



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO de FÍSICA

Trabajo de Tesis Doctoral: Efectos de la transición de fase sólido líquido en sistemas de nanopartículas magnéticas en medios líquidos

Tesista: Diana Isolina Arrieta Gamarra

Director: Gustavo Alberto Pasquevich

Codirector: Pedro Mendoza Zélis

Año: 2021

EFECTOS DE LA TRANSICIÓN DE FASE SÓLIDO LÍQUIDO EN SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN MEDIOS LÍQUIDOS

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	IV
1. Introducción	1
1.1. Presentación	1
1.2. Fenómeno de estudio	5
1.3. Principales conceptos de los mecanismos de relajación de Néel y de Brown	8
1.4. Antecedentes de estudio del cambio magnético en la transición sólido-líquido de ferrofluidos	10
1.4.1. Cambio magnético en la transición sólido-líquido de ferrofluidos en medidas FCW y ZFC : sistemas de partículas individuales	10
1.4.2. Cambio magnético en la transición sólido-líquido de ferrofluidos en medidas FCW y ZFC: sistemas de partículas que forman aglomeraciones	19
1.5. Aplicaciones	26
1.5.1. Fenómeno de sobreenfriado	26
1.5.2. Estudio de mecanismos de relajación de Néel y Brown	27
1.5.3. Formación de texturas magnéticas	27
1.5.4. Efecto magnetoviscoso	28
2. Desestimación de los modelos más simples para explicar el origen del cambio magnético en base a la evidencia experimental	36
2.1. Introducción	36
2.2. Cambio de susceptibilidad del fluido portador en la transición de fase	36
2.3. Cambio de volumen del fluido portador debido a la transición de fase	39
2.4. Presencia de interacciones dipolares en los ferrofluidos	40
2.5. Equipo y arreglo experimental de medida	42
3. Síntesis de coprecipitación química, separación post-síntesis y clasificación de ferrofluidos	44
3.1. Introducción	44
3.2. Principio básico de la síntesis, formación y recubrimiento de NP de magnetita por coprecipitación	45

3.3.	Detalle del proceso de síntesis de coprecipitación química	47
3.3.1.	Protocolo de síntesis por coprecipitación térmica	48
3.3.2.	Separación de los ferrofluidos en diferentes especímenes	50
3.4.	Resumen de ferrofluidos utilizados en la tesis	51
3.4.1.	Ferrofluidos sintetizados	51
3.4.2.	Ferrofluidos sintetizados por colaboradores	55
3.4.3.	Determinación de la concentración de Fe en un ferrofluido	56
3.5.	Conclusiones	57
4.	Técnicas experimentales	60
4.1.	Magnetómetro SQUID	60
4.1.1.	Fundamento físico: Teoría de un dispositivo de interferencia cuántica superconductora	61
4.1.2.	Funcionamiento del equipo	63
4.2.	Magnetómetro de Muestra Vibrante	67
4.2.1.	Fundamento físico del VSM	67
4.2.2.	Funcionamiento del equipo	68
4.3.	Preparación de muestras en estado líquido para medidas en magne- tómetros	69
4.3.1.	Estudio de la evaporación de la muestra dentro de encapsulado	70
4.4.	Calorímetro diferencial de barrido	71
4.4.1.	Fundamento físico del DSC	72
4.4.2.	Funcionamiento del equipo	74
4.4.3.	Preparación de la muestra	75
4.5.	Construcción de un arreglo sencillo para medir la temperatura <i>in situ</i> de un ferrofluido durante enfriamiento	76
4.5.1.	Arreglo experimental para medir temperatura en función al tiempo	76
4.5.2.	Componentes y funcionamiento del arreglo experimental	76
4.5.3.	Preparación de muestra	78
4.6.	Análisis termogravimétrico	79
4.6.1.	Fundamento físico del ATG	80
4.6.2.	Preparación de la muestra	81
4.7.	Dispersión dinámica de luz: DLS	81
4.7.1.	Fundamento físico del DLS	81
4.7.2.	Funcionamiento del equipo	82
4.7.3.	Preparación de la muestra	83
4.8.	Microscopía de transmisión electrónica:TEM	83
4.8.1.	Funcionamiento del equipo y principio de medida	84
4.8.2.	Preparación de la muestra	84
5.	Caracterización magnética y estructural de los ferrofluidos	86
5.1.	Introducción	86
5.2.	Caracterización magnética	86

5.2.1.	Caracterización del momento magnético en función de campo magnético a temperatura constante: propuesta del modelado de ciclos de histéresis a RT	86
5.2.2.	Caracterización del momento magnético en función de campo magnético a temperatura constante: ferrofluidos en estado líquido y congelado	98
5.2.3.	Caracterización del momento magnético en función de la temperatura	101
5.3.	Caracterización estructural	106
5.3.1.	Microscopía TEM	106
5.3.2.	Caracterización de formación de estructuras y conglomerados mediante microscopía óptica.	115
5.3.3.	Caracterización de la formación de agregados en muestras mediante DLS	117
5.3.4.	Caracterización TGA	120
5.4.	Caracterización térmica	121
5.4.1.	Caracterización térmica DSC	121
6.	Caracterización de los fenómenos observados en los ferrofluidos debido a la transición de fase sólido-líquido	129
6.1.	Introducción	129
6.2.	Magnetización de un paramagneto en contacto con agua.	135
6.3.	Características fenomenológicas de la transición de fase de ferrofluidos	147
6.3.1.	Estudio del proceso térmico de la transición de fase de ferrofluidos	147
6.3.2.	Zona de transición	151
6.3.3.	Histéresis térmica aparente: Fenómeno de sobreenfriado	160
6.3.4.	Cambio magnético positivo y negativo	161
6.3.5.	Cambio magnético absoluto (CMAB) y cambio magnético relativo (CMR)	179
6.3.6.	Cambio magnético ZFC y determinación del cambio magnético	182
6.3.7.	Etapa de Pre-fusión	185
6.4.	Conclusiones	191
6.5.	Resumen de los nombres de las temperaturas características en la transición de fase	194
7.	Modelado del comportamiento de ferrofluidos en la transición de fase	197
7.1.	Sistemas de nanopartículas no interactuantes	197
7.1.1.	Sistemas de nanopartículas con libertad de rotación en equilibrio termodinámico	198
7.1.2.	Sistemas con distribución de anisotropías fijas en equilibrio termodinámico	201
7.1.3.	Sistemas fuera del equilibrio termodinámico con distribución de anisotropías fijas	213

7.1.4.	Sistemas con distribución de anisotropías fijas compuestos por una fracción de NP en equilibrio y otra fuera del equilibrio termodinámico (Sistemas Mixtos)	214
7.2.	Clusters: Sistemas de nanopartículas interactuantes	219
7.2.1.	Clusters paralelos al campo	222
7.2.2.	Clusters aleatoriamente orientados	222
7.2.3.	Clusters con libertad de rotación	222
8.	Comparación entre los resultados experimentales y los diferentes modelos del cambio magnético ZFC y FCW	228
8.1.	Introducción	228
8.2.	Resumen de las expresiones utilizadas para modelar las curvas experimentales	229
8.2.1.	ZFC: Sistema de NP desbloqueadas	229
8.2.2.	ZFC: Sistema de NP bloqueadas	230
8.3.	ZFC: Sistema formado por una población de NP desbloqueada y otra bloqueada (sistema mixto)	230
8.3.1.	FCW	231
8.4.	Comparación de los resultados experimentales y el modelo del cambio magnético en medidas ZFC.	232
8.4.1.	Sistema de NP desbloqueadas.	232
8.4.2.	Sistema de NP bloqueadas	238
8.4.3.	Sistema MIXTO, contribución de partículas no bloqueadas y bloqueadas.	242
8.5.	Comparación entre los resultados experimentales con el modelo del cambio magnético en medidas FCW.	247
8.6.	Conclusiones	256
9.	Resumen y conclusión general	257
	Apéndice	259
A.	Criterios para el cálculo del momento magnético de un sistema de NP desbloqueado polidisperso con anisotropías fijas ordenadas aleatoriamente	259
A.1.	Sistemas polidispersos y estimación de λ y ρ	259
A.2.	Distribución de momento magnético	260
A.2.1.	Integral definida y cola de integral	261
B.	Cálculo del momento magnético de un sistema de NP bloqueadas a partir de una propuesta de modificación del modelo de Stoner Wohlfarth	263
B.1.	Modelo de Stoner-Wohlfarth: Inversión de momentos a temperatura cero	263
B.2.	Propuesta de cálculo	265

C. Herramientas para el cálculo del momento magnético de un sistema de NP con anisotropías fijas ordenadas aleatoriamente: construcción de una matriz de valores	269
C.0.1. Cálculo del momento magnético de un sistema de partículas polidisperso y desbloqueado.	272
C.0.2. Cálculo de un sistema mixto utilizando la matriz para un sistema de NP desbloqueadas y la aproximación de SW para un sistema de NP bloqueadas	273
Lista de figuras	275
Lista de tablas	287

*Dedicado a mi madre por el inmenso amor y compañía a pesar de la distancia.
Dedicado a Indira Vergara y Jhon Melo, sin ellos llegar hasta aquí habria sido
imposible.*

Agradecimientos

Iniciamos este trabajo agradeciendo a las instituciones y personas que me han apoyado a lo largo del tiempo de doctorado y gracias a las cuales ha sido posible el desarrollo de la presente tesis. En ese orden agradezco:

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por su programa de Becas Latinoamericanas.

Al Instituto de Física La Plata, por permitirme lugar de trabajo y proporcionarme las herramientas para llevar a cabo mi trabajo de investigación como son los diferentes laboratorios de Química seca, Química húmeda y Magnetometría. Asimismo a todo el personal de apoyo que me ayudó en el desarrollo de las distintas técnicas de trabajo.

Al departamento de Física de la Universidad Nacional de La Plata por el aprendizaje académico a lo largo de los años de mi doctorado.

Al grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos G3M dirigido por el Dr. Francisco Sánchez, a quién agradezco haberme permitido ser parte de su grupo de trabajo y acogerme como parte de una gran familia laboral.

A mi director Gustavo Alberto Pasquevich y co-director Pedro Mendoza Zélis por las horas de trabajo invertidas en la presente tesis.

A mis compañeros Daniel Actis, Juan Orozco por la paciencia, el cariño y la disposición a enseñarme siempre. Además a Nicolás Mele, Ignacio Bruvera y Guillermo Medina por acompañarme en todo este proceso.

A los miembros del IFLP Claudia Rodrigues Torres, Laura Damonte, Luciana Juncal, Joaquin Hoya, Silvana Steward, Adolfo Fantoni, Leo Errico y Marcela Taylor quienes me apoyaron al finalizar mi beca como son

A mi familia que se encuentra muy lejos, pero siempre me acompaña. A mi madre Diana Gamarra, a mi tía Nelly, mis tios Alejandro y Milagros Gamarra, y mi prima Nancy Victorio.

A mis amigos, quienes siempre están a mi lado para apoyarme. A Verónica Moscoso, Fiorella Almeda, Indira Vergara y Jhon Melo por acompañarme emocio-

nalmente especialmente durante los años de pandemia.

A mi amor Juan Manuel García, sus padres Marcelo y Carmen García por el inmenso apoyo, en especial en estos últimos meses.

Presentación

La presente tesis tiene como objetivo el estudio de los efectos sobre la magnetización en ferrofluidos de la transición de fase sólido-líquido del medio portador.

Se inicia la presente disertación con el capítulo ***Introducción*** que se divide en dos secciones principales: Introducción al fenómeno estudiado y Antecedentes de estudio del cambio magnético en la transición sólido-líquido. En la sección ***Fenómeno de estudio*** se muestra una medida representativa del momento en función de la temperatura en ferrofluidos y se distinguen los diferentes fenómenos que acompañan la transición de fase. Se destaca que el fenómeno más importante es el cambio en la magnetización alrededor de la transición sólido-líquido. Además se presentan los dos principales modelos propuestos para nuestro sistema de nanopartículas (NP): sistema de NP monodominio no-interactuantes con una distribución polidispersa de tamaños y sistemas de clusters conformados de NP aleatoriamente orientadas en cada cluster. En la sección ***Antecedentes de estudio del cambio magnético en la transición sólido-líquido de ferrofluidos*** se tiene como objetivo dar a conocer la bibliografía que acompaña nuestro problema de estudio. Si bien el estudio de las transiciones de fase en ferrofluidos es un tema de estudio no muy extensamente reportado, existen publicaciones como la de Wen [1] y Morales [2] que estudian las características de distintos tipos de ferrofluidos en medidas realizadas siguiendo los protocolos ZFC (del inglés *Zero Field Cooling*) y FCW (del inglés *Field Cooled Warming*). Ambos trabajos hacen foco de estudio en las medidas realizadas siguiendo el protocolo ZFC, por ello sirven como fuente de referencia de las características reportadas en transiciones de fase de ferrofluidos medidos siguiendo solo este protocolo.

El segundo capítulo se titula ***Desestimación de los modelos más simples para explicar el origen del cambio magnético en base a la evidencia experimental***, este capítulo tiene como fin evaluar si la posible causa del cambio magnético observado en las transiciones de los ferrofluidos podría tener su origen fuera del magnetismo intrínseco de la muestra. En este capítulo se enuncian, evalúan y finalmente se descartan esas causas a partir de los diferentes resultados experimentales obtenidos en esta tesis y resultados publicados en la literatura en los que se exponen medidas de magnetización en función de la temperatura para diferentes tipos de ferrofluidos que los utilizados en esta tesis. Esto permite inferir que la causa del cambio magnético tiene su origen en una propiedad intrínseca de las nanopartículas y de su distribución espacial en el ferrofluido.

En el capítulo *Síntesis de coprecipitación química, proceso post-síntesis y clasificación de ferrofluidos* se describe en detalle el proceso de coprecipitación química que ha sido empleado en la elaboración de los ferrofluidos estudiados en esta tesis, el proceso post-síntesis de separación física y la elaboración de diferentes muestras a partir de una misma muestra madre. Al finalizar el capítulo, se resumen las características de las diferentes familias que se presentan y se establece una nomenclatura para las diferentes muestras dentro de cada familia.

El capítulo *Técnicas experimentales* presenta los principales equipos utilizados en la caracterización magnética como son el magnetómetro SQUID, el magnetómetro VSM y la balanza magnética. Además se presentan los equipos de la caracterización calorimétrica utilizados como son el calorímetro diferencial de barrido (DSC-50) y el calorímetro a baño térmico constante que se implementó con el objetivo de estudiar el proceso de enfriamiento y congelamiento de los ferrofluidos.

En el capítulo *Caracterización magnética y estructural de los ferrofluidos* se definen los principales parámetros que caracterizan a cada ferrofluido, como son el momento magnético total de muestra, la constante de anisotropía magnética, el tamaño físico obtenido por TEM, y la presencia o no de agregados en el coloide, entre otros. La propuesta de modelar la respuesta magnética de nuestros ferrofluidos con una distribución lognormal de funciones de Langevin y una contribución diamagnética ha demostrado no ser suficiente para algunos de los ferrofluidos estudiados. Por lo tanto se propone aquí otros modelos o métodos para la obtención del momento magnético total de cada coloide, como es la propuesta enunciada en el trabajo de Chantrell [3]. Además, se evalúa la validez de proponer que la distribución de tamaños de partículas de nuestros sistemas se puede describir con una distribución lognormal.

El capítulo *Caracterización de los fenómenos observados en los ferrofluidos debido a la transición de fase sólido-líquido* ha sido dividido en base a los diferentes fenómenos observados en la transición de fase: histéresis térmica, zona de transición y cambio magnético. Este capítulo inicia presentando la respuesta magnética en función de la temperatura de un material paramagnético en un medio portador que presenta transición sólido-líquido. Este estudio permite identificar los efectos asociados exclusivamente a la transición de fase del medio portador, aislándolos de los efectos intrínsecos del conjunto de nanopartículas en el caso de ferrofluidos. En cada una de las secciones siguientes de este capítulo se presenta un resumen de las características asociadas de cada fenómeno. En la sección dedicada a la descripción y caracterización del cambio magnético, además de enunciar las características cualitativas del fenómeno se presenta cómo se determina cuantitativamente el cambio en el momento magnético de la zona de transición a través de la extrapolación de los estados sólido y líquido.

En el capítulo *Modelado del comportamiento de ferrofluidos en la transición de fase* se pretende modelar la respuesta magnética ante las transiciones sólido-líquido en ferrofluidos. Se aborda el problema desde dos perspectivas dife-

rentes, la de un sistema de partículas no interactuantes, y la de un sistema de partículas agregadas. La primer propuesta propone un sistema de nanopartículas con una población de partículas monodominio no-interactuantes con una distribución polidispersa de tamaños. A partir de ella se propusieron diferentes hipótesis asociadas a la distribución de anisotropías y a la existencia de una fracción bloqueada del sistema. Siendo que estos modelos no describieron de manera cuantitativa el cambio magnético observado, se propone describir nuestro sistema como compuesto de agregados que serán modelados como clusters formados por nanopartículas aleatoriamente distribuidas en cada uno y que estos clusters tienen una organización espacial definida en cada uno de los estados de equilibrio. Se inicia proponiendo la magnetización del sistema a partir de la susceptibilidad conocida para sistemas de clusters de estas características, se propone una distribución aleatoria de clusters asociada al coloide en estado líquido y una distribución de agregados paralela al campo magnético aplicado para el coloide en estado sólido. Este primer modelo en base a esta organización espacial de partículas nos permite explicar un cambio de magnetización positivo, por lo cual a pesar que no ha sido concluido ni evaluado para la diversidad de sistemas que tenemos y exhibimos en el capítulo de fenomenología se alcanza a concluir la validez de cada propuesta.

En el capítulo de *Comparación entre los resultados experimentales y los diferentes modelos del cambio magnético ZFC y FCW* presentamos simulaciones basadas en los modelos explicados anteriormente, a fin de compararlos con los resultados experimentales de las medidas de momento magnético vs campo magnético. Esta comparación se realiza tanto para las medidas ZFC como para las FCW. Se proponen ajustes a partir de estos modelos y se estudian la bondad de estos. Además se compara el conjunto de parámetros que podría modelar el sistema en cada caso (medidas ZFC y FCW) con el conjunto de parámetros obtenidos de la caracterización de los ferrofluidos.

Finalmente, en el capítulo de *Resumen y conclusión general* resumimos las conclusiones expuestas en capítulos anteriores, proponemos una línea de estudio que nos permita continuar con los objetivos de modelar sistemas que presenten un cambio de momento magnético positivo, y exponemos algunos factores que diferencian el tipo de salto que es propio de cada sistema. Además, finalizamos exponiendo algunas herramientas y experimentos que se idearon para nuestro estudio, pero que podrían tener un mayor número de aplicaciones en el futuro.

Bibliografía

- [1] Tianlong Wen, Wenkel Liang, and Kannan M Krishnan. Coupling of blocking and melting in cobalt ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, 107(9):09B501, 2010.
- [2] MB Morales, MH Phan, S Pal, NA Frey, and H Srikanth. Particle blocking and carrier fluid freezing effects on the magnetic properties of fe 3 o 4-based ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, 105(7):07B511, 2009.
- [3] R Chantrell, J Popplewell, and Stuart Charles. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids. *IEEE Transactions on Magnetism*, 14(5):975–977, 1978.

Capítulo 1

Introducción

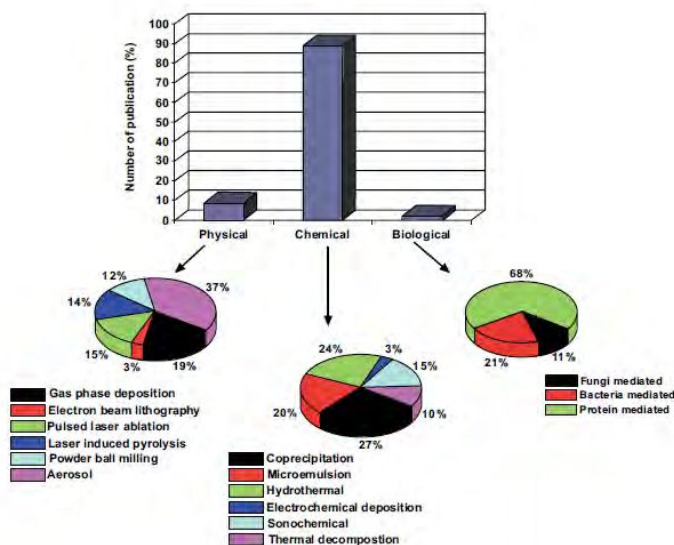
1.1. Presentación

En la década de los 60, Richard Feynmann en una charla dictada en el Institute of Technology de California [1] dijo que el siguiente paso en la ciencia llevaría a la humanidad a fabricar y perfeccionar materiales a una escala muy pequeña. En esta charla describió un proceso en donde los científicos podrían manipular y controlar átomos y moléculas individuales, y allí se dieron las primeras luces de lo que sería la incorporación de todo un universo a escala nanométrica para la ciencia. Sin embargo, no sería hasta una década después que el profesor Norio Taniguchi [2–4] implementaría el término de nanotecnología [3].

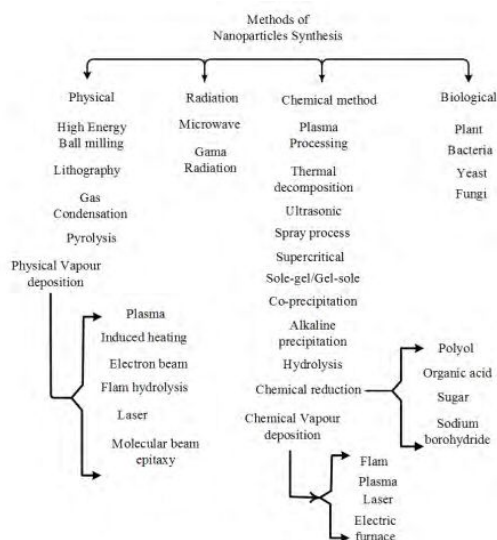
Actualmente las aplicaciones de los materiales constituidos por nanopartículas (NP) son múltiples, y el estudio en la fabricación y propiedades de estos nuevos materiales no ha cesado [5]. Existen múltiples procesos de síntesis de nanopartículas. Existen rutas químicas [6, 7], rutas físicas [8–10] e incluso rutas biológicas [11, 12]. El número de aplicaciones de los coloides a base de nanopartículas crece cada día. Las aplicaciones se van diversificando en función a las características de las nanopartículas [13–15] y del fluido portador en los que se suspenden [16]. Hoy en día las NP se pueden fabricar de diversos materiales [17, 18], existen numerosos métodos de síntesis a pequeña y gran escala [19] e incluso se pueden fabricar de maneras más amigables con el planeta como son las llamadas “green synthesis” [20].

En esta tesis tenemos especial interés en las nanopartículas magnéticas (NPM). Los métodos de síntesis para la obtención de este tipo de partículas se dividen fundamentalmente en dos: ruta física y ruta química. Entre los métodos de síntesis por ruta física tenemos la deposición láser [21], el método sol-gel [22] y la ablación láser-litográfica [23]. Mediante estas rutas podemos obtener NP con un alto grado de cristalinidad pero el costo de producción es alto y todos los métodos de síntesis tienen un rendimiento muy bajo. Por otro lado, existen muchísimos métodos de síntesis por ruta química (coprecipitación [24] y descomposición térmica [25] por ejemplo) y se tiene la ventaja de que se obtienen NP que ya se encuentran dispersas en un medio líquido y no en un sustrato como en la mayoría de los métodos físicos. En la figura 1.1 se muestran los diferentes tipos de síntesis para un caso particular de nanopartículas magnéticas: las nanopartículas de óxido de hierro. De la figura se concluye que la ruta de síntesis más utilizada es la química y que el método más

comúnmente utilizado es el de coprecipitación térmica.



(a)



(b)

Figura 1.1: a. Comparación de los trabajos publicados acerca de síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (hasta el 2015) extraída del trabajo de *Ahmed et al* [7]. b. Mapa conceptual de los principales métodos de síntesis de nanopartículas de óxido de hierro extraído del trabajo de *Hasany et al* [6].

En la presente tesis estudiaremos las propiedades de materiales compuestos por nanopartículas magnéticas que se encuentran suspendidas en un medio líquido. A estos materiales los denominados ferrofluidos.

