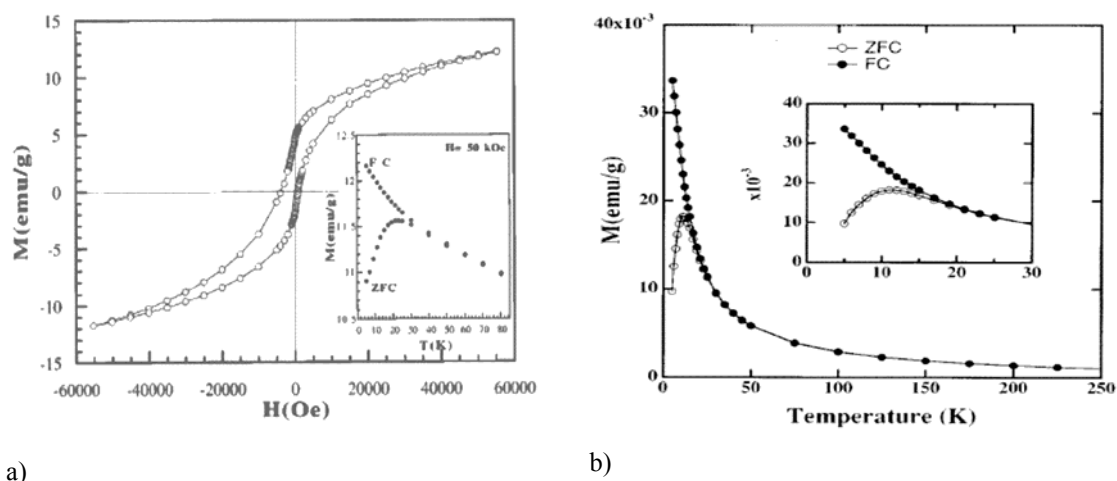


**Figura 4. 15** curvas  $\cos\phi(h)$  (curvas de histerese) para  $\theta=10^\circ$  (ângulo entre o eixo de anisotropia da partícula e o campo aplicado), em partículas com uma anisotropia de forma e de troca, para duas constantes de anisotropia de troca,  $k=0,6$  e  $0,3$ . A tracejado representa-se o eixo de simetria da curva.

de defeitos e rugosidade das interfaces. O modelo de campo aleatório de *Imry-Ma* [107] é aplicado para descrever as interações sentidas pela fase antiferromagnética e a formação de domínios. Com o modelo de *Malozemoff* é obtido um valor para  $H_E$  de acordo com os resultados experimentais.

Mais tarde, os efeitos de uma anisotropia de troca foram também descobertos em sistemas de nanopartículas com um só tipo de interações: antiferro ou ferrimagnéticas. Neste campo são relevantes os trabalhos do grupo de *Berkowitz* com nanopartículas de ferrite [108, 109, 110], NiO [110, 112, 112],  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [110,] e ferritina [113], e os trabalhos de *Martínez* et al. [111] com partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Estas nanopartículas são suficientemente pequenas de modo a estarem na condição teórica de monodomínio, com os spins alinhados devido às interações de troca. No entanto, os spins da camada superficial encontram-se desordenados, possuindo diferentes configurações que ficam 'congeladas' abaixo de uma determinada temperatura. A desordem dos spins à superfície pode estar relacionada com variações no número de coordenação dos átomos à superfície, da coordenação de outras moléculas à superfície da partícula e de variações de ângulos e comprimentos de ligação. Devido à interação de troca superfície/núcleo, quando o sistema é arrefecido na presença de um campo magnético, os spins adquirem o sentido induzido pelo campo. Abaixo da temperatura de blocagem, o sistema fica condicionado por esse sentido privilegiado, à semelhança do que acontecia nos sistemas ferro/antiferromagnéticos, conduzindo ao aparecimento de um campo de troca,  $H_E$ . O campo necessário para alterar uma determinada configuração dos spins superficiais pode ser suficientemente elevado, de modo a que os ciclos histeréticos permaneçam abertos na gama de campos estudada.

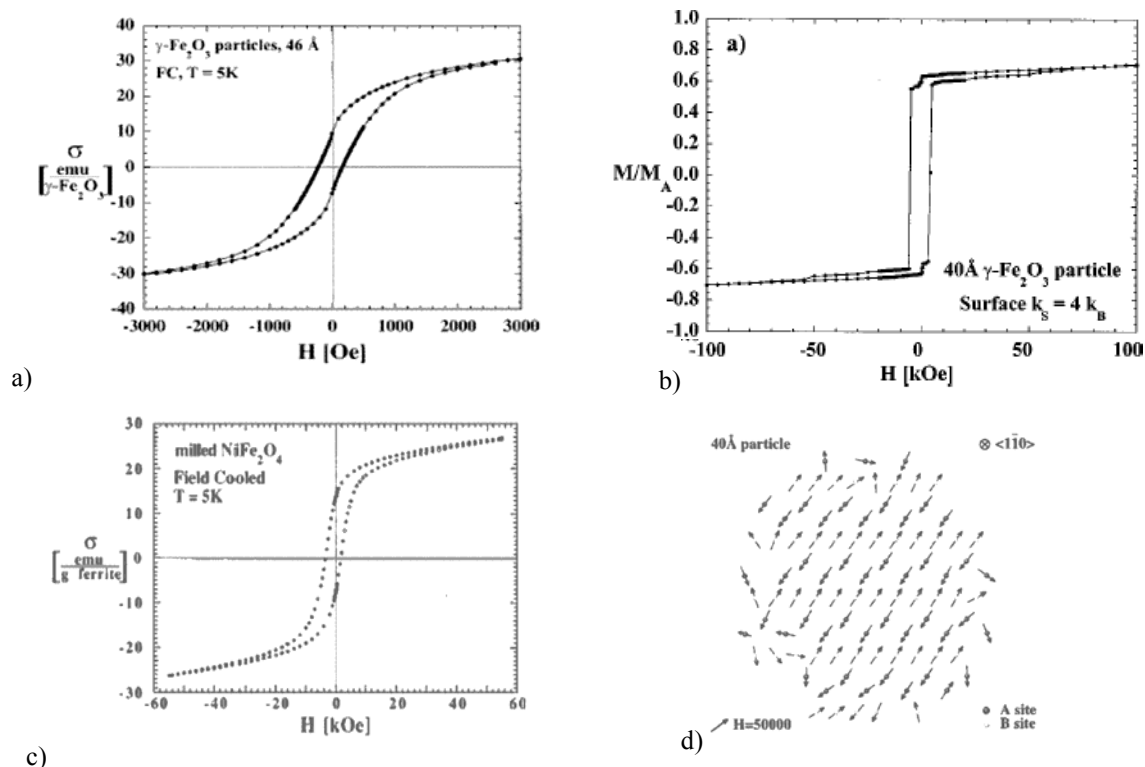
O fenómeno de 'congelamento' de spins da camada superficial manifesta-se na dependência da susceptibilidade com a temperatura como um comportamento do tipo vidro de spin (*spin-glass*). Esse comportamento traduz-se numa irreversibilidade térmica entre a magnetização obtida sendo a amostra arrefecida com e sem campo aplicado (procedimentos FC e ZFC, respectivamente) (figura 4.16). Quando arrefecida na ausência de campo aplicado (ZFC), os spins superficiais congelam em diferentes direcções metaestáveis. À medida que a temperatura aumenta algumas partículas perdem a sua direcção preferencial, alinhando com o campo de medida, traduzindo-se num aumento da magnetização (e da susceptibilidade). A curva ZFC passa por um máximo em  $T_B$  que corresponde à energia necessária para alinhar a maioria das partículas na direcção do campo. A existência de uma distribuição de energias implica que a irreversibilidade se mantenha até uma temperatura superior a  $T_B$ . A existência de estados de energia metaestáveis conduz a fenómenos de relaxação e fenómenos de ciclagem térmica e de campo magnético, que, nestes sistemas, pode ser descrita pelo formalismo descrito na secção seguinte [110].



**Figura 4. 16** a) curva de histerese de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (dependência da magnetização com a temperatura inserida, ref[111]); b) curvas de magnetização em função da temperatura da ferritina (ref[113])

*Kodama e Berkowitz* [110] desenvolveram um método de modelação à escala atómica do comportamento de nanopartículas de óxidos magnéticos. Este modelo parte do conhecimento prévio de constantes de troca e de anisotropia e assume que uma fracção dos átomos não tem interações de troca. Este procedimento permite definir um hamiltoniano. O modelo de nanopartícula é construído colocando os átomos numa determinada rede cristalina. A desordem é simulada retirando aleatoriamente cations da superfície. A figura 4.17d) é um esquema desse modelo, aplicado a partículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . As curvas teóricas  $M(H)$  são obtidas a por um processo de minimização da energia. A figura 4.17b) mostra a curva obtida para um sistema de partículas de

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com  $40\text{\AA}$ , uma fracção de 0,8 átomos sem interações de troca e uma densidade de cátions da superfície retirados de 0,1/0,1/0,1 (Fe/lacunas/O), constituindo uma primeira aproximação à curva experimental (figura 4.17a)).



**Figura 4. 17** a) curva de histerese de partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (46Å, T=5K)[110]; b) curva teórica gerada pelo modelo para partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em condições idênticas às da curva a)[110]; c) curva de histerese de partículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (65 Å T=5K)[109] d) esquema da direcção e sentido dos momentos magnéticos numa partícula de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , num plano normal a  $\langle 110 \rangle$ [110].

#### 4.1.5. Fenómenos de relaxação [96, 114]

De uma forma geral, o fenómeno de relaxação magnética manifesta-se pela existência de um atraso entre as variações temporais do campo aplicado e da magnetização resultante. Por exemplo, a aplicação um campo, que fica constante, conduz à existência duma variação posterior da magnetização. Essa variação é devida à alteração da configuração microscópica, tipicamente por activação térmica. Tomando como exemplo o modelo de *Stoner e Wohlfarth*, observa-se que, partindo de valores positivos do campo, se atinge um estado metaestável para  $h < 0$  (onde o sistema

deixa de estar num mínimo absoluto de energia). Num qualquer valor de  $h$  entre  $h_0$  e 0, o sistema pode relaxar de  $\phi_1$  para  $\phi'$ , ultrapassando a barreira de energia  $\Delta E$ . A figura 4.18 é uma reprodução parcial da figura 4.10, onde se salienta o aspecto agora referido. A transposição da barreira é aleatória, de modo que num conjunto de  $N$  partículas idênticas, com magnetização total  $M_s$ , a fracção de partículas que transpõe a barreira é proporcional ao intervalo de tempo, de modo que:  $dN/N = -dt/\tau$ . A magnetização do sistema em função do tempo toma a seguinte forma:

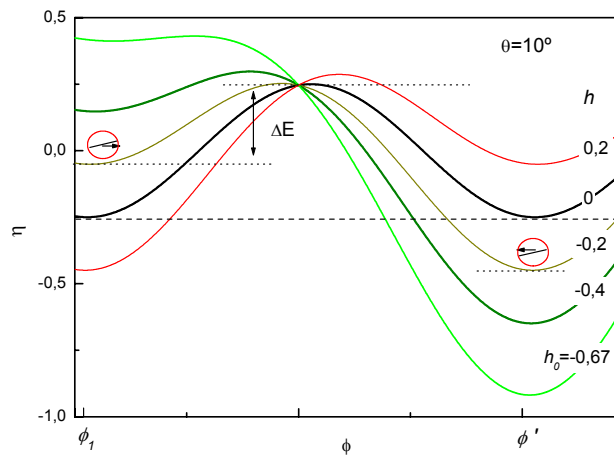
$$M(t) = M_s e^{-\frac{t}{\tau}} + M_{eq} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) = (M_s - M_{eq}) e^{-\frac{t}{\tau}} + M_{eq} \quad (4.46)$$

onde  $M_{eq}$ , é a magnetização de equilíbrio do sistema quando todo o sistema tiver transposto a barreira. O tempo característico de relaxação  $\tau$ , depende da temperatura, sendo descrito por uma lei de activação térmica de *Boltzmann-Arrhenius*:  $\tau(E) = \tau_0 e^{-E/kT}$ .  $\tau_0$  é um tempo microscópico,  $\tau_0 \sim 10^{-12} - 10^{-10}$  s, associado à transição entre estados com barreira nula. Num sistema com uma distribuição de barreiras de energia  $f(E)$ , a magnetização do sistema é dada pela soma sobre todas as energias:

$$M(t) = \int_0^\infty \left( (M_s - M_{eq}) e^{-\frac{t}{\tau}} + M_{eq} \right) f(E) dE \quad \text{ou}$$

$$\frac{M(t)}{M_s} = \int_0^\infty \left( 2e^{-\frac{t}{\tau}} - 1 \right) f(E) dE \quad (4.47)$$

Na segunda equação considerou-se por simplicidade uma relaxação por inversão do campo



**Figura 4.18** diagrama de energia  $\eta$  em função da direcção da magnetização  $\phi$  (segundo o modelo de *Stoner - Wohlfarth*). Para campos  $h$  entre 0 e  $h_0$  e direcções  $\phi \sim 0$  o sistema pode transitar para  $\phi \sim 180^\circ$ , ultrapassando uma barreira de energia, dependendo da temperatura e do tempo. Os círculos vermelhos representam uma partícula com um eixo de anisotropia e vector magnetização.

magnético:  $M_{eq} = -M_s$ . A função  $e^{-t/\tau(E)}$  aproxima-se da unidade acima de um valor característico  $E_C$ , sendo zero abaixo desse valor.  $E_C$  corresponde à energia das partículas com um tempo de relaxação igual ao intervalo de tempo  $[0, t]$  considerado, ou seja, as partículas cuja magnetização já está próxima do valor de equilíbrio, de modo que  $E_C = kT \ln(t/\tau_0)$ . Assim:

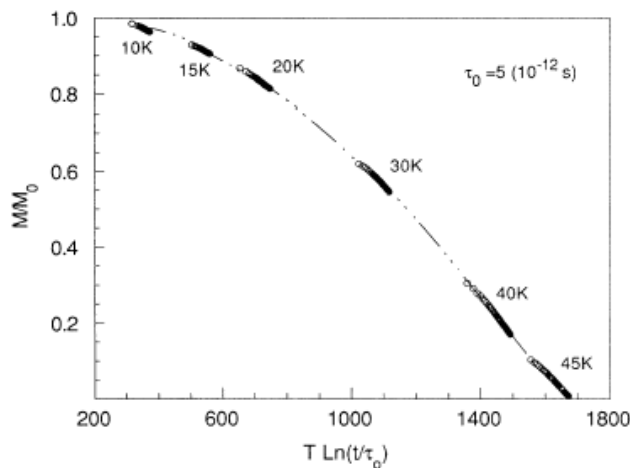
$$\begin{aligned} \frac{M(t)}{M_s} &= -\int_0^{E_C} f(E)dE + \int_{E_C}^{\infty} f(E)dE = -\int_0^{E_C} f(E)dE + \int_0^{\infty} f(E)dE - \int_0^{E_C} f(E)dE = \\ &= 1 - 2\int_0^{E_C} f(E)dE \end{aligned} \tag{4.48}$$

uma vez que o integral de  $f(E)$  sobre todos os valores da energia é, por definição, igual a 1. Num determinado intervalo de observação entre 0 e  $t$  a distribuição  $f(E)$  pode ser considerada constante, igual a  $f(E_C) = f(kT \ln(t_m/\tau_0))$ , sendo  $t_m$  o instante médio do intervalo. No integral da equação anterior,  $f(E)dE$  é substituído por  $f(E_C)dE_C = f(E_C)kTd(\ln(t/\tau_0))$ , de modo que:

$$\frac{M(t)}{M_s} = 1 - 2kT \cdot f \left( kT \ln \left( \frac{t_m}{\tau_0} \right) \right) \ln \left( \frac{t_m}{\tau_0} \right) \tag{4.49}$$

Na equação anterior fica saliente a proporcionalidade entre a magnetização e o logaritmo do tempo, sendo essa proporcionalidade dada pelo valor da função  $f(E_C)$ .

Este formalismo pode ser aplicado em sistemas de nanopartículas [110, 111, 115], onde os efeitos de interação entre partículas são desprezáveis. Na figura 4.19 apresenta-se o comportamento da relaxação da magnetização a várias temperaturas, em função da variável de escala  $T \cdot \ln(t/\tau_0)$ , originando uma curva única.



**Figura 4.19** relação de escala entre  $M/M_s$  (na figura  $M_s$  é designado  $M_0$ ) e a variável de escala  $T \cdot \ln(t/\tau_0)$ , aproximadamente linear em cada uma das regiões tempo/temperatura, em partículas de FeOOH (ref[116]). Neste caso  $\tau_0 = 5$  ps.

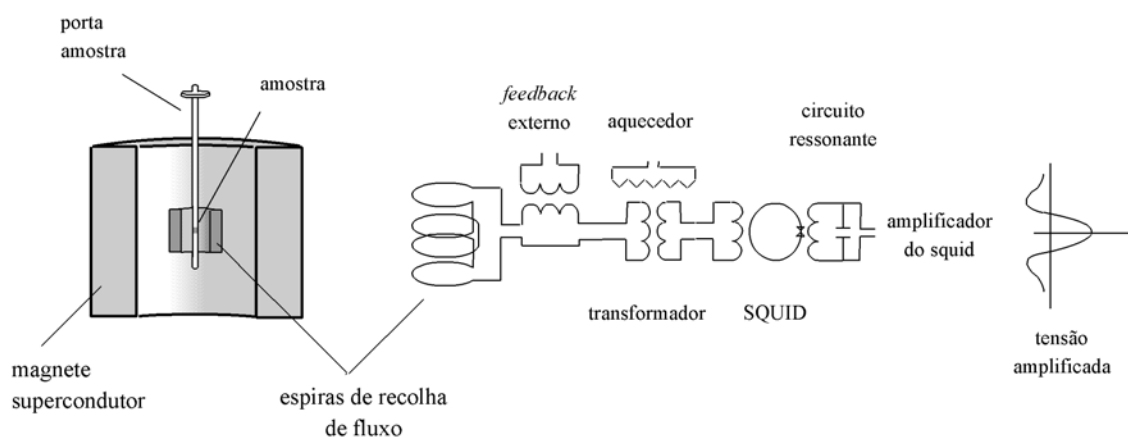
## 4.2. Técnica experimental [120, 121]

As medidas de momento magnético em função da temperatura e do campo magnético foram realizadas num magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), modelo *MPMS2*, *Quantum Design Inc.*, do Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto. Este magnetómetro é um sistema integrado, cujas unidades principais são o sistema de detecção rf-SQUID, o magnete supercondutor (em banho de Hélio), o sistema de transporte da amostra e o sistema de medida e controlo da temperatura.