Los ferrofluidos son dispersiones coloidales estables de nanopartículas magnéticas monodominio suspendidas en un medio líquido [26–28]. Los primeros ferrofluidos

eran suspensiones que lentamente se asentaban [29]. Sin embargo, se considera que una de las principales propiedades de un ferrofluido es que no debe presentar decantación, o en su defecto debe hacerlo solo una pequeña fracción de las NP de la muestra. Cabe mencionar que incluso los ferrofluidos actuales de alta estabilidad presentan un ligero gradiente de concentración después de haber sido sometido a un campo gravitacional o magnético durante un largo período de tiempo.

La estabilidad de los ferrofluidos es consecuencia de varios factores. Uno de estos factores es que el recubrimiento de las nanopartículas con un polímero orgánico actúa como agente dispersante en el líquido portador previniendo la aglomeración. Este recubrimiento permite controlar la química de la superficie de la nanopartícula dotándola de repulsión coulombiana y estérica [26, 30]. Otro factor es la agitación térmica de las partículas sólidas, que promueve la suspensión a consecuencia del movimiento browniano. Es importante aclarar que las partículas se mantienen en suspensión hasta un cierto tamaño crítico. Las partículas deben ser lo suficientemente pequeñas para evitar que precipiten debido a la gravedad, es por eso que su tamaño es un factor tan importante en la caracterización de un ferrofluido [31].

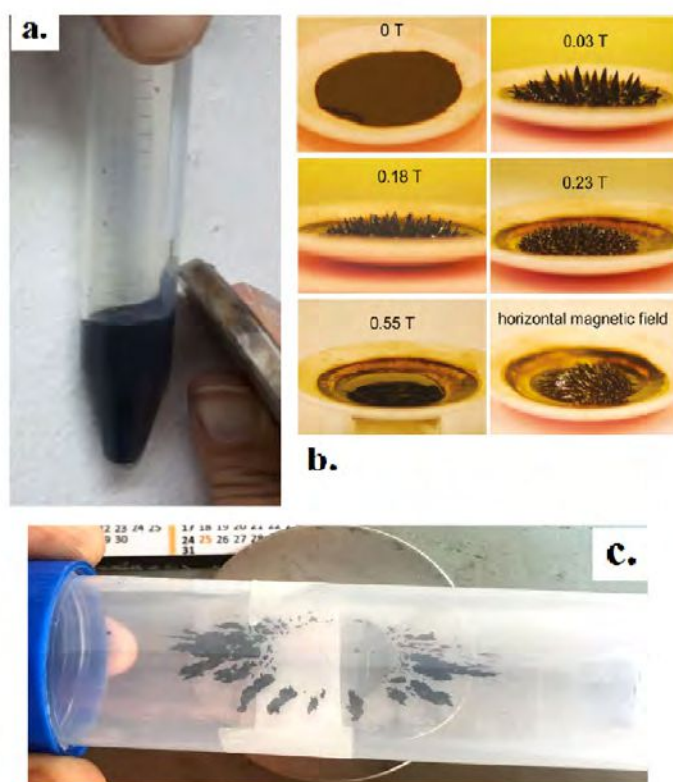


Figura 1.2: a. Respuesta magnética de un ferrofluido sintetizado para esta tesis, expuesto a un imán de 0.1 T. b. Respuesta magnética de otro ferrofluido de magnetita con un fluido portador orgánico para diferentes campos aplicados, figura extraída del trabajo de *Bian et al* [32]. c. Polvo de NP de magnetita en presencia de un campo magnético evidenciando las líneas de campo.

En la figura 1.2 (subfiguras a y b) se muestra como los ferrofluidos se comportan como verdaderos fluidos magnéticos susceptibles y manipulables en función del

campo aplicado. En la subfigura 1.2-a se muestra el comportamiento de un ferrofluido en estado líquido en presencia de un campo magnético de 0.1 T, mientras en la subfigura 1.2-b se muestra el comportamiento típico de un ferrofluido de NP de magnetita. Por otro lado, en la subfigura 1.2-c podemos observar la formación de las líneas de campo del sistema de NP (que compone el ferrofluido) en polvo. A partir de nuestros ferrofluidos podemos obtener una muestra en polvo con propiedades magnéticas. Esta muestra en polvo es una mezcla de nuestras NP, los residuos del fluido surfactante y otros restos de la síntesis.

Algunos autores definen a los ferrofluidos como coloides que se componen de partículas sólidas, magnéticas y monodominio de diámetro entre 3 y 15 nm [31,33,34]. Otras investigaciones publicadas acerca de ferrofluidos de nanopartículas de óxido de hierro mencionan suspensiones coloidales de partículas de diámetro medio entre 20 y 50 nm aproximadamente. Sin embargo debido a la polidispersidad de tamaños de un ferrofluido pueden existir partículas de hasta 100 nm. Al parecer no se tiene un estricto límite superior de tamaño para las NP que componen los ferrofluidos, algunos autores consideran que las suspensiones que se componen en su mayoría por partículas de tamaño micrométrico ya no son ferrofluidos y las denominan fluidos reológicos [35].

La historia de los ferrofluidos inicia alrededor de 1940. Cuando aparecieron por primera vez los llamados “fluidos magnéticos”. Estos fluidos se encontraban compuestos por partículas de hierro de tamaño cercano a las micras, estas partículas se mezclaban con aceite de embrague y freno para investigaciones reológicas. A diferencia de los ferrofluidos actuales, esos fluidos no se encontraban compuestos por nanopartículas de tamaño nanométrico que permanecían homogéneamente suspendidas en el líquido portador, sino que se componían de partículas del orden de los micrones que no tenían la misma estabilidad. En la década de los 60 el estudio de los ferrofluidos se aceleró debido a la creciente demanda de un material líquido que pueda ser manipulado por campos magnéticos [27,36].

La necesidad de un nuevo material con esta característica proviene de que no existen líquidos magnéticos, todos los ferromagnetos conocidos tienen temperaturas de Curie (temperatura a la cual un cuerpo ferromagnético se comporta como un material puramente paramagnético) muy por debajo de su punto de fusión [31]. Por lo tanto, pierden sus propiedades ferromagnéticas antes de convertirse en líquido¹.

El primer fluido magnético fue presentado en el trabajo de S. Pappel de 1965 [39], quien logró producir una suspensión estable de nanopartículas magnéticas en un líquido portador que tenía un comportamiento líquido y al mismo tiempo propiedades superparamagnéticas que le permitían responder magnéticamente ante la presencia de un campo magnético aplicado. Con el tiempo los métodos de síntesis se fueron perfeccionando para mejorar la estabilidad a largo plazo y hacer las propiedades más reproducibles. De la mano de la mejora de estos materiales se descubrieron múltiples aplicaciones para los ferrofluidos, lo que llevó a que adquirieron importancia industrial y por lo tanto comercial [40,41].

En este escenario, las aplicaciones para los ferrofluidos aumentaron exponencialmente [6,42] y el estudio de sus características para la explotación de su potencial en

¹La única excepción a esto es la fusión subenfriada de las aleaciones de Co-Pd [38]

las diferentes ramas de la industria ha venido en aumento desde esa época [43, 44]. Sus aplicaciones van desde selladores en ejes rotativos [26], amortiguadores de bobina móvil en altavoces [36, 37] hasta agentes hipertérmicos en biomedicina [26].

Actualmente se destacan las aplicaciones para la reducción de contaminantes [45], la producción a nivel mecánico e industrial [46, 47] y existe una fuerte demanda a nivel biotecnológico y biomédico [48–50].

El potencial uso de ferrofluidos como agente principal de algunas terapias a nivel biomédico intensificó la necesidad de que los ferrofluidos sean biocompatibles, de allí que el fluido portador de muchos sea el agua destilada. La presente tesis nació en el seno de un grupo de nanomagnetismo. Una de las áreas de estudio del grupo de trabajo se encuentra orientada a las aplicaciones biomédicas, es por eso que en este contexto el ferrofluido utilizado en la presente investigación tiene como ferrofluido portador el agua destilada.

1.2. Fenómeno de estudio

En esta tesis estudiamos el comportamiento magnético en la transición de fase sólido-líquido de ferrofluidos. Nos concentramos en ferrofluidos sintetizados en base al método de coprecipitación química [24, 51]. Como resultado del proceso de síntesis, los ferrofluidos se componen de nanopartículas magnéticas suspendidas en una solución acuosa de ácido cítrico (de concentración de alrededor de 20 mg/ml). Nuestros ferrofluidos tienen una distribución polidispersa de tamaños, el diámetro medio es de 12 nm pero encontramos agregados de NP de varias micras. El ácido cítrico es el surfactante incorporado en la síntesis con el objetivo de recubrir las NP para estabilizar el ferrofluido.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento magnético de nuestros ferrofluidos se han realizado dos caracterizaciones magnéticas principales: momento magnético en función de la temperatura y momento magnético en función del campo aplicado (ciclos de histéresis).

La caracterización del momento magnético del ferrofluido en función de la temperatura se ha realizado desde temperatura ambiente hasta temperaturas por debajo del cambio de fase del líquido portador. Existen dos tipos de medida, completa y short, diferenciadas entre si por el rango de temperaturas que se realiza en las medidas. Para las medidas short, nuestro protocolo de medida se realiza desde temperatura ambiente hasta ~ 200 K. Por otro lado, los protocolos de medida completa se realizan enfriando hasta temperaturas más bajas (5 K por ejemplo). Realizamos dos protocolos principales de caracterización de momento magnético en función de la temperatura: protocolo de medida ZFC (del inglés *zero field cooled*) y protocolo FCW (del inglés *field cooling and warming*), en ambos protocolos se mide el momento magnético durante el enfriamiento y posterior calentamiento de una muestra de ferrofluido. Los protocolos se distinguen en el proceso de enfriamiento, en las medidas ZFC se realiza en ausencia de campo y en las medidas FCW se realiza en presencia de un campo aplicado.

En la figura 1.3 se ejemplifican los protocolos de medida ZFC y FCW. En azul se muestra una medida ZFC-short. Inicia enfriando la muestra en ausencia de campo

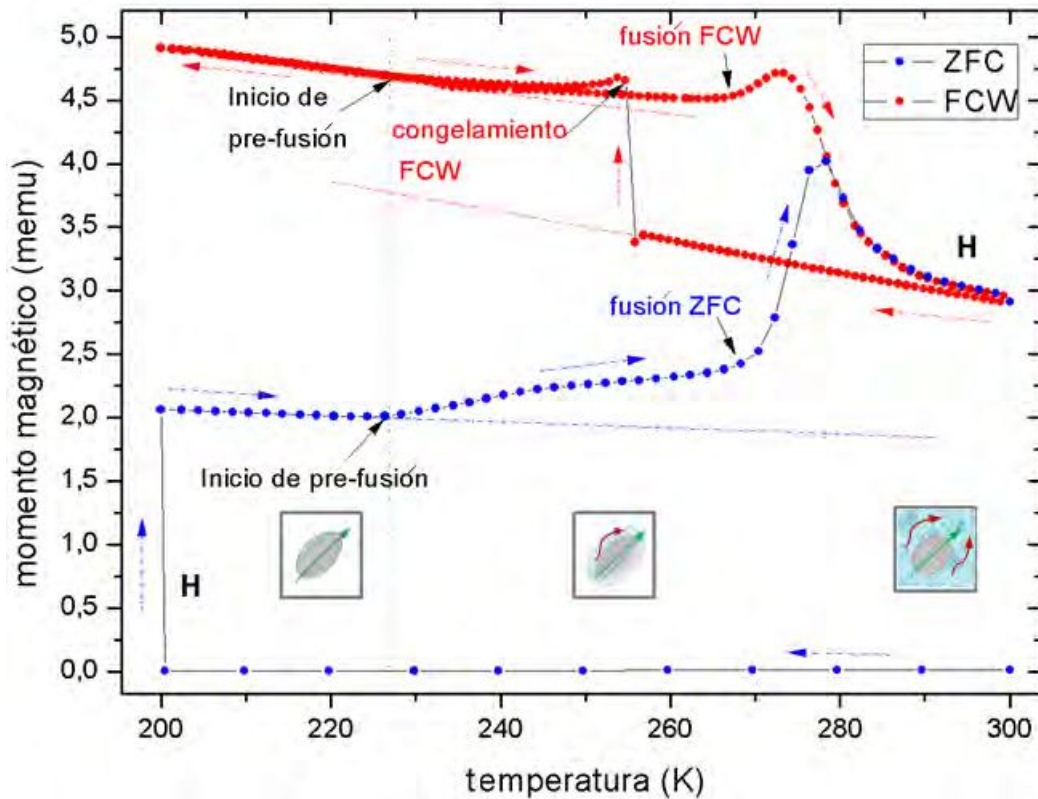


Figura 1.3: Modelo del comportamiento de las medidas ZFC-FCW. Medida realizada a 2K/min con un campo de 100 Oe en un ferrofluido que se caracteriza por presentar un cambio magnético positivo al solidificar. En recuadros de marco gris las tres etapas que consideramos en nuestros ferrofluidos: sólido (anisotropías fijas), pre-fusión(descongelamiento parcial y anisotropías con libertad de rotación) y líquido(sistema con libertad de rotación y traslación).

magnético hasta 200 K. A esa temperatura se aplica un campo de 100 Oe y se mide el calentamiento hasta temperatura ambiente (manteniendo el mismo campo magnético aplicado). Esta medida de calentamiento muestra un cambio en el momento magnético del ferrofluido que inicia a 270 K aproximadamente, se puede observar que el momento magnético cambia debido a la fusión del ferrofluido. A esto llamamos **cambio magnético del ZFC**. En rojo se muestra una medida FCW-short. A diferencia de la medida ZFC, el **cambio magnético FCW** ocurre tanto en el congelamiento como en la fusión. Se observa que en el proceso de fusión el cambio magnético asociado a la transición de fase ocurre alrededor de 273 K. Sin embargo, debido al fenómeno de sobreenfriado, el cambio magnético de la transición de líquido a sólido inicia a 255 K. El fenómeno de sobreenfriamiento es el descenso crioscópico de temperatura por debajo de la temperatura de cambio de fase de un líquido [52] y se encuentra presente en todas las medidas FCW de nuestros ferrofluidos. Como consecuencia de este fenómeno, el sistema se encuentra aún en estado líquido por debajo de su punto de congelamiento y se dice que está en estado metaestable debido a que toda perturbación puede tener como consecuencia el inicio abrupto del cam-

bio de fase. El estudio de los procesos de transición de fase y las características que acompañan al cambio magnético de las medidas ZFC y FCW podrían depender de la distribución de orientaciones de anisotropías de las nanopartículas del ferrofluido en estado sólido.

El magnetismo del ferrofluido depende fuertemente de la anisotropía magnética de las partículas que lo componen. La presencia de anisotropía magnética manifiesta la existencia de una respuesta magnética que depende de la orientación de la partícula, se interpreta como la tendencia de los objetos a magnetizarse en una o varias direcciones preferenciales. Dado que la energía se minimiza cuando la magnetización es paralela a estas direcciones llamamos al eje de anisotropía, eje fácil. La anisotropía magnética tiene múltiples fuentes, las más importantes son la anisotropía cristalina y la de forma (dada por la geometría del objeto). En el caso de una NP, debido a la relación entre superficie y volumen, también se deben considerar los efectos de superficie que dan lugar a la llamada anisotropía de superficie.

En NP pequeñas, generalmente, la anisotropía efectiva resulta uniaxial, representada por un único valor de K . Este valor es el resultado de la combinación de todas las fuentes de anisotropía [53, 54]. Esta es una magnitud relevante en la respuesta magnética del material ya que magnifica el tiempo de relajación por el mecanismo de Néel de las NP [55].

En las medidas ZFC, debido al enfriamiento sin campo aplicado, las NP del ferrofluido congelado tienen sus orientaciones de anisotropías fijas distribuidas aleatoriamente. La asociación de esta distribución de anisotropías con la ausencia de campo aplicado es apoyada por la literatura. Entre los trabajos que hacen mención a esto último tenemos los de Wen [56], Knobel [57] y Patricia de la Presa [58]. En cambio, en el protocolo FCW el ferrofluido solidificado tendrá una distribución de anisotropías diferente a la aleatoria, la cual depende, entre otros factores, del campo aplicado durante el congelamiento.

Otra característica a mencionar es que en las medidas ZFC el proceso de fusión se caracteriza siempre por el aumento del momento magnético al transicionar al estado líquido (ver figura 1.3). En cambio, en la medida FCW el momento magnético del ferrofluido puede aumentar o disminuir cuando transiciona de líquido a sólido (congelamiento). Este doble comportamiento en el FCW nos separa las muestras en dos grupos. El primer grupo recibirá en esta tesis el nombre de ferrofluidos con **cambio magnético positivo**, ya que al iniciar el cambio de líquido a sólido el momento magnético aumenta. Consistentemente, nombraremos al segundo grupo como ferrofluidos con **cambio magnético negativo**. Otra diferencia entre estos dos tipos de cambio magnético (CM) es que la etapa de pre-fusión (tanto ZFC como FCW) sólo se encuentra presente en los FF con CM positivo. En la medida que se muestra como modelo la transición del congelamiento se caracteriza por un cambio magnético positivo. Los ferrofluidos con cambio magnético positivo presentan un aumento gradual del momento magnético antes de la fusión (tanto en medidas ZFC como FCW), etapa que denominamos pre-fusión.

Algunas de las características que podemos reportar como parte del comportamiento magnético del ferrofluido alrededor de la transición de fase son: el cambio del momento magnético del ferrofluido debido al cambio de fase [56], la zona de transición de fase que se caracteriza por la presencia de aumentos del momento magnético

similares a “picos”, la presencia de un fenómeno de sobreenfriado, la existencia de una etapa intermedia entre el estado congelado y el estado líquido del ferrofluido [56, 59] (sólo para un grupo de muestras) y la distinción de dos tipos de cambio magnético que parecen ser propiedad intrínseca del ferrofluido.

Explicar el comportamiento de los ferrofluidos en las transiciones líquido-sólido es el tema principal de la presente tesis. En el capítulo de **Caracterización de los fenómenos observados en los ferrofluidos debido a la transición de fase sólido-líquido** se explicará en detalle el conjunto de características que forman parte de la transición de fase, presentando especial interés en el cambio magnético en las medidas ZFC y FCW. Comprender las características alrededor del cambio de fase es de importancia ya que contiene información de las características de la muestra como por ejemplo, las propiedades de viscosidad del ferrofluido y del ordenamiento espacial de las nanopartículas antes y después del cambio magnético.

En lo que respecta a la interpretación, las medidas ZFC tienen la ventaja de tener una distribución de orientaciones de anisotropía conocida en el estado sólido. En cambio en las medidas FCW no conocemos la distribución de orientaciones de anisotropías fijas ni cómo se correlaciona esta distribución con las distintas características del ferrofluido y la magnitud del campo aplicado. Incluso en las medidas FCW existe un factor más que complica el estudio del cambio magnético, algunos de nuestros ferrofluidos se caracterizan por aumentar su momento magnético cuando se congelan y en otros disminuye.

Con el objetivo de modelar el cambio magnético en la transición de fase de las medidas ZFC y FCW necesitamos una propuesta del momento magnético del ferrofluido en estado sólido, que cumpla con las características de cada protocolo de medida. Para modelar el momento magnético del sistema en estado sólido necesitamos conocer la distribución de anisotropías. En las medidas ZFC la distribución es conocida, pero en las medidas FCW se estudiarán diferentes propuestas de distribución. Los detalles del modelado (para el cambio magnético ZFC y FCW) serán estudiados en el capítulo “Modelado del comportamiento de ferrofluidos en la transición de fase”.

En la siguiente sección estudiaremos algunos conceptos que son necesarios para abordar los principales artículos que nos han servido de referencia en esta tesis.

1.3. Principales conceptos de los mecanismos de relajación de Néel y de Brown

Una nanopartícula de tamaño tal que tiene un solo dominio magnético (monodominio), puede ser considerada como una única partícula con un momento magnético dado por el producto de su magnetización espontánea de la partícula y el volumen de la misma: ($\mu = Ms \cdot V$).

El tiempo que le lleva al momento magnético invertir su orientación se conoce cómo tiempo de relajación de la nanopartícula. Este tiempo es diferente dependiendo del mecanismo por el cual ocurre la inversión. Cuando las partículas tienen libertad de rotación (por ejemplo, si se encuentran en suspensión en un líquido) pueden invertir el momento mediante rotaciones de la partícula, a este proceso se lo conoce

como mecanismo de relajación de Brown. Mientras que si el momento se invierte internamente dentro de la partícula el mecanismo se conoce como mecanismo de relajación de Néel. En este caso debe considerarse que el momento se encuentra anclado en las direcciones fáciles definidas por la anisotropía magnética de la nanopartícula y que la inversión implica atravesar una barrera de energía anisotrópica relacionada con el producto entre el volumen V y la constante de anisotropía K .

El mecanismo de relajación de una NP depende también de su tamaño. Para NP muy pequeñas, del orden de 4 nm según algunos artículos de la literatura [58], el tiempo de relajación predominante es el de Néel. Mientras para partículas de mayor tamaño, ambos mecanismos se encuentran en competencia.

Existe un parámetro muy importante en la medida de la magnetización de una muestra que depende de cada equipo: el tiempo característico de medida denominado ventana temporal. La respuesta registrada por el equipo dependerá de si la ventana temporal del mismo es mayor o menor que el tiempo de relajación del sistema. Si la ventana temporal es mayor que el tiempo de relajación, se registrará los estados de equilibrio del sistema. Caso contrario, la medida registrará estados fuera de equilibrio. Si durante una medida se cambia la temperatura, se puede pasar de una situación a la otra. Por ejemplo, si se inicia una medida a baja temperatura y en consecuencia con un tiempo de relajación grande, se observarán estados fuera de equilibrio. Al aumentar la temperatura la energía térmica va creciendo hasta que se alcanza una temperatura a la cual el tiempo de relajación es igual al tiempo de ventana experimental. A esta temperatura la llamamos temperatura de bloqueo, el sistema se encuentra desbloqueado por encima de ella y por debajo se encuentra bloqueado.

Las medidas ZFC nos permiten estimar la temperatura de bloqueo del sistema. En sistemas sin dispersión de tamaños existe una única temperatura de bloqueo. En medidas ZFC de estos sistemas la temperatura de bloqueo es la temperatura a la cual el momento magnético aumenta abruptamente en la medida del calentamiento. En cambio, en sistemas polidispersos como nuestros ferrofluidos la temperatura de bloqueo no es única y existe un conjunto de temperaturas de bloqueo. En las medidas ZFC de sistemas de NP polidispersos el sistema inicia el proceso de desbloqueo al aumentar paulatinamente su momento magnético durante el calentamiento. En sistemas polidispersos como nuestros ferrofluidos un parámetro de importancia es la temperatura de bloqueo promedio.

En una medida ZFC se aplica un campo magnético a baja temperatura, se mantiene el campo fijo y se aumenta la temperatura del sistema mientras se registra el valor de la magnetización. Si el sistema es monodisperso, a una temperatura llamada temperatura de bloqueo la magnetización aumenta abruptamente como consecuencia del desbloqueo de las NP. Si el sistema es polidisperso existirá un conjunto de temperaturas de bloqueo y la magnetización aumenta paulatinamente hasta que el sistema se encuentre completamente desbloqueado. Este último caso es el de nuestros ferrofluidos formados por sistemas polidispersos de tamaños. En la siguiente sección revisaremos los principales trabajos que han estudiado el comportamiento o alguna característica en especial de las medidas ZFC-FCW. En este tipo de medidas conocer la temperatura de bloqueo o temperatura promedio de bloqueo (sistema polidisperso de tamaños) equivale a conocer el sistema de partículas que conforman el

coloide, a fines prácticos podríamos decir que el ZFC es la huella digital del sistema.

1.4. Antecedentes de estudio del cambio magnético en la transición sólido-líquido de ferrofluidos

En la literatura existen muchos trabajos que abordan desde diferentes perspectivas el cambio magnético en la magnetización observada durante el proceso de fusión ZFC. Una de las hipótesis del origen del cambio magnético es por ejemplo, el súbito desbloqueo de las partículas durante la fusión. Algunos autores plantean la hipótesis de que la liberación de un grado más de libertad [58] durante la fusión, para un conjunto de partículas bloqueadas, tiene como consecuencia un aumento en la magnetización (que se visualiza como el pico de fusión ZFC). Existe una serie de trabajos que estudian las características a nivel fenomenológico de un sistema congelado sin campo como son los trabajos de Morales del 2009 [59] y P. de la Presa en el 2015 [58]).

Desde un aspecto menos relacionado con la transición de fase, pero sí con la respuesta de nanopartículas en dispersiones sólidas y líquidas, hay una gran variedad de trabajos. En los artículos de Yasumori en 1963 [60], Michele en el 2004 [61] y Carrey en el 2011 [62] se modelan sistemas de NP con distribución de anisotropías fijas aleatoriamente distribuidas.

En contraste, no se ha encontrado en la literatura trabajos de investigación acerca del efecto del cambio de fase en la magnetización en medidas realizadas utilizando el protocolo FCW, el artículo de Wen del 2010 [56] es uno de los pocos trabajos que muestra medidas FCW con cambio de fase en ferrofluidos pero no investiga el fenómeno. Tampoco se han hallado investigaciones que estudien la distribución de anisotropías en coloides congelados con campos magnéticos que no sean de saturación. El trabajo de Borin del 2009 [63] estudia el cambio magnético en una medida FCW, pero el protocolo de congelamiento del FF se realiza con un campo de saturación, aunque la medida de la fusión se realice con un campo del orden de los mT.

Iniciaremos exponiendo cronológicamente algunos de los trabajos que han estudiado ferrofluidos que han sido congelados en ausencia de campo y en consecuencia tienen una distribución de anisotropías definida (en estos casos aleatoria). Algunos de estos trabajos también han realizado medidas FC (del inglés Field cooling) o FCW así que incluiremos también las características reportadas de estas medidas en las investigaciones.

1.4.1. Cambio magnético en la transición sólido-líquido de ferrofluidos en medidas FCW y ZFC : sistemas de partículas individuales

Los artículos que mencionaremos en la siguiente sección consideran a los ferrofluidos como sistemas formados por NP individuales, no se consideran sistemas con

presencia de aglomerados de NP. El trabajo de Bacri de 1988 [64] estudia los campos coercitivos y magnetizaciones de saturación de ferrofluidos congelados. En este trabajo se evita medir in situ la transición de fase y mide siempre estados sólidos. Se observa un pico en las curvas de FCW (calentamiento), el cual es asociado al cambio de un régimen bloqueado a un régimen desbloqueado. Además, hace una comparación entre los ciclos de histéresis de una muestra de ferrofluido congelado y de una muestra a base de partículas secas del mismo ferrofluido. Encuentra un cambio en la forma del ciclo, pero no en la magnetización remanente ni en el campo coercitivo. El ferrofluido congelado lo genera congelando en ausencia de campo. No indican la velocidad del enfriado, pero mencionan que los hicieron llevar a cabo en un criostato que enfría con nitrógeno líquido.

W. Luo, S. Nagel, T. Rosenbaum y R. Rosensweig en su trabajo de 1991 hacen experimentos en ferrofluidos congelados [65]. El ferrofluido está constituido por NP de magnetita suspendidas en un aceite de hidrocarburo con una temperatura de congelación de 210 K. El protocolo que se narra en el trabajo nos indica que las muestras fueron congeladas enfriando al sistema dentro de un magnetómetro SQUID y sin campo magnético aplicado. Además, se utiliza la hipótesis de que la distribución de anisotropías es una distribución aleatoria, producto del congelado abrupto de la muestra al finalizar el sobreenfriado. El trabajo aborda la interacción dipolar entre las partículas en el coloide.

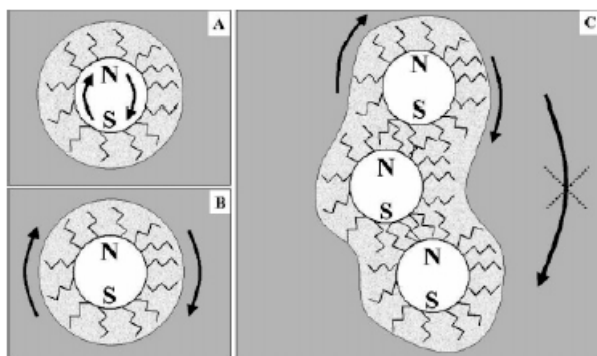


Figura 1.4: Esquema planteado por Klokkenburg basándose en medidas de la susceptibilidad de un grupo de ferrofluidos que incluyen sistemas de partículas individuales y sistemas de partículas que forman clusters alargados (cadenas). a. Partículas muy pequeñas que relajan por Néel, la partícula relaja por el mismo mecanismo en sólido y líquido. b. Rotación de las partículas individuales sumergidas en un ferrofluido congelado, como resultado del bajo punto de fusión de la capa orgánica del surfactante que rodea la NP. c. La rotación de extremo a extremo de una cadena formada por NP es altamente improbable en un ferrofluido congelado. Sin embargo, el movimiento local de las partículas individuales que conforman la cadena si es posible, *figura extraída del paper de Klokkenburg del 2005 [66]*

En el trabajo de Mark Klokkenburg del 2005 [66] se pone en duda que el ferrofluido se encuentre totalmente en estado sólido. Klokkenburg dice que hay una serie de trabajos que enfatizan que el ferrofluido congelado puede ser pensado como un apagado instantáneo del movimiento de las partículas (el trabajo de Bacri de

1988 [64] y el de Luo de 1991 [65] son dos de ellos). Klokkenburg *et al* proponen que aún estando congelado el fluido portador, las partículas tienen posibilidad de agitación térmica. En este trabajo Klokkenburg estudia la respuesta magnética AC de ferrofluidos líquidos y congelados, y basándose en la posición del máximo de la componente imaginaria de las medidas de susceptibilidad concluye qué tipo de relajación magnética tienen las nanopartículas.

En la figura 1.4 extraída del paper de Klokkenburg se muestra un esquema de tres de los ferrofluidos congelados que se estudiaron en su investigación a manera de resumir los principales resultados de sus medidas de susceptibilidad AC. En las figuras a, b y c se esquematizan partículas muy pequeñas que relajan por Néel, partículas de tamaño apreciable que relajan en estado líquido por el mecanismo de Brown y partículas ordenadas en estructuras de tipo cadenas. En todos los casos las NP están sumergidas en una matriz sólida que representa al ferrofluido congelado. El trabajo evalúa la posibilidad de movimiento de las partículas de un ferrofluido al encontrarse sumergidas en un ferrofluido en estado sólido. Como resultado se obtiene que las partículas muy pequeñas no cambian su magnetización independientemente de estar en sólido o en líquido (ver subfigura a). En el caso b las partículas individuales mantienen libertad de rotación debido al descongelamiento del polímero orgánico que las recubre. Finalmente, en el caso c las NP que componen las cadenas no tienen posibilidad de rotación debido a que se encuentran formando una estructura y el movimiento de toda la cadena tiene una viscosidad superior a la que tiene la partícula individual.

Con referencia a los resultados mostrados para las medidas ZFC es importante mencionar el trabajo de Mariannete Morales del 2007. En la tesis de maestría Morales expone, entre otros resultados, algunas características del comportamiento del momento magnético en función de la temperatura para un sistema medido en ausencia de campo magnético. Se intenta explicar la presencia de una fase anterior a la fusión que aparece en algunas medidas ZFC. Ella denomina a esta etapa en su investigación con el nombre de **anomalía magnética**. Con este objetivo Mariannete propone ferrofluidos de diferentes poblaciones de NP, por lo tanto diferentes temperaturas de bloqueo promedio. Además, cada uno de estos sistemas de NP se encuentran suspendidos en diferentes fluidos portadores aportando diferentes temperaturas de fusión. Plantea un conjunto de experimentos con el objetivo de estudiar el comportamiento de los ferrofluidos en sistemas con diferentes relaciones de temperatura de fusión-temperatura de bloqueo. En el trabajo de Morales se propone como temperatura de bloqueo del sistema de NP la temperatura del máximo del ZFC de la medida de las NP en polvo.

Morales presenta ferrofluidos con base en NP de magnetita de 6 ± 2 nm y 14 ± 3 nm, además de NP de ferrita de CoFe_3O_4 de $11(\pm 3)$ nm, todas recubiertas con ácido oleico. Además cada sistema de NP se resuspende en dos tipos diferentes de fluido portador: dodecano y hexano. Tiene en total 6 ferrofluidos diferentes. En el trabajo de Morales se comparan tanto sistemas con una misma temperatura de bloqueo y diferente temperatura de fusión, como sistemas con diferente temperatura de bloqueo pero misma temperatura de fusión. Como conclusión de esta comparación se comprueba que la cercanía o no de la temperatura de bloqueo y la temperatura de fusión condiciona las características del sistema alrededor de la transición de fase,

como la magnitud del cambio magnético en la fusión ZFC y la presencia de una etapa anterior a la fusión (la que la autora denomina anomalía magnética).

Como resultados relevantes de la tesis de Morales, a los fines de nuestra investigación, mencionamos:

- las medidas ZFC presentan una fase intermedia en las muestras que tienen un cambio magnético positivo en el FC.
- las medidas que no presentan esta fase intermedia tienen un pico de fusión ZFC de mayor magnitud y medidas FC con cambio magnético negativo.

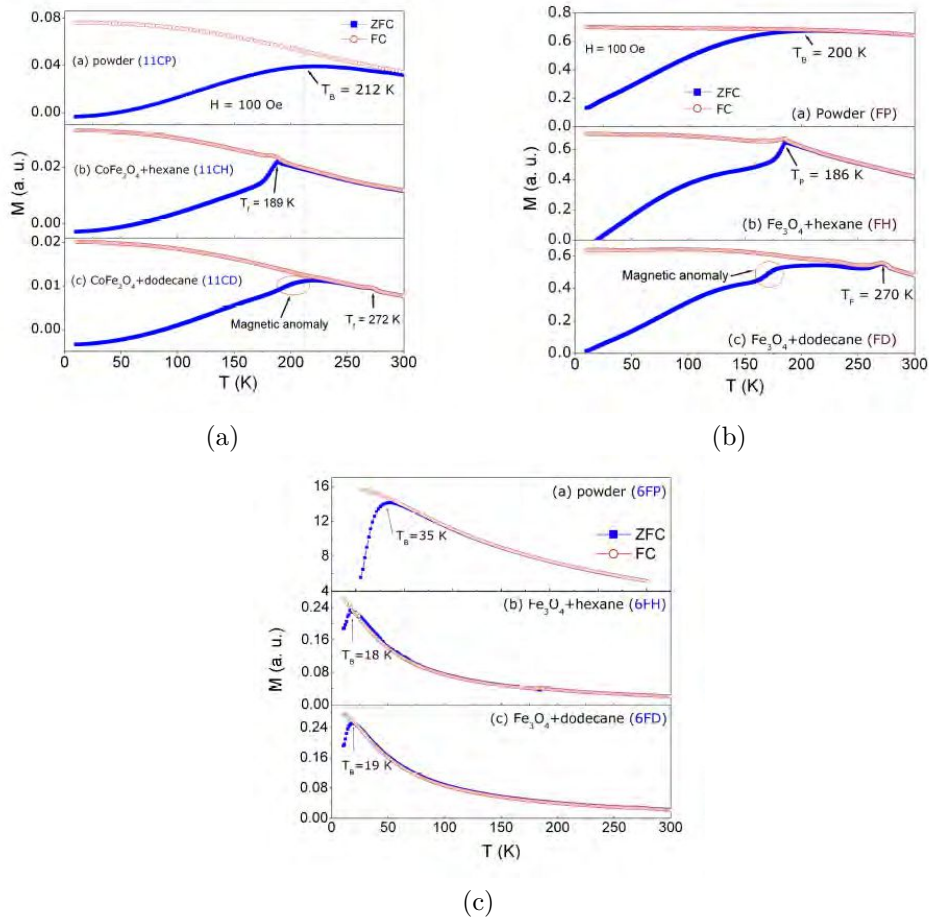


Figura 1.5: Las medidas ZFC de cada ferrofluido incluyen, la medida de las NP en polvo y dos medidas con fluidos portadores de hexano y dodecano. a. Medida ZFC-FC de una muestra de NP de ferrita de CoFe₃O₄ de 11(±3) nm recubiertas con ácido oleico. b. Medida ZFC-FC de una muestra de NP de magnetita de 14(±3) nm recubiertas con ácido oleico. c. Medida ZFC-FC de una muestra de NP de magnetita de 6(±2) nm recubiertas con ácido oleico. Resultados reportados acerca del cambio magnético en medidas ZFC y FC en la tesis de *Morales del 2007* [31]

Las medidas de los ferrofluidos que exhiben un comportamiento particular anterior a la fusión en el ZFC (presencia de la anomalía magnética) tienen una temperatura de bloqueo que es menor que la temperatura de mezcla de fase. Estos

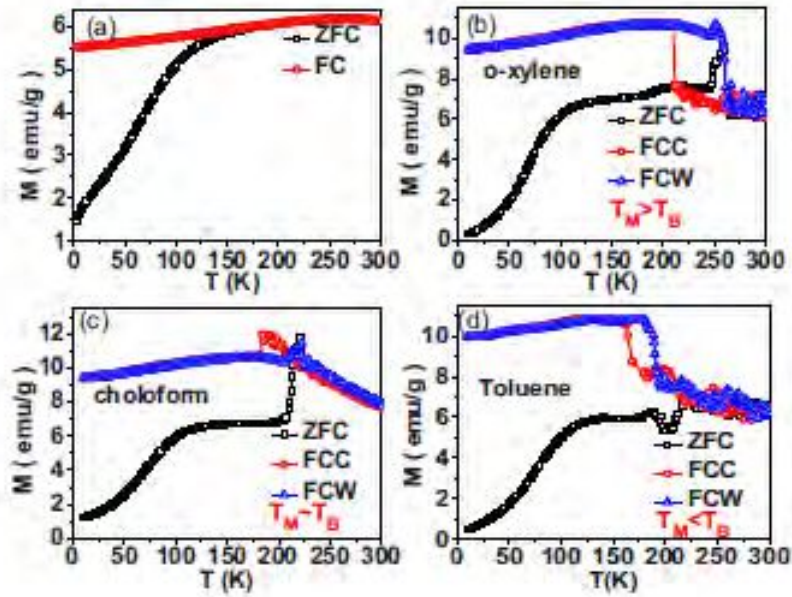
ferrofluidos (según la autora) se caracterizan por tener un pico en la magnetización debido al desbloqueo de las nanopartículas y otro debido a la fusión. La presencia de estos picos a diferentes temperaturas tiene como resultado un estado intermedio de NP desbloqueadas en una matriz sólida que se evidencia en el fenómeno del aumento del momento magnético del sistema a pesar de encontrarse el fluido portador congelado. Según Morales, la ausencia de esta etapa o anomalía magnética ocurre para sistemas que alcanzan el cambio de fase con su sistema de partículas bloqueado. El desbloqueo del sistema ocurre por Brown, el aumento de magnetización (pico) debido a la fusión y desbloqueo del sistema de NP ocurren a la misma temperatura.

En la figura 1.5 se muestra las medidas ZFC-FC extraídas de la tesis de Morales. En cada una de las tres subfiguras se tiene un sistema de partículas diferente, que a su vez se encuentra resuspendido en dos fluidos portadores. En la figura se comprueba la diferencia en el comportamiento del ferrofluido debido a las diferentes relaciones entre la temperatura de bloqueo y la temperatura de cambio de fase (expuesta anteriormente). Para partículas muy pequeñas (bajas temperaturas de bloqueo) se aprecia que el cambio de fase no genera un cambio magnético (independientemente del solvente en el que se encuentran suspendidas la NP) debido a que las NP relajan siempre por Néel, esto es independientemente que tengan o no posibilidad de rotación. Para los otros dos casos de ferrofluidos compuestas de NP más grandes, tenemos que la relación entre la temperatura de bloqueo del sistema y la temperatura de fusión del ferrofluido determina el comportamiento magnético.

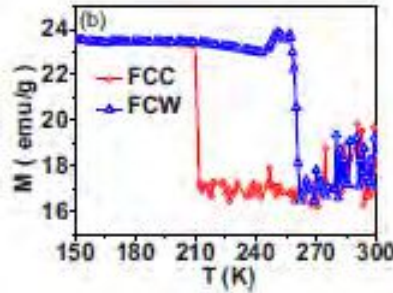
La hipótesis propuesta por Morales para explicar el origen de la etapa anterior a la fusión se basa en asumir que las características del cambio magnético en la fusión ZFC se debe a la existencia de una fracción de partículas bloqueadas. Esta hipótesis es muy importante a nuestros fines de estudio ya que indirectamente plantea un origen para el cambio magnético ZFC. Morales diferencia el cambio magnético ZFC en dos escenarios posibles: el desbloqueo de las partículas debido al proceso de fusión y la fusión del FF de un sistema de NP ya desbloqueadas. Estos dos escenarios posibles podrían explicar las diferencias del cambio magnético ZFC en nuestros dos conjuntos de ferrofluidos (cambio magnético negativo y positivo en la medida de enfriamiento con campo aplicado).

El trabajo de Wen *et al.* del año 2010 [56] estudia el cambio magnético en las medidas ZFC-FC de ferrofluidos de nanopartículas de Cobalto (Co). En el trabajo, el autor estudia el comportamiento de tres sistemas con poca dispersión de tamaños de NP de Co de 10 nm resuspendidas en tres solventes diferentes que son xileno, cloroformo y tolueno. El objetivo de la resuspensión en tres solventes orgánicos diferentes es cambiar la temperatura de fusión del ferrofluido. Es así que estos tres ferrofluidos con la misma población de NP tienen la misma temperatura de bloqueo pero diferente temperatura de fusión, pues ésta última sólo depende del fluido portador. La elección de estos tres solventes se debe a que la temperatura de fusión es mayor, menor y similar a la temperatura de bloqueo de las NP de Co.

En la figura 1.6 se presentan los resultados de Wen en relación a las medidas ZFC de los tres ferrofluidos que mencionamos anteriormente. El autor menciona que en las medidas se distinguen tres zonas, definidas por dos temperaturas: temperatura de pre-fusión a la que se abrevia como T_{PM} (PM originado en el término inglés premelting) y una temperatura de fusión T_M (del inglés melting).



(a) Medida ZFC-FC de las NP en polvo y medidas ZFC-FCW de los tres diferentes coloides a base de NP de Cobalto



(b) Medida modelo FCW a 500 Oe

Figura 1.6: Medidas de momento neto en función de la temperatura siguiendo un protocolo ZFC para ferrofluidos de sistemas monodispersos de NP de Cobalto de 10 nm. a. Medidas ZFC-FC de la muestra en polvo y de tres ferrofluidos, cada FF preparado a partir de una resuspension en un fluido portador diferente. b. Medida FCW a 500 Oe que muestra un FF con cambio magnético positivo en la magnetización (aumento de magnetización) al congelarse. Figura extraída del trabajo de *Wen et al.* del 2010 [56]

En la subfigura 1.6-b se distingue un aumento en la magnetización de la medida ZFC a temperaturas menores de la transición de fase. El inicio de este aumento ocurre en una etapa en la que el coloide aún se encuentra macroscópicamente en estado sólido. La temperatura a la que inicia este aumento el autor la denomina temperatura de inicio del premelting T_{PM} . Esta etapa también ha sido observada en nuestros ferrofluidos (ver la figura 1.3). En esa figura la temperatura que nosotros presentamos como T_{PF} es la temperatura T_{PM} que presenta Wen.

Wen *et al* exponen que la existencia de las tres etapas en las medidas ZFC se debe

a la relación entre la temperatura de bloqueo y la temperatura de fusión. Cuando la temperatura de bloqueo es menor que la de fusión ($T_B < T_M$), se puede distinguir mejor esta etapa. En el artículo se expone, que en estos ferrofluidos a partir de la T_{PM} se inicia una etapa en la medida del calentamiento del ZFC en la que las partículas se encuentran aún en una matriz sólida (fluido portador congelado) pero que tienen libertad de rotación debido a la existencia de un líquido intersticial, muy similar a la hipótesis que propone Klokkenburg del descongelamiento de la cubierta orgánica de las NP.

Los picos que se observan en la zona de transición ZFC también cambian en estos tres sistemas. El autor explica que en el sistema de $T_m < T_B$ el sistema se encuentra bloqueado al iniciar su estado en líquido, existe una doble liberación de las partículas y el pico ZFC es muy notorio. En el caso con T_B aproximada a la T_m el sistema parece tener una corta etapa de pre-fusión pero no es fácilmente distinguible. Por último, en el caso de $T_m > T_B$ el pico de cambio de fase del ZFC se encuentra bien definido pero es de menor magnitud comparado con un sistema que inicia el estado líquido con una fracción de partículas bloqueadas.

Estos tres estados además, se diferencian en las medidas FCW. El sistema que llega a la fusión parcialmente bloqueado ($T_m < T_B$) exhibe lo que hemos denominado previamente (ver página 1.2) un cambio magnético negativo y el sistema que alcanza la fusión desbloqueado ($T_m > T_B$) exhibe un cambio magnético positivo al igual que el sistema con $T_m \sim T_B$.

El trabajo de Wen es el único trabajo encontrado en la literatura en que se exponen medidas realizadas con protocolos muy similares a los que nosotros proponemos en nuestra investigación. Las medidas ZFC-FCW (calentamiento y enfriamiento) se miden con el mismo campo aplicado y las medidas FCW fueron realizadas con campos magnéticos del orden de los mT .

Además, en el artículo se muestran dos tipos de cambio magnético y la existencia de una fase intermedia (denominada por el autor como premelting) para las medidas con cambio magnético positivo. Wen no describe estas características en el artículo ni menciona una correlación entre la medida FCW y ZFC, pero su artículo nos sirve como referencia de que muchas de las características del cambio de fase de nuestros ferrofluidos pueden observarse también en otros coloides.

El artículo de Patricia de la Presa *et al.* del 2015 [58] muestra dos ferrofluidos con nanopartículas de maghemita de 8 y 13 nm. Cada uno de estos sistemas de NP se resuspende a su vez en dos fluidos portadores diferentes, uno de origen orgánico (hexano) y el otro de agua destilada.

Las curvas ZFC del ferrofluido compuesto por NP de 8 nm resuspendidas en hexano² no presentan un cambio magnético significativo en la fusión (en comparación con nuestros FF que muestran cambios magnéticos de 15 % a 30 %). Mientras que las NP de 13 nm (tanto resuspendidas en hexano como en agua destilada) presentan un notable cambio magnético en la transición de sólido a líquido de las medidas ZFC. Por otra parte, en el sistema de NP de magnetita de 13 nm en hexano existe un cambio magnético escalonado, es decir el cambio magnético asociado a la fusión

²En el artículo de Patricia de la Presa no se presentan los resultados del coloide de NP de magnetita de 8 nm resuspendidas en el agua por eso no los mencionamos.