O momento magnético da amostra foi medido por um método de extracção, tendo em conta que o deslocamento da amostra produz uma variação de fluxo magnético e, conseqüentemente, uma corrente induzida nas espiras de recolha de fluxo. Estas estão dispostas numa configuração de segunda derivada, de modo a rejeitar o campo magnético uniforme criado pelo magnete supercondutor e interferências de fontes magnéticas próximas. Estas espiras estão ligadas a um transformador, que se encontra acoplado indutivamente a um anel supercondutor interrompido por uma junção *Josephson*. O anel está por sua vez indutivamente acoplado a um circuito ressonante (rf). O fluxo no anel supercondutor é mantido constante por aplicação de uma corrente ao circuito rf. A tensão no circuito rf é posteriormente amplificada e medida.

O magnete supercondutor permite obter campos magnéticos até 5,5 tesla, com uma homogeneidade superior a uma razão de 1 para  $10^4$  por cm e uma resolução de  $10\mu\text{T}$ . O porta-amostra é constituído por um tubo plástico fixo com fita cola de *mylar* à extremidade inferior de um tubo de transporte em latão e aço não-magnético. A amostra é colocada a uma altura fixa, dentro de uma pequena bolsa de fita cola, no interior do tubo plástico. O tubo de transporte é colocado numa ante-câmara, onde é feito vácuo, antes da introdução na câmara da amostra.

Num procedimento de medição do momento magnético, a amostra encontra-se abaixo das



**Figura 4. 20** esquema do SQUID usado na medidas magnéticas

espiras de recolha de fluxo, de modo a que a tensão de saída seja nula. A tensão é medida durante a subida da amostra através das espiras, num número discreto de passos. A dependência da tensão com a posição segue uma curva típica ilustrada na figura 4.20, cuja forma é uma função da geometria das espiras de recolha de fluxo. A tensão no detector é medida várias vezes em cada ponto da subida, sendo também possível realizar vários varrimentos, de modo a melhorar a resolução da medida. A calibração da medida da magnetização é feita por comparação com a magnetização de uma amostra paramagética padrão de Paládio, com a forma cilíndrica e 3mm de diâmetro e altura. A geometria das espiras de recolha de fluxo assegura que amostras com estas dimensões típicas (ou inferiores) possam ser consideradas como fontes pontuais, até um erro de 0,1%.

O cálculo do momento magnético pode ser realizado com base em diferentes métodos. No método de varrimento completo, a magnetização é dada pela soma dos quadrados das tensões, normalizada pelos factores de calibração do sistema. O método de regressão e o método iterativo calculam a magnetização ajustando uma curva teórica aos dados de resposta do SQUID. O método de regressão é mais eficaz na eliminação do ruído, sendo sido utilizado nos di-ureasils, uma vez que a razão sinal/ruído é baixa. A resolução das medidas de momento magnético, que depende do campo magnético utilizado, é da ordem de  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  emu (ver considerações sobre esta unidade na secção seguinte), equivalentes a 5 -  $0,5 \times 10^{-10}$  g de ferro, à temperatura ambiente.

Antes do início do registo da magnetização são efectuados varrimentos para determinar o posicionamento da amostra no centro das espiras de recolha de fluxo, dado pelo máximo da curva ajustada.

### 4.3. Resultados experimentais

Nesta secção apresentam-se os resultados experimentais obtidos no SQUID, respectivo tratamento e conclusões mais importantes. Cada ponto corresponde à média de três valores experimentais, obtidos por três varrimentos. Optou-se por apresentar os resultados em unidades gaussianas (sistema CGS), em consonância com grande parte da bibliografia consultada. Deste modo, o campo magnético  $H$  vem expresso em oersted (Oe;  $1\text{Oe} = 10^3/4\pi \text{ Am}^{-1}$ ) e o momento magnético em emu=erg/gauss (sendo erg a unidade de energia;  $1\text{erg} = 10^{-7}\text{J}$ ). Em vez da magnetização, definida como o momento magnético por unidade de volume, apresentam-se resultados do momento magnético por unidade de massa (representado pela letra  $M$ ). Nesta secção,



a designação 'magnetização' aparece associada ao momento magnético por unidade de massa. As medidas de susceptibilidade apresentadas correspondem ao momento magnético por unidade de massa e de campo.

As medidas de magnetização em função da temperatura com um baixo campo aplicado, 20 ou 50Oe (medidas de susceptibilidade), foram realizadas para várias temperaturas entre 5 e 300K, em aquecimento. Para evidenciar efeitos de irreversibilidade, as medidas foram realizadas após um arrefecimento inicial sem campo magnético aplicado (procedimento ZFC) e com o campo magnético de medida aplicado durante o arrefecimento (procedimento FC).

As medidas de magnetização em função do campo (entre +20kOe e -20kOe) foram realizadas para diferentes temperaturas entre 5 e 180K, após um arrefecimento com um campo magnético aplicado ( $H=5\text{kOe}$ ). A aplicação de um campo em arrefecimento foi realizada como procedimento sistemático, de modo a colocar as amostras numa situação próxima de um equilíbrio termodinâmico. Foi possível ainda verificar que o campo de arrefecimento influencia os resultados subsequentes de  $M(H)$ , tal como seria de esperar, devido ao efeito de anisotropia de forma. Foi escolhido um campo superior aos campos coercivo e de troca medidos em estudos preliminares.

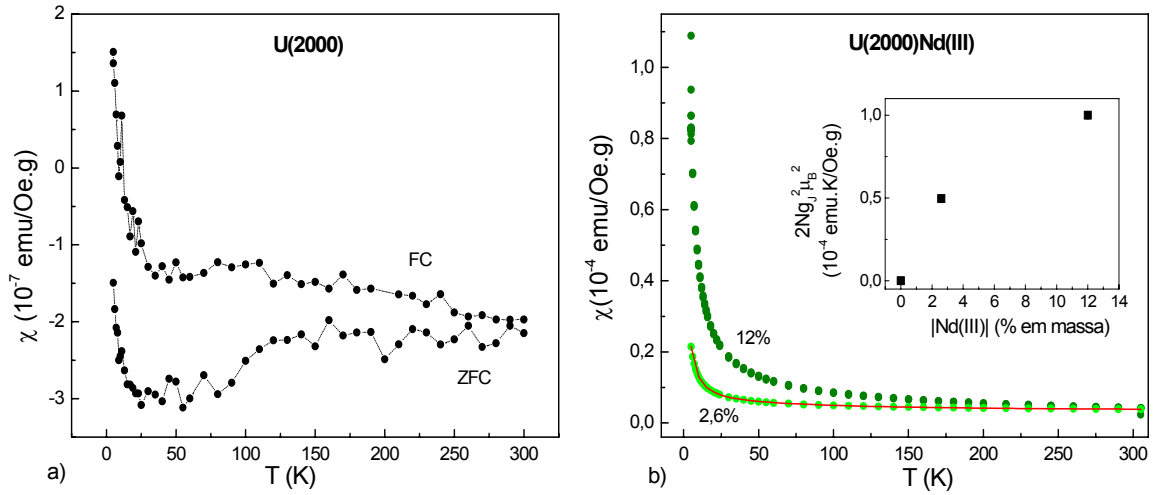
Em último lugar apresenta-se um primeiro estudo da magnetização em função do tempo (estudos de relaxação), nas amostras dopadas com Fe(III).

### ***Di-ureasils***

A susceptibilidade dos di-ureasils não dopados é quase constante com a temperatura e tem um declive negativo (a magnetização tem o sentido oposto ao do campo aplicado), correspondendo a um comportamento diamagnético (figura 4.21a)). A baixas temperaturas, a susceptibilidade aumenta consideravelmente, o que poderá ser devido a uma impureza paramagnética (na ordem de 10ppm) [33].

#### **4.3.1. U(2000)Nd(III)**

Na figura 4.21b) estão representadas as curvas de susceptibilidade, normalizadas por massa de amostra, para as diferentes concentrações de Nd(III). Nos di-ureasils dopados com Triflato de Neodímio, a susceptibilidade diminui com a temperatura. Os valores experimentais foram ajustados



**Figura 4. 21** dependência da susceptibilidade com a temperatura, nas amostras: a) U(2000) [33] e b) U(2000)Nd(III); gráfico inserido: constante  $2Ng_J^2\mu_B^2$  em função da concentração teórica de Neodímio.

com a eq.(4.18) modificada pela adição de um parâmetro independente da temperatura,  $\chi_0$ , (para ter em conta, por exemplo o efeito da matriz):

$$\chi = \chi_0 + \frac{2Ng_J^2\mu_B^2}{A} \cdot \frac{0,1483e^{19,59\mu} + 0,2396e^{-9,11\mu} - 0,3879e^{-20,95\mu} + \mu(6,065e^{19,59\mu} + 4,031e^{-9,11\mu} + 1,680e^{-20,95\mu})}{2e^{19,59\mu} + 2e^{-9,11\mu} + e^{-20,95\mu}} \quad (4. 50)$$

onde  $\mu = \frac{A}{kT}$  e  $A = -\frac{\Delta}{40,49}$ , sendo  $\Delta$  o desdobramento máximo do estado fundamental  ${}^9I_{9/2}$  (ver página 63). Esta equação foi deduzida para sistemas de iões Nd(III) num sistema cristalino cúbico, a partir da equação de *Van Vleck* para sistemas paramagnéticos. Este ajuste permitiu obter uma estimativa do valor do desdobramento do nível  ${}^9I_{9/2}$  devido ao campo de cristal de  $\Delta=663\pm 12$ K, na amostra 2,6%Nd(III). Este valor é da mesma ordem de grandeza do valor determinado por espectroscopia:  $\sim 410$ K. Em próximos trabalhos será interessante determinar uma equação para a susceptibilidade dos iões Nd(III) num ambiente de baixa simetria, em princípio mais adequada à descrição destes materiais. A partir da constante de ajuste  $2Ng_J^2\mu_B^2$  e dos valores teóricos de  $g_J^2\mu_B^2$  é possível determinar o número de iões de Neodímio por massa de amostra,  $N$ , e, por conseguinte, a percentagem de Neodímio. Na amostra U(2000)2,6%Nd, essa percentagem foi estimada em 1,8%, uma diferença na ordem dos 30%, à semelhança do obtido nos sistemas dopados com Fe(II) (ver pág. 21). Para amostra mais concentrada foi obtido um valor de  $\Delta$  substancialmente inferior ao previsto ( $\sim 15$ K) e estimada uma percentagem de Neodímio na ordem

dos 4%. Em trabalhos futuros será interessante a verificação destes dados experimentais e a sua compreensão, caso se confirmem.

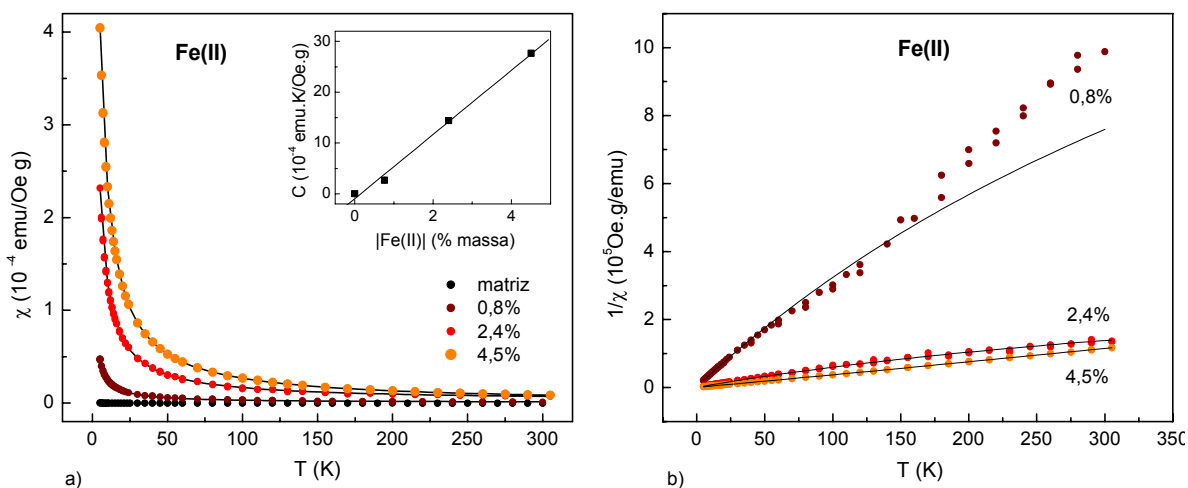
Para verificar a existência de eventuais interações, foi igualmente tentado um ajuste com uma equação de *Curie-Weiss*, modificada pela adição de um termo constante:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T + T_N} \quad (4.51)$$

Na amostra U(2000)2,6%Nd, este ajuste deu origem a valores de  $T_N$  residuais ( $0,7 \pm 0,1\text{K}$ ), o que salienta a inexistência de interações. Além disso, o desvio quadrático médio deste ajuste é uma ordem de grandeza superior ao do ajuste com a equação 4.18.

### 4.3.2. U(2000)Fe(II)

As amostras dopadas com Fe(II) apresentam um comportamento típico de um material paramagnético (figura 4.22), sendo a susceptibilidade descrita por uma lei de *Curie-Weiss* (eq.4.51). O valor da constante de *Curie*,  $C$ , é proporcional à concentração de ferro (figura inserida em 4.22a)), correspondendo a um valor de magnetização efectiva por ião de ferro:  $\mu_{\text{eff}} = 5,32\mu_B$ . Este valor é comparável ao valor teórico obtido para  $L=0$  ( $\mu_{\text{eff}} = 4,89\mu_B$ ) e idêntico ao dos materiais onde os iões Fe(II) têm um pequeno acoplamento spin-órbita, como por exemplo o FeO ( $\mu_{\text{eff}} = 5,33\mu_B$ ) [96]. Do ajuste com a equação 4.50, obtêm-se temperaturas de *Neél* residuais ( $T_N = 0,8$ ,



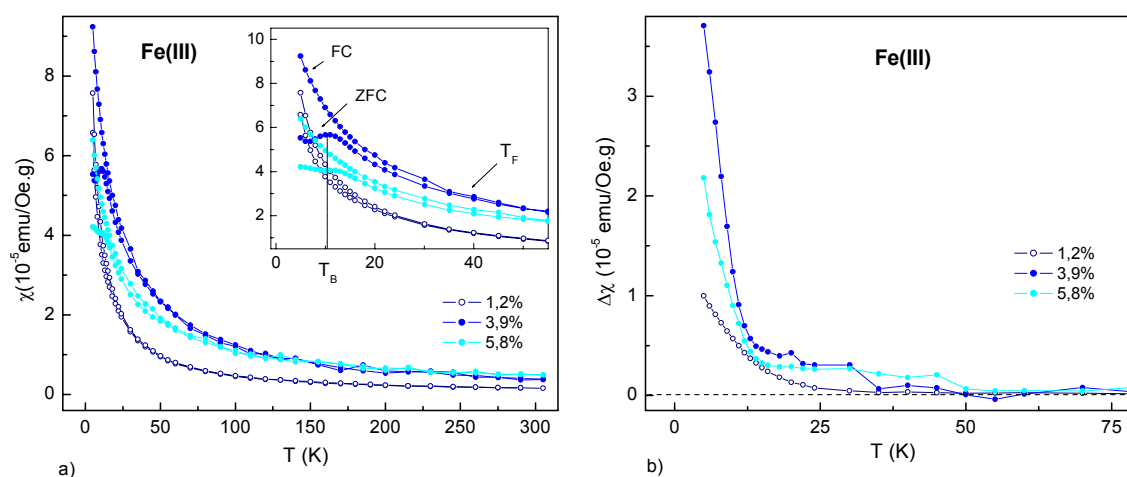
**Figura 4. 22** a) dependência da susceptibilidade com a temperatura, nas amostras U(2000)Fe(II), para as diferentes concentrações estudadas, e ajustes utilizando a eq. 4.51. O valor da constante de *Curie*,  $C$ , obtido no ajuste está representado em função da concentração de Fe(II) (gráfico inserido); b) dependência do inverso da susceptibilidade e do ajuste com a temperatura.

1,3 e 1,8K, respectivamente para as concentrações 0,8, 2,39 e 4.5% em massa de Fe(II)), salientando o carácter essencialmente paramagnético destes sistemas, podendo-se desprezar a existência de interações. Esse carácter é sublinhado pela inexistência de irreversibilidade térmica (sendo a irreversibilidade avaliada pela diferença entre as curvas ZFC e FC). A componente da susceptibilidade independente da temperatura,  $\chi_0$ , toma os seguintes valores:  $4,3 \times 10^{-7}$ ,  $2,5 \times 10^{-6}$  e  $-4,9 \times 10^{-7}$  emu/Oe.g, respectivamente para as concentrações 0,8, 2,39 e 4.5% em massa de Fe(II). Na figura 4.22 b) está representada a dependência do inverso da susceptibilidade com a temperatura, sendo possível observar uma curvatura devida ao valor  $\chi_0$ . Nessa representação, o ajuste da amostra com 0,8% de Fe(II) não segue os pontos experimentais para  $T > 150$ K, o que não terá, à partida, significado físico relevante. Isto porque, enquanto o ajuste dá igual peso a todos os pontos, esta representação realça os valores menores, sendo os desvios observados pequenos em termos absolutos. Além disso, os valores de alta temperatura têm um maior erro relativo. Em termos de susceptibilidade, a diferença observada é cerca de  $3 \times 10^{-7}$  emu/Oe.g, valor próximo da susceptibilidade do U(2000) e da sua variação entre baixas e altas temperaturas.

### 4.3.3. U(2000)Fe(III)

#### *Medidas de susceptibilidade*

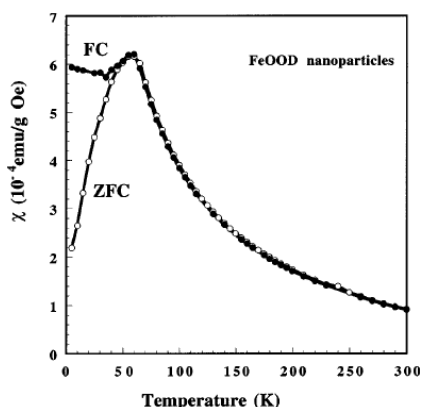
Os di-ureasils dopados com Fe(III) apresentam um comportamento substancialmente diferente. Pode-se observar a existência de irreversibilidade térmica a baixas temperaturas:  $T < T_F$ .  $T_F$  aumenta com a concentração de Fe(III): 30, 45 e 50K, respectivamente para 1,2, 3,9 e 5,8% em



**Figura 4. 23** a) dependência da susceptibilidade com a temperatura, nas amostras U(2000)Fe(III), e pormenor da irreversibilidade térmica (gráfico inserido); b) irreversibilidade térmica (diferença entre as curvas FC e ZFC) em função da temperatura.

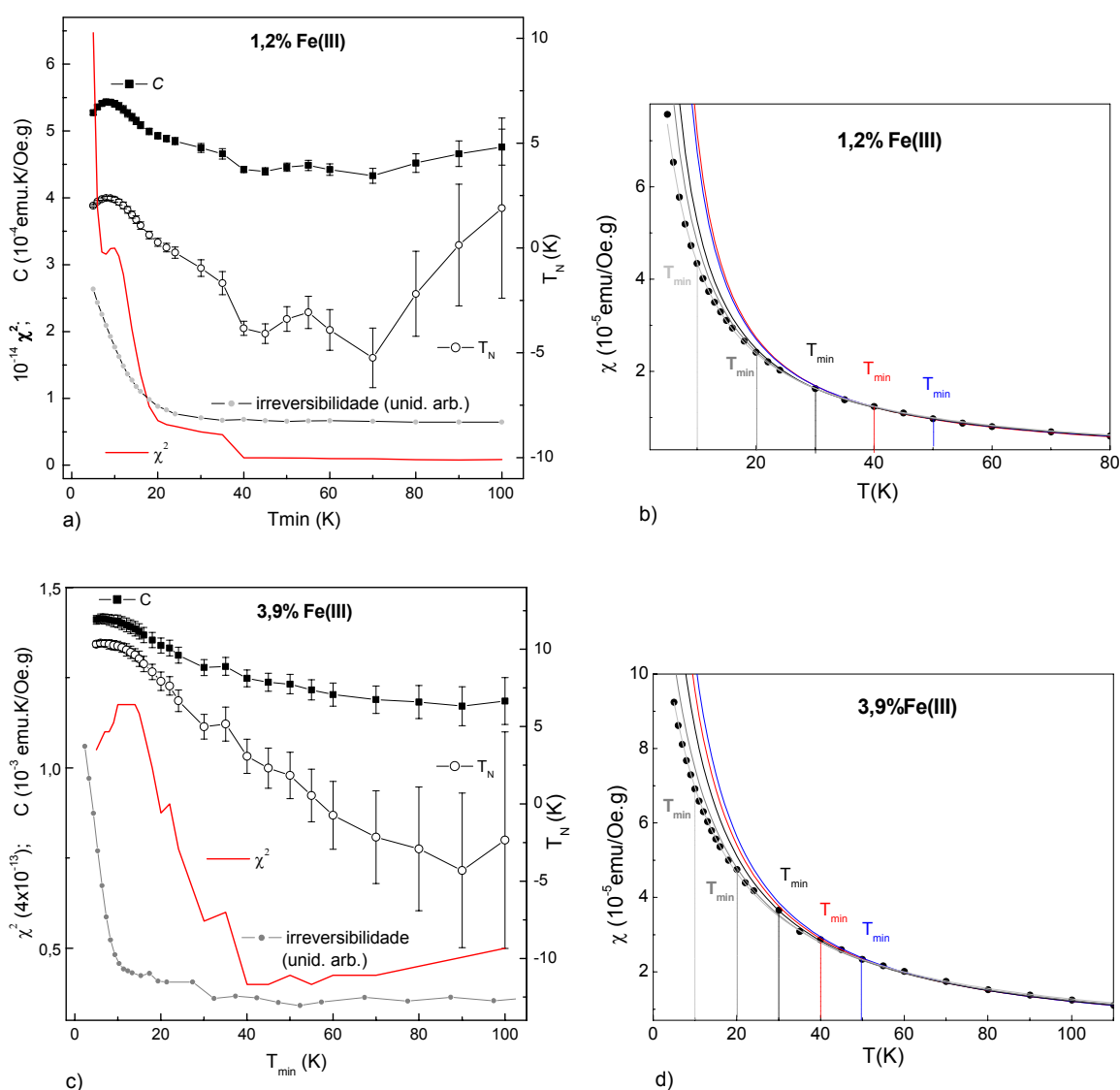
massa de Fe(III). Nestas duas últimas concentrações, no procedimento ZFC, a susceptibilidade magnética passa por um máximo em  $T_B=13$  e 15K. Esse comportamento pode ser compreendido em termos de superparamagnetismo, devendo-se ao facto dos momentos magnéticos adquirirem configurações metaestáveis quando a amostra é arrefecida na ausência de campo. À medida que a temperatura aumenta, alguns momentos alinham na direcção do campo, dando origem a um aumento da susceptibilidade, até uma temperatura  $T_B$ , onde a energia é suficiente para alinhar uma fracção significativa dos momentos magnéticos. O valor de  $T_B$  é o resultado da competição entre o efeito de diminuição da susceptibilidade das partículas que já ultrapassaram a barreira de energia (à medida que a temperatura aumenta) e o efeito de aumento da susceptibilidade à medida que mais partículas passam a barreira. A barreira de energia e, conseqüentemente,  $T_B$  dependem do campo de medida aplicado [122]. A irreversibilidade térmica persiste para além de  $T_B$ , até uma temperatura  $T_F$ , pois ainda há alguns momentos magnéticos 'congelados'. O facto da irreversibilidade térmica se estender numa gama maior de temperaturas e do máximo da curva ZFC ser mais ou menos pronunciado provavelmente deve-se à existência de uma distribuição de energia mais ou menos estreita, respectivamente, associada a diferentes configurações dos spins e, eventualmente, a uma menor ou maior distribuição de tamanhos de partículas [113].

Sistemas de nanopartículas de magnetite [123], maguemite [111] e ferritina [113] apresentam irreversibilidades térmicas análogas às dos di-ureasils dopados com Fe(III) (ver figura 4.16). Como foi referido na secção 1.2, a ferritina é uma proteína constituída por um 'núcleo' de ferrihidrite, com cerca de 70Å de diâmetro, rodeado por uma proteína, constituindo um exemplo de um sistema de nanopartículas de ferrihidrite sem interacções [113]. No entanto, sistemas de nanopós de ferrihidrite apresentam curvas de susceptibilidade em função da temperatura diferentes, devido a interacções entre partículas (figura 4.24) [117]. Os valores de  $T_B$  e tamanho de partículas de ferrihidrite na ferritina são da mesma ordem de grandeza dos apresentados pelos di-ureasils dopados com Fe(III) ( $T_B \approx 12\text{K}$ ) mas substancialmente inferiores ao valor da ferrihidrite com interacções ( $T_B \approx 55\text{K}$ ).



**Figura 4. 24** dependência da susceptibilidade com a temperatura num sistema de nano-pós de ferrihidrite [117].

A análise dos dados de susceptibilidade das amostras dopadas com Fe(III) foi realizado através do ajuste da curva 'FC' com a equação (4.51), lei de *Curie-Weiss* com um termo de susceptibilidade independente da temperatura,  $\chi_0$ , que inclui, por exemplo, a contribuição da matriz. Uma análise simples, em toda a gama de temperaturas, dá origem a  $T_N=2,02\pm 0,05$ ,  $10,3\pm 0,2$  e  $13,3\pm 0,3K$ , respectivamente para concentrações em massa de Fe(III) de 1,2, 3,9 e 5,8%. Na discussão seguinte,  $T_N$  designa temperaturas de ordem associadas a interações entre momentos magnéticos descompensados (ou eventuais interações dipolares entre partículas). Este  $T_N$  é distinto da temperatura abaixo a qual os momentos magnéticos da região interior das partículas de ferrihidrite alinham antiparalelamente, a seguir designado por  $T_N'$  (na ordem de 350K num sistema



**Figura 4. 25** parâmetros de ajuste da eq. 4.50 obtidos para diferentes valores de  $T_{min}$ , nas amostras com: a) 1,2% de Fe(III) e c) 3,9% de Fe(III). Diferentes curvas obtidas pelo ajuste da eq.4.51 desde  $T_{min}$  até 300K para as amostras com: b) 1,2% de Fe(III) e d) 3,9% de Fe(III).

de nano- pós de ferrihidrite [117] e 240K na ferritina [113]). Para as duas maiores concentrações, os valores de  $T_N$  assim obtidos são superiores ao menor valor de temperatura incluído no ajuste, o que é inconsistente, uma vez que o comportamento obtido só deveria ser válido até  $T_N$ . Isto motivou a realização de uma série de ajustes, num intervalo [ $T_{min}$ , 300K], variando-se  $T_{min}$  entre 5 e 100K. A seguir apresenta-se a análise da evolução dos parâmetros obtidos e da qualidade do ajuste (medida em termos do desvio quadrático médio,  $\chi^2$ ) em função de  $T_{min}$ , que permitirá avaliar de um modo mais directo a região de validade da expressão utilizada para o ajuste.

Na figura 4.25 estão representados os parâmetros  $C$  e  $T_N$  obtidos em função de  $T_{min}$ , bem como o valor de  $\chi^2$ , o desvio quadrático médio normalizado pelo número de pontos do ajuste. Na amostra com 1,2% em Ferro observa-se uma diminuição acentuada de  $\chi^2$  (associado a uma melhoria da qualidade do ajuste) desde até  $T_{min}=5$  até 20K e uma diminuição mais suave até 40K. Estes valores são acompanhados por uma descida de  $C$  e  $T_N$  (até  $T_{min}=50$ K) sendo  $T_N \approx 0$  para  $T_{min} \sim 20$ K (figura 4.25a)).  $\chi_0$  varia entre  $-10^{-7}$  e  $+10^{-7}$  emu/Oe.g, valores da ordem de grandeza da susceptibilidade da matriz. De um modo análogo, na amostra com 3,9% em Ferro observa-se uma diminuição acentuada de  $\chi^2$  desde até  $T_{min}=5$  até 40K e uma descida sistemática de  $C$  e  $T_N$ , sendo  $T_N=0 \pm 2$ K, na vizinhança de  $T_{min}=40$ K. O termo independente da temperatura,  $\chi_0$ , toma valores que correspondem ao zero do programa de ajuste ( $10^{-14}$ ).

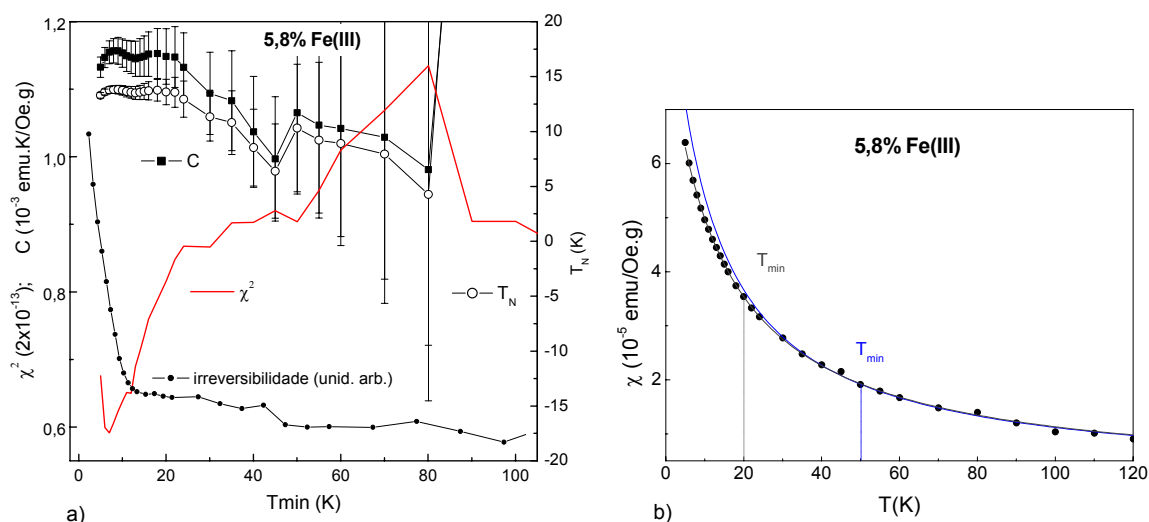
A variação de  $\chi^2$  serve como critério para estabelecer que, numa primeira análise, acima de 40K, as duas amostras têm um comportamento descrito essencialmente por uma lei de Curie simples, com  $T_N=0 \pm 4$ K e  $\chi_0 \approx \chi_{matriz}$  e  $T_N=0 \pm 4$ K e  $\chi_0=0$ , respectivamente para as concentrações 1,2 e 3,9% em Fe(III). O limite inferior de validade deste comportamento corresponde, sensivelmente (mas não exactamente), à temperatura onde começa a irreversibilidade térmica,  $T_F$ . Acima de 40K os valores de  $\chi^2$ ,  $C$  e  $T_N$  têm uma variação menor, sendo possível considerar uma região onde o limite inferior do intervalo considerado não é crítico. Como se pode observar na figura 4.25b) e d), a diferença entre os ajustes obtidos com  $T_{min}=40$ K ( $\sim T_F$ ) e  $T_{min}=50$ K não é significativa, de modo que este último reproduz os dados experimentais até  $T=T_F$ . Pelo contrário, o ajuste com  $T_{min}=T_F$  não reproduz os dados experimentais abaixo de  $T_F$ , de modo que a susceptibilidade toma valores inferiores aos dados pela sua extrapolação (figura 4.25b e 4.25d). Este comportamento pode ser compreendido qualitativamente, uma vez que, apesar do campo aplicado em arrefecimento, ainda poderão existir momentos que, abaixo de  $T_F$ , bloqueiam numa determinada direcção, deixando de contribuir para o aumento da susceptibilidade à medida que  $T$  diminui. Se o campo em que a amostra é arrefecida for mais elevado é de esperar que o valor da 'susceptibilidade' aumente (como se pode observar comparando duas figuras apresentadas na referência [111]).

Fica em aberto a atribuição de significado físico à diminuição sistemática de  $C$  e  $T_N$  observada e aos valores negativos de  $T_N$ . *El-Hilo* et al. [124] consideram a existência de um  $T_N$

efectivo, resultante do balanço entre uma contribuição positiva, devida aos momentos bloqueados de cada partícula e uma contribuição negativa, devida à interacção dipolar entre partículas. Concluíram que a contribuição positiva diminui à medida que se consideram temperaturas mais elevadas e todas as partículas ficam desbloqueadas [124], o que está de acordo com a diminuição de  $T_N$  observada nos di-ureasils dopados com Fe(III).

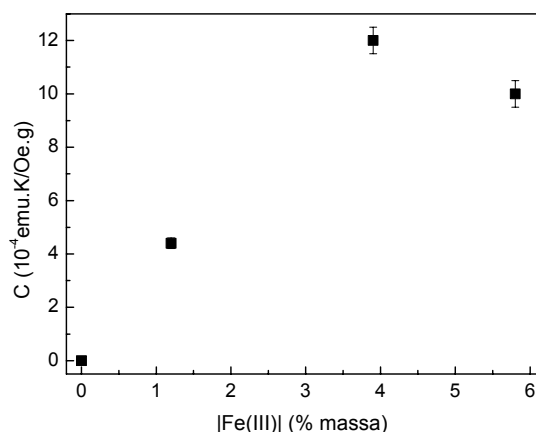
Na amostra com concentração mais elevada o comportamento é diferente: à medida que  $T_{min}$  aumenta de 8 até cerca de 30K o valor de  $\chi^2$  aumenta, enquanto que  $C$  e  $T_N$  têm uma ligeira diminuição (figura 4.26a). Acima de  $T_{min} \sim 30K$ ,  $\chi^2$  e os parâmetros de ajuste mantêm-se constantes, Excepto no ponto a  $T_{min} = 80K$  onde  $\chi^2$  é elevado. Este efeito espúrio provém do facto do ponto medido a  $T=80K$  estar fora da tendência definida pelos pontos vizinhos (figura 4.26b)). O facto dos parâmetros se manterem quase constantes, permite que um ajuste realizado com  $T_{min}=50K$  (valor escolhido a título de exemplo) reproduza de forma razoável os dados de FC até  $T \sim 25K$ . Ao contrário das amostras anteriores,  $\chi_0$  é da ordem de  $10^{-6}$  emu/Oe.g, apenas 10% inferior ao valor de  $\chi$  a 100K e cerca de uma ordem de grandeza superior ao valor da matriz, indicando a existência de uma fracção considerável de momentos com uma susceptibilidade que pouco depende da temperatura.