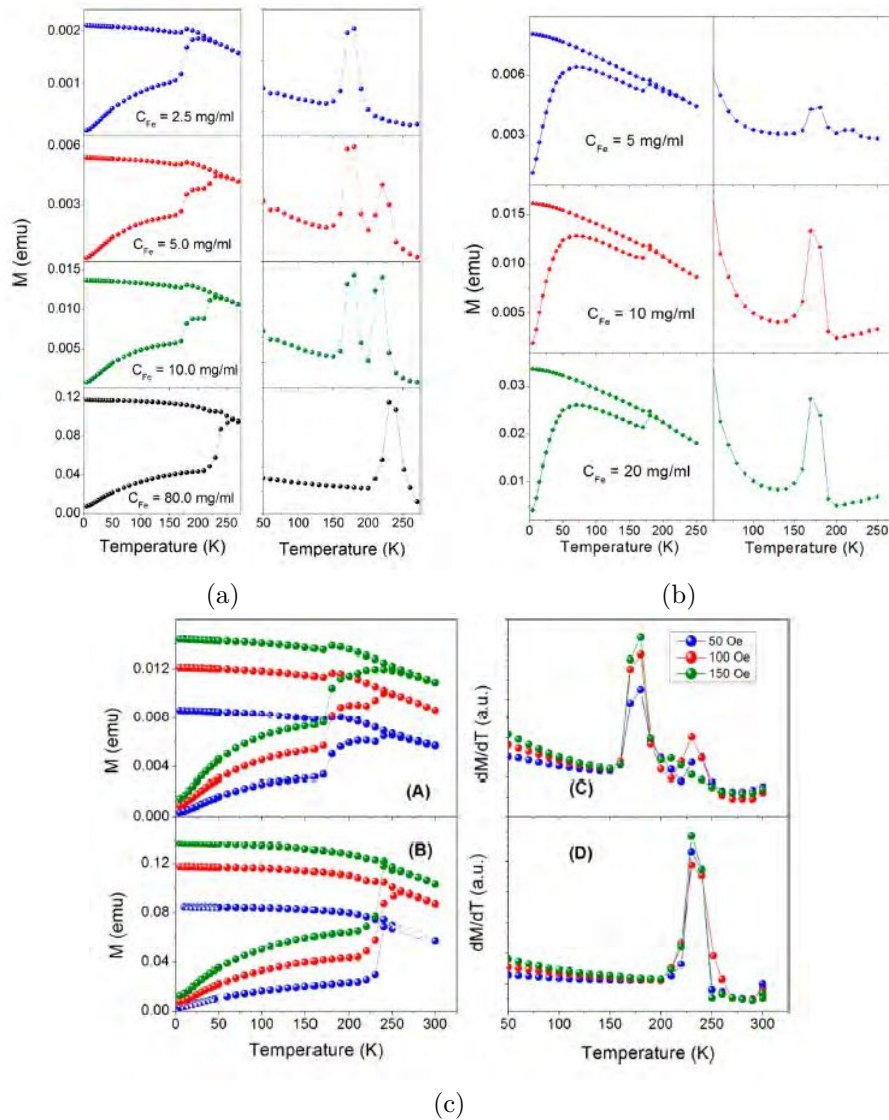


Figura 1.7: Medidas ZFC del momento neto en función de la temperatura de ferrofluidos de NP de magnetita con diferentes concentraciones. a. Cambio magnético ZFC como función de la concentración del ferrofluido de NP de γ -Fe₂O₃ de 13 nm en hexano. b. Cambio magnético ZFC como función de la concentración del ferrofluido de NP de γ -Fe₂O₃ de 8 nm en hexano. c. Ferrofluido de NP de γ -Fe₂O₃ de 13 nm en hexano con una concentración de 10 mg/ml en A y 80 mg/ml en B. Figura extraída del trabajo de *Patricia de la Presa del 2015* [58].

del ZFC se desdobra en dos cambios magnéticos consecutivos.

Los autores plantean que el origen del doble cambio magnético debe encontrarse en las interacciones dipolares. Por lo tanto, se espera observar cambios entre ferrofluidos que son medidos en las mismas condiciones pero que tienen diferente concentración de partículas. Las interacciones dipolares dependen de la distancia entre partículas, si existe una mayor densidad de partículas entonces las interacciones dipolares son más fuertes. Los autores proponen una serie de medidas ZFC de

ferrofluidos a concentraciones diferentes para el sistema de NP de 13 nm y de 8 nm resuspendidos en hexano.

En la figura 1.7 se muestran una serie de figuras extraídas de trabajo de la Presa *et al.* Se puede observar la evolución del pico de cambio de fase en la medida ZFC para cada ferrofluido. En la subfigura a se visualiza el cambio magnético del ferrofluido de NP de 13 nm para 4 concentraciones diferentes, desde 2.5 mg/ml (diluido), hasta 80 mg/ml (concentrado). En la columna de la derecha están las curvas ZFC y FC de las diferentes diluciones de los ferrofluidos y a la izquierda las derivadas de las medidas. Las derivadas nos permiten observar con mayor claridad cómo evoluciona cada uno de los dos cambios magnéticos consecutivos. A partir de 5 mg/ml (inclusive) el pico que evidencia la fusión se desdobra en dos. El primero ocurre a la temperatura de fusión del hexano y el segundo ocurre a una temperatura mayor. La magnitud de cada uno de estos picos va cambiando con el aumento de concentración del ferrofluido. Al aumentar la concentración disminuye el pico que ocurre a la temperatura de fusión y aumenta en magnitud el otro pico. Para el ferrofluido de 80 mg/ml se distingue un sólo pico (el cambio magnético es único y no es escalonado), corrido hacia la derecha con respecto la posición del pico del ferrofluido de 2.5 mg/ml. En cambio, para el caso de las NP de 8 nm (subfigura b) no se observa un doble cambio magnético para ninguna concentración.

Por último, en la subfigura c de la figura 1.7 se muestra que el cambio magnético doble del sistema de NP de 13 nm es susceptible al campo aplicado. Los ferrofluidos a concentraciones de 10 y 80 mg/ml son medidos a 50, 100 y 150 Oe. Sólo los ferrofluidos a 10mg/ml (cambio magnético escalonado) presentan un corrimiento en la temperatura del segundo pico.

De la Presa *et al.* asocia el primer cambio magnético a la presencia de una fracción bloqueada de partículas y el segundo cambio magnético a las interacciones dipolares (ver figura 1.8 donde presento mas figuras del trabajo en cuestión). Los autores concluye lo anterior con base en el corrimiento del segundo pico en función al campo aplicado y la concentración del ferrofluido. Según el artículo, se tiene un único pico debido a la fusión (para los ferrofluidos muy diluidos), pero al aumentar la concentración del ferrofluido aparecen las interacciones dipolares, junto con el desbloqueo de las partículas debido a la fusión. Finalmente cuando la concentración alcanza un determinado valor (ferrofluido concentrado) sólo se distingue el pico debido a las interacciones dipolares.

Además, según el artículo, los ferrofluidos resuspendidos en solventes orgánicos presentan una mayor interacción y se generan aglomeraciones. En cambio los ferrofluidos resuspendido en agua destilada como el de NP de maghemita de 13 nm mostrado en la subfigura b de 1.8 no muestran un cambio magnético escalonado. En el artículo se muestra una medida de este ferrofluido con una concentración de 20 mg/ml que apoya esta conclusión (el mismo sistema de NP resuspendido en hexano a 10 mg/ml presenta doble cambio magnético).

En nuestros ferrofluidos no se ha observado un doble cambio magnético en medidas ZFC ni tampoco se visualizan corrimientos del pico de fusión ZFC. Si el único cambio magnético que aparece en nuestros ferrofluidos es análogo al primer cambio magnético que observa De la Presa en sus medidas, entonces el origen de este cambio magnético es el desbloqueo de NP en la fusión (siguiendo la hipótesis de los autores).

El artículo de De la Presa *et al.* es una de las pocas referencias que estudia la hipótesis de una fracción bloqueada como origen del cambio magnético ZFC. La importancia de este artículo para esta tesis es que también se estudiará esta propuesta para el modelado del ferrofluido en estado sólido.

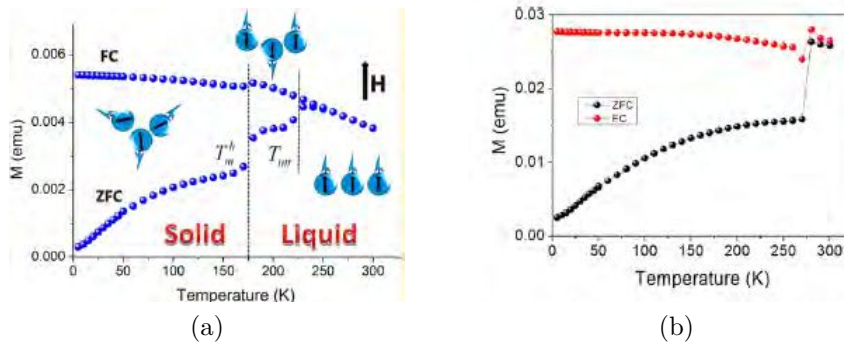


Figura 1.8: a. Medida modelo del fenómeno del doble cambio magnético observado en la transición fase en medidas ZFC-FC. b. Magnetización en función de la temperatura del proceso de calentamiento de una muestra utilizando un protocolo ZFC (línea negra) y un protocolo FC (línea roja). Resultados reportados acerca del cambio magnético en medidas ZFC y FC en el trabajo de *Patricia de la Presa et al* [58]

Por último, mencionaremos que la medida ZFC de la subfigura b de 1.8 se parece a nuestras medidas. Algunos de nuestros ferrofluidos son NP de magnetita resuspendidas en agua destilada y el pico de magnetización ZFC es abrupto y de gran magnitud, similar al de la figura. Además la medida FC que se muestra (análoga a la fusión de nuestro protocolo FCW) presenta un cambio magnético negativo, al igual que en nuestros ferrofluidos. Si bien es cierto que De la Presa no aborda el cambio magnético de los FCW, esta medida sirve como referencia de la existencia de otros ferrofluidos con características similares en la zona de transición de fase.

1.4.2. Cambio magnético en la transición sólido-líquido de ferrofluidos en medidas FCW y ZFC: sistemas de partículas que forman aglomeraciones

Una dispersión con partículas magnéticas en un fluido portador puede formar cadenas de partículas al ser sometida a un campo magnético. Se ha mostrado en diversos trabajos que la formación de estructuras como cadenas cambian las propiedades reológicas, ópticas y magnéticas de diversos materiales (por ejemplo Odenbach 2008 [67] y Borin 2009 [63] entre otros). La formación de estructuras tiene una relación con el aumento observado de la viscosidad del fluido [68], consecuencia del efecto magnetoviscoso [69]. El efecto magnetoviscoso es un cambio de viscosidad debido al campo aplicado, que explica la formación y ruptura de estructuras tipo cadenas [70]. Este fenómeno es sensible al campo aplicado, concentración de partículas, viscosidad del líquido portador de la partículas y la dinámica de las NP en el

fluido portador (vorticidad) [27, 69, 71]. Algunos autores como Odenbach [72], Mendeleev [73], Ivanov [74], entre otros, mencionan la hipótesis de que la formación de estructuras de NP (efecto magnetoviscoso) puede aumentar o disminuir significativamente la magnetización del ferrofluido. Borin, incluso, en su trabajo del 2009 [63] propone que la formación de estructuras como aglomerados y cadenas puede ser el origen del cambio magnético que observa en las medidas de la transición de fase de sus ferrofluidos.

El efecto magnetoviscoso es muy estudiado en una gran cantidad de trabajos. Diversos trabajos sobre fluidos magnetoreológicos incluyen también a los ferrofluidos, debido a que presentan comportamientos similares [75]. Muchos de estos artículos han estudiado la capacidad de agregación y formación de estructuras magnéticas en presencia de un campo aplicado desde el punto de vista de las técnicas reológicas [72, 76, 77].

En esta sección resumimos los principales trabajos acerca de la formación de cadenas en ferrofluidos y fluidos magnetoreológicos, ya que la formación de agregados podría ser la causa del cambio magnético que observamos en algunos de nuestros ferrofluidos. Ahora mencionaré la diferencia entre ferrofluido y fluido magnetoreológico. Los ferrofluidos se componen de partículas de tamaño nanométrico. En muchos artículos se considera que un ferrofluido se conforma de NP de no más de 100 nm. Sin embargo, existe un grupo de ferrofluidos que tienen nanopartículas de mayor tamaño, del orden de los micrones. A esta clase de ferrofluidos la literatura los denomina fluidos magnetoreológicos [63, 75, 87].

Uno de los artículos de interés es el de Zubarev e Izkakova del año 2002 [70], donde se modela el comportamiento de un sistema de partículas que conforman un fluido magnetoreológico expuesto a un campo aplicado. El autor propone la hipótesis de que existe una formación de cadenas cuando el ferrofluido disminuye su temperatura. Las simulaciones que expone en su trabajo apoyan esta teoría. Este resultado no es nuevo, los trabajos de Levesque en 1994 y Cailol en 1993 [78, 79] llegaron a las mismas conclusiones a partir de sus simulaciones numéricas.

El trabajo de Zubarev además plantea la hipótesis de que debido al campo magnético las cadenas más largas de partículas se transforman en glóbulos densos alargados. La formación de estos glóbulos se traduce en la variación de la viscosidad magnética del sistema. Este trabajo es complementado por la investigación de Odenbach del mismo año 2002 [69]. En su artículo Odenbach afirma que diversas investigaciones demuestran que la formación de cadenas se resume en dos etapas. Una primera etapa de formación de cadenas orientadas paralelamente a un campo aplicado, que produce cambios rápidos en la viscosidad magnética del sistema y una segunda etapa en la que se forman cadenas más gruesas y que producen cambios lentos en la viscosidad. Algunos autores, como Borin [63] asocian la formación de grandes conglomerados (segunda etapa de formación de estructuras) con una disminución de la magnetización.

Odenbach al igual que otros autores como Thurm, afirman que la formación de estructuras o aglomerados en los ferrofluidos es consecuencia de la polidispersidad del ferrofluido. Con el objetivo de probar esta hipótesis, Odenbach propuso en su artículo fraccionar un ferrofluido en 2 poblaciones de partículas de diferente tamaño y estudiar la formación de estructuras en cada una. En el trabajo de Thurm del

2003 [80] se propone un conjunto de experimentos inspirados en esta idea, se estudia un ferrofluido polidisperso que es separado en dos partes, un precipitado de muestra gruesa (NP de gran tamaño y aglomerados) y un coloide formado en su mayoría por partículas más pequeñas. Su investigación concluye como resultado que las partículas más grandes son las que muestran una mayor interacción entre partículas, inducidas por el campo magnético. Esta interacción entre partículas conduce a la formación de estructura tipo cadena.

Thurm expone que estos dos ferrofluidos contienen partículas grandes por lo tanto en ambos se encontrarán presentes cadenas de NP. La diferencia entre ambos radica en que el ferrofluido compuesto de la parte gruesa tiene una población de NP que forman cadenas y conglomerados aún cuando este ferrofluido no es sometido a un campo magnético. En presencia de campo magnético las cadenas de estos ferrofluidos se agrupan entre sí formando conglomerados densos (siguiendo lo predicho en el trabajo de Odenbach del 2002). En cambio en el ferrofluido que contiene en su mayoría una población de NP pequeñas existen sólo algunas cadenas debido a una pequeña fracción de partículas grandes, y estas cadenas son de menor tamaño con respecto a la del primer ferrofluido (ver figura donde se diagrama su experimento).

Además existen otros dos resultados importantes acerca de este experimento. Primero, las NP que conforman los dos ferrofluidos tienen tamaños medios similares, sólo se diferencian por 1 o 2 nm. La diferencia del comportamiento de estos dos FF viene del tamaño de los agregados de estas NP. Segundo, el FF compuesto de NP más pequeñas y el ferrofluido original presentan comportamientos magnéticos similares en función al campo (mirar la figura 1.9). Los autores justifican este comportamiento con base en la hipótesis de que la fracción de NP predominante (en este caso las pequeñas) determina el comportamiento de ferrofluido.

La propuesta de separación de un ferrofluido muy polidisperso en dos poblaciones y el estudio de las características de cada población de NP son de importancia en esta tesis. Esto se debe a que el proceso de preparación de algunos de nuestros ferrofluidos podría considerarse análogo al experimento propuesto por Odenbach y posteriormente por Thurm (ver figura 1.9).

En esta tesis, el método de separación de partículas en los ferrofluidos se basa en la precipitación del ferrofluido (ya sea por decantación magnética o decantación centrífuga) y la separación de un sobrenadante de una fracción de muestra decantada a la que llamamos pellet. Como resultado tenemos dos ferrofluidos con diferente población de NP. La muestra decantada (y luego resuspendida en agua destilada) tiene una población de NP más grandes o que forman conglomerados y el sobrenadante se compone en su mayoría por la población de NP más pequeñas. De la observación en microscopio óptico (detallada en el capítulo 5) el conjunto de nuestros ferrofluidos que se preparan a partir del pellet tiene una formación de aglomerados de hasta $\sim 100 \mu\text{m}$. Mientras, el sistema conformado de una población de partículas más pequeñas presenta formaciones de cadenas del orden de $0.1 \mu\text{m}$. Los dos conjuntos de nuestros ferrofluidos forman agregados (el pellet en toda su población y el sobrenadante sólo en una fracción) y tienen tamaños medios de NP que se diferencian entre sí por sólo 2 nm. Además, nuestro ferrofluido preparado a partir del sobrenadante tiene características magnéticas similares al ferrofluido original. Estas similitudes, nos llevan a concluir que nuestros ferrofluidos presentan una formación

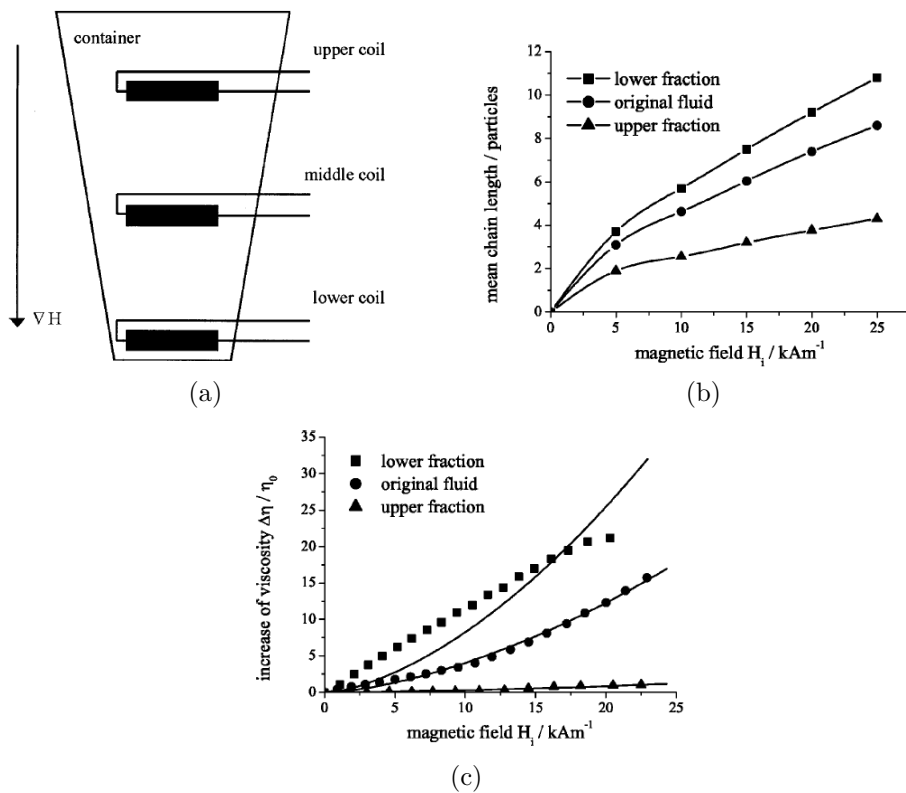


Figura 1.9: Experimento propuesto en el artículo de *Thurm del 2003* [80] con el objetivo de separar un ferrofluido en dos poblaciones distintas de NP. Se separó magnéticamente un ferrofluido madre (original fluid) en un ferrofluido con una población de NP grandes (lower fraction) y otro con una población de NP pequeñas (upper fraction). a. Arreglo experimental. b. Número de NP que se agrupan formando cadenas en función del campo aplicado para cada uno de los tres ferrofluidos del artículo. c. Comparación del aumento de la viscosidad magnética en cada uno de los tres ferrofluidos. Figura extraída del artículo de *Thurm del 2003* [80]

de estructuras análoga a la expuesta por los FF en el artículo de Thurm.

Thurm no estudió el tipo de cambio magnético en la transición de fase de sus FF, pero en su artículo se concluye que las diferencias en el comportamiento, como el incremento de viscosidad con el campo magnético aplicado, dependen de la fracción dominante de NP de cada ferrofluido. En nuestros ferrofluidos, la diferencia más notoria entre el ferrofluidos pellet y sobrenadante es que ambos presentan diferente tipo de cambio magnético al ocurrir la transición de fase. Basándonos en la hipótesis de que la formación de conglomerados determina el comportamiento, las diferencias observadas en el microscopio quizás expliquen el porqué el FF de pellet disminuye su momento al congelarse, mientras el FF sobrenadante aumenta su momento. Además el ferrofluido madre, que nosotros denominamos FF completo también aumenta su momento al congelarse, al igual que el sobrenadante. Esta característica podría estar apoyada en que la fracción de NP que determina el comportamiento del FF es la fracción dominante, que en el caso de nuestros FF sobrenadante y completa son las NP pequeñas.

Resumimos del artículo de Thurm que la polidispersidad de los tamaños de las partículas que conforman los ferrofluidos es un factor que ha demostrado influenciar en la formación de cadenas o agregados y en consecuencia en su comportamiento, conclusión que es respaldada por el trabajo de Zubarev del 2004 [81]).

En el trabajo de Borin [63] se estudian dos ferrofluidos, uno con NP de magnetita de 10 nm con fluido portador a base de esther sintético y otro con NP de cobalto de 8 nm en aceite de silicona. En el artículo se realizan medidas FCW en ambos ferrofluidos utilizando un protocolo en el cual el enfriamiento se realiza con un campo magnético alto (para asegurar una saturación magnética) mientras que el calentamiento con un campo aplicado diferente, del orden de los mT . El ferrofluido de magnetita es enfriado a 1 T y el calentamiento se realiza a 50 mT mientras que el ferrofluido de NP de Co es enfriado con 0.3 T y calentado con 30 mT . En la figura 1.10 se muestran las curvas de calentamiento siguiendo estos protocolos extraídas del trabajo de Borin *et al.* Las medidas del ferrofluido de magnetita no cambian su momento magnético durante la fusión (hay un ligero efecto de la fusión que se manifiesta en una tendencia a mantener la magnetización constante durante la fusión). En contraste, el ferrofluido de NP de Co de 8 nm cambia su magnetización drásticamente al transicionar al estado líquido. El cambio de magnetización debido a la fusión es del orden del 60 %, ocurriendo un aumento de la magnetización al fundir el medio portador.

El autor plantea que el origen de ese cambio magnético se encuentra en la formación de estructuras de los ferrofluidos en la transición de fase. Dado que el ferrofluido de magnetita no forma aglomeraciones y se compone de partículas independientes, no hay un cambio magnético en la transición de fase. Por otro lado, el ferrofluido de NP de cobalto sí forma estructuras al congelar. El autor describe que este ferrofluido es un sistema con interacciones dipolares entre las NP, y que debido a ello forma fácilmente estructuras en el cambio de fase y evidencia un cambio magnético abrupto.

Con el objetivo de demostrar que el comportamiento del ferrofluido de NP de cobalto se debe a la presencia de estructuras formadas por las NP en un trabajo, se propone la medida de un fluido magnetoreológico que se compone por partículas del orden de las micras (suspendidas en un solvente) y que se caracteriza por formar aglomeraciones [69]. Si ambos ferrofluidos (el de NP de Co y el magnetoreológico) presentan un cambio magnético similar en la transición de fase se comprueba (según el autor) la hipótesis que el factor responsable de este cambio abrupto es la formación de cadenas en la transición sólido-líquido.

En la figura 1.10 se comparan las medidas del ferrofluido de NP de magnetita, NP de cobalto y el fluido magnetoreológico. De la figura se deduce que el cambio de magnetización abrupto en el cambio de fase del ferrofluido de NP de Co se encuentra también en el fluido magnetoreológico. Borin se basa en estas tres medidas experimentales para apoyar su teoría de que la formación de estructuras, como cadenas de NP, es promovida en la transición de fase y es la causa del cambio magnético que se observa.