A partir dos ajustes realizados até  $T_{min}=40K$  nas concentrações 1,2 e 3,9%, e da constante de Curie obtida (figura 4.27), foi possível obter valores de momento magnético efectivo; respectivamente,  $\mu_{eff}=4,20$  e  $3,82\mu_B$ . Estes valores são inferiores ao valor teórico para  $L=0$  ( $5,32\mu_B$ ), indicando a existência de interacções (antiferromagnéticas) mesmo acima da irreversibilidade. Na



**Figura 4. 26** a) parâmetros de ajuste da eq. 4.50 obtidos para diferentes valores de  $T_{min}$ , na amostra dopada com 5,8% de Fe(III); b) Diferentes curvas obtidas pelo ajuste da eq.4.51 desde  $T_{min}$  até 300K para a amostra com 1,2% de Fe(III).

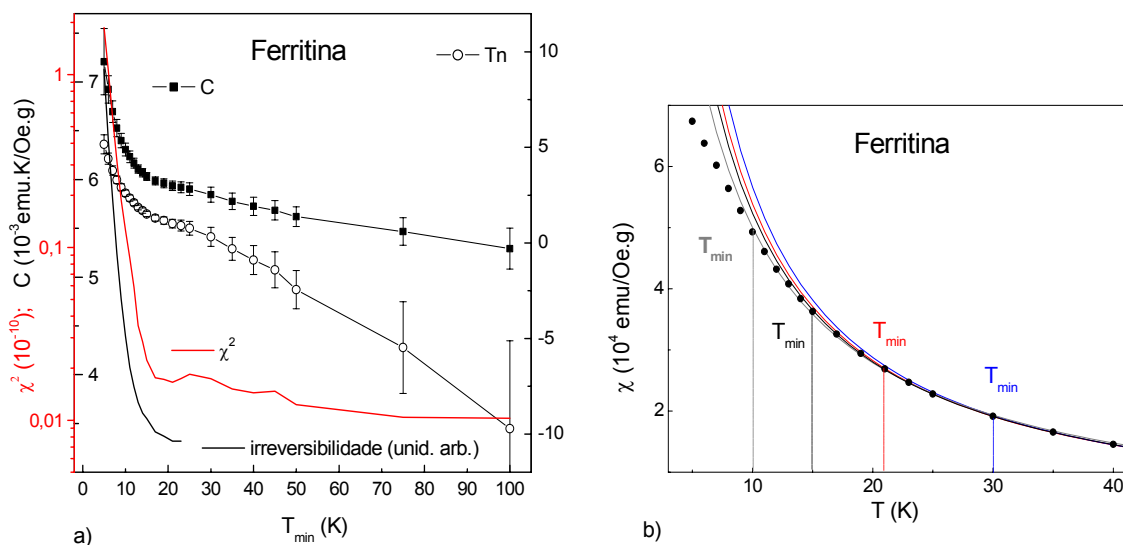




**Figura 4. 28** constante de Curie,  $C$ , em função da concentração de Fe(III).

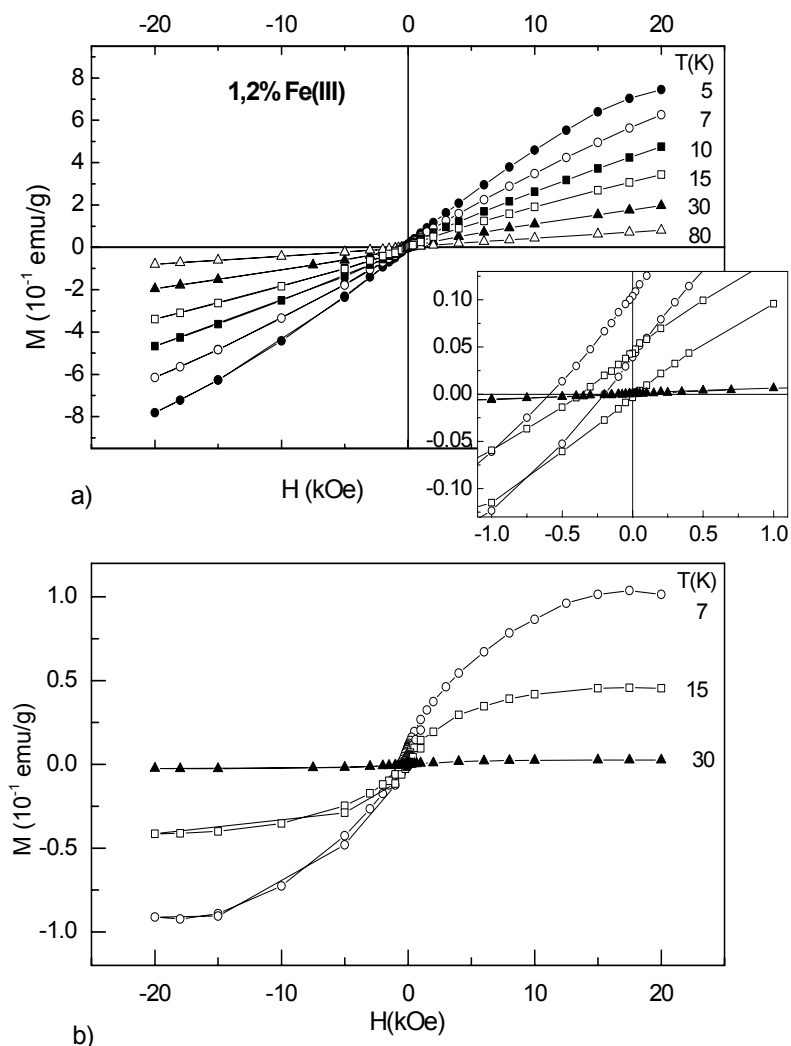
concentração mais elevada, 5,8% Fe(III), a variação de  $\chi^2$  não fornece um critério para a escolha do limite inferior do intervalo de ajuste. Esse limite foi escolhido na região onde os parâmetros de ajuste quase não variam: [40-80K]. Considerando o intervalo de ajuste [50, 300]K é possível estimar o momento magnético efectivo em:  $\mu_{eff}=2,9\mu_B$ , indicando, também, a existência de interações antiferromagnéticas.

Para analisar a consistência deste procedimento e critério de ajuste, foram igualmente analisados os dados experimentais de susceptibilidade da ferritina, apresentados por *Makhlouf et al.* [113], medidos entre 5 e 225K, com um campo magnético de 50Oe. Na ferritina,  $\chi^2$  diminui duas



**Figura 4. 27** a) parâmetros de ajuste da eq. 4.51 obtidos para diferentes valores de  $T_{min}$ , na ferritina[113];  
 b) diferentes curvas obtidas pelo ajuste da eq. 4.51 desde  $T_{min}$  até 300K (dados experimentais obtidos a partir da ref[113] usando o programa WinDig 2.5<sup>®</sup>).

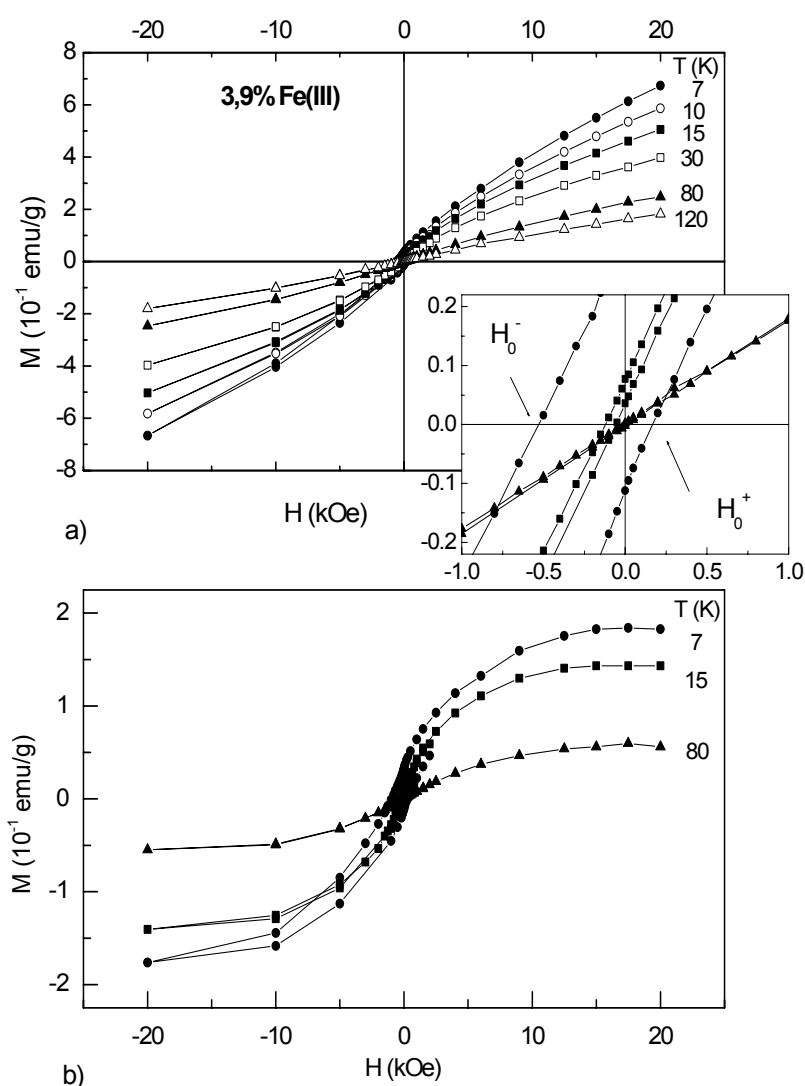
ordens de grandeza à medida que  $T_{min}$  aumenta até  $T_{min}=T_F=21\text{K}$  (figura 4.28a), em escala logarítmica), denotando um considerável aumento da qualidade do ajuste e uma forte correlação de  $\chi^2$  com  $T_F$ . Ao mesmo tempo  $\chi_0=0$ , enquanto que  $C$  e  $T_N$  diminuem de uma forma sistemática. A diminuição de  $T_N$  e a sua passagem para valores negativos está de acordo com o observado nos di-ureasils dopados com Fe(III) e com o modelo de *El-Hilo* et al. [124]. Ainda assim,  $C$  e  $T_N$  têm uma variação ligeira um intervalo [20, 30]K, de modo que o ajuste realizado até  $T_{min}\sim 30\text{K}$  segue razoavelmente os pontos experimentais até  $\sim 21\text{K}$ . Para  $T_{min}=T_F$ ,  $T_N=1\pm 0,2\text{K}$ , sendo zero para  $T_{min}$  entre 25 e 30K. Uma vez que o ajuste realizado até essas temperaturas reproduz os dados experimentais até  $T\sim T_F$  (figura 4.28b) é possível afirmar que, numa primeira aproximação, para  $T > T_F$  a susceptibilidade é ajustável por uma lei de *Curie* 'simples'.



**Figura 4. 29** a) curvas de histerese dos di-ureasils dopados com 1,2% Fe(III) a algumas temperaturas, pormenor sobre a origem (em baixo, à direita) às temperaturas 7, 15 e 30K; b) componente que satura.

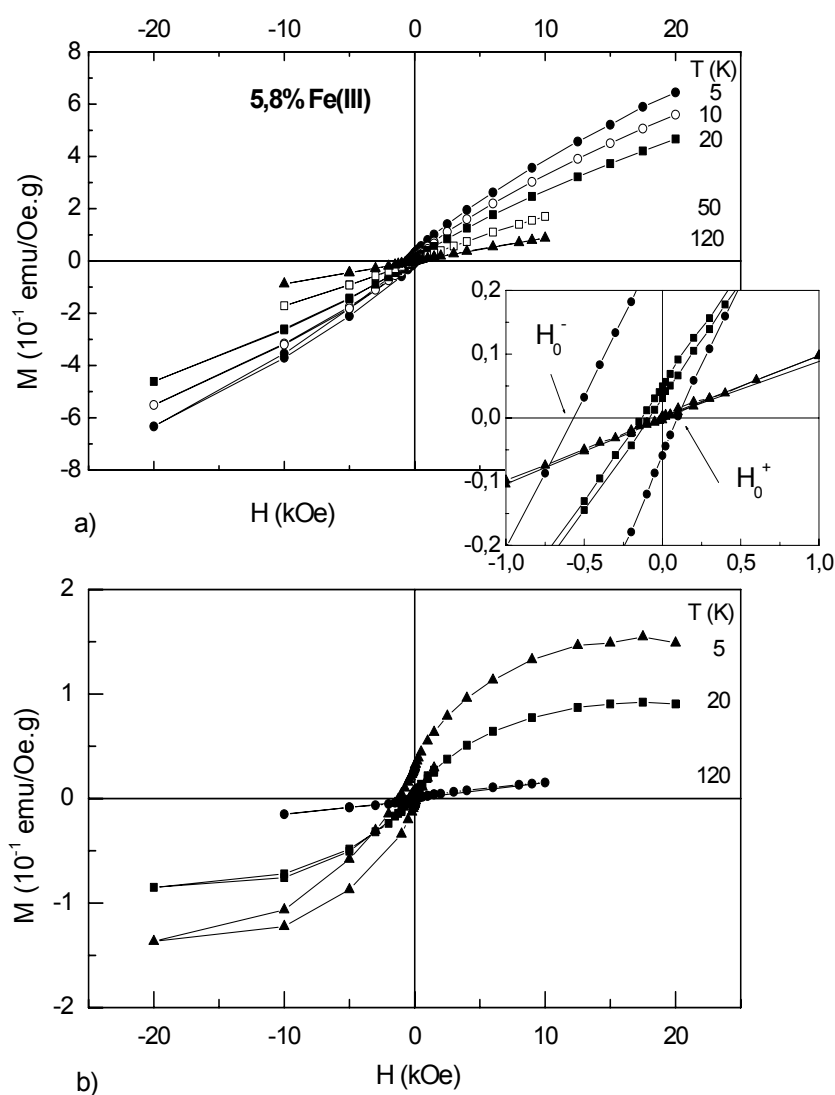
### Medidas de magnetização

Nos di-ureasils dopados com Fe(III), realizaram-se medidas de magnetização em função do campo a diferentes temperaturas entre 5 e 180K (figuras 4.29, 4.30 e 4.31). As medidas foram realizadas em temperaturas crescentes, tendo a amostra sido previamente arrefecida desde a temperatura ambiente até 5K sujeita a um campo de 5kOe. Para determinar as características dos ciclos, as medidas foram realizadas variando o campo desde  $H=+20\text{kOe}$  até  $H=-20\text{kOe}$  e daí até cerca de  $+1\text{kOe}$  (de modo a que a magnetização seja de novo positiva). As curvas obtidas,  $M(H)$ , mostram a coexistência de duas componentes da magnetização: uma que satura e uma outra que se



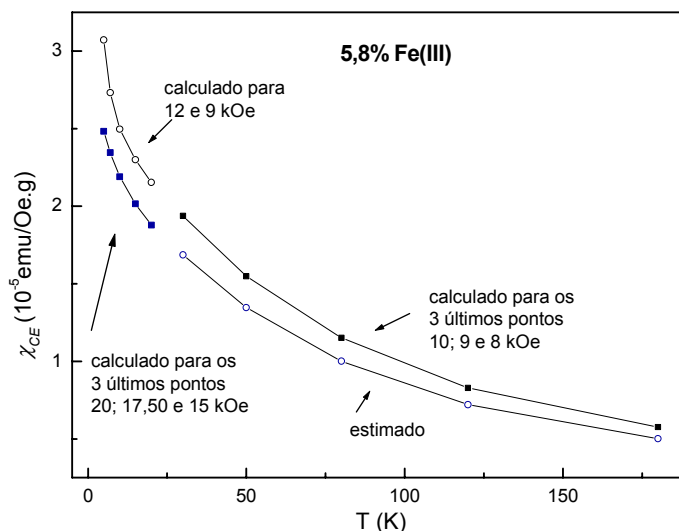
**Figura 4. 30** a) curvas de histerese dos di-ureasils dopados com 3,9% Fe(III) a algumas temperaturas, pormenor sobre a origem (em baixo, à direita), às temperaturas 7, 15 e 80K; b) componente que satura.

mantém linear até ao maior valor de campo sondado. Estas características são típicas de sistemas de nanopartículas antiferromagnéticas [109, 110, 113, 116, 117]. Sistemas de nanopartículas ferromagnéticas e alguns sistemas de partículas ferrimagnéticas não apresentam a componente linear [111, 45]. O declive da componente linear,  $\chi_{CE}$  (susceptibilidade de campo elevado) foi estimado como o declive dos três pontos com maior valor de campo. Este valor constitui um majorante, atendendo ao carácter assintótico da componente que satura. Na amostra mais concentrada (5,8% de Fe(III) em massa), o maior campo aplicado não foi igual para todas as temperaturas. Para  $T < 30\text{K}$  foram medidos pontos até 20kOe (e calculados os valores de  $\chi_{CE}$ ), enquanto que para  $T \geq 30\text{K}$  as medidas foram realizadas até 10kOe. Da mesma forma foram



**Figura 4. 31** a) curvas de histerese dos di-ureasils dopados com 5,8% Fe(III) para algumas temperaturas, pormenor sobre a origem (em baixo, à direita), às temperaturas 5, 20 e 120K; b) componente que satura.

calculados declives na região de 10kOe, para todas as temperaturas. Os valores de  $\chi_{CE}$  para  $T \geq 30K$ , que corresponderiam a campos até 20kOe, foram estimados assumindo que a proporção entre os declives calculados para  $T < 30K$  a 20kOe e 10kOe se mantém constante em toda a gama de temperaturas (figura 4.32).

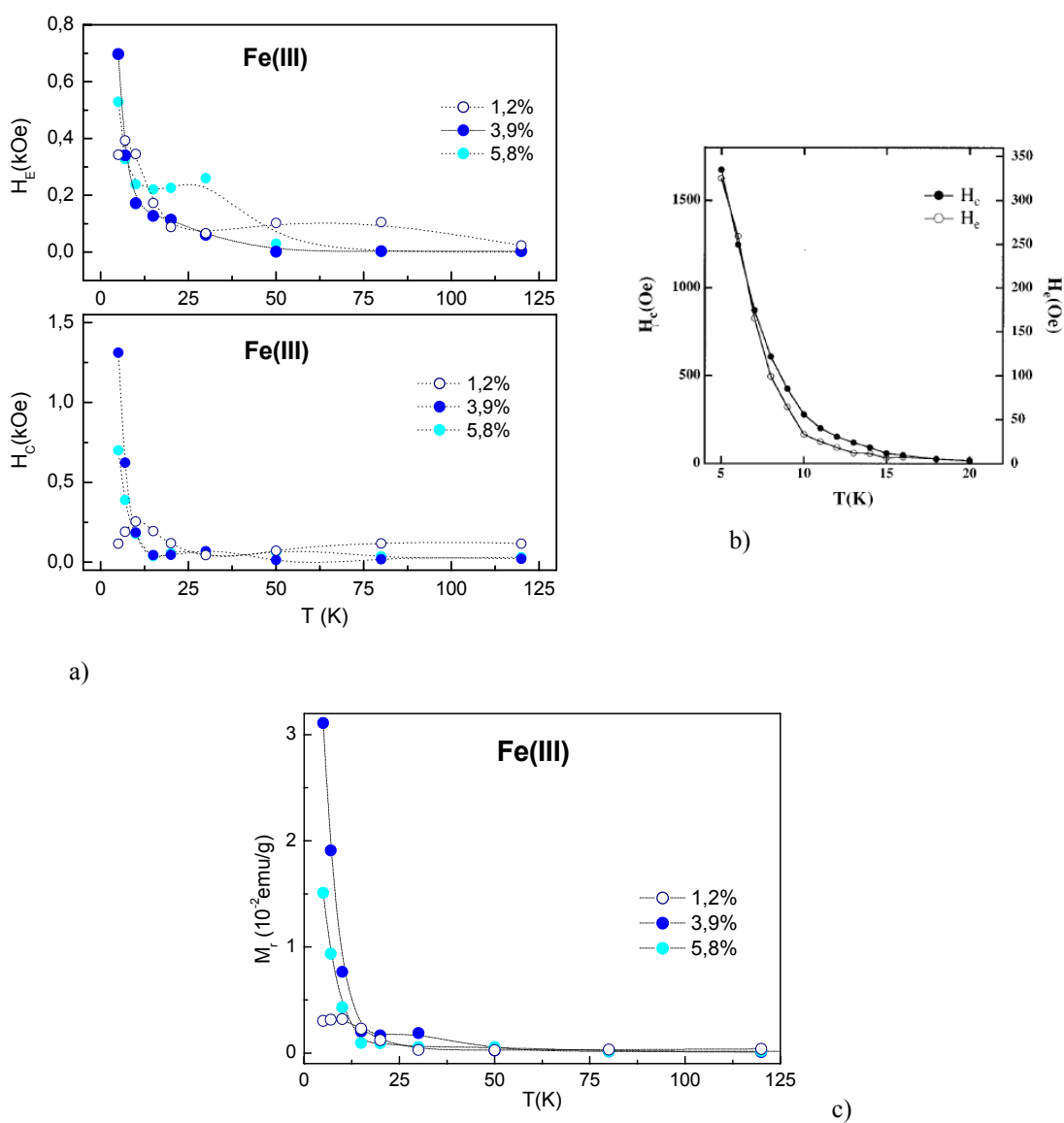


**Figura 4. 32** declive da componente linear da amostra 5,8%Fe(III), valores calculados para os últimos pontos e valores estimados a partir do quociente entre o declive na região de 20 e 10kOe.

É de notar que alguns ciclos histeréticos apresentam uma irreversibilidade que se mantém pelo menos até valores de campo na ordem dos 10kOe e, numa primeira aproximação, até temperaturas na ordem de  $T_F$ . Um aspecto importante a realçar é o facto dos ciclos estarem deslocados para valores negativos de campo. Assim, para caracterizar a irreversibilidade, além da magnetização remanente,  $M_r$ , e do campo coercivo,  $H_C$ , é necessário introduzir o campo de troca  $H_E$ . Estas características são comuns a todas as concentrações estudadas. Os campos coercivo e de troca foram determinados a partir dos dois valores de campo que anulam a componente não linear da magnetização,  $H_0^+$  e  $H_0^-$ , de acordo com:  $H_C = \frac{1}{2} |H_0^+ - H_0^-|$  e  $H_E = \frac{1}{2} |H_0^+ + H_0^-|$ . Os valores de campo que anulam a magnetização foram obtidos a partir do zero de uma função polinomial de terceiro grau, ajustada aos pontos em torno de  $M=0$  (cerca de  $\pm 2000$  Oe).

Nas duas concentrações mais elevadas, 3,9 e 5,8%, o campo coercivo e o campo de troca diminuem rapidamente com a temperatura.  $H_C$  diminui até  $T=15K$ , mantendo um valor residual ( $\sim 10$  Oe) até altas temperaturas, enquanto que  $H_E$  diminui até à mesma temperatura, sobrevivendo até  $T=30K$ . Estas temperaturas correspondem a  $T_B$  e  $T_F$ , o que sugere a relação entre os fenómenos de 'congelamento' dos momentos magnéticos e a(s) anisotropia(s) responsável(eis) por  $H_C$  e  $H_E$  (ver

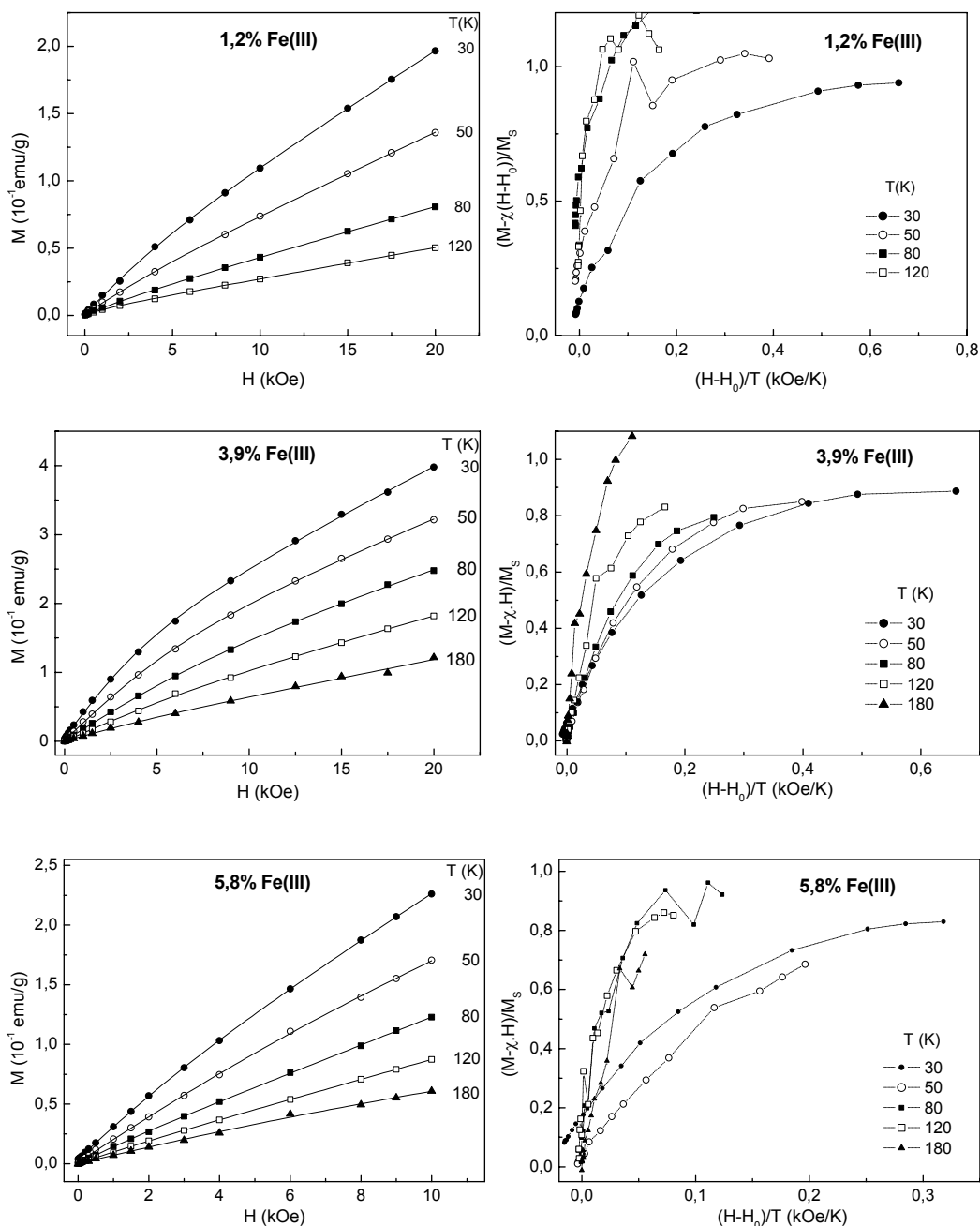
figura 4.23b)). A amostra com 3,9% de Fe(III) apresenta maiores valores de  $H_C$  e  $H_E$ , na ordem dos kOe. A amostra de mais baixa concentração (1,2% em massa de Fe(III)) apresenta um comportamento diferente:  $H_C$  aumenta até  $T=10K$  diminuindo até  $T\sim 30K$  e mantendo um valor na ordem das dezenas de Oe até 120K. O valor de  $H_E$  aumenta até  $T=7K$ , mantendo um valor constante (superior ao apresentado pelas duas amostras mais concentradas) até 120K. Será necessário um estudo mais detalhado para compreender este comportamento. Como foi referido na secção 4.1.4, a existência de um desvio do ciclo histerético pode ser compreendida considerando a existência de spins desalinhados (com um certo ângulo diferente de zero em relação ao alinhamento antiparalelo tomado pela maioria dos spins da partícula), preferencialmente localizados à



**Figura 4. 33** dependência de  $H_C$  e  $H_E$  com a temperatura, nas amostras: a) U(2000)Fe(III); b) ferritina[113]; c) dependência de  $M_r$  com a temperatura nas amostras dopadas com Fe(III).

superfície. Abaixo de  $T_F$ , esses spins 'congelam' em determinadas direcções, acoplando com os spins interiores antiferromagnéticos. Tal como foi observado noutras propriedades, os campos coercivo e de troca exibidos pelos di-ureasils dopados com Fe(III) têm uma dependência com a temperatura análoga à descrita para a ferritina [113] (figura 4.33b)), com valores de  $H_C$  e  $H_E$  da mesma ordem de grandeza.

A magnetização remanente,  $M_r$ , diminui acentuadamente com a temperatura (figura



**Figura 4. 34** ajustes com a lei de *Langevin* modificada (eq. 4.52, à esquerda) nos di-ureasils dopados com Fe(III). Na coluna da direita: curvas normalizadas -  $(M - \chi_{CE}H)/M_S$  vs.  $(H - H_0)/T$ .

4.33c)), tendo valores residuais acima de  $T=30\text{K}$ ,  $50\text{K}$  e  $30\text{K}$ , respectivamente para as concentrações 1,2%, 3,9% e 5,8% em Fe(III). Na amostra menos concentrada, a dependência de  $M_r$  com a temperatura é idêntica à dependência de  $H_C$ , com um máximo para  $T=10\text{K}$ . A amostra com 3,9% de Fe(III) apresenta os maiores valores de  $M_r$ , de forma análoga ao sucedido com  $H_C$  e  $H_E$ .

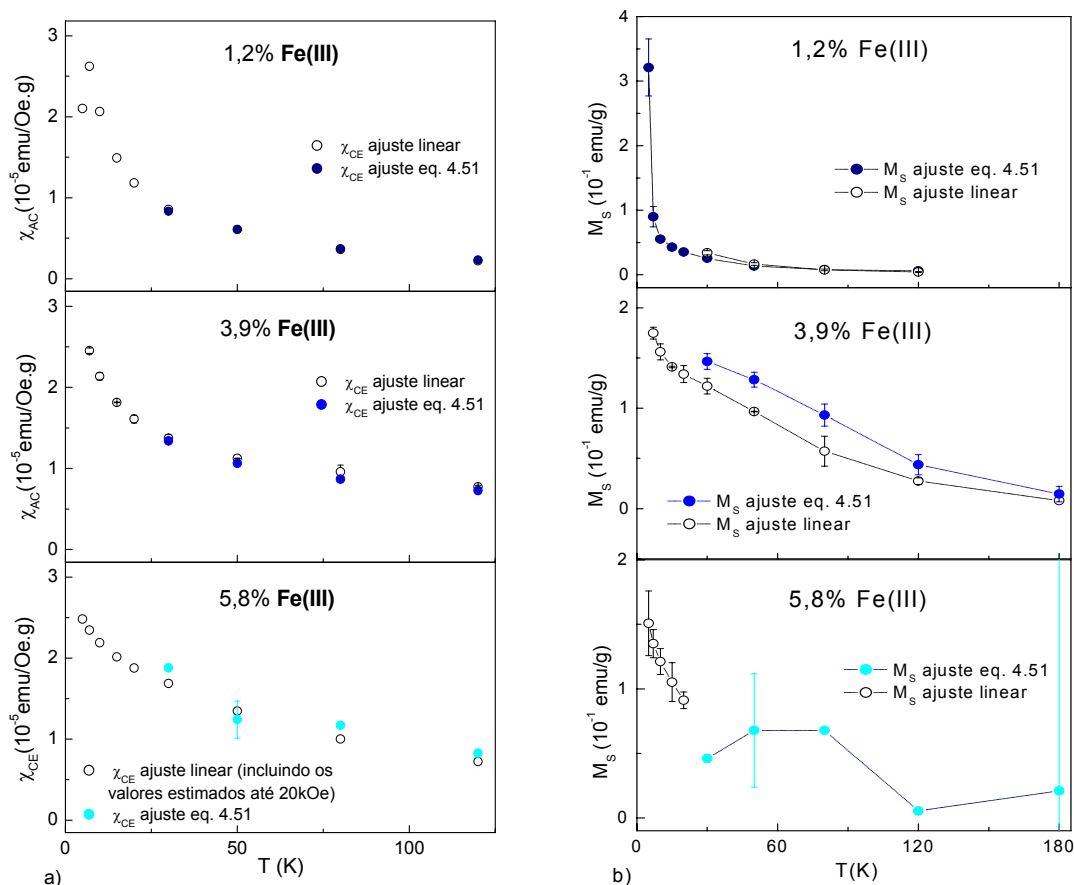
Acima de  $T_B$ , as curvas de magnetização do ramo descendente desde o campo máximo até  $H=0$  foram ajustadas com a seguinte equação:

$$M = M_S \left[ \operatorname{cotgh} \left( \frac{\mu_p (H - H_0)}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu_p (H - H_0)} \right] + \chi_{CE} \cdot H \quad (4.52)$$

que contém um termo de *Langevin* (associado à componente que satura) e um termo linear associado a uma susceptibilidade de altos campos,  $\chi_{CE}$ , característico de sistemas de partículas antiferromagnéticas [109, 110, 113, 116, 117]. Nestes materiais, o momento magnético médio,  $\mu_p$ , deve-se aos momentos magnéticos não compensados. O parâmetro  $H_0$  foi introduzido de modo a ter em conta o facto de, para  $H=0$ ,  $M$  não ser nulo, devido dos valores de  $H_C$  e  $H_E$  residuais. Nesta gama de temperaturas ( $30 \leq T < 120-180\text{K}$ ),  $H_0$  é na ordem dos 500, 100 e 100Oe, respectivamente para as concentrações 1,2, 3,9 e 5,8% de Fe(III). Na figura 4.34, à esquerda, estão representados os ajustes com a equação 4.52. A verificação da existência de uma curva de magnetização universal pode ser conseguida pela subtracção da componente linear à magnetização, a normalização por  $M_S$  e a sua representação em função de  $(H-H_0)/T$  (figura 4.34, à direita). A existência dessa curva universal implica que  $\mu_p$  seja constante. Nas medidas a mais alta temperatura esse comportamento é verificado, aproximadamente. No entanto, as curvas a mais baixas temperaturas ( $T \leq 50\text{K}$ ) apresentam maiores desvios. Isto indica que a essas temperaturas ainda existem partículas bloqueadas, de modo que o momento magnético médio das partículas varia com a temperatura, estando de acordo com a irreversibilidade térmica observada nas medidas de susceptibilidade. A evolução dos diferentes parâmetros de ajuste com a temperatura e concentração de ferro é exposta nas figuras seguintes.

O declive de altos campos da curva de magnetização da componente linear diminui com a temperatura, como se mostra na figura 4.35a), sendo maior quanto maior é a concentração de Fe(III). Na duas amostras com menor concentração de Fe(III) (1,2% e 3,9%) os valores de  $\chi_{CE}$  obtidos pelo ajuste da equação 4.52 estão de acordo com os valores obtidos a partir do declive dos três últimos pontos. Na amostra mais concentrada (5,8% de Fe(III), em massa) isso não acontece, o que poderá estar relacionado com o facto do método usado na determinação de  $\chi_{CE}$  a partir do ajuste linear tentar 'simular' a existência de medidas até 20kOe, enquanto que o ajuste da equação 4.52 considera apenas os pontos existentes. *Néel* [125] propôs duas origens para a susceptibilidade de altos campos em nanopartículas antiferromagnéticas: acima de  $T_B$  advém da orientação aleatória das partículas que pode ser alterada por variação do campo aplicado, enquanto que abaixo de  $T_B$  há





**Figura 4. 35** a) declive de altos campos  $\chi_{CE}$  obtido a partir de um ajuste linear aos três últimos pontos e do ajuste com a eq. 4.52; b) magnetização de saturação obtida a partir de um ajuste linear aos três últimos pontos e do ajuste com a eq. 4.52.

uma contribuição suplementar devida à influência do campo aplicado nas camadas antiferromagnéticas exteriores. Na situação particular de um campo aplicado perpendicularmente a partículas com um número par de planos de spins alinhados paralelamente, há uma interacção entre o campo aplicado e os planos limite, que origina a rotação do eixo antiferromagnético ao longo da partícula. Esta susceptibilidade 'adicional' foi estimada por Néel como sendo da ordem de grandeza da susceptibilidade acima de  $T_B$  e fortemente dependente da temperatura [125].