En resumen, el único artículo (encontrado) con evidencia experimental del cambio magnético asociado a la formación de estructuras muestra una magnetización que disminuye al congelarse el fluido portador. Pero, nuestros ferrofluidos presentan

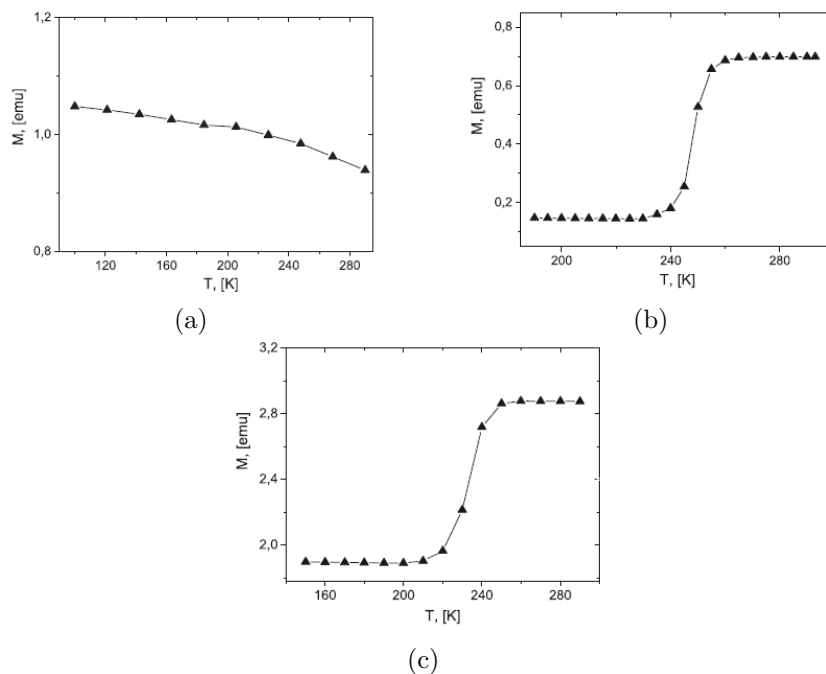


Figura 1.10: Comparación de medidas FCW entre un ferrofluido que exhibe un cambio magnético negativo y un fluido megnetoreológico. a. Medida del momento magnético durante el calentamiento de un ferrofluido de NP de magnetita congelado con un campo de 0.03 T. b. Medida del momento magnético durante el calentamiento de un ferrofluido de NP de Co congelado con un campo de 0.1 T. c. Medida del momento magnético durante el calentamiento de un fluido megnetoreológico. Figura extraída del artículo de Borin del 2009 [63]

cambios magnéticos positivos y negativos. Una posible explicación de la existencia de los dos tipos de cambio magnético podría ser la teoría de formación de cadenas del artículo de Zubarev del 2004 [81]. El ferrofluido compuesto en su mayoría de una población de NP grandes forma agregados más densos que pueden llegar a formar estructuras de grandes aglomerados y quizás por ello el cambio magnético es negativo. Mientras el ferrofluido de NP más chicas forma algunas aglomeraciones similares a cadenas que se encuentran rodeadas de NP tan pequeñas que no interactúan y se mantienen individuales (modelo teórico expuesto en los artículos de Zubarev [70,82]).

Finalmente, con el objetivo de cerrar esta sección estudiaremos los factores que promueven el cambio de viscosidad magnética en ferrofluidos.

Viscosidad magnética

El estudio de cómo el campo magnético influencia la formación de estructuras y ordenamientos de las anisotropías es parte del estudio de las llamadas texturas magnéticas. Existen muchos temas en la bibliografía relacionados a estos estudios. A los fines de esta tesis es de interés las investigaciones relacionadas con la viscosidad magnética.

En la sección anterior se mencionó que la variación de la viscosidad magnética

tiene su origen en la formación de estructuras como cadenas, anillos, conglomerados, etc., y la interacción entre estas estructuras dentro del fluido magnético, es decir el efecto magnetoviscoso.

El efecto magnetoviscoso se encuentra muy condicionado al movimiento de las partículas en el medio. Recordemos que nuestros FF son sistemas de NP suspendidas en un líquido portador, por lo tanto la relajación browniana de las partículas también tiene un papel importante. En el trabajo de McTangue *et al.* [83] en el año de 1969 se observó por primera vez el aumento de viscosidad en ferrofluidos de NP de Co de 10 nm y Odenbach explica en su trabajo que el aumento de la viscosidad va de la mano con el aumento de la intensidad del campo magnético.

El trabajo de Rosensweig *et al.* [84] muestra que existe una dependencia entre el efecto magnetoviscoso y el ángulo entre la dirección de campo magnético y la vorticidad de flujo.

El artículo de Shliomis *et al.* [85] de 1972 estudia la influencia de la dinámica de las NP en el fluido y la influencia en el fenómeno magnetoviscoso (el autor continúa su estudio en su artículo de 1994) [86]. La vorticidad es una magnitud física empleada para cuantificar la rotación de un fluido. Las NP en un ferrofluido se pueden modelar de manera similar a las partículas en un fluido, entonces otro de los factores que va a tenerse en cuenta en la formación de estructuras es la vorticidad de flujo del ferrofluido. Si el campo magnético es perpendicular a la vorticidad del flujo se dificulta la rotación de las partículas (similar a un frenado de las mismas) y aumenta la viscosidad magnética. En cambio, si la vorticidad del flujo está alineada con el campo aplicado no hay cambio en la viscosidad magnética. La influencia o no de la vorticidad en el cambio de la viscosidad depende únicamente de la orientación entre la vorticidad y el campo aplicado.

En el caso de la vorticidad perpendicular al campo aplicado el aumento de viscosidad magnética se debe a que los aglomerados en forma de cadena se alinean con el campo aplicado y a su vez se dificulta el flujo del fluido portador en la dirección transversal. El flujo viscoso del líquido torcerá los momentos magnéticos de las partículas fuera de la dirección del campo, lo que crea un par magnético que resiste la rotación libre de las partículas del FF causando un aumento anisotrópico en la viscosidad magnética [87]. En este caso, incluso un campo magnético bajo es suficiente para aumentar la viscosidad magnética. Durante la transición de fase la viscosidad del líquido portador cambia porque transiciona de una solución líquida a una sólida.

El fenómeno de formación y crecimiento de cadenas (aumento de la longitud de las cadenas y formación de agregados densos) está influenciado por la fracción de volumen de partículas, la distribución del tamaño, la temperatura y el campo magnético aplicado. Una de las primeras observaciones directas fue la de Klokkenburg *et al.* [66] en medidas de susceptibilidad AC de ferrofluidos de magnetita. En el trabajo de Pop *et al.* [68] se ha verificado la formación de estas estructuras cuando los ferrofluidos son sometidos a campos magnéticos en experimentos de dispersiones de neutrones a bajo ángulo SANS (small angle neutron scattering). Además, se observó en este mismo trabajo que la formación de estructuras tenía una relación con el aumento observado de la viscosidad del fluido, consecuencia del efecto magnetoviscoso [69].

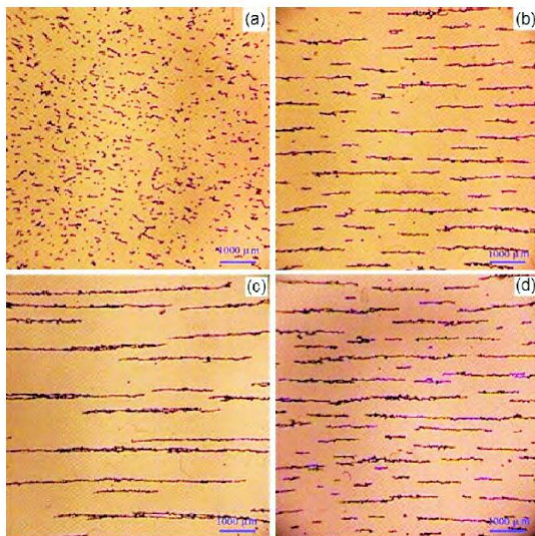


Figura 1.11: Formación de cadenas en ferrofluidos debido a la exposición de un FF a un imán rotador. Resultado observado en el trabajo de *Sandoval et al.* [88]

Para cerrar esta parte de la introducción presentaremos en la figura 1.11 las fotografías de la estructura microscópica de los ferrofluidos presentados en los papers de Donado [89] y Sandoval [88] en las que se grafica el súbito aumento de la viscosidad magnética por aplicar un campo de 92 Oe. Finalizamos esta sección mencionando una vez más que la formación de aglomerados en nuestras muestras existe y que esta formación de aglomerados y cadenas va de la mano con el aumento de la viscosidad magnética. Sin embargo, forma parte de nuestra investigación comprobar que en nuestros ferrofluidos el cambio de viscosidad sucede en la transición de fase, y estudiar la posibilidad de que el origen del cambio magnético se encuentre en la formación de las cadenas de NP.

1.5. Aplicaciones

Independientemente de las diferentes aplicaciones de los ferrofluidos, el estudio de muchas de sus propiedades aún se encuentran en desarrollo. En esta tesis se muestran diferentes tipos de caracterización, todas con el objetivo de avanzar en el estudio de la formación de texturas magnéticas en ferrofluidos. Esperamos que los resultados encontrados y modelos propuestos en esta tesis doctoral motiven posteriores estudios y aplicaciones. En esta sección exponemos algunas de las potenciales aplicaciones (en el campo de la reología o en la producción de energía) que podría tener el estudio de las características asociadas a la transición de fase de los ferrofluidos.

1.5.1. Fenómeno de sobreenfriado

Nuestras medidas magnéticas exponen un método efectivo de medida de la temperatura de sobreenfriado de líquidos. El cambio magnético abrupto permite iden-

tificar la temperatura máxima a la cual el sistema se encuentra en estado líquido durante el enfriamiento. La correlación entre la fracción de partículas, el solvente y el fenómeno de sobreenfriado es muy estudiado con el objetivo de aplicaciones térmicas. Las suspensiones que tienen la propiedad de sobreenfriar pueden modular su temperatura de sobreenfriado en función a la concentración de NP en el solvente o líquido portador.

El interés de los ferrofluidos como medio de transferencia de calor surge de la posibilidad de controlar su flujo y proceso de transferencia de calor a través de un campo magnético externo. Diversos trabajos (el de Nkurikiyimfura del 2013 por ejemplo [47]) presentan desarrollos recientes en este campo con el objetivo de identificar los principales parámetros que afectan y algunas aplicaciones novedosas. Entre los parámetros que son de interés para estas aplicaciones la temperatura de sobreenfriado juega un papel muy importante.

1.5.2. Estudio de mecanismos de relajación de Néel y Brown

Alrededor de la transición de fase encontramos estados de no equilibrio, a la cual llamamos zona de transición. Parte de esta zona es la etapa de pre-fusión (que se encuentra presenta sólo en FF con CM positivo). En esta etapa el ferrofluido se encuentra congelado pero las NP tienen libertad de rotación debido a que el líquido alrededor o el polímero que las recubre no se encuentra en estado sólido. En estas zonas donde parecen coexistir los estados líquido y sólido es interesante estudiar los mecanismos de relajación.

1.5.3. Formación de texturas magnéticas

Como ya dijimos anteriormente las aplicaciones térmicas para los ferrofluidos son múltiples. Dentro de los parámetros de interés para manipular la transferencia de calor encontramos a la conductividad térmica y la convección termomagnética. En el trabajo de Nkurikiyimfura del 2013 [47] se expone ampliamente acerca de la conductividad térmica en dispositivos que usan ferrofluidos como medios de transferencia de calor. En esta área es importante mencionar que la formación de agregados como cadenas aumenta la conductividad térmica del material. Este hallazgo es consistente con la predicción teórica de conductividad térmica mejorada en ferrofluidos que contienen agregados fractales [90]. El estudio de las texturas magnéticas brinda información de los parámetros necesarios para la formación de cadenas con determinadas distribuciones y conglomeraciones de partículas que pueden ser modificadas en base al campo aplicado. Estas estructuras son una fuente para la mejora de la conductividad magnética en ferrofluidos, la cual tiene diversas aplicaciones. En el trabajo de Phillip de 2007 [90] se muestra que la presencia de cadenas de NP de magnetita en un ferrofluido mejora en un 300 % la conductividad térmica, respecto a un FF compuesto de NP individuales.

La mejora de la transferencia de calor usando NP en presencia de campo magnético se puede clasificar como una técnica de transferencia de calor compuesta con los aditivos (es decir, nanopartículas magnéticas) y un campo magnético externo.

La posibilidad de inducir y controlar tanto el proceso de transferencia de calor como el flujo de fluido por medio de un campo magnético externo abrió una ventana a un espectro de aplicaciones prometedoras. Entre estas aplicaciones se incluyen termosifones controlados magnéticamente para fines tecnológicos, mejora de la transferencia de calor para el enfriamiento de electricidad de alta potencia, transformadores y transferencia de calor controlada magnéticamente en sistemas de conversión de energía [91].

1.5.4. Efecto magnetoviscoso

El aumento de magnetización en ferrofluidos y las propiedades magnetoviscosas y magnetoreológicas relacionadas tienen múltiples aplicaciones.

El estudio del aumento magnético en el cambio de fase nos permite sintonizar propiedades termofísicas (propiedades térmicas de conductividad y viscosidad) en función del campo aplicado. El estudio del origen del aumento de magnetización en la transición de fase permitirá en un futuro comprender la correlación de formación de estructuras en el ferrofluido congelado en función del campo aplicado.

El efecto magnetoviscoso presenta aplicaciones en la industria. La viscosidad se puede regular desde un fluido poco viscoso hasta un ferrofluido similar a un lodo espeso sin modificar forma ni volumen. Debido a esto, los ferrofluidos son útiles en dispositivos donde se requiera una disipación de energía controlada como frenos y amortiguadores. Gracias a los ferrofluidos se puede conseguir rápidas y simples interfaces entre sistemas electrónicos y mecánicos. Además, los ferrofluidos tienen la ventaja sobre los fluidos reológicos que poseen estabilidad y no dejan un gradiente espeso que decanta después de aglomerados. Los ferrofluidos tienen la ventaja que pueden regresar fácilmente a su estado inicial.

Bibliografía

- [1] John Gribbin and Mary Gribbin. *Richard Feynman: A life in science*. Icon Books, 2018.
- [2] Roger W Whatmore. Nanotechnology—what is it? should we be worried? *Occupational Medicine*, 56(5):295–299, 2006.
- [3] N Taniguchi. On the basic concept of nano-technology. proc. intl. conf. prod. eng. *Tokyo, Japan Society of Precision Engineering*, 1974.
- [4] Norio Taniguchi. Integrated processing systems for ultra-precision and ultra-fine products. nanotechnology. 1996.
- [5] Harald Brune, Holger Ernst, Armin Grunwald, Werner Grünwald, Heinrich Hofmann, Harald Krug, Peter Janich, Marcel Mayor, Wolfgang Rathgeber, Günter Schmid, et al. *Nanotechnology: assessment and perspectives*, volume 27. Springer Science & Business Media, 2006.
- [6] S F Hasany, N H Abdurahman, A R Sunarti, and R Jose. Magnetic iron oxide nanoparticles: chemical synthesis and applications review. *Current nanoscience*, 9(5):561–575, 2013.
- [7] Iqbal Ahmed, Kamisah Kormin, R Rajput, MH Albeirutty, ZA Rehan, and J Zeb. The importance of iron oxides in natural environment and significance of its nanoparticles application. *Nanomaterials for Environmental Applications and their Fascinating Attributes.*, 7(2):218, 2018.
- [8] Damien Quemener, Lakshmeesha Upadhyaya, Mona Semsarilar, and A Dera-tani. Nanocomposite membranes with magnesium, titanium, iron and silver nanoparticles-a review. *Journal of Membrane Science and Research*, 3(3):187–198, 2017.
- [9] Khurshed A Shah and Bilal A Tali. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41:67–82, 2016.
- [10] A Tavakoli, Morteza Sohrabi, and Ali Kargari. A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds. *chemical papers*, 61(3):151–170, 2007.

- [11] Kaushik N Thakkar, Snehit S Mhatre, and Rasesh Y Parikh. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine*, 6(2):257–262, 2010.
- [12] Priyanka Singh, Yu-Jin Kim, Dabing Zhang, and Deok-Chun Yang. Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms. *Trends in biotechnology*, 34(7):588–599, 2016.
- [13] Parappurath N Sudha, Kirubanandam Sangeetha, Kumar Vijayalakshmi, and Ahmed Barhoum. Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, pages 341–384. Elsevier, 2018.
- [14] Anu Mary Ealias and MP Saravanakumar. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, volume 263, page 032019, 2017.
- [15] Saba Hasan. A review on nanoparticles: their synthesis and types. *Research Journal of Recent Sciences ISSN*, 2277:2502, 2015.
- [16] Robert Hayes, Gregory G Warr, and Rob Atkin. Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chemical reviews*, 115(13):6357–6426, 2015.
- [17] Muhammad Rafique, Iqra Sadaf, M Shahid Rafique, and M Bilal Tahir. A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 45(7):1272–1291, 2017.
- [18] K Alaqad and TA Saleh. Gold and silver nanoparticles: synthesis methods, characterization routes and applications towards drugs. *J. Environ. Anal. Toxicol.*, 6(4):525–2161, 2016.
- [19] Ombretta Masala and Ram Seshadri. Synthesis routes for large volumes of nanoparticles. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34:41–81, 2004.
- [20] Happy Agarwal, S Venkat Kumar, and S Rajeshkumar. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles—an eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies*, 3(4):406–413, 2017.
- [21] Jian Jin, Shin-ichi Ohkoshi, and Kazuhito Hashimoto. Giant coercive field of nanometer-sized iron oxide. *Advanced Materials*, 16(1):48–51, 2004.
- [22] Mihaela Popovici, Martí Gich, Daniel Nižňanský, Anna Roig, Cecilia Savii, Lluís Casas, Elies Molins, Karel Zaveta, Corina Enache, Jordi Sort, et al. Optimized synthesis of the elusive ε - Fe_2O_3 phase via sol-gel chemistry. *Chemistry of materials*, 16(25):5542–5548, 2004.
- [23] Martí Gich, Anna Roig, Elena Taboada, Elies Molins, Caroline Bonafos, and Etienne Snoeck. Stabilization of metastable phases in spatially restricted fields: the case of the Fe_2O_3 polymorphs. *Faraday discussions*, 136:345–354, 2007.

- [24] Rene Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE transactions on magnetics*, 17(2):1247–1248, 1981.
- [25] Gorka Salas, Cintia Casado, Francisco J Teran, Rodolfo Miranda, Carlos J Serna, and M Puerto Morales. Controlled synthesis of uniform magnetite nanocrystals with high-quality properties for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(39):21065–21075, 2012.
- [26] Claudio Scherer and Antonio Martins Figueiredo Neto. Ferrofluids: properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*, 35(3A):718–727, 2005.
- [27] Ronald E Rosensweig. *Ferrohydrodynamics*. Courier Corporation, 2013.
- [28] PC Scholten. The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids. *IEEE Transactions on magnetics*, 16(2):221–225, 1980.
- [29] WC Elmore. The magnetization of ferromagnetic colloids. *Physical Review*, 54(12):1092, 1938.
- [30] J Popplewell and S Charles. Ferromagnetic liquids-their magnetic properties and applications. *IEEE Transactions on Magnetism*, 17(6):2923–2928, 1981.
- [31] Marienette B Morales. *Magnetization Dynamics and Interparticle Interactions in Ferrofluids and Nanostructures*. PhD thesis, Poner aquí Universidad de La TESIS, 2009.
- [32] Pei Bian and Thomas J McCarthy. Polymerization of monomer-based ferrofluids. *Langmuir*, 26(9):6145–6148, 2010.
- [33] Christian Holm and J-J Weis. The structure of ferrofluids: A status report. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10(3-4):133–140, 2005.
- [34] John MD Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [35] Seval Genc and Bora Derin. Synthesis and rheology of ferrofluids: a review. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 3:118–124, 2014.
- [36] Kuldio Raj and RJ Boulton. Ferrofluids—properties and applications. *Materials & Design*, 8(4):233–236, 1987.
- [37] Ronald E Rosensweig. Magnetic fluid seals, November 16 1971. US Patent 3,620,584.
- [38] G Wilde, GP Görler, and R Willnecker. Specific heat capacity of undercooled magnetic melts. *Applied physics letters*, 68(21):2953–2955, 1996.
- [39] Papell Solomon Stephen. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles, November 2 1965. US Patent 3,215,572.

- [40] K Raj, B Moskowitz, and S Tsuda. New commercial trends of nanostructured ferrofluids. *REVISTA*, 2004.
- [41] B Berkovski and V Bashtovoy. *Magnetic fluids and applications handbook*, volume 36. Begell House, New York, 1996.
- [42] Aswathy Joseph and Suresh Mathew. Ferrofluids: synthetic strategies, stabilization, physicochemical features, characterization, and applications. *Chem-PlusChem*, 79(10):1382–1420, 2014.
- [43] Leona J Felicia, Sithara Vinod, and John Philip. Recent advances in magnetorheology of ferrofluids (magnetic nanofluids)—a critical review. *Journal of Nanofluids*, 5(1):1–22, 2016.
- [44] Mika Latikka, Matilda Backholm, Jaakko VI Timonen, and Robin HA Ras. Wetting of ferrofluids: Phenomena and control. *Current opinion in colloid & interface science*, 36:118–129, 2018.
- [45] Sahar A Zaki, Marwa Moustafa Eltarahony, and Desouky A Abd-El-Haleem. Disinfection of water and wastewater by biosynthesized magnetite and zerovalent iron nanoparticles via nap-nar enzymes of proteus mirabilis 10b. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(23):23661–23678, 2019.
- [46] I Torres-Díaz and C Rinaldi. Recent progress in ferrofluids research: novel applications of magnetically controllable and tunable fluids. *Soft matter*, 10(43):8584–8602, 2014.
- [47] Innocent Nkurikiyimfura, Yanmin Wang, and Zhidong Pan. Heat transfer enhancement by magnetic nanofluids—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21:548–561, 2013.
- [48] Seyed Mohammadali Dadfar, Karolin Roemhild, Natascha I Drude, Saskia von Stillfried, Ruth Knüchel, Fabian Kiessling, and Twan Lammers. Iron oxide nanoparticles: Diagnostic, therapeutic and theranostic applications. *Advanced drug delivery reviews*, 138:302–325, 2019.
- [49] Yen Pin Yew, Kamyar Shameli, Mikio Miyake, Nurul Bahiyah Bt Ahmad Khairudin, Shaza Eva Bt Mohamad, Takeru Naiki, and Kar Xin Lee. Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite fe₃o₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1):2287–2308, 2020.
- [50] Roxana Cristina Popescu, Ecaterina Andronescu, and Bogdan Stefan Vasile. Recent advances in magnetite nanoparticle functionalization for nanomedicine. *Nanomaterials*, 9(12):1791, 2019.
- [51] María Elisa de Sousa, Marcela Beatriz Fernandez Van Raap, Patricia Rivas, Pedro Mendoza Zélis, Pablo Girardin, Gustavo Alberto Pasquevich, José Luis Alessandrini, Diego Muraca, and Francisco Homero Sánchez. Article stability

and relaxation mechanisms of citric acid coated magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia. *American Chemical Society*, 2013.

- [52] Ch A Knight. *Cristalización de líquidos sobre enfriados*. Reverte, 1972.
- [53] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [54] Ignacio Javier Bruvera. *Disipación de potencia por nanopartículas magnéticas expuestas a campos de radiofrecuencia para terapia oncológica por hipertermia*. PhD thesis, Universidad Nacional de La Plata, 2015.
- [55] Louis Néel. Influence des fluctuations theriques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fins. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, 228(8):664–666, 1949.
- [56] Tianlong Wen, Wenkel Liang, and Kannan M Krishnan. Coupling of blocking and melting in cobalt ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, 107(9):09B501, 2010.
- [57] M Knobel, WC Nunes, LM Socolovsky, E De Biasi, JM Vargas, and JC Denardin. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 8(6):2836–2857, 2008.
- [58] P De la Presa, Y Luengo, V Velasco, MP Morales, M Iglesias, S Veintemillas-Verdaguer, P Crespo, and A Hernando. Particle interactions in liquid magnetic colloids by zero field cooled measurements: Effects on heating efficiency. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(20):11022–11030, 2015.
- [59] MB Morales, MH Phan, S Pal, NA Frey, and H Srikanth. Particle blocking and carrier fluid freezing effects on the magnetic properties of fe 3 o 4-based ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, 105(7):07B511, 2009.
- [60] I Yasumori, D Reinen, and PW Selwood. Anisotropic behavior in superparamagnetic systems. *Journal of Applied Physics*, 34(12):3544–3549, 1963.
- [61] O Michele, J Hesse, H Bremers, EK Polychroniadis, KG Efthimiadis, and H Ahlers. Magnetization experiments on frozen ferrofluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(3):427, 2004.
- [62] Julian Carrey, Boubker Mehdaoui, and Marc Respaud. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. *Journal of applied physics*, 109(8):083921, 2011.
- [63] D Yu Borin and S Odenbach. Magnetic measurements on frozen ferrofluids as a method for estimating the magnetoviscous effect. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(24):246002, 2009.