A dependência da magnetização de saturação com a temperatura, para as três amostras estudadas está representada na figura 4.35b). Na amostra menos concentrada,  $M_s$  diminui acentuadamente até temperaturas na ordem de  $T_B$ . Para a concentração 3,9% de Fe(III) a diminuição é aproximadamente linear. Na amostra mais concentrada, acima de  $T_B$ ,  $M_s$  tem um decréscimo com a temperatura menos regular mas qualitativamente idêntico à da amostra com 3,9% de Fe(III). Para comparar mais consistentemente o comportamento das amostras é necessário, nesta fase, referir os valores do momento magnético normalizado ao conteúdo de ferro das

amostras. Para  $T=7K$ , o momento magnético de saturação (atrás designado magnetização de saturação) por massa de ferro diminui com a concentração:  $M_S=8,35, 4,7$  e  $2,3\text{emu/gFe(III)}$ , respectivamente para as amostras com concentração 1,2%, 3,9% e 5,8% em Fe(III). Esta evolução com a concentração é igual à observada para  $\mu_{eff}$  (calculado acima da irreversibilidade térmica nas curvas de susceptibilidade, pág. 94 e 95), indicando que, acima e abaixo de  $T_F$ , o número de átomos de ferro descompensados diminui com a concentração de ferro. Os valores de  $M_S$  por massa de ferro são da ordem de grandeza dos valores encontrados para nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3[111]$  e ferrihidrite[110].

Segundo *Makhlouf* et al. [113], na ferritina, para  $T$  entre  $T_B$  e  $0,2T_N'$  (sendo  $T_N'\approx 240K$  a temperatura de Néel dos momentos do núcleo das partículas), a magnetização de saturação,  $M_S$ , decresce linearmente com a temperatura:

$$M_S = M_0 \frac{(T_N' - T)}{T_N'} \quad (4.53)$$

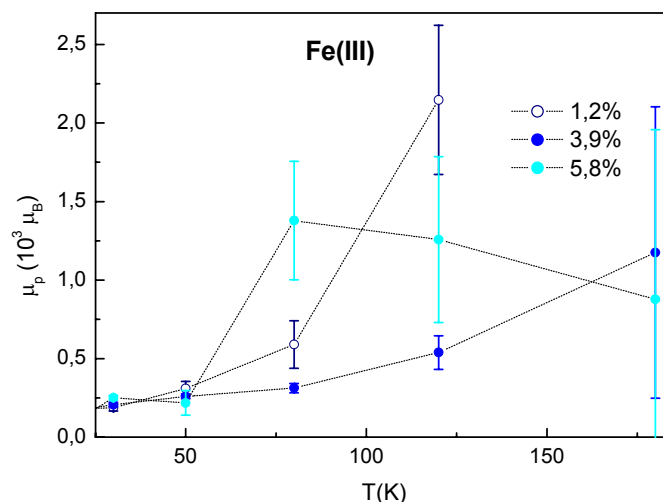
onde  $M_0$  é a magnetização de saturação extrapolada para  $T=0K$ . Esta dependência pode indicar que  $M_S$  tem origem nos momentos superficiais, uma vez que, na vizinhança de  $T_N'$  estes devem variar linearmente com  $T_N' - T$ , de acordo com *Mills* [126]. Nestas condições, a extrapolação para  $M_S=0$  poderá fornecer uma estimativa de  $T_N'$ . Considerando que na amostra com concentração 3,9% em Fe(III)  $M_S$  segue a dependência expressa na equação 4.53, obtém-se  $T_N=190\pm 20K$ . Este valor é da ordem de grandeza da temperatura de Néel da ferritina (240K) [113], e sensivelmente metade o valor obtido para nano-pós de ferrihidrite com tamanho médio 30-50Å [117].

A partir das medidas magnéticas é possível estimar a dimensão média das partículas e o número médio de átomos de ferro descompensados. A magnetização de saturação é igual ao produto do momento magnético médio das partículas ( $\mu_p$ ) pelo número de partículas,  $N$ , alinháveis por acção do campo aplicado. Por seu lado,  $N$  é igual ao quociente entre a massa total das partículas e a massa de cada partícula, de modo que [117]:

$$M_S = N \cdot \mu_p = \frac{m_{\text{total partículas}}}{m_{\text{partícula}}} \mu_p \quad (4.54)$$

$$M_S / m_{\text{total partículas}} = \frac{\mu_p}{\rho V_{\text{partícula}}}$$

No caso particular dos di-ureasils dopados com Fe(III)  $M_S$  e  $\mu_p$  variam com a temperatura, indicando que o número de partículas susceptíveis de serem alinhadas com o campo aplicado e a configuração dos momentos desalinhados e descompensados responsáveis por  $\mu_p$  variam com a temperatura. A dependência do momento magnético médio de uma partícula,  $\mu_p$ , com a temperatura é apresentada na figura 4.36. Assim, não é possível afirmar que, a uma determinada temperatura,  $N$



**Figura 4.36** momento magnético médio das partículas,  $\mu_p$ , obtido a partir do ajuste com a eq. 4.52.

corresponde ao número total de partículas, ou seja, que  $m_{\text{total partículas}}$  corresponde à massa total de ferrihidrite. Ainda assim, é possível estimar a ordem de grandeza do volume das partículas, tendo em conta a densidade típica dos óxidos de ferro ( $\rho \approx 4 \text{g/cm}^3$ , ver tabela 1.1), e, considerando-as esféricas, com raio  $R$ . A partir de  $M_S$  obtido a  $T=7\text{K}$  (baixa temperatura, situação mais próxima da saturação) e  $\mu_p$  a 80K (acima da irreversibilidade) foi possível estimar um raio de 36, 40 e 76Å, respectivamente para as concentrações 1,2, 3,9 e 5,8%. Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por SAXS (ver tabela 4.1), indicando que, de facto, na análise realizada estão em causa as partículas observadas por SAXS que são as partículas observadas por DRX e identificadas como ferrihidrite.

De acordo com Néel, citado em [113], os materiais antiferromagnéticos possuem um momento magnético diferente de zero devido à existência de iões não compensados, de modo que:

$$\mu_p = N_{nc} \mu_{Fe} \quad (4.55)$$

onde  $N_{nc}$  é o número de átomos não compensados e  $\mu_{Fe} = 5\mu_B$  é o momento de cada ião de Ferro. Assim, é possível estimar  $N_{nc}$  em 86, 65 e 216, para as concentrações 1,2, 3,9 e 5,8% em massa de Fe(III). Ainda segundo Néel [113], o número de iões não compensados,  $N_{nc}$ , é da ordem da raiz quadrada do número total de iões da partícula antiferromagnética,  $N$ . Esse número foi determinado tendo em conta que, na ferrihidrite, a distância entre átomos de Ferro é da ordem de 3Å [62] e considerando os raios das partículas obtidos por SAXS (na aproximação a partículas esféricas).  $N_{nc}$  foi estimado a partir da equação 4.55, estando de acordo com os valores decorrentes das medidas magnéticas, como se pode observar na tabela 4.1. Desta estimativa decorre ainda que a percentagem de iões não compensados é 5%, 0,8% e 1%, para concentrações crescentes em Fe(III).

amostra (% Fe(III))	R obtido por SAXS (Å) (partículas esféricas)	R estimado pelas medidas magnéticas (Å)	$N_{nc}$ estimado a partir de $\mu_p$	$N_{nc}=\sqrt{N}$
1,2	23,9	36	86	46
3,9	38,3	40	65	88
5,8	48	76	216	122

**Tabela 4. 1** comparação do raio das partículas e do número de átomos de ferro descompensados

A partir da aplicação da lei de *Curie-Weiss* a diferentes intervalos de temperatura, foi possível concluir que, nas duas amostras com menor concentração de Fe(III), para  $T > T_F$ , a susceptibilidade pode ser descrita por uma lei de *Curie*:  $\chi = \frac{C}{T}$ , uma vez que  $T_N$  e  $\chi_0$  são residuais. Por outro lado, foi possível ajustar as curvas  $M(H)$  com uma equação de *Langevin* (4.52). Uma vez que para  $T > T_F$  o parâmetro  $H_0$  é pequeno, é possível escrever a susceptibilidade, para pequenos valores de  $H$ :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{M_S}{H} \left[ \operatorname{cotgh} \left( \frac{\mu_p H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu_p H} \right] + \chi_{CE} \quad (4.56)$$

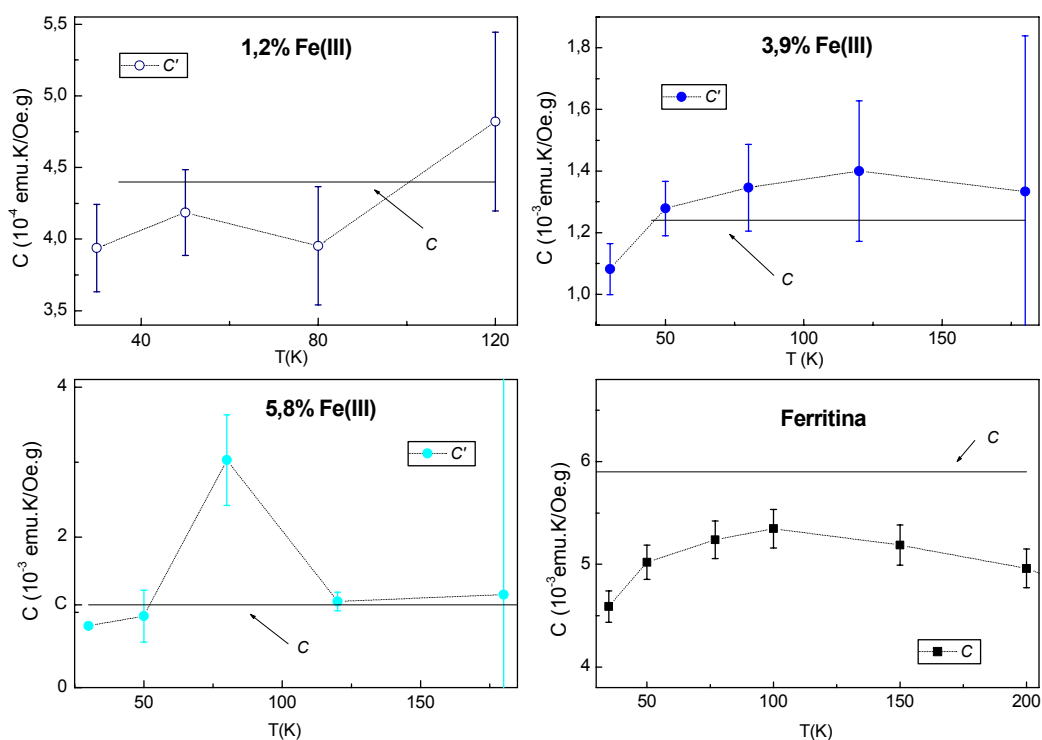
Expandindo a função  $\operatorname{cotgh}$ , de modo a obter também uma lei de *Curie*, fica, para  $\frac{\mu_p H}{kT} \ll 1$ ,

$$\chi(T) = \frac{M_S(T)\mu_p(T)}{3kT} + \chi_{CE}(T) = \frac{M_S(T)\mu_p(T)}{3k} + \chi_{CE}(T)T = \frac{C'}{T} \quad (4.57)$$

sendo  $C'$  uma constante de *Curie*, definida a partir de parâmetros de ajuste da lei de *Langevin*, com:

$$C' = \frac{M_S(T)\mu_p(T)}{3k} + \chi_{CE}(T)T \quad (4.58)$$

Na figura 4.37 apresenta-se a comparação dos valores de  $C'$  decorrente do ajuste de *Langevin* às medidas de  $M(H)$ , com o valor de  $C$  obtido a partir das medidas de susceptibilidade a baixo campo, das amostras dopadas com Fe(III), verificando-se que estão de acordo, com diferenças na ordem dos 10%. Este facto é mais um argumento em favor da validade da análise realizada às curvas de susceptibilidade e magnetização. Na ferritina (dados da ref[113]), a concordância entre  $C$  e  $C'$  não é tão clara, dentro das margens de erro estimadas, embora a sua diferença seja na ordem dos 10%, tal como nos di-ureasils dopados com Fe(III).



**Figura 4. 37** comparação da constante  $C'$  (obtida a partir da eq. 4.58) com a constante de Curie,  $C$  (obtida a partir das medidas de susceptibilidade (figura 4.27), para os di-ureasils dopados com Fe(III) e para a ferritina (com dados obtidos na ref[113]).

O método de análise de resultados de  $\chi(T)$  e  $M(H)$  apresentado nesta secção e a sua relação com a lei de *Langevin* contrasta com a análise proposta por *Seehra* et al. [116]. Nesse trabalho, a partir da equação (4.56) e da relação (4.53) é apresentado a seguinte dedução:

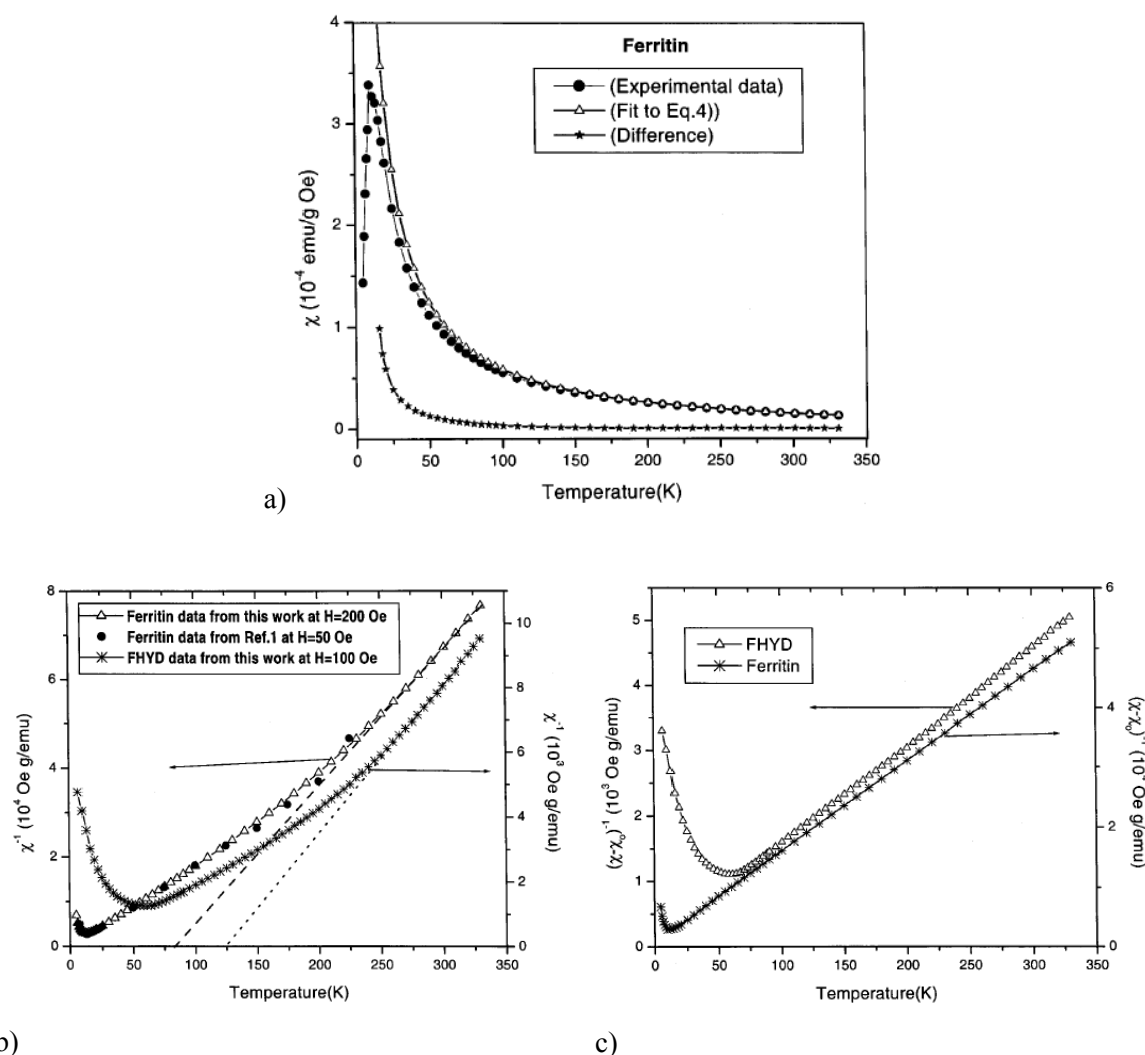
$$\chi(T) = \frac{M_S(T)\mu_p(T)}{3kT} + \chi_{CE}(T) = \frac{M_0(T'_N - T)\mu_p(T)}{T'_N 3kT} + \chi_{CE}(T) = \left[ \chi_{CE}(T) - \frac{M_0\mu_p(T)}{T'_N 3k} \right] + \frac{M_0\mu_p(T)}{3kT}$$

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T} \quad (4.59)$$

sendo  $C = \frac{\mu_p M_0}{3k}$  e  $\chi_0 = \left[ \chi_{CE}(T) - \frac{M_0\mu_p(T)}{T'_N 3k} \right]$ . A definição de  $C$  implica que  $\mu_p$  seja constante, o

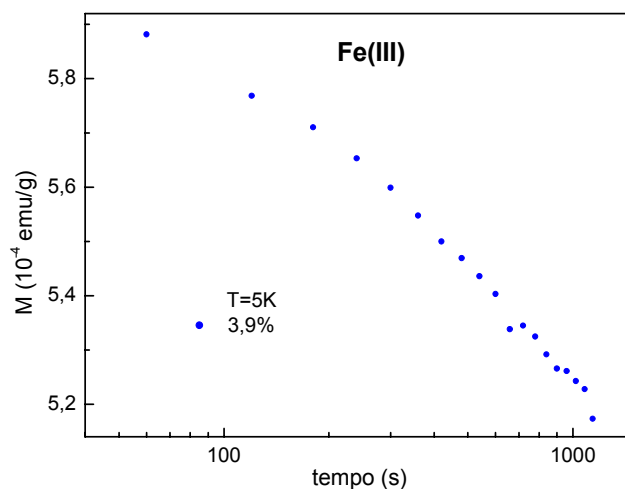
que não acontece (de acordo com os mesmos autores). Desse modo, tendo em conta a definição de  $\chi_0$  fica implícito que  $\chi_{CE}$  não depende da temperatura, o que não é razoável. Além disso, a aplicação da equação (4.59) à ferritina, dá origem a um ajuste que só segue os valores experimentais para  $T > 100K$  (sendo  $T_B \sim 12K$ ) (figura 4.38a)), enquanto que com o método agora proposto é possível um bom ajuste até  $T = 20K \sim T_F$ . Ou seja, um ajuste numa gama de temperaturas mais extensa e uma

razão estatística e física para o limite inferior encontrado: respectivamente, a existência de um mínimo de  $\chi^2$  e o início da irreversibilidade térmica. Além disso, não foi possível reproduzir os resultados realizados por *Seehra et al*[116]. Esses resultados não foram obtidos a partir de um ajuste global: a determinação de  $\chi_0$  foi realizada a partir da curva do inverso da susceptibilidade (figura 4.38b)), o que realça os valores de altas temperaturas, enquanto que a constante de *Curie* foi determinada a partir da curva  $1/(\chi\chi_0)$  (figura 4.38c). Este procedimento parcial carece de justificação.



**Figura 4. 38** a) dependência da susceptibilidade com a temperatura para a ferritina (procedimento ZFC) e diferença entre os dados experimentais e o ajuste com a equação 4.59 (designada como Eq. 4); b) dependência do inverso da susceptibilidade com a temperatura para a ferritina e ferrihidrite (designada como FHYD); c) dependência do inverso de  $(\chi\chi_0)$  com a temperatura para a ferritina e ferrihidrite. A ref. 1 citada na legenda da figura corresponde à ref. [113].

Os fenómenos de metaestabilidade analisados conduzem igualmente a uma variação temporal da magnetização, após uma alteração do campo magnético aplicado. Estudos preliminares da evolução temporal da magnetização demonstram a existência de fenómenos de relaxação (figura 4.39). Na escala temperaturas/tempo sondada, a magnetização decresce logaritmicamente com o tempo, de acordo com a expressão (4.49). Um futuro estudo mais aprofundado poderá conduzir à determinação de uma distribuição de barreiras de energia e daí a uma estimativa da distribuição de tamanhos das partículas.



**Figura 4. 39** curva de relaxação obtida para a amostra 3,9% Fe(III), a partir da aplicação de um campo de 10kOe e da passagem desse campo a zero, em  $t=0$ .





## Capítulo 5

### Considerações finais

#### 5.1 Resumo e conclusões

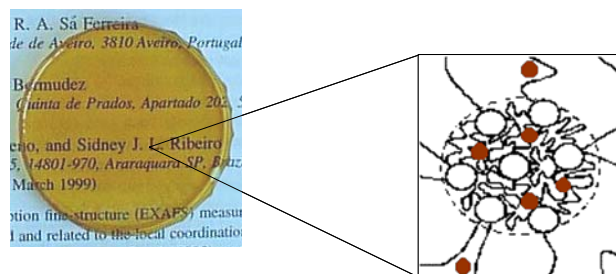
Os híbridos orgânicos – inorgânicos sintetizados pelo processo sol-gel, a baixas temperaturas, são nanomateriais com propriedades físico – químicas variadas, com possibilidade de serem usados como sistemas multi-funcionais. Em trabalhos recentes, os di-ureasils mostraram propriedades de condutividade iónica e luminescência muito interessantes [11-32]. Nesses trabalhos, a estrutura local dos di-ureasils não dopados foi modelada com base em estudos de DRX, SAXS, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e Raman, calorimetria diferencial de varrimento e luminescência, como um conjunto de domínios siliciosos, com cerca de 5Å de raio de giração, espacialmente correlacionados, dispersos num meio rico em polímero. A distância média depende do tamanho da cadeia polimérica, sendo ~40Å nos híbridos U(2000) [29, 87, 88].

Em estudos anteriores, os di-ureasils dopados com Neodímio mostraram uma emissão no infravermelho, com possível aplicação em sistemas ópticos [14, 20]. As propriedades magnéticas dos sistemas U(2000)Nd(III), mostram a interacção dos momentos magnéticos dos íons Neodímio com o ambiente químico e a ausência de interacções entre os seus momentos magnéticos. Deste modo, a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura foi ajustada com uma equação de *Van Vleck* [92, 94], tendo-se obtido um desdobramento do nível  $^9I_{9/2}$   $\Delta = 666 \pm 12\text{K}$  (na amostra com 2,6% de Nd(III)), de acordo com as medidas espectroscópicas. A estrutura local destes materiais não está completamente compreendida, em particular a interacção dos íons Nd(III) com a rede e a perda de correlação dos domínios siliciosos, observadas por SAXS.

Neste trabalho, o SAXS revelou-se uma técnica útil no estudo da nanoestrutura dos di-ureasils dopados com sais de Ferro e Neodímio. Com esta técnica é possível observar heterogeneidades de densidade electrónica, numa escala de 1 a 100 nm, a escala característica dos materiais nanoestruturados. Ao contrário das técnicas de observação por microscopia electrónica, a

técnica de SAXS salienta as características médias do sistema, em vez das suas características locais particulares. A equação de *Beaucage* [82] foi usada com sucesso num ajuste único das curvas de SAXS dos di-ureasils, dadas as suas características bifásicas e multiestruturais. Destes ajustes obtiveram-se parâmetros que caracterizam a dimensão das estruturas e as características da sua superfície. Na equação de *Beaucage*, cada nível estrutural é caracterizado por dois comportamentos assintóticos: uma lei exponencial (lei de *Guinier*), associada ao espalhamento de um conjunto de partículas independentes, e uma lei de potência (como por exemplo a lei de *Porod*) associada ao espalhamento da superfície dessas partículas. A simulação de curvas de SAXS com a equação de *Beaucage* permitiu evidenciar a associação dos aspectos característicos de uma curva com diferentes parâmetros. A análise desses aspectos característicos, permite estimar, à partida, o valor de grande parte dos parâmetros dessa equação, facilitando a obtenção de um ajuste fiável. Nos difractogramas estudados, essa análise permitiu compreender a evolução dos parâmetros, de que resultaram as conclusões relevantes para o estudo dos di-ureasils.

Nos difractogramas de SAXS dos híbridos dopados com Fe(II) observou-se a diminuição da correlação espacial entre os domínios siliciosos em relação à matriz não dopada, à medida que a concentração de Ferro aumenta até cerca de 5%. Foi também possível observar a existência de um segundo nível estrutural e a contracção das cadeias poliméricas, de modo que a distância média entre domínios siliciosos diminui de 40 até 31Å, para 2,4% de Fe(II). Estes factos indicam a presença de iões de Ferro na matriz e a sua coordenação a diferentes cadeias poliméricas. Esta interpretação está de acordo com os dados de DRX, onde se observou a diminuição e desaparecimento dos picos associados às cadeias ordenadas do polímero, à medida que a concentração de Ferro aumenta, ao mesmo tempo que a banda associada aos domínios siliciosos permanece pouco alterada. De facto, estudos preliminares de FTIR, não apresentados neste trabalho, indicam a coordenação dos iões de Ferro aos átomos de oxigénio da cadeia polimérica. A caracterização estrutural apresentada está de acordo com as medidas magnéticas, onde se verificou



**Figura 5. 1** esquema da estrutura local proposta para os sistemas U(2000)Fe(II), com os domínios siliciosos correlacionados (círculos a branco) dispersos numa matriz rica em polímero (representado por linhas curvas pretas. Os iões Ferro, preferencialmente correlacionados com o polímero, aparecem a vermelho.

a inexistência de interações entre íons Ferro, de modo que o sistema se comporta como um paramagnete. O ajuste de uma lei de *Curie* permitiu obter valores de  $\mu_{\text{eff}} = 5,32\mu_B$ , próximo do valor teórico considerando  $L=0$  ( $4,89\mu_B$ ) e idêntico ao valor tabelado para o FeO ( $5,32\mu_B$ ). A figura 5.1 mostra um esquema onde se representa a estrutura local dos sistemas U(2000)Fe(II), acima descrita.

As matrizes sólidas permitem a formação e crescimento de partículas magnéticas não agregadas. A ferritina é um exemplo lapidar do crescimento e formação controlados de partículas de ferrihidrite dentro de uma proteína, presente na natureza. Neste contexto, o processo sol-gel pode ser usado com sucesso, devido às condições de síntese, possibilidade de junção de componentes orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica e versatilidade dos precursores. Neste trabalho mostrou-se que o processo sol-gel permite a formação de nanopartículas de ferrihidrite não agregadas, dispersas numa matriz, com tamanho aumentando com a concentração de Ferro. As propriedades magnéticas dos di-ureasils dopados com Fe(III) são análogas às de partículas de ferrihidrite isoladas, como na ferritina. As medidas de susceptibilidade magnética dos di-ureasils dopados com Fe(III) apresentam irreversibilidade térmica com uma temperatura de bloqueamento na ordem dos 13K. O ajuste sistemático de uma equação de *Curie-Weiss* à curva de susceptibilidade 'FC', em intervalos [ $T_{\text{min}}, 300\text{K}$ ], com  $T_{\text{min}}$  entre 5 e 100K, permitiu verificar que a temperaturas superiores ao limite de irreversibilidade,  $\sim 40\text{K}$ , em duas das concentrações estudadas, a qualidade do ajuste passa por um máximo e que a função de ajuste se reduz a uma lei de *Curie*. Desse ajuste foi possível obter valores de momento magnético efectivo  $\mu_{\text{eff}} = 4,1\mu_B$  (para as concentrações mais baixas) inferior ao valor teórico considerando  $L=0$ , consistente com a existência de interações antiferromagnéticas no intervalo de ajuste. Esta análise contrasta com a apresentada por *Seehra e Punoose* [117], onde é descrita a existência de uma susceptibilidade independente da temperatura, intrínseca aos sistemas de nanopartículas antiferromagnéticas. A aplicação da análise proposta neste trabalho a dados da susceptibilidade da ferritina (tratados por *Seehra e Punoose* [117]), permitiu chegar às mesmas conclusões obtidas para os di-ureasils: acima da irreversibilidade térmica a qualidade do ajuste passa por um máximo e o termo de susceptibilidade independente da temperatura é zero. A amostra com concentração de Fe(III) mais elevada distingue-se das anteriores por possuir um termo de susceptibilidade,  $\chi_0$ , independente da temperatura. As medidas da magnetização nos di-ureasils dopados com Fe(III) revelaram a existência de uma componente que satura com o campo e uma outra linear, características de sistemas de partículas antiferromagnéticas. Abaixo de uma determinada temperatura, sensivelmente a temperatura a que se inicia a irreversibilidade térmica, observa-se uma irreversibilidade em ciclagem de campo, caracterizada por um campo coercivo e por um campo de troca (associado ao deslocamento do ciclo para valores negativos de campo). Nos sistemas de partículas

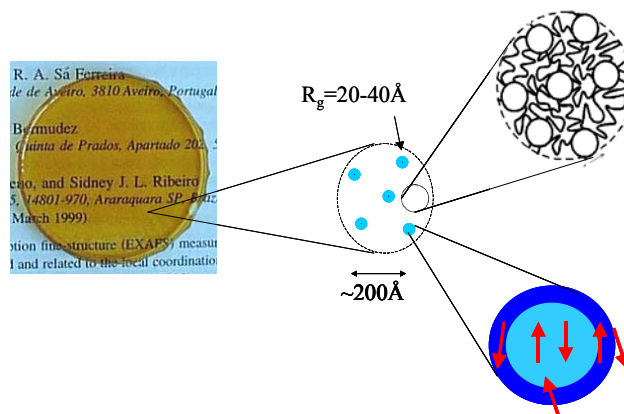
antiferromagnéticas, o campo de troca resulta de um acoplamento entre os spins desalinhados e/ou descompensados à superfície da partícula que, abaixo de uma determinada temperatura, congelam em determinadas configurações metaestáveis, dependentes da história magnética e térmica do sistema. Do seu acoplamento com os spins do interior resulta um campo suplementar, que se traduz no deslocamento do ciclo. Os campos coercivo e de troca diminuem rapidamente com a temperatura, havendo uma semelhança com a variação da irreversibilidade térmica. Os detalhes da dependência dos campos coercivo e de troca com a temperatura são mais complexos, sendo necessários estudos mais aprofundados para a sua compreensão. A partir da magnetização de saturação e do momento magnético médio da partícula, resultantes do ajuste com uma função de *Langevin* modificada [113], realizado acima da irreversibilidade, foi possível obter estimativas do raio das partículas que comparam razoavelmente bem com os valores obtidos por SAXS. Assim, é possível associar as características magnéticas evidenciadas pelos di-ureasils dopados com Fe(III) às partículas observadas por SAXS. Estas correspondem às partículas de ferrihidrite identificadas por DRX, uma vez que a distância de coerência determinada pela lei de *Debye-Scherrer* está de acordo com os raios de giração determinados por SAXS.

A partir da equação de *Langevin* [113] modificada é possível definir uma componente da susceptibilidade proporcional ao inverso da temperatura. A constante de proporcionalidade obtida a partir do ajuste está de acordo com o valor obtido a partir do ajuste das curvas de susceptibilidade de baixos campos com a lei de *Curie*. Este facto salienta a consistência dos resultados experimentais e da análise realizada.

Com base nas técnicas de caracterização apresentadas neste trabalho (DRX e SAXS), é possível modelizar a estrutura dos U(2000)Fe(III) como partículas de ferrihidrite independentes, com raios de giração entre 18,5 e 37 Å, respectivamente para concentrações de Fe(III) entre 1,2 e 5,8%, dispersas numa matriz híbrida. A distância média entre partículas é ~200 Å. A estrutura magnética das partículas consiste em spins interiores com configuração antiparalela e spins mais exteriores descompensados e/ou desalinhados em relação a essa configuração. À medida que a concentração aumenta a percentagem de spins desalinhados e descompensados por massa de ferro diminui (uma vez que a magnetização de saturação, devida a esses spins, também diminui). A figura 5.2 apresenta um esquema que salienta estes aspectos da estrutura local.

Neste momento, estão em curso estudos de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ , não incluídos neste trabalho. Os resultados preliminares indicam que, nos di-ureasils dopados com Fe(III), os átomos de carbono da cadeia polimérica não são afectados pela existência das nanopartículas de ferrihidrite. Pelo contrário, o sinal dos átomos de silício (em particular os que possuem grupos OH) e dos átomos de carbono dos grupos metilo e carbonilo (junto dos domínios siliciosos) são bastante afectados. Isto sugere que as partículas de ferrihidrite não estão

uniformemente distribuídas na matriz híbrida mas preferencialmente localizadas junto dos domínios siliciosos. Tendo em conta os tamanhos relativos domínios siliciosos/ partículas de ferrihidrite e considerando uma distribuição homogênea destas duas fases é possível sugerir uma estrutura onde as partículas de ferrihidrite estão rodeadas por domínios siliciosos.



**Figura 5.2** esquema da estrutura local proposta para os sistemas U(2000)Fe(III), com as partículas de ferrihidrite (círculos a azul) dispersas numa matriz híbrida. Os íons ferro do interior têm uma configuração antiferromagnética e os spins exteriores estão desemparelhados e/ou desalinhados em relação a essa configuração.

## 5.2 Sugestões de trabalho futuro

O estudo dos di-ureasils dopados com ferro prossegue neste momento com os estudos apresentados no parágrafo anterior, que apontam no sentido dos di-ureasils constituírem uma rede na qual é possível o crescimento localizado de ferrihidrite. O trabalho a desenvolver no futuro próximo será o de encontrar evidências complementares dessa selectividade. A espectroscopia de infravermelho, FTIR, poderá indicar quais os locais de coordenação da matriz di-ureasil afectados pela incorporação de ferrihidrite. Por outro lado, a determinação da temperatura a que acontece a transformação da ferrihidrite em hematite (a partir de DRX), poderá indicar se existe uma interacção forte ferrihidrite/matriz. No entanto, essa indicação deverá ser analisada com cuidado uma vez que a cadeia polimérica funde a temperaturas da ordem da transformação referida. A realização de medidas de SAXS em ressonância com o silício poderá fornecer indicações sobre as alterações na estrutura híbrida, por incorporação de Fe(III). O estudo de uma gama mais alargada de concentrações de Fe(III), de diferentes comprimentos da cadeia polimérica e de condições de síntese poderá ajudar a compreender o papel da matriz híbrida na formação da nanopartícula e as interacções di-ureasil/nanopartícula de ferro. Outra possibilidade é efectuar sínteses na presença de

um campo e de um gradiente de campo magnético, de modo a tentar induzir um crescimento e orientação preferencial.

O estudo das propriedades magnéticas dos di-ureasils dopados com Fe(III) poderá prosseguir com medidas de efeito *Mössbauer*, espectroscopia de ressonância paramagnética de spin e susceptibilidade com campos magnéticos alternados.

Este trabalho abre a possibilidade de obtenção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos com nanopartículas incorporadas em locais específicos, sendo a sua forma e tamanho controlados. Em trabalhos futuros poder-se-á realizar a síntese de matrizes híbridas com diferentes polímeros e diferentes grupos responsáveis pela ligação entre as fases orgânica e inorgânica, sendo também possível a incorporação de proteínas e células. A síntese desses materiais poderá ter em vista aplicações específicas, em particular no domínio da catálise e das tecnologias da saúde.