- [64] JC Bacri, R Perzynski, and D Salin. Magnetic and thermal behaviour of γ - Fe_2O_3 fine grains. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 71(3):246–254, 1988.
- [65] Weili Luo, Sidney R Nagel, TF Rosenbaum, and RE Rosensweig. Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid. *Physical review letters*, 67(19):2721, 1991.
- [66] Mark Klokkenburg, Ben H Ern , and Albert P Philipse. Thermal motion of magnetic iron nanoparticles in a frozen solvent. *Langmuir*, 21(4):1187–1191, 2005.
- [67] Stefan Odenbach. *Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applications*, volume 594. Springer, 2008.
- [68] Loredana Mirela Pop and Stefan Odenbach. Investigation of the microscopic reason for the magnetoviscous effect in ferrofluids studied by small angle neutron scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(38):S2785, 2006.
- [69] Stefan Odenbach and Steffen Thurm. Magnetoviscous effects in ferrofluids. In *Ferrofluids*, pages 185–201. Springer, 2002.
- [70] A Yu Zubarev and L Yu Iskakova. Theory of structural transformations in ferrofluids: Chains and “gas-liquid” phase transitions. *Physical Review E*, 65(6):061406, 2002.
- [71] David Kittipoomwong, Daniel J Klingenberg, and John C Ulicny. Dynamic yield stress enhancement in bidisperse magnetorheological fluids. *Journal of Rheology*, 49(6):1521–1538, 2005.
- [72] Stefan Odenbach, Thomas Rylewicz, and Michael Heyen. A rheometer dedicated for the investigation of viscoelastic effects in commercial magnetic fluids. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 201(1-3):155–158, 1999.
- [73] Valentin S Mendelev and Alexey O Ivanov. Ferrofluid aggregation in chains under the influence of a magnetic field. *Physical Review E*, 70(5):051502, 2004.
- [74] Alexey O Ivanov, Zuowei Wang, and Christian Holm. Applying the chain formation model to magnetic properties of aggregated ferrofluids. *Physical Review E*, 69(3):031206, 2004.
- [75] Ladislau V k s. Ferrofluids and magnetorheological fluids. In *Advances in science and technology*, volume 54, pages 127–136. Trans Tech Publ, 2008.
- [76] Hamid Shahnazian and Stefan Odenbach. Rheological investigations of ferrofluids with a shear stress controlled rheometer. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(20):204137, 2008.
- [77] LM Pop and S Odenbach. Capillary viscosimetry on ferrofluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(20):204139, 2008.

- [78] D Levesque and JJ Weis. Orientational and structural order in strongly interacting dipolar hard spheres. *Physical Review E*, 49(6):5131, 1994.
- [79] Jean-Michel Caillol. Search of the gas–liquid transition of dipolar hard spheres. *The Journal of chemical physics*, 98(12):9835–9849, 1993.
- [80] Steffen Thurm and Stefan Odenbach. Particle size distribution as key parameter for the flow behavior of ferrofluids. *Physics of Fluids*, 15(6):1658–1664, 2003.
- [81] A Yu Zubarev and L Yu Iskakova. To the theory of rheological properties of ferrofluids: influence of drop-like aggregates. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 343:65–80, 2004.
- [82] A Yu Zubarev and L Yu Iskakova. Condensation phase transitions in ferrofluids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 335(3-4):325–338, 2004.
- [83] John P McTague. Magnetoviscosity of magnetic colloids. *The Journal of Chemical Physics*, 51(1):133–136, 1969.
- [84] RE Rosensweig, R Kaiser, and G Miskolczy. Viscosity of magnetic fluid in a magnetic field. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29(4):680–686, 1969.
- [85] MI Shliomis. Effective viscosity of magnetic suspensions. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 61(2411):s1971d–1971, 1971.
- [86] Mark I Shliomis and Konstantin I Morozov. Negative viscosity of ferrofluid under alternating magnetic field. *Physics of fluids*, 6(8):2855–2861, 1994.
- [87] Patrick Ilg, Martin Kröger, and Siegfried Hess. Structure and rheology of model-ferrofluids under shear flow. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 289:325–327, 2005.
- [88] U Sandoval, JL Carrillo, and F Donado. Fluido magneto-reológico bajo perturbaciones magnéticas. *Revista mexicana de física E*, 56(1):123–133, 2010.
- [89] F Donado, U Sandoval, and JL Carrillo. Kinetics of aggregation in non-brownian magnetic particle dispersions in the presence of perturbations. *Physical Review E*, 79(1):011406, 2009.
- [90] John Philip, PD Shima, and Baldev Raj. Enhancement of thermal conductivity in magnetite based nanofluid due to chainlike structures. *Applied physics letters*, 91(20):203108, 2007.
- [91] Haitao Zhu, Canying Zhang, Shiquan Liu, Yaming Tang, and Yansheng Yin. Effects of nanoparticle clustering and alignment on thermal conductivities of fe 3 o 4 aqueous nanofluids. *Applied Physics Letters*, 89(2):023123, 2006.

Capítulo 2

Desestimación de los modelos más simples para explicar el origen del cambio magnético en base a la evidencia experimental

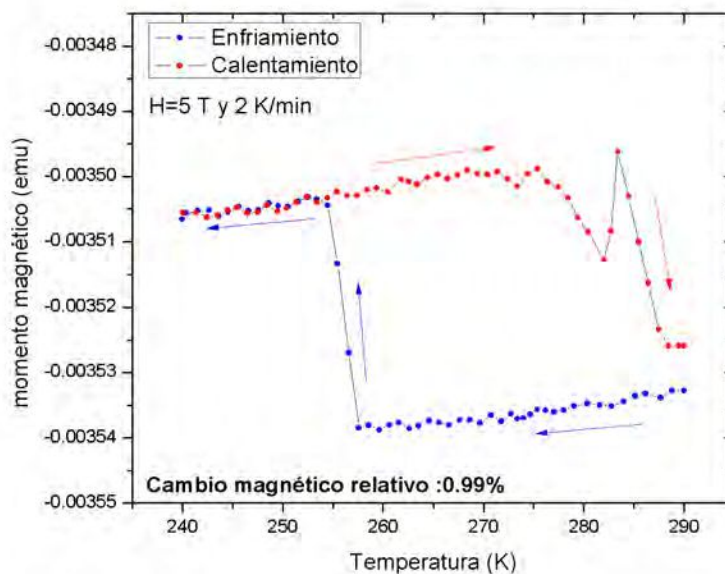
2.1. Introducción

En la introducción de la presente tesis presentamos el comportamiento magnético de un ferrofluido alrededor de la transición de fase. Este proceso se encuentra caracterizado principalmente por el cambio del momento magnético al iniciar el cambio de fase. Estudiar y explicar este fenómeno es uno de los objetivos de la presente tesis. Se pueden formular algunas hipótesis sencillas que se intuyen al observar este fenómeno y que intentan explicarlo. A continuación enumeramos dichas hipótesis y debatiremos porque no podrían explicar el cambio magnético observado y por lo tanto son descartadas.

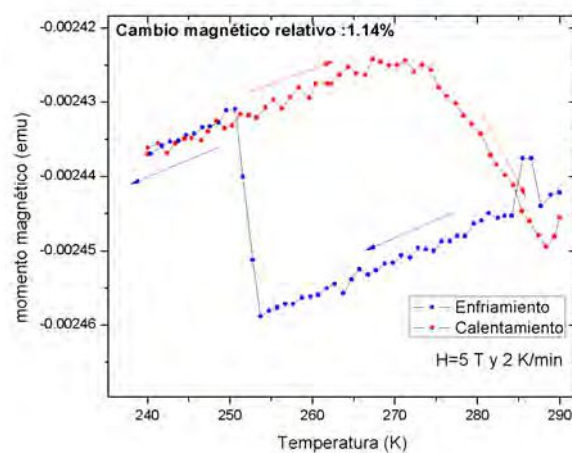
2.2. Cambio de susceptibilidad del fluido portador en la transición de fase

Nuestros ferrofluidos se encuentran compuestos de nanopartículas resuspendidas en fluidos portadores. Una de las primeras hipótesis que surge acerca del origen de este cambio magnético es que sea una característica intrínseca del medio portador debido al cambio de fase en la que se encuentran resuspendidas las nanopartículas.

Los ferrofluidos de esta tesis se dividen en dos principales grupos, ferrofluidos con cambio magnético positivo y ferrofluidos con cambio magnético negativo. El primer tipo de ferrofluido aumenta su magnetización (en un enfriamiento con campo aplicado) en la transición de fase de líquido a sólido, estos FF tienen como fluido portador una solución de ácido cítrico con una concentración aproximada de 0.02 g/ml. El segundo tipo de ferrofluido disminuye su magnetización en el congelamiento y tiene



(a) Medida FCW para una muestra de 50 ul de agua destilada



(b) Medida FCW para una muestra de 50 ul de una solución de ácido cítrico a 20 mg/ml

Figura 2.1: Medidas FCW de los **fluidos portadores** de nuestros ferrofluidos

como fluido portador el agua destilada¹. Ambos ferrofluidos independientemente de aumentar o disminuir su magnetización debido a la transición de fase presentan un cambio magnético abrupto en un rango del 10 al 60 %.

Para responder a la interrogante de que el fluido portador pueda ser o no la causa del cambio magnético que observamos, necesitamos conocer cómo cambia la susceptibilidad magnética de estos fluidos en el cambio de fase. En la figura 2.1 se

¹El detalle de la preparación de ambos ferrofluidos será explicado en el siguiente capítulo de **Síntesis y preparación de muestras**.

muestran las medidas FCW realizadas en un magnetómetro SQUID de encapsulados de 50 μL de agua destilada y de una solución de ácido cítrico de 0.02 g/ml. Las medidas se realizaron enfriando a la muestra desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 200 K con una velocidad de 2 K/min y un campo aplicado de 5 T. Seguidas de un calentamiento en presencia del mismo campo aplicado hasta temperatura ambiente. De ambas medidas se deduce un cambio magnético positivo al ocurrir la solidificación, registrando un cambio de susceptibilidad magnética del orden del 1 %, valor que se encuentra de acuerdo con el cambio de susceptibilidad del agua ya reportado en el artículo de Ergin de 1970 [1].

Este cambio magnético debido al cambio de susceptibilidad del medio portador es realmente insignificante. Notemos que para poder medirlo hubo que aplicar un campo muy alto (5 T), mucho más alto que los campos bajos a los cuales se observan los cambios magnéticos que estamos discutiendo en esta tesis. De hecho, cabe mencionar que en los ferrofluidos estudiados en esta tesis se observan estos cambios de 1 % de magnitud cuando los FCW se realizan a campos altos (>1 T) y que en efecto esos cambios sí son evidencias del cambio de susceptibilidad del medio portador. Sin embargo para pequeños (<0.1 T) el cambio magnético propio del fluido portador se vuelve difícil de registrar con la sensibilidad del magnetómetro. El cambio magnético relativo ($\Delta m/m$) debido al cambio de susceptibilidad del fluido portador es más insignificante aún, en el caso de los ferrofluidos. Debido a la presencia de una componente magnética extra (la de las nanopartículas) que disminuye el valor relativo. En efecto, si suponemos que las nanopartículas no cambian su valor de magnetización al ocurrir la transición de fase, y que el único cambio que ocurre es de la susceptibilidad del medio portador, esperamos un cambio magnético dado por la siguiente expresión,

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta \chi_L}{\chi_L} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\chi_{NP} V_{NP}}{\chi_L V_L}} \quad (2.1)$$

donde $\Delta \chi_L$ es la variación de la susceptibilidad, V_{NP} el volumen de las nanopartículas, V_L el volumen total del FF, χ_{NP} la susceptibilidad de las NP y χ_L la susceptibilidad del fluido portador.

Si consideramos una concentración dada por $V_{NP}/V_L \approx 0.002$, una susceptibilidad típica de nanopartículas de 10 nm, $\chi_{NP} \approx 0.1$ emu/g/Oe, una susceptibilidad de 7×10^{-7} emu/g/Oe para el fluido portador y que $\frac{\Delta \chi_L}{\chi_L}$ es el cambio relativo de susceptibilidad magnética que es ~ 1 % (deducido de las medidas en la figura 2.1) resulta que el $\frac{\Delta m}{m} \approx 0.00004$. Realmente despreciable frente a los cambios que observamos, entre 0.1 y 0.6.

Basándonos en todas las razones expuestas concluimos que el origen del cambio magnético no se encuentra en el cambio de susceptibilidad del fluido portador.

2.3. Cambio de volumen del fluido portador debido a la transición de fase

Una de las propiedades que distingue al agua de otras sustancias es que su densidad en el estado líquido es superior a su densidad en el estado sólido. Cuando un ferrofluido cambia de líquido a sólido las NP cambian de un medio más denso a otro menos denso y el volumen de la muestra aumenta. Este cambio de volumen es muy pequeño a nivel macroscópico pero se hace importante por los efectos de tamaño que pueden afectar las medidas magnéticas.

Tomemos como ejemplo la medida de una muestra en el magnetómetro VSM (ver figura 2.2). Una condición ideal de medida es que la muestra tenga la forma más semejante posible a una esfera de 2 mm de diámetro (esa es la forma y dimensión de la muestra que se usa para calibrar el equipo). Las muestras que cumplan esta condición aseguran una correcta medida, mientras que en muestras de dimensiones mayores o de formas diferentes las medidas se ven influenciadas dependiendo de la orientación de la muestra con respecto al campo aplicado. Si la muestra no es esférica el número de líneas de campo que atraviesan la muestra cambia dependiendo la orientación de la muestra relativa al campo (ver figura 2.2). Cambios en el tamaño de la muestra (manteniendo el mismo momento magnético) pueden generar diferencias en el momento medido por las mismas causas.

Dado que sabemos que el agua y la solución de ácido cítrico van a disminuir su densidad al congelarse, podría plantearse la hipótesis de que el cambio en el volumen de la muestra es la causa del cambio del momento magnético observado, fundamentada en la dependencia del sistema de medida con la geometría y tamaño de la muestra.

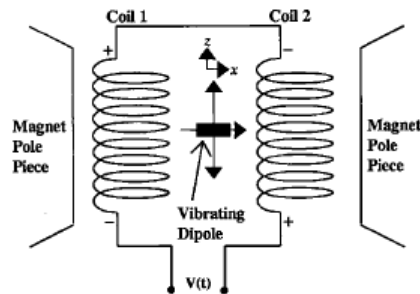


Figura 2.2: Esquema de la medida de una muestra en un magnetómetro VSM **extraído del artículo de Niazi del 2000 [2]**

Considerando que la densidad del agua es de 1 *g/ml* y que la del hielo es de 0.91 *g/ml*, podemos calcular la variación relativa del volumen de la muestra al solidificar el medio portador,

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta \rho}{\rho} \quad (2.2)$$

Entonces $\frac{\Delta\rho}{\rho}=0.1$. Si además consideramos a la muestra como una esfera de radio d_L y d_S (en sus respectivos estados líquido y sólido), el aumento al solidificar está dado por un cambio del diámetro ($d_L=0.97d_S$). La pregunta es: ¿cuánto es el cambio en la señal registrada por el magnetómetro debido a la dilatación del encapsulado en el cambio de fase?. Para abordar esta pregunta utilizaremos un estudio que se realizó recientemente [3], en uno de los equipos de medida que se utiliza en esta tesis. En este trabajo se discute los efectos del tamaño de la muestra sobre el cambio en el valor medido del momento magnético. De esos resultados se puede inferir que pueden observarse cambios de 1.5 % en la magnetización por cada mm de cambio en el tamaño de la muestra.

Por lo tanto, si el cambio de tamaño en nuestras muestras de ferrofluidos, considerando a los mismos como esferas de 4.5 mm (50 uL de volumen), es de 0.1 mm, entonces se genera un cambio como mucho de 0.15 % en la magnetización registrada. Nuevamente este cambio magnético es imperceptible en comparación de las magnitudes de cambio magnético relativo observadas en las medidas experimentales (de un 10 a 60 %), por lo tanto este no es el origen.

Por otro lado, encontramos otra contradicción si esta fuera la causa. Tenemos dos tipos de ferrofluidos diferenciados por el aumento o disminución de la magnetización en la solidificación del ferrofluido y ambos tienen fluidos portadores que disminuyen su densidad al congelar. Entonces, la hipótesis de que el aumento de volumen va de la mano con el aumento de la magnetización se desestima también debido a esto.

Por último, es importante recordar que en el trabajo de Wen [4] se presentan ferrofluidos preparados a partir de suspensiones orgánicas, donde la densidad aumenta al cambiar de líquido a sólido (de manera inversa al comportamiento del agua) y estos ferrofluidos muestran cambios magnéticos positivos. Por lo tanto el aumento de magnetización en el congelamiento no es una consecuencia de la propiedad del agua de disminuir su densidad al congelarse.

2.4. Presencia de interacciones dipolares en los ferrofluidos

En la sección anterior hemos mencionado cambios en la estructura del agua debido al cambio de líquido a sólido. Debido a este cambio de densidad las NP que componen el ferrofluido se alejan entre sí. La presencia de interacciones dipolares en nuestros ferrofluidos podría ser una causa del cambio de magnetización considerando que disminuye al separarse las partículas.

Las interacciones dipolares pueden ser consideradas a través del campo desmagnetizante y el efecto desmagnetizante [5]. Cuando las NP se alejan entre sí este efecto desmagnetizante disminuirá. Es decir, cuando las NP pasen de líquido a sólido, si las partículas se alejan entre sí, el efecto desmagnetizante será menor y la magnetización sensada por el equipo aumentará. Sin embargo, las medidas magnéticas se oponen de dos maneras a esta hipótesis. La primera es que habiendo estudiado un conjunto de diluciones sucesivas de una misma muestra, no se observó un cambio significativo en el cambio magnético relativo, es más este cambio magnético mantuvo un valor similar ante las diluciones (ver figura 2.3). En esta se muestra el resultado de

ese experimento, donde se presentan FC realizadas a un mismo campo (80 Oe) y a una misma velocidad de cambio de temperatura (3 K/min) de un ferrofluido y dos diluciones diferentes, 1:2 y 1:10. Para la figura se han normalizado las tres medidas por el momento magnético de cada una a la temperatura de sobreenfriado T_s , se concluye que el cambio magnético es aproximadamente el mismo a pesar que las muestras han variado notablemente el número de partículas por volumen de muestra. El hecho de que el cambio magnético sea independiente de la concentración de NP indica que esta separación que modifica las interacciones dipolares no es la causante del cambio magnético observado en nuestros FF.

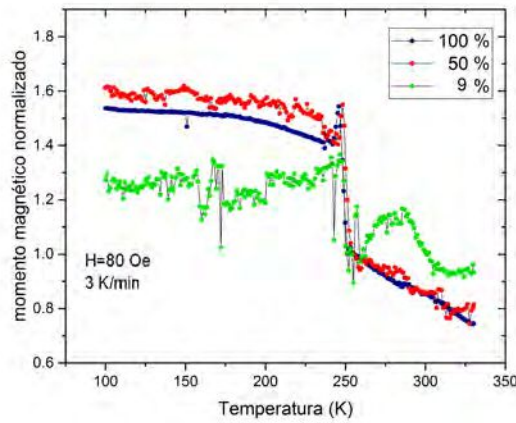


Figura 2.3: Medidas FCW de una serie de diluciones sucesivas de un ferrofluido con cambio magnético positivo

La segunda contradicción es que con base en los parámetros de algunos artículos, nuestros ferrofluidos en estado líquido (si no hay clusters o agregados) no poseen interacciones dipolares. Según los trabajos de Papusoi de 1999 [6], Morup del 2010 [7] y Tan del 2014 [8], los ferrofluidos comienzan a tener interacción dipolares apreciables cuando sus concentraciones están por encima 0.2 peso en peso. Nuestros ferrofluidos se encuentran un orden de magnitud por debajo de este valor. En el artículo de Shliomis de 1994 [9] se presenta el cociente entre la energía dipolar magnética y la térmica, $\lambda = \frac{\mu^2}{r^3 k_B T}$, como un indicador de importancia de las interacciones. Y se indica que debe ser mayor que 1 para que estas sean relevantes. Si calculamos a manera de ejemplo el parámetro λ para una muestra de momento magnético μ de 40000 μ_B , $M_s=60$ emu/g, una concentración de 10 mg/ml y una temperatura de 273 K, entonces la distancia r entre partículas resulta de 85 nm, lo que resulta en un valor de λ de 0.054. Concluimos que según esta propuesta las interacciones dipolares entre partículas individuales son casi imperceptibles en nuestros ferrofluidos.

Para finalizar esta sección, es importante mencionar que una vez más la existencia de un ferrofluido con cambio magnético negativo fortalece la conclusión que el origen del cambio magnético no se encuentra en las interacciones dipolares. Este tipo de ferrofluido también disminuye su densidad al congelarse, sin embargo la magnetización no aumenta al solidificarse.

2.5. Equipo y arreglo experimental de medida

Por último, discutiremos la hipótesis del origen del cambio magnético como consecuencia de alguna característica propia del equipo de medida o del arreglo experimental de la muestra.

La hipótesis del origen del cambio magnético como consecuencia de la medida en un determinado equipo se refuta rápidamente en base a las medidas de magnetización en función de la temperatura de los magnetómetros SQUID y VSM. Ambos magnetómetros observan el mismo fenómeno de cambio magnético a pesar que el principio físico de medida y la infraestructura de los equipos es totalmente diferente.

El magnetómetro SQUID mide el momento magnético utilizando un dispositivo de interferencia cuántica que le permite sensar diferencias muy pequeñas del momento magnético. Esto permite medidas de alta precisión (del orden de $10^{-6}emu$). Mientras el magnetómetro VSM mide debido a bobinas sensoras, siguiendo la teoría clásica de electromagnetismo. Ambos equipos tienen ventanas temporales distintas, lo cual define que perciben el desbloqueo de las partículas de forma distinta. Además el armado de las muestras, las frecuencias de agitación y modos de vibración también difieren. El SQUID oscila y mide verticalmente, mientras el VSM oscila verticalmente y las bobinas miden horizontalmente. En el capítulo 4 se describe en detalle el funcionamiento y principio físico de cada uno de estos dos equipos.

En conclusión, el protocolo de medida y proceso de enfriamiento es diferente en ambos equipos y aun así las medidas de ambos equipos muestran el cambio magnético en la transición de fase. Incluso para un mismo ferrofluido medido a similares condiciones de campo y velocidad de enfriamiento se ha obtenido la medida del mismo cambio magnético relativo.

A lo largo de nuestra investigación además se ha medido en diferentes magnetómetros VSM y diferentes magnetómetros SQUID y en cada uno de los equipos las medidas de los ferrofluidos han presentado el mismo comportamiento.

Por último, acerca del armado de la muestra como un factor que podría promover el cambio de magnetización decimos que la literatura ofrece pruebas de que el armado de la muestra no es el origen del cambio magnético. Trabajos como el de Wen en el 2010 [4] y Morales en el 2009 [10] reportan cambios magnéticos positivos en las medidas FCW de sus ferrofluidos. En estos dos artículos el armado y volumen de las muestras es totalmente diferente a nuestro protocolo de medida y los ferrofluidos también presentan cambio magnético en la transición de fase.

Bibliografía

- [1] YU. V. Ergin and L. Kostrova. magnetic susceptibility of water as function of temperature. *Strukturnoi Khimii*, 11(1):8–11, 1970.
- [2] A Niazi, P Poddar, and AK Rastogi. A precision, low-cost vibrating sample magnetometer. *CURRENT SCIENCE-BANGALORE-*, 79(1):99–109, 2000.
- [3] Francisco Homero Sánchez, P Mendoza Zélis, ML Arciniegas, Gustavo Alberto Pasquevich, and MB Fernández Van Raap. Dipolar interaction and demagnetizing effects in magnetic nanoparticle dispersions: Introducing the mean-field interacting superparamagnet model. *Physical Review B*, 95(13):134421, 2017.
- [4] Tianlong Wen, Wenkel Liang, and Kannan M Krishnan. Coupling of blocking and melting in cobalt ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, 107(9):09B501, 2010.
- [5] Amikam Aharoni et al. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, volume 109. Clarendon Press, 2000.
- [6] C Papusoi Jr. The particle interaction effects in the field-cooled and zero-field-cooled magnetization processes. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 195(3):708–732, 1999.
- [7] Steen Mørup, Mikkel Fougth Hansen, and Cathrine Frandsen. Magnetic interactions between nanoparticles. *Beilstein journal of nanotechnology*, 1(1):182–190, 2010.
- [8] RP Tan, Julian Carrey, and Marc Respaud. Magnetic hyperthermia properties of nanoparticles inside lysosomes using kinetic monte carlo simulations: Influence of key parameters and dipolar interactions, and evidence for strong spatial variation of heating power. *Physical Review B*, 90(21):214421, 2014.
- [9] Mark I Shliomis and Konstantin I Morozov. Negative viscosity of ferrofluid under alternating magnetic field. *Physics of fluids*, 6(8):2855–2861, 1994.
- [10] Marienette B Morales. *Magnetization Dynamics and Interparticle Interactions in Ferrofluids and Nanostructures*. PhD thesis, Poner aquí Universidad de La TESIS, 2009.

Capítulo 3

Síntesis de coprecipitación química, separación post-síntesis y clasificación de ferrofluidos

3.1. Introducción

El método de síntesis de ferrofluidos utilizado en esta tesis es el de coprecipitación química [1, 5]. Dicha técnica permite obtener coloides de nanopartículas de magnetita en una solución de agua destilada con ácido cítrico. La síntesis de coprecipitación es sencilla, de alto rendimiento comparado con otros métodos, el ancho de la distribución de tamaños de partícula obtenido es relativamente estrecho [16], y los costos de los precursores son asequibles en comparación a otros métodos de síntesis como descomposición térmica [12], microemulsión [4] y síntesis hidrotérmica [14].

El método de síntesis de coprecipitación química es ampliamente usado en la obtención de ferrofluidos fabricados con fines biomédicos. Para tales fines, que el medio líquido portador sea de base acuosa es un requisito indispensable. Por otro lado, que el medio portador de nuestros ferrofluidos sea una suspensión a base de ácido cítrico ofrece una ventaja en el estudio de las transiciones sólido-líquido en ferrofluidos ya que las propiedades en sus diferentes fases y los parámetros que caracterizan sus transiciones (tales como temperatura de cambio de fase, densidad, calor específico, temperatura de cambio de fase, entre otras), han sido muy estudiados y están bien caracterizados. Otra de las características del método de coprecipitación es que permite variar las condiciones de la síntesis (pH, tipos de reactivos iniciales y temperatura de reacción) con el objetivo de optimizar las características del ferrofluido obtenido.

En el presente capítulo se resumen aspectos generales del método de síntesis por coprecipitación, se detallan las síntesis realizadas y el proceso de preparación de muestras con diferentes características a partir de una muestra madre. Además se listan todos los ferrofluidos sintetizados a lo largo de la tesis, los parámetros de la síntesis que definen sus características, y el conjunto de muestras que ha sido preparado a partir de cada ferrofluido. Así también se presentan brevemente los ferrofluidos no sintetizados en esta tesis pero que también forman parte del presente

estudio.

3.2. Principio básico de la síntesis, formación y recubrimiento de NP de magnetita por co-precipitación

El método de coprecipitación de NP de magnetita que utilizamos se basa en el método de Massart [5], en el cual se sintetizan ferrofluidos de nanopartículas de magnetita a través de la coprecipitación de hidróxido de amonio (NH_4OH) en una solución de sales de Fe^{+2} y Fe^{+3} en una relación molar de 1 : 2.



El pH final de la mezcla a reaccionar y la relación molar de Fe^{+2} y Fe^{+3} determinan el tipo de óxido de Fe (ver figura 3.1) que se obtiene de la síntesis de coprecipitación.

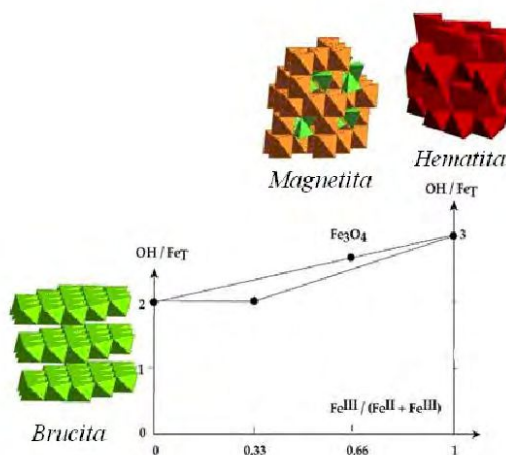


Figura 3.1: Esquema de las diferentes fases de óxido de hierro para diferentes condiciones de reacción: OH/Fe_T vs relación molar $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$. Figura extraída del trabajo de Jolivet del 2006 [3]

La proporción entre la concentración de oxidrilos($[\text{OH}]^{-1}$) y la concentración de hierro total Fe_T se encuentra asociada al pH de la muestra. Un rango de pH entre 9 y 14 se asocia a $[\text{OH}]/\text{Fe}_T \approx 2$. Este medio básico asociado a la fracción molar $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ de 0.66 (equivalente a la relación molar de 2:1 de las sales) proporciona las condiciones necesarias para la obtención de magnetita. La condición de un medio de síntesis libre de oxígeno tiene como objetivo evitar la oxidación de magnetita en maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Parte complementaria del proceso de síntesis es el proceso de estabilización de las partículas en suspensión a través de la repulsión estérica y/o electrostática. Estos

mecanismos, son importantes para minimizar la presencia de agregados de NP que pueden ocasionar una desestabilización del sistema.

Dado que los coloides sintetizados se componen de NP magnéticas, la interacción dipolar magnética entre los momentos magnéticos de las partículas se encuentra presente. Para dos partículas monodominio, la energía de interacción dipolar entre ellas disminuye con la separación D entre las mismas (la energía de interacción entre los dipolos cae con la distancia que los separa al cubo) y aumenta con el momento magnético μ . Por lo tanto, dado que el momento de una partícula es proporcional a su volumen, las NP más grandes serán más afectadas por la interacción dipolar pudiendo promover su agregación y consecuente desestabilización. La solución a este problema es la incorporación de un mecanismo de repulsión para aumentar la separación entre las partículas.

En esta tesis se ha elegido una estrategia consistente en dotar a las nanopartículas de un recubrimiento que les confiera repulsión estérica y electrostática. Para esto se ha elegido estabilizar el coloide mediante la utilización de moléculas orgánicas de bajo peso molecular. Este método confiere a las nanopartículas repulsión estérica y electrostática. Además estas moléculas ofrecen la posibilidad de unir las NP con moléculas químicas de interés, ya que este tipo de moléculas poseen grupos funcionales reactivos (no es el objetivo de la presente tesis, pero resulta útil para diversas aplicaciones). Entre los recubrimientos más utilizados se encuentran los aminoácidos, ciclodextrina [13] y ácido cítrico (AC) [8]. Éste último es el elegido para estabilizar nuestros coloides.

El ácido cítrico es un ácido poliprótico que posee tres grupos carboxilos y un grupo hidroxilo. Éste ácido se une a la superficie de la NP a través de quimisorción de uno o dos de sus grupos carboxílicos, los grupos carboxílicos que no están implicados en la unión quedan libres y se disocian a pH fisiológico brindando carga negativa a la superficie de las NP. Además, este recubrimiento ofrece la posibilidad de utilizar estos grupos funcionales libres para unirse a otras moléculas.

Formación de magnetita La disolución de las sales de Fe^{+2} y Fe^{+3} en agua genera acuo-complejos hexahidratado $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+z}$, donde $+z$ es la carga del catión. Estos acuo-complejos son los acuahidroxos. El Fe hidroliza las moléculas de agua, lo que genera hidroxocomplejos inestables. Esto último, unido a que el Fe^{+2} y Fe^{+3} forman acuocomplejos que realizan hidroxilación¹ a diferentes rangos de pH, desencadena en un mecanismo de condensación mediante el cual se forman estructuras cristalinas. En consecuencia, el Fe^{+2} y Fe^{+3} reaccionan entre sí debido a que son complejos inestables, se forma una red cristalina ferrihidratada inestable que incorpora los cationes de Fe^{+2} , formando así la magnetita [2].

¹introducción de un grupo hidroxilo OH^{-1} reemplazando un átomo de hidrógeno que se traduce en oxidación del compuesto



Figura 3.2: Montaje experimental para la elaboración de la síntesis de coprecipitación química

3.3. Detalle del proceso de síntesis de coprecipitación química

Los compuestos químicos que utilizamos como precursores son el cloruro de hierro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), el cloruro de hierro (II) tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), el hidróxido de amonio o amoníaco (NH_4OH) al 28 % y el ácido cítrico tetrahidratado. Entre el principal material de laboratorio que utilizamos para la preparación del ferrofluido tenemos el balón de 4 bocas, una bureta de 25 ml, un sensor de temperatura, una termocupla tipo K, un PHmetro, buffers de pH 7, 10 y 4, una platina con agitador magnético, un recipiente metálico para el soporte del balón en la platina, vasos de precipitado, un pie de hierro pinzas de plástico y un imán circular de FeNdB con 5 cm de diámetro. Se han utilizado dos imanes, uno con un campo en su superficie de 0.1 T (0.5 cm de espesor) y otro de 0.3 T (1 cm de espesor).

Preparación de la solución de hidróxido de amonio al 25 %

Se prepara en una probeta de 200 ml hidróxido de amonio al 25 % a partir del hidróxido de amonio concentrado (Ammonium Hidróxida al 28 % p/p). Se utilizan 89 ml de (NH_4OH) al 28 % para obtener un total de 100 ml de (NH_4OH) al 25 %.

Preparación de la solución de ácido cítrico

Solución 1: Se disuelve 1 gramo de ácido cítrico en polvo en 50 ml de agua para una solución de 0.02 g/ml.

Solución 2: Se disuelve 2 gramos de ácido cítrico en polvo en 70 ml de agua para una solución de 0.03 g/ml.

Preparación de la solución de ácido clorhídrico

La preparación de esta solución se realiza para neutralizar el ferrofluido final en el caso que el ferrofluido resultante tenga un PH por encima de 7. Se disuelve 1 mL de HCl en 100 ml de agua destilada para obtener HCl diluido (concentración aproximada de 0.12 M), necesario en el proceso de neutralización de las muestras.

El ácido clorhídrico comercial por lo general tiene una concentración de 12 M, por lo tanto la solución diluida obtenida tiene una concentración aproximada de 0.12 M. No es indispensable obtener una solución de esta concentración exacta, se pueden utilizar soluciones de concentración similar a fin de disminuir el PH si fuera necesario. Es importante comentar que la incorporación de una solución muy concentrada podría disminuir abruptamente el PH del ferrofluido por debajo de 4, y como consecuencia digerir las NP de magnetita [10].

3.3.1. Protocolo de síntesis por coprecipitación térmica**Preparación de la solución férrica**

Se coloca el vaso de precipitado de 2 L con 500 ml de agua sobre la platina a modo de baño térmico y ubicamos el balón de 4 bocas dentro del vaso de precipitado con agua (ver figura 3.2).

Se inicia el proceso de calentamiento hasta alcanzar los 60 °C. La termocupla sumergida en el vaso de precipitado, tiene como función medir la temperatura del baño maría del balón de precipitado.

Paso siguiente, se pesa 2.80 g de cloruro de hierro III hexahidratado (fuente del Fe^{+3}) y luego se disuelven en 50 ml de agua.

Se espera que estabilice la temperatura del baño maría del balón en 60 °C y se incorpora la solución de Fe^{+3} .

Finalmente, se inicia el flujo de nitrógeno, inmediatamente después de incorporar la solución de Fe^{+3} al balón (5 a 10 burbujas por segundo) y se mantiene el flujo de nitrógeno por 10 minutos antes de proseguir a la siguiente etapa.

Incorporación del agente precipitante y formación de NP

Se prepara la bureta con 75 ml de amoniaco al 25 % para iniciar su incorporación, inmediatamente después de introducir la sal de Fe^{+2} . Es importante verificar que el goteo sea lo suficientemente lento para asegurar la incorporación de los 75 ml de hidróxido de amonio en un promedio de tiempo de 45 minutos.

Se agregan 1.09 g de cloruro de hierro II tetrahidratado (fuente del Fe^{+2}) directamente al balón. Se intenta asegurar la incorporación completa del cloruro de hierro agregando 10 ml agua destilada durante la incorporación de la sal en polvo.

Luego de la incorporación del Fe^{+2} se agrega el hidróxido de amonio al 25 % inmediatamente después de haber introducido la sal de Fe^{+2} .

Se introducen 75 ml de solución de hidróxido de amonio en total. La incorporación dura en promedio de 45 a 48 minutos (este tiempo de goteo se correlaciona con un tamaño estimado de NP de 10 nm) [5]. El volumen de hidróxido de amonio incorporado asegura el medio básico de la síntesis y el rango de pH necesario para la formación de magnetita. Al finalizar la precipitación se obtiene una solución de color negro brillante, siendo este color un indicador de que se alcanzó la formación de NP de magnetita. Una coloración más rojiza es un indicador de oxidación del proceso, y por lo tanto es muy posible que se haya obtenido maghemita o hematita.

Finalmente, se debe mantener la solución del balón a las mismas condiciones de temperatura y flujo de nitrógeno durante una hora y media. Es decir, 90 minutos luego de que cae la primera gota de amoniaco se apaga la estufa.

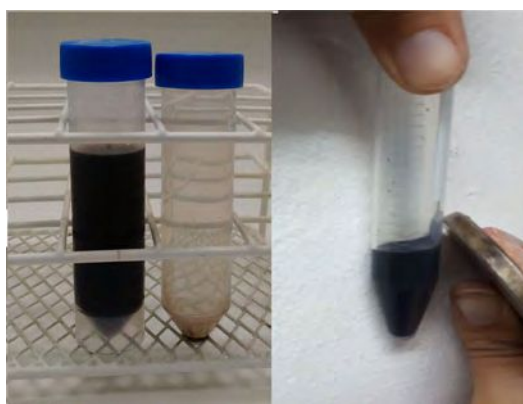


Figura 3.3: Comparación del ferrofluido recubierto con surfactante de ácido cítrico y sin recubrir (izquierda). Respuesta magnética de uno de nuestros ferrofluidos en respuesta a un imán de 0.1 mT (derecha).

Recubrimiento con ácido cítrico

Previo al proceso de recubrimiento con ácido cítrico se determina el pH del precipitado obtenido. El coloide debe encontrarse a un pH entre 9 y 11.

Se separa el precipitado húmedo de NP con un imán de 0.1 T de FeNdB y se descarta el sobrenadante .

Luego, se retira el buzo magnético con una pinza plástica, intentando lavarlo, para evitar la pérdida de muestra.

Se regresa el balón con el precipitado húmedo al recipiente en la platina.

Se estabiliza la temperatura del baño maria del balón a 60 °C con la termocupla digital.

Con el fin de aprovechar el exceso de base retenido en el precipitado húmedo y a fin de neutralizar el primer protón del ácido cítrico se evita realizar el lavado de las NP recién sintetizadas.

Se incorpora, con ayuda de una pipeta, la solución de ácido cítrico de 0.02 g/ml. Se utilizan el volumen adecuado hasta alcanzar el pH de adsorción deseado.

Para alcanzar un pH de adsorción entre 4.6 y 6.3 se utilizó entre 50 a 80 ml de solución de ácido cítrico. Debe tenerse cuidado de no exceder la cantidad de ácido

cítrico incorporado y no alcanzar un pH menor a 4, para evitar la disolución de la magnetita. Debajo de un pH de 4 el óxido de hierro se disuelve dando lugar a una mezcla de iones de Fe^{+2} y Fe^{+3} .

Finalmente, se mantienen las condiciones de temperatura y agitación constantes durante hora y media. Al concluir la síntesis el pH siempre aumenta ligeramente, por lo general tenemos un pH final entre 6.3 y 6.9. En la figura 3.3 se muestra la comparación entre un FF sin recubrimiento (SR en la nomenclatura en la figura 3.4) y un FF al que se le ha incorporado la etapa de funcionalización con ácido cítrico.

Neutralización de la muestra (muestra final con pH fisiológico)

Este proceso sólo se realizó para las 3 primeras síntesis. Se calibra el pHmetro en medio ácido utilizando los buffers. Se mezcla para homogeneizar el total del producto de la síntesis y se trasvasa todo el producto a un vaso de precipitado para realizar la neutralización de la muestra completa.

Luego, se agrega con ayuda de una pipeta el (NH_4OH) diluido al producto final de la síntesis, de manera que aumentemos el pH del ferrofluido hasta 7.3. En caso de excederse en la incorporación de hidróxido de amonio y obtener valores de pH por encima de lo requerido se debe utilizar la dilución de ácido clorhídrico para concluir el proceso de neutralización.

3.3.2. Separación de los ferrofluidos en diferentes especímenes

El producto final de la síntesis es un coloide estabilizado mediante la incorporación de un surfactante (ácido cítrico). Esta muestra recibe el nombre de muestra completa del ferrofluido.

Al finalizar el proceso de síntesis y recubrimiento de las NP obtenemos aproximadamente de 100 a 140 ml de ferrofluido de concentraciones entre 12 a 8 mg/ml. El volumen que se obtiene de muestra completa depende de varios factores, entre los que tenemos: la cantidad de solución básica que se ha descartado al finalizar la primera etapa de formación de magnetita y el volumen de solución de ácido cítrico que se ha incorporado para alcanzar el valor de pH de absorción deseado.

Separación con fuerza magnética

Colocando un imán por debajo del falcon con el FF se separa la muestra completa en dos FF llamados “sobrenadante” y “pellet”. Esta separación se realiza mediante la decantación de las NP o agregados de NP con mayor respuesta magnética (figura 3.4).

En esta tesis utilizaremos el término “pellet” para denominar al conjunto de NP que ha sido decantado por algún medio físico (pellet proviene de la palabra en inglés con la cual se denomina a los decantados luego de un proceso de centrifugación [15]).

La separación magnética se realiza de la siguiente manera: se apoya el falcon con el ferrofluido a separar sobre el imán de FeNdB durante una hora. Luego se separa el sobrenadante (coloide no decantado) del pellet realizando un trasvase del sobrenadante a un nuevo falcon, cuidando de mantener el pellet en el fondo del falcon (con ayuda del imán utilizado en la decantación). Es importante aclarar que

el sobrenadante no tiene una coloración transparente después de la separación sino que mantiene una coloración oscura, indicando la posible presencia de partículas (luego verificada).

Separación con fuerza centrífuga

Es la separación de la muestra en sobrenadante y “pellet” (figura 3.4) mediante la decantación de las NP o agregados de NP con mayor masa a través de un proceso de centrifugado.

La muestra se centrifuga a 6000 RPM en un equipo de 8cm de radio (distancia entre el centro de la centrífuga y el centro del tubo con muestra, corresponde a una aceleración de 3220 g) durante 30 minutos.

El sobrenadante de este proceso de decantación no es transparente y mantiene una coloración negra.

3.4. Resumen de ferrofluidos utilizados en la tesis

3.4.1. Ferrofluidos sintetizados

Basándonos en el protocolo de síntesis de la sección 3.3 se realizaron 6 síntesis con variaciones entre ellas que se describen más adelante en “Modificaciones del protocolo original”. En 3 síntesis se utilizaron los procesos de separación con fuerza magnética y en 2 con fuerza centrífuga. En la última síntesis se modificó el protocolo para incluir un proceso de lavado con acetona antes de realizar la separación.

Cada uno de los ferrofluidos obtenidos a partir de cada síntesis posee características particulares, consecuencia de las modificaciones del protocolo de síntesis original y del método de separación utilizado. Sin embargo estas modificaciones (detalladas en la sección siguiente) son menores para las 5 primeras síntesis, y en todos los casos tenemos coloides de NP de magnetita recubiertas con ácido cítrico suspendidas en una solución acuosa o acuosa de ácido cítrico. Se presenta en la figura 3.4 un esquema de las diferentes rutas de preparación de muestras que se han seguido a partir de cada una de las 5 primeras síntesis. Los ferrofluidos que han sido obtenidos a partir de la síntesis 6, que incluyen un proceso de lavado en el proceso, se presentan en 3.4.

En la gráfica 3.4 se utilizó la nomenclatura que se presenta a continuación con el objetivo de presentar los ferrofluidos que conforman las distintas familias de síntesis,

- **SR: Ferrofluido de NP de magnetita sin recubierta de surfactante.**
Se obtiene del producto de la primera etapa de la síntesis de coprecipitación. También se conoce como muestra desnuda.
- **COM: Ferrofluido de NP de magnetita recubiertas con ácido cítrico.**
Es el producto de la síntesis de coprecipitación antes de realizar cualquier tipo de separación. También la denominamos muestra **completa**.
- **SI: Sobrenadante extraído del decantado con imán** del ferrofluido de NP recubiertas de ácido cítrico.
- **PI: Pellet obtenido del decantado con imán** del ferrofluido de NP recubiertas de ácido cítrico.



- **SC: Sobrenadante extraído del decantado con centrífuga del ferrofluido de NP recubiertas de ácido cítrico.**
- **PI-Aq: Resuspensión en Agua Destilada del Pellet del decantado con Imán del ferrofluido de NP recubiertas con ácido cítrico.**
- **PI-Sac: Resuspensión en una Solución de ácido cítrico del Pellet del decantado con Imán del ferrofluido de NP recubiertas con ácido cítrico.**
- **SI-Cen: Sobrenadante del centrifugado de la muestra SI**
- **PC-Aq: Resuspensión en agua destilada del pellet del decantado con**

centrífuga y lavado con acetona.

- SPC-im: Sobrenadante de la separación magnética del ferrofluido PC-Aq.
- RPC-im: Resuspensión en agua destilada del pellet de la separación magnética del ferrofluido PC-Aq.

En conclusión, resumimos los ferrofluidos que componen cada familia en la tabla 3.1,

Síntesis	Nombre del FF
S1	S1COM
	S1SI
	S1SC
S2	S2COM
	S2SI
	S2SC
S3	S3SI-100 %
	S3SI-50 %
	S3SI-25 %
	S3SI-12.5 %
S4	S4COM
	S4SI1
	S4PI1- Λ_q
	S4SI2
	S4PI2- Λ_q
	S4PI2-Sac
S5	S5 COM
	S5SI-100 %
	S5SI-50 %
	S5SI-9 %
	S5SI-Cen
	S5SC
	S5PI- Λ_q
S6	S6SPC
	S6RPC

Tabla 3.1: Muestras de ferrofluidos sintetizadas en el marco de la presente tesis

Modificaciones del protocolo original de síntesis y separación de muestras

Se exploraron tres principales variantes sobre la síntesis original:

- modificación de la velocidad de incorporación del agente precipitante
- modificación del pH de adhesión del ácido cítrico y pH final de ferrofluido

- incorporación del proceso de lavado en el protocolo inicial de la síntesis.

Velocidad de incorporación del agente precipitante

La incorporación del agente precipitante define el inicio de la fase de formación de las NP de magnetita. Tenemos la hipótesis de que la velocidad de incorporación del agente precipitante define la polidispersidad y tamaño de las NP. El incremento de la velocidad de precipitación se traduce en una formación de magnetita mucho más abrupta, partículas de menor tamaño y polidispersidad mayor.

En la figura (3.4) se enumeran las diferentes síntesis que fueron preparadas a lo largo del trabajo de doctorado. La síntesis S3 es la única que tiene un tiempo total de incorporación de amoníaco de 3 minutos, a diferencia de las otras síntesis que en promedio tuvieron un tiempo de incorporación de 35 a 45 minutos.

PH de adhesión del ácido cítrico y PH final de ferrofluido

El pH alcanzado durante el proceso de recubrimiento del ácido cítrico define la estabilidad del ferrofluido [1]. En la tabla (3.2) se detalla el pH de adsorción de surfactante y el pH de la muestra completa. En el trabajo de Elisa de Sousa se menciona que el pH de estabilización ideal es cercano a 5. Sin embargo, a lo largo de las diferentes síntesis hemos alcanzado un pH de adsorción de alrededor de este valor y a pesar de ello se ha observado que la muestra presenta conglomerados de residuos orgánicos, presumiblemente debido a la incorporación en exceso de ácido cítrico.

Debido a la ausencia de un proceso de lavado, que podría tener como consecuencia la disolución de magnetita, se inicia el proceso de recubrimiento con una muestra con pH básico cercano a 11, lo cual resulta en la incorporación de un volumen de solución de ácido cítrico que constituye cerca al 20 % de la muestra final.

Las síntesis S4, S5 y S6 no fueron llevadas a pH neutro al finalizar el proceso de recubrimiento.

Síntesis	pH de absorción de A.C.	PH final de la muestra
S1	5.4	7.3
S2	5.4	7.3
S3	6.3	7.3
S4	6.4	6.8
S5	5.7	5.6

Tabla 3.2: Tabla de resumen del pH de adsorción de ácido cítrico y pH del ferrofluido completo.