## Referências

- 1 R. W. Cahn, *Nature* **359**, 591-592 (1992).
- 2 C. N. R. Rao e A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **11**, 2887-2894 (2001).
- 3 U. Schubert, N. Hüsing e A. Lorenz, *Chem. Mater.* **7**, 2010-2027 (1995).
- 4 J. Wen e G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* **8**, 1667-1681 (1996)
- 5 P. Judeinstein e C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **6**, 511-525 (1996)
- 6 C. Sanchez, F. Ribot e B. Lebeau, *J. Mater. Chem.* **9**, 35-44 (1999)
- 7 C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer e V. Cabuil, *Chem. Mater.* **13**, 3061-3083 (2001).
- 8 C. Sanchez e B. Lebeau, em *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por D. A. Loy, *Mater. Res. Soc. Bull.* **26**, 377-387 (2001).
- 9 Z. Ahmad e J. E. Mark, *Materials Science and Engineering C* **6**, 183-196 (1998)
- 10 S. Mann, em *Inorganic Materials, 2nd edition*, editado por D. W. Bruce e D. O'Hare, John Wiley & Sons, Chichester (1996).
- 11 V. de Zea Bermudez, L. Carlos e L. Alcácer, *Chem. Mater.* **11**, 569-580 (1999)
- 12 L.D. Carlos, R.A. Sá Ferreira e V. de Zea Bermudez, "Light Emission From Organic-Inorganic Hybrids Lacking Activator Centers", em *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, editado por H.S. Nalwa, American Scientific Publishers, Morth Lewis Way, California, USA, em publicação (2002).
- 13 L.D. Carlos, R.A. Sá Ferreira e V. de Zea Bermudez, "Photoluminescent Amine Functionalised Cross-Linked Organic/Inorganic Nanohybrids", em *Organic-Inorganic Hybrids II*, (Proceedings of the International Conference on Organic-Inorganic Hybrids II, ISBN 0 9505 319 7 3, The Paint Research Association, Teddington (2002) paper 35.
- 14 R. A. Sá Ferreira, "Estrutura e luminescência de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por íons lantanídeos", tese de doutoramento, Aveiro (2002)

- 15 S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, S. Barros, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos e M. J. Smith, *Electrochimica Acta* **47**, 2551 (2002).
- 16 S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, S. Barros, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, A. P. Passos de Almeida e M. J. Smith, *Electrochimica Acta* **47**, 2421 (2002).
- 17 S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, M. M. Silva, S. Barros e M. J. Smith, *Ionics* **8**, 73 (2002).
- 18 V. de Zea Bermudez, S. M. Gomes Correia, M. M. Silva, S. Barros, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, C. Molina e S.J.L. Ribeiro, aceite para publicação em *J. Sol-Gel Sci. Technology* (2002).
- 19 S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, S. Barros, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, A. P. Passos de Almeida e M. J. Smith, aceite para publicação em *Solid State Ionics* (2002).
- 20 R.A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, C. Molina, K. Dahmouche, Y.Messaddeq e S.J. L. Ribeiro, *J. Sol-Gel Sci. Technology*, **26**, 315 (2003).
- 21 L. D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, J.P. Rainho e V. de Zea Bermudez, aceite para publicação em *Adv. Func. Mater.* (2002).
- 22 V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, S. Lavoryk, M. C. Gonçalves, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, submetido.
- 23 R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, R. R. Gonçalves, S. J. L. Ribeiro e V. de Zea Bermudez, *Chem. Mater* **13(9)**, 2991 (2001).
- 24 Luís D. Carlos, Rute A. Sá Ferreira, Verónica de Zea Bermudez, Luciano A. Bueno, Celso Molina, Younes Messaddeq e Sidney J.L. Ribeiro, *Quimica Nova*, **24**, 453 (2001).
- 25 L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez e S. J. L. Ribeiro, *Adv. Func. Mater.* **11(2)**, 111 (2001).
- 26 L.D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, I. Orion e J. Rocha, *J. Lumin.*, **87-89**, 702 (2000).
- 27 L. D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez e S. J. L. Ribeiro, *Adv. Mater.*, **12**, 594 (2000).
- 28 L. D. Carlos, R.A. Sá Ferreira e V. de Zea Bermudez, *Electrochimica Acta*, **45**, 1555 (2000).
- 29 L. D. Carlos, R.A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, Celso Molina, Luciano A. Bueno e Sydney J.L. Ribeiro, *Phys. Rev. B*, **60**, 10042 (1999).



- 30 L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez e R.A. Sá Ferreira, *J. Non-Cryst. Solids*, **247**, 203 (1999).
- 31 R.A. Sá Ferreira, L.D. Carlos e V. de Zea Bermudez, *Thin Solid Films* **343**, 470 (1999).
- 32 L.D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R.A. Sá Ferreira, L. Marques e M. Assunção, *Chem. Mater.* **11**, 581 (1999).
- 33 V. S. Amaral, L. D. Carlos e V. de Zea Bermudez, *IEEE transactions on magnetics* **37**, 2935 (2001)
- 34 R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O'Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell e D. R. Huffman, *Science* **257**, 219-223 (1992).
- 35 F. Palacio, C. Castro, J. Reyes, G. Sturgeon, F. J. Lazaro e J. Gonzalez-Calbet, em *Physics and Chemistry of Finite Systems: From clusters to Crystals*, editado por P. Jena et al., **1**, 793-798 (1992)
- 36 T. Nguyen e A. F. Diaz, *Adv. Mater.* **6**, 858-860 (1994).
- 37 L. Chen, W.-J. Yang e C.-Z. Yang, *J. Mater. Science* **32**, 3571-3575 (1997).
- 38 B. Z. Tang, Y. Geng, J. W. Y. Lam, B. Li, X. Jing, X. Wang, F. Wang, A. B. Pakhomov e X. X. Zang, *Chem. Mater.* **11**, 1581-1589 (1999)
- 39 J. Ramos, A. Millán e F. Palacio, *Polymer* **41**, 8461-8464 (2000).
- 40 C. Castro, A. Millán e F. Palacio, *J. Mater. Chem.* **10**, 1945-1947 (2000).
- 41 C. Castro, J. Ramos, A. Millán, J. González-Calbet e F. Palacio, *Chem. Mater.* **12**, 3681-3688 (2000).
- 42 D. Rabelo, E. C. D. Lima, A. C. Reis, W. C. Nunes, M. A. Novak, V. K. Garg, A. C. Oliveira e P. C. Morais, *Nano Letters* **1**, 105-108 (2001).
- 43 C. Cannas, M. F. Casula, G. Concas, A. Corrias, D. Gatteschi, A. Falqui, A. Musinu, C. Sangregorio e G. Spano, *J. Mater. Chem.* **11**, 3180-3187 (2001).
- 44 L. Levy, Y. Sahoo, K.-S. Kim, E. J. Bergey e p. N. Prasad, *Chem. Mater.* **14**, 3715-3721 (2002).
- 45 S. Gider, D. D. Awschalom, T. Douglas, S. Mann e M. Chaparala, *Science* **268**, 77-79 (1995).
- 46 K. K. W. Wong, T. Douglas, S. Gider, D. D. Awschalom e S. Mann, *Chem. Mater.* **10**, 279-285 (1998).
- 47 T. Douglas, E. Strable, D. Willits, A. Aitouchen, M. Libera e M. Young, *Adv. Mater.* **14**, 415-418 (2002)
- 48 J. Roger, J. N. Pons, R. Massart, A. Halbreich e J. C. Bacri, *Eur. Phys. J. AP* **5**, 321-325 (1999).

- 
- 49 M. S. Rao, I. S. Dubenko, S. Roy, N. Ali e B. C. Dave, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1511-1512 (2001).
- 50 C. Sanchez, What are Hybrids?, consultado em <http://www.solgel.com/hybrids/hybrids.htm> (2001).
- 51 C. Sanchez e M. In, *J. Non-Cryst. Solids* **147& 148**, 1-12 (1992).
- 52 G. B. Biddlecombe, Y. K. Gun'ko, J. M. Kelly, S. C. Pillai, J. M. D. Coey, M. Venkatesan e A. P. Douvalis, *J. Mater. Chem.* **11**, 2937-2939 (2001).
- 53 E. Pope, *Emerging Applications of Sol-Gel Technology em Sol- Gel Production*, editado por H. Schmidt, Trans Tech Publications, Uetikon, Zuerich (1998).
- 54 L. Hench e J. West, *Chem. Rev.* **90**, 33 - 72 (1990).
- 55 T. Wood, H. Dislich, An Abbreviated history of Sol-Gel Technology, em *Sol- Gel Science and Technology*, ed. E. Pope et al, The American Ceramic Society, Westerville (1995).
- 56 H. Schmidt, H. Scholze e A. Kaiser, *J. Non – Cryst. Solids*, **63**, 1-11 (1984).
- 57 T. E. Wood e H. Dislich, em *Sol- Gel Science and Technology*, editado por E. Pope et al, The American Ceramic Society, Westerville (1995).
- 58 J. D. Mackenzie, em *Sol- Gel Science and Technology*, editado por E. Pope et al, The American Ceramic Society, Westerville (1995).
- 59 B. Arkles, em *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por D. A. Loy, *Materials Research Society Bull.* **26**, 377-387 (2001).
- 60 G. Schottner, *Chem. Mater.* **13**, 3422-3435 (2001).
- 61 E. J. A. Pope e J. D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.* **6**, 1325-1328 (1993).
- 62 E. J. A. Pope e J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **106**, 236-241 (1988).
- 63 G. A. Prinz, em *Magnetism and structure in systems of reduced dimension*, editado por R. Farrow et al, Plenum Press, Nova York (1993).
- 64 C. Prados, M. Multigner, A. Hernando, J. C. Sánchez, A. Fernández, C. F. Conde e A. Conde, *J. Appl. Phys.* **85**, 6118-6120 (1999).
- 65 U. Schwertmann e R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, VCH, Weinheim (1991).
- 66 J. L. Jambor e J. E. Dutrizac, *Chem. Rev.* **98**, 2549-2585 (1998).
- 67 D. Gatteschi, A. Caneschi, R. Sessoli e A. Corina, *Chem. Soc. Rev.* **25**, 101-109 (1996).
-

- 68 T. G. St. Pierre, P. Chan, K. R. Bauchspiess, J. Webb, S. Betteridge, S. Walton e D. P. E. Dickson, *Coordination Chemistry Reviews* **151**, 125-143 (1996).
- 69 <http://wunmr.wustl.edu/EduDev/LabTutorials/Ferritin/FerritinTutorial.html>
- 70 <http://www.mpi-bremen.de/magneto>
- 71 P. J. Moreira, – *Guias de onda ópticos em tecnologia de sol – gel híbridos*, Tese de Mestrado, Dep. de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (2000).
- 72 H. Schmidt, Applications of ormocers, em *Sol- Gel Science and Technology*, ed. E. Pope et al, The American Ceramic Society, Westerville (1995).
- 73 C. Brinker, Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure, *J. Non – Cryst. Solids*, **100**, 31-50 (1988).
- 74 K. Dahamouche, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, A. F. Craievich, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4937-4942 (1999).
- 75 *International Center for diffraction Data - PDF2 (2002)*.
- 76 G. K. Williamson e W. H. Hall, *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).
- 77 O. Kratky, A survey, em *Small Angle X – ray Scattering*, O. Glater e O. Kratky, Academic Press, London (1992).
- 78 D. Hunkins, *X – ray diffraction by disordered and ordered systems*, Pergamon Press Ltd, Oxford (1981).
- 79 G. Porod, General theory, em *Small Angle X – ray Scattering*, O. Glater e O. Kratky, Academic Press, London (1992).
- 80 C. E. Williams, R. P. May e A. Guinier, *Small- Angle Scattering of X-rays and Neutrons in X-Ray Characterization of Materials*, Editado por E. Lifshin Wiley-VCH, Weinheim (Germany) (1999).
- 81 G. Beaucage, Approximations Leading to a Unified Exponential/Power – Law Approach to Small – Angle Scattering, *J. Appl. Cryst.* **28**, 717-728 (1995).
- 82 G. Beaucage, T. A. Ulibarri, E. P. Black and D. W. Schaefer, Multiple Size Scale Structures in Silica – Siloxane Composites Studied by Small – Angle Scattering, em *Hybrid Organic – Inorganic Composites*, ACS Symp. Ser. **97**, 585 (1995).
- 83 S. Polizzi, G. Fagherazzi, M. Battagliarin, M. Bettinelli e A. Speghini, *J. Mater. Res.* **16**, 146-154 (2001).

- 
- 84 C. N. Likos, H. Löwen, A. Poppe, L. Willner, J. Roovers, B. Cubitt e D. Richer, *Phys. Rev. E* **58**, 6299-6307 (1998).
- 85 G. S. Iannacchione, C. W. Garland, J. T. Mang e T. P. Rieker, *Phys. Rev. E* **58**, 5966-5981 (1998).
- 86 W. Liu, W. L. Johnson, S. Schneider, U. Geyer e P. Thiyagarajan **59**, 11 755- 11 759 (1999).
- 87 K. Dahmouche, , L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, C. V. Santilli e A. F. Craievich, *J. Mater. Chem.* **11**, 3249 (2001).
- 88 K. Dahmouche, L. D. Carlos, C. V. Santilli, V. de Zea Bermudez e A. F. Craievich, *J. Phys. Chem. B*, 106, 4377-4382 (2002).
- 89 D. Craik, capítulo 1, em *Magnetism: principles and applications*, John Wiley & Sons, Chichester (1995)
- 90 C. Kittel, *Diamagnetism and Paramagnetism*, em *Introduction to Solid State Physics*, 7<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, New York (1996)
- 91 B. Barbara, et al, *the Paramagnetic State*, em *Lectures on Modern Magnetism*, Science Press, Beijing (1988)
- 92 J. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London (1966)
- 93 M. T. Hutchings, *Sol. Stat. Phys.*, **16**, 227 (1964).
- 94 W. G. Penney e R. Schlapp, *Phys. Rev.* **41**, 194-207 (1932).
- 95 A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, Presses Universitaires de France, Paris (1968).
- 96 E. Trémolet de Lacheisserie, et al, *Magnétisme I-Fondements*, EDP Sciences, Grenoble (2000)
- 97 algoritmo gentilmente cedido por M. Reis
- 98 D. J. Craik et al, *Magnetic Oxides*, part 1, John Wiley & Sons, London (1975).
- 99 R. Zboril, M. Mashlan e D. Petridis, *Chem. Mater.* **14**, 969-982 (2002).
- 100 F. Bødker M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann e S. Morup, *Phys. Rev. B*, **61**, 6826-6838 (2000).
- 101 E. C. Stoner, F. R. S. e Wohlfarth, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **240**, 599-642 (1948), reimpresso em *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3475-3518 (1991).

- 102 K. Enke, Magnetic and other properties of oxides and related compounds (Landolt-Bornstein: numerical data and functional relationships in science and technology. New Series), Springer, Berlin (1978)
- 103 W. H. Meiklejohn e C. P. Bean, Phys. Rev. **102**, 1413-1414 (1956).
- 104 W. H. Meiklejohn e C. P. Bean, Phys. Rev. **105**, 904-913 (1956).
- 105 W. H. Meiklejohn, J. Appl. Phys. **33**, 1328-1335 (1962).
- 106 A. P. Malozemoff, Phys. Rev. B **35**, 3679-3682 (1987).
- 107 Y. Imry e S. Ma, Phys. Rev. Lett. **35**, 1399-1401 (1975).
- 108 A. E. Berkowitz, R. H. Kodama, S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, E. J. McNiff Jr. e S. Foner, J. Magn. Magn. Mater. **196-197**, 591-594 (1999).
- 109 R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff e S. Foner, J. Appl. Phys. **81**, 5552-5557 (1997).
- 110 R. H. Kodama and A. E. Berkowitz, Phys. Rev. B **59**, 6321-6336 (1999).
- 111 B. Martinez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet e C. Monty, Phys. Rev. Lett. **80**, 181-184 (1998).
- 112 R. H. Kodama, S. A. Makhlof e A. E. Berkowitz, Phys. Rev. Lett. **79**, 1393-1396 (1997).
- 113 S. A. Makhlof, F. T. Parker e A. E. Berkowitz, Phys. Rev. B **55**, 14 717-14 720 (1997).
- 114 L. C. S. Lima, capítulo 1- Tese de Doutoramento, Grenoble (1994).
- 115 M. M. Ibrahim, S. Darwish e S. Seehra, Phys. Rev. B **51**, 2955-2959 (1995).
- 116 M. S. Seehra e A. Punnoose, Phys. Rev. B **64**, 132410-1 - 132410-4 (2001).
- 117 M. S. Seehra, V. S. Babu e A. Manivannan, Phys. Rev. B **61**, 3513-3518 (2000).
- 118 S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada e A. E. Berkowitz, J. Appl. Phys. **81**, 5561-5563 (1997).
- 119 F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies e A. E. Berkowitz Phys. Rev. B **47**, 7885-7891 (1993).
- 120 M. Salgueiro, "Estudo de estruturas magnéticas moduladas nos compostos intermetálicos NdRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> e TbRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>", tese de Doutoramento, FCUP, Porto (1999).
- 121 M. Azevedo, "Propriedades Magnéticas e de Transporte de Filmes Granulares e em Multicamadas", tese de Doutoramento, FCUP, Porto (1998).

- 
- 122 R. Sappey, E. Vincent, N. Hadecek, F. Chaput, J. P. Boilot e D. Zins, *Phys. Rev. B* **56**, 14551-14559 (1997).
- 123 W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum e R. E. Rosensweig, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2721-2724 (1991).
- 124 M. El-Hilo, K. O'Grady e R. W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.* **117**, 21-28 (1992).
- 125 L. Néel, *C. R. Acad. Sci.* 252, 4075-4080 (1961); 253, 9-12 (1961); 253, 203-208 (1961) e 253, 1286-1291 (1961).
- 126 D. L. Mills, *Phys. Rev. B*, **3**, 3887- 3895 (1971).