Incorporación del proceso de lavado en el protocolo inicial de la síntesis

En la síntesis S6, a partir de la muestra completa se separa el coloide homogéneamente trasvasando el producto de la síntesis en 3 tubos para centrífuga de

50 ml, alternando el llenado en cada tubo cada 5 ml de muestra hasta terminar el ferrofluido. Se decanta el ferrofluido con centrifuga a 6000 RPM durante 15 minutos (2 veces consecutivas) y se separa el pellet del sobrenadante.

Paso siguiente, se realiza el lavado con acetona sobre la muestra de pellet. El proceso incluye la incorporación de 35 ml de acetona y la separación en centrifuga a 6000 RPM durante 20 minutos. Este proceso se realiza una segunda vez variando el tiempo de centrifugado a 15 minutos.

El pellet final obtenido es secado al vacío durante 4 horas y al finalizar se obtiene un polvo de color negro brillante. Este polvo es resuspendido en 50 ml de agua para obtener un nuevo ferrofluido.

3.4.2. Ferrofluidos sintetizados por colaboradores

En nuestro estudio se utilizaran además de los ferrofluidos sintetizados ya descritos en este capítulo, ferrofluidos de NP de magnetita obtenidos mediante otros métodos y por otros colegas. Se incorporan partículas sintetizadas por el de mecnosíntesis (SE1) (parte de la tesis doctoral de Guillermo Muñoz). Partículas sintetizadas por el método de descomposición térmica de alta temperatura (SE5) (Sintetizadas por Juan Orozco henao, como parte de su tesis Doctoral) y tres ferrofluidos (SE2, SE3 y SE4) que fueron sintetizados por la Dra Elisa de Sousa mediante síntesis de coprecipitación química de protocolo similar al detallado en las secciones anteriores, pero previamente al inicio de esta tesis.

Síntesis	PH de absorción de A.C.	Tamaño promedio de NP	Descripción de muestra
SE1	5.4	20 nm	SI de NP sintetizadas por mecnosíntesis y recubiertas por una solución de AC a 20mg/ml
SE2	6.5	12 nm	SI de NP sintetizadas por CP y recubiertas por una solución de AC a 20mg/ml
SE3	7.4	14 nm	
SE4	7.3	6.5 nm	

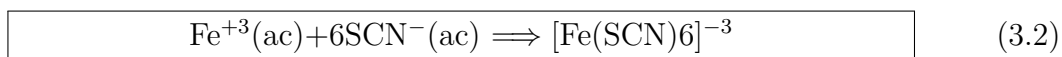
Tabla 3.3: Resumen de algunos de los parámetros de los FF sintetizados por colaboradores.

El método de descomposición térmica [9, 11] es un método de síntesis de NP a base de precursores orgánicos de hierro en disolventes orgánicos y en presencia de surfactantes. Mediante este método se obtienen NP monodispersas de alta cristalinidad y gran magnetización de saturación cuyo tamaño medio puede variar en función de la cantidad de reactivos, disolvente, surfactante y otros parámetros de la síntesis. Dado el carácter hidrófobo de las partículas sintetizadas, éstas no son aptas para su uso en biomedicina por lo que se ha estudiado la transferencia al medio acuoso mediante el intercambio de ligando, esto permite obtener suspensiones estables en agua mediante repulsión electrostática y con diámetros hidrodinámicos menores de 100 nm.

El método de obtención de NP por mecano-síntesis es un procedimiento de síntesis en estado sólido. McCormick [6] perfeccionó el método empleando reacciones de estado sólido fuertemente exotérmicas en presencia de un diluyente sólido inerte logrando sintetizar NP de metales magnéticos (Fe, Ni, Co) con distribuciones estrechas de tamaño y evitando los procesos de agregación. El coloide presentado como la muestra SE1 [7] se obtuvo a partir núcleos de hierro (Fe) metálico nanométricos obtenidos por mecano-síntesis en un molino oscilatorio Retsch 2000 y Pulverisette 7 los cuales fueron recubiertos de magnetita (Fe_3O_4) y estabilizados electrostáticamente con citrato de sodio (@CitNa) en una suspensión acuosa.

3.4.3. Determinación de la concentración de Fe en un ferrofluido

La concentración de los ferrofluidos fue determinada por un método espectroscópico en el que todo el Fe de la muestra forma un complejo con tiocianato de potasio que presenta absorción en el visible. Los FF de base acuosa son atacados directamente con una mezcla de HCl-6M y HNO_3 con el fin de disolver las NP y garantizar la oxidación de todo el Fe^{+2} a Fe^{+3} , dado que el Fe^{+2} no forma complejo con el tiocianato. El ión tiocianato de potasio reacciona con el Fe^{+3} para dar un ión complejo rojo púrpura con un pico de absorción en torno de 480 nm según



La concentración de Fe en el FF se determina a partir de una curva de calibración obtenida midiendo la absorbancia de soluciones patrón de Fe con un rango de concentraciones que contiene a la esperada para la muestra.

En la tabla se resume la concentración de Fe de los ferrofluidos por dos métodos: determinación por método espectroscópico y por método químico. El método más confiable es el espectroscópico, pero sólo se realizó para las familias S4 y S5. La determinación de Fe de las síntesis S1 y S2, se realizó únicamente utilizando el método de determinación química de Fe^{+3} utilizando perganmanato de potasio, [1]. Este método determina la concentración a partir de la oxidación de Fe por la precipitación de permanganato de potasio en una solución preparada en base a nuestro FF, pero es impreciso para pequeñas concentraciones de Fe como la de nuestros FF.

Síntesis/ método	Nombre del FF	concentración (mg/ml)
S1/QC	S1COM	11.3
	S1SI	10.5
	S1SC	10.7
S2/QC	S2COM	15
	S2SI	11.6
	S2SC	10.2
S4/UV	S4 COM	10.5
	S4SI1	9.8
	S4PI1- Δq	8.6
	S4SI2	9.5
	S4PI2- Δq	8.9
S5/UV	S5COM	6.4
	S5SI	4.4
	S5SI-Cen	6.3
	S5SC	5.0
	S5PI- Δq	3.6

Tabla 3.4: Resumen de las concentraciones características de algunos de nuestros ferrofluidos.

3.5. Conclusiones

- El método de síntesis de coprecipitación permite obtener ferrofluidos de NP de magnetita/maghemita en base a un proceso sencillo, y un producto final de volumen apreciable. Esto resulta útil para el proceso de caracterización necesario en nuestro estudio.
- La síntesis de coprecipitación nos permite obtener coloides de NP en una solución a base de agua destilada, lo cual facilita el estudio de las transiciones sólido-líquido debido a que los parámetros tales como temperatura de fusión, densidad, viscosidad, entre otros son conocidos para el agua.
- El proceso de recubrimiento ofrece un método de estabilización de las NP en la solución. Sin embargo debido al carácter polidisperso de la síntesis y a la incorporación en exceso de ácido cítrico (el volumen de incorporación de AC constituye casi un 20 % de la muestra final debido al pH básico de la muestra después de la fase de precipitación) se generan conglomerados de polímeros en la muestra sobrenadante, lo cual podría ser una fuente de formación de agregados de NP.

Bibliografía

- [1] DE SOUSA, M. E., FERNANDEZ VAN RAAP, M. B., RIVAS, P., MENDOZA ZÉLIS, P., GIRARDIN, P., PASQUEVICH, G. A., ALESSANDRINI, J. L., MURACA, D., AND SÁNCHEZ, F. H. Article stability and relaxation mechanisms of citric acid coated magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia. *American Chemical Society* (2013).
- [2] ELISABETH, T., PHILIPPE, B., AND JOLIVET, J.-P. Transformation of ferric hydroxide into spinel by fell adsorption [j]. *Langmuir* 8 (1992), 313.
- [3] JOLIVET, J.-P., TRONC, E., AND CHANÉAC, C. Iron oxides: From molecular clusters to solid. a nice example of chemical versatility. *Comptes Rendus Geoscience* 338, 6-7 (2006), 488–497.
- [4] LANGEVIN, D. Micelles and microemulsions. *Annual Review of Physical Chemistry* 43, 1 (1992), 341–369.
- [5] MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE transactions on magnetics* 17, 2 (1981), 1247–1248.
- [6] MCCORMICK, P., AND FROES, F. The fundamentals of mechanochemical processing. *Jom* 50, 11 (1998), 61–65.
- [7] MUÑOZ MEDINA, G. A. *Propiedades de ferrofluidos con potencial aplicación biomédica: Preparación, estudio y optimización de su respuesta a campos magnéticos estáticos y alternos*. PhD thesis, Facultad de Ciencias Exactas, 2017.
- [8] NIGAM, S., BARICK, K., AND BAHADUR, D. Development of citrate-stabilized fe₃o₄ nanoparticles: conjugation and release of doxorubicin for therapeutic applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323, 2 (2011), 237–243.
- [9] OROZCO-HENAO, J. M., CORAL, D. F., MURACA, D., MOSCOSO-LONDOÑO, O., MENDOZA ZÉLIS, P., FERNÁNDEZ VAN RAAP, M. B., SHARMA, S., PIROTA, K., AND KNOBEL, M. Effects of nanostructure and dipolar interactions on magnetohyperthermia in iron oxide nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 120, 23 (2016), 12796–12809.
- [10] PANIAS, D., TAXIARCHOU, M., PASPALIARIS, I., AND KONTPOULOS, A. Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions. *Hydrometallurgy* 42, 2 (1996), 257–265.

- [11] ROCA, A. G. *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2010.
- [12] SALAS, G., CASADO, C., TERAN, F. J., MIRANDA, R., SERNA, C. J., AND MORALES, M. P. Controlled synthesis of uniform magnetite nanocrystals with high-quality properties for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry* 22, 39 (2012), 21065–21075.
- [13] VIOTA, J., ARROYO, F., DELGADO, A., AND HORNO, J. Electrokinetic characterization of magnetite nanoparticles functionalized with amino acids. *Journal of colloid and interface science* 344, 1 (2010), 144–149.
- [14] WANG, X., ZHUANG, J., PENG, Q., AND LI, Y. A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature* 437, 7055 (2005), 121–124.
- [15] WIKIPEDIA. Pellet, 1996. [Web; accedido el 06-11-2013].
- [16] WU, W., HE, Q., AND JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale research letters* 3, 11 (2008), 397.

Capítulo 4

Técnicas experimentales

4.1. Magnetómetro SQUID

El equipo MPMS (del inglés Magnetic Property Measurement System) SQUID (del inglés Superconducting Quantum Interference Devices) se utiliza para medir el momento magnético de una muestra. En el MPMS la muestra se mueve a través de una serie de bobinas con el objetivo de medir el cambio en la energía magnética en diferentes posiciones relativas a las bobinas. Estas bobinas son superconductoras y se encuentran refrigeradas por helio líquido. EL MPMS realiza múltiples exploraciones para mejorar la resolución de la medición. El dispositivo SQUID permite al magnetómetro medir con una sensibilidad inalcanzable por otros métodos de detección magnética (2×10^{-8} a 2 emu) [1].

El equipo cuenta con un imán superconductor homogéneo para crear un campo magnético uniforme en toda la región de medición de la muestra. Cuando la muestra pasa a través de la matriz de detección superconductora (conjunto de bobinas), la tensión de salida del SQUID se procesa y se calcula el momento magnético de la muestra. La matriz está configurada para rechazar las fuentes de ruido externas. La geometría de la bobina de detección determina qué algoritmo matemático se utiliza para calcular la magnetización (momento por unidad de volumen) neta. El sistema puede medir ciclos de histéresis, tiempos de relajación y dependencia del momento magnético con la temperatura.

Una característica importante de los SQUID es que la corriente inducida es independiente de la tasa de cambio de flujo. Esto proporciona una respuesta uniforme en todas las frecuencias. La muestra se mueve lentamente sin degradar el rendimiento. A medida que la muestra pasa a través de una bobina, cambia el flujo en esa bobina en una cantidad proporcional al momento magnético de la muestra.

El sensor SQUID, protegido dentro de una lata de niobio, se ubica donde los campos marginales generados por el imán son inferiores a 10 mT. El circuito de la bobina de detección generalmente se construye utilizando NbTi. Esto permite mediciones en campos aplicados de hasta 9 T mientras se mantienen las sensibilidades de hasta 2 emu. Se coloca aislamiento térmico entre las bobinas de detección y el tubo de muestra, para permitir que se varíe la temperatura de la muestra.

Las medidas en temperatura se pueden realizar en un amplio rango de 1.8-400 K. Normalmente, la temperatura de la muestra se controla mediante el flujo de gas

helio que pasa lentamente por la muestra. La temperatura de este gas se regula mediante un calentador ubicado debajo de la región de medición de la muestra y un termómetro ubicado sobre la región de la muestra. Esta disposición garantiza que toda la región haya alcanzado el equilibrio térmico antes de la adquisición de datos. El gas de helio se obtiene de la evaporación normal en Dewar y su caudal se controla mediante una válvula reguladora de precisión.

4.1.1. Fundamento físico: Teoría de un dispositivo de interferencia cuántica superconductora

Un dispositivo de interferencia cuántica superconductora (SQUID) utiliza las propiedades de coherencia de onda de pares de electrones (par de Cooper) y uniones Josephson para detectar campos magnéticos muy pequeños. Se necesita que el sistema se encuentre a baja temperatura para la formación de los pares de Cooper y mantener la superconductividad.

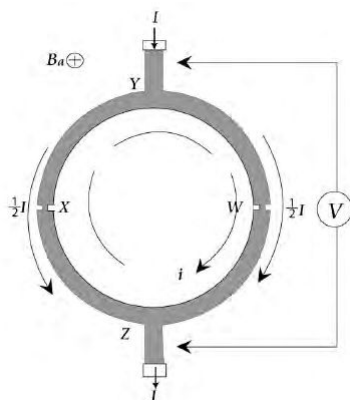
La superconductancia es la capacidad intrínseca que poseen ciertos materiales para conducir corriente eléctrica sin resistencia ni pérdida de energía en condiciones de bajas temperaturas. A altas temperaturas un material tiene grandes vibraciones de la red cristalina, el transporte de electrones es afectado por estas vibraciones, y se genera una pésima conductancia. En cambio a bajas temperaturas se controlan las vibraciones de la red y se genera una corriente superconductora sin resistencia.

El elemento central de un SQUID es un anillo de material superconductor con uno o más enlaces débiles llamados junturas o uniones de Josephson (ver figura 4.1). En 1962 el físico Brian Josephson descubrió un efecto físico que se manifiesta por la aparición de una corriente eléctrica por efecto túnel entre dos superconductores separados, a este efecto lo denominó efecto Josephson y un año más tarde Anderson y Rowell construyeron por primera vez las uniones que llevan su nombre.

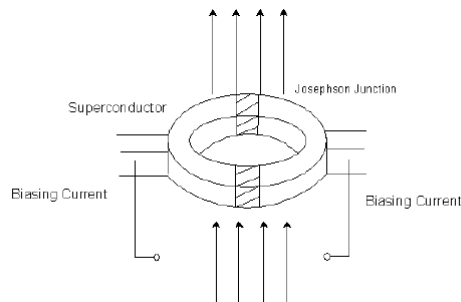
En los superconductores la corriente eléctrica sin resistencia no la transportan electrones simples como sería el caso normal, sino pares de electrones denominados pares de Cooper. El llamado par de Cooper es un par de electrones donde cada electrón tiene una longitud de onda cuantizada. La pareja de electrones se encuentran ligados en el estado superconductor, ambas partículas se comportan como si se atrajeran (a pesar de que ambos tienen carga de igual signo) debido a que interactúan a través de la red cristalina formada por los iones positivos del metal¹. La base del dispositivo SQUID es la medida del patrón de interferencia de par de Cooper debido a la presencia de una corriente.

Los pares de Cooper no pueden existir en un aislante o un metal no superconductor. Pero cuando la capa que separa dos materiales superconductores es lo suficientemente estrecha (pocos nanómetros), estos la pueden atravesar y guardar su coherencia de fase. La persistencia de esta coherencia de fase es lo que da lugar

¹La formación del par de Cooper inicia cuando un primer electrón pasa a través de la red cristalina y tira de la carga del núcleo. En consecuencia otro electrón que viaja en dirección opuesta se atrae a la red debido a la onda producida. El par de Cooper se forma de una interacción de 2 electrones con spines orientados antiparalelamente. Se puede tratar a la partícula como una partícula de spin entero.



(a) Esquema de un dispositivo SQUID. Figura extraída de la tesis de Doctorado de *J. Bland del 2002* [2]



(b) Esquema de la posición del dispositivo SQUID (en presencia de un campo magnético aplicado) en un MPMS. Figura extraída del libro de *Barron del 2015* [3]

Figura 4.1: Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)

al efecto Josephson. Los pares de Cooper pueden atravesar esta barrera por efecto túnel, un efecto característico de la mecánica cuántica.

Cuando aplicamos un campo magnético a una unión de Josephson se genera un efecto Josephson continuo. Este efecto es un fenómeno por el cual una corriente continua atraviesa el aislante en ausencia de un campo electromagnético externo. El campo magnético produce un desfase entre los pares de Cooper que atraviesan la unión de forma análoga al efecto Aharonov-Bohm (fenómeno cuántico) que nos dice que la presencia de un campo magnético altera la propagación de una carga eléctrica, incluso cuando esta se propaga en zonas donde dicho campo no está presente.

Este desfase puede producir interferencias destructivas entre los pares de Cooper, lo que constituye una reducción de la corriente máxima que puede atravesar la unión. El efecto Josephson continuo se aprovecha en los SQUIDs para medir los campos magnéticos.

Josephson predijo que una corriente superconductora puede mantenerse en el circuito, incluso si su camino es interrumpido por una barrera aislante o un metal normal. El SQUID tiene dos barreras o uniones Josephson. Ambas uniones pueden introducir la misma diferencia de fase (interferencia constructiva) o una diferencia de fase opuesta (interferencia destructiva) en función al flujo magnético que pasa a través del bucle.

Esta interferencia hace que varíe la densidad de corriente crítica, que es la corriente máxima que el dispositivo puede transportar sin disipación. La corriente crítica es tan sensible al flujo magnético a través del circuito superconductor que incluso se pueden medir pequeños momentos magnéticos. La corriente crítica generalmente se obtiene midiendo la caída de voltaje a través de la unión en función de la corriente total a través del dispositivo. Los SQUID comerciales transforman la modulación en la corriente crítica a una modulación de voltaje, que es mucho más fácil de medir.

4.1.2. Funcionamiento del equipo

Componentes del MPMS

De la primera parte concluimos que el MPMS mide el momento de una muestra moviéndola a través de una bobina de detección superconductora líquida enfriada con helio. Los principales componentes del sistema que hacen posible esta medida son:

Sistema de control de temperatura. Rango de medidas de 2K a 400K .

Sistema de control magnético. La corriente de la fuente de alimentación está configurada para proporcionar campos magnéticos desde cero hasta 7 Teslas (positivos y negativos).

Sistema amplificador superconductor SQUID. El detector RF es el corazón del sistema de detección magnética. Incluye la electrónica de control del amplificador SQUID y la detección de bucles de captación y filtrado que se controla todo por la interfaz de la PC.

Sistema de manejo de muestras. Permite escalonar y rotar la muestra suavemente a través de las bobinas de detección sin transmitir vibraciones mecánicas indebidas al SQUID, lo cual es de primordial importancia. Esta función permite diferentes longitudes de escaneo y opciones sobre cómo se obtienen los datos para una medición determinada.

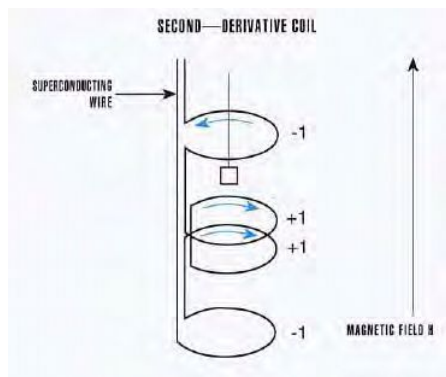
Sistema de manejo de gas. Proporciona control de flujo de gas para procesos de regulación de temperatura, lavado y limpieza. El sistema de helio líquido proporciona refrigeración para el sistema de detección superconductor.

Sistema de control computacional. Sistema de control que incluye una computadora y software operativo integrado del sistema de control MPMS.

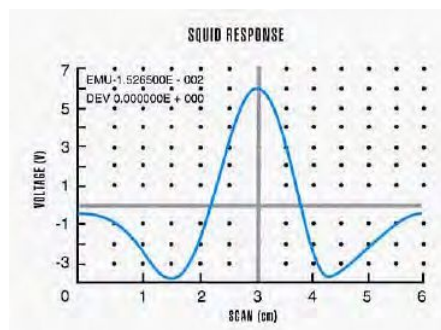
Detalle del proceso de medida y regulación de temperatura

El MPMS utilizado mide en diferentes modos, en particular se usó el modo RSO (del inglés Reciprocating Sample Option). Este modo mide desplazando sinusoidal y continuamente la muestra a través de las bobinas sensoras.

La muestra se monta en un soporte que se encuentra sujeto a una varilla que ingresa al espacio destinado a la medición de la muestra a través de un sistema compuesto por un doble sellado. Este sellado se encuentra diseñado para que la vara actúe mediante un mecanismo conductor localizado fuera de la cámara. El cabezal de la vara que transporta la muestra se encuentra sujetado a una plataforma motorizada que controla su movimiento en pasos discretos a través del circuito dónde se detecta la corriente. Esto último es posible ya que el dispositivo SQUID y el conjunto de anillos mostrados en la figura 4.2 forman un anillo superconductor completo.



(a) Circuito de bobinas superconductoras.



(b) Medida del SQUID debida al escaneo de una muestra. En la gráfica se muestra la señal de salida debida al movimiento del dipolo magnético a través de las bobinas detectoras. La escala vertical es el voltaje medido y la horizontal la posición de la muestra.

Figura 4.2: Circuito de bobinas superconductoras y medida RSO. Figuras extraídas del *Manual del equipo MPMS de Quantum Design de 1994* [4]

El magnetómetro mide el momento magnético de la muestra mediante el movimiento de ésta a través de las bobinas de detección superconductoras. Los cambios en la posición de la muestra causan un cambio en el flujo magnético a través de las bobinas, que induce un cambio en la corriente del circuito superconductor. Debido a que el anillo es superconductor la corriente no decae como un conductor normal.

Durante la medida la muestra se estaciona en diferentes posiciones dentro del anillo superconductor. En cada posición se somete al escaneo del magnetómetro y se pueden hacer múltiples lecturas del voltaje SQUID. El scan completo puede repetirse tantas veces como sea necesario para disminuir el ruido de la medida. La corriente inducida, idealmente, es la corriente detectada asociada al punto de corriente del dipolo magnético a través de la detección de corriente del gradiómetro.

La muestra a medir debe de tener forma puntual y sus dimensiones no deben de formar un prisma alargado. El portamuestras al ser más largo que el circuito de bobinas permite que los bordes no sean percibidos por estas y así no se generan contribuciones erróneas a la medida.

Acerca de la medida del momento magnético, el MPMS permite medir con tres diferentes modos de medida. En nuestros protocolos se ha utilizado el modo **no overshoot** (no rebasamiento). Este modo de medida escala rápidamente el campo para alcanzar el campo requerido, pero al acercarse al valor deseado estabiliza lentamente. De esta manera no supera el valor de campo requerido y no expone a la muestra a campos magnéticos de mayor magnitud.

Finalmente un detalle importante de mencionar es que para aplicar más de 2 Teslas se necesita un imán superconductor. Este tipo de imán se encuentra asociado a una magnetización remanente del orden de 1 a 20 Oe. Este último dato es importante ya que en muestras superparamagnéticas donde no se espera coercitividad los ciclos de histéresis muestran una coercitividad remanente de este orden, producto del

equipo de medida.

Control de temperatura

A los fines de esta tesis, dónde se estudia el comportamiento de ferrofluidos en función a la temperatura es importante comprender cómo funciona el control de temperatura de este equipo (ver figura 4.4). Los elementos del módulo de control de temperatura son sensores y actuadores para el sistema de control de retroalimentación. El control de retroalimentación es donde las salidas del sensor se convierten a números digitales, y las entradas del actuador se calculan y se convierten en voltajes de control analógicos. Además cuenta con un termómetro donde la resistencia del termómetro se traduce en temperatura. Esto permite que los cálculos del sistema puedan basarse directamente en la temperatura, mejorando la linealidad de los cambios de control dinámico.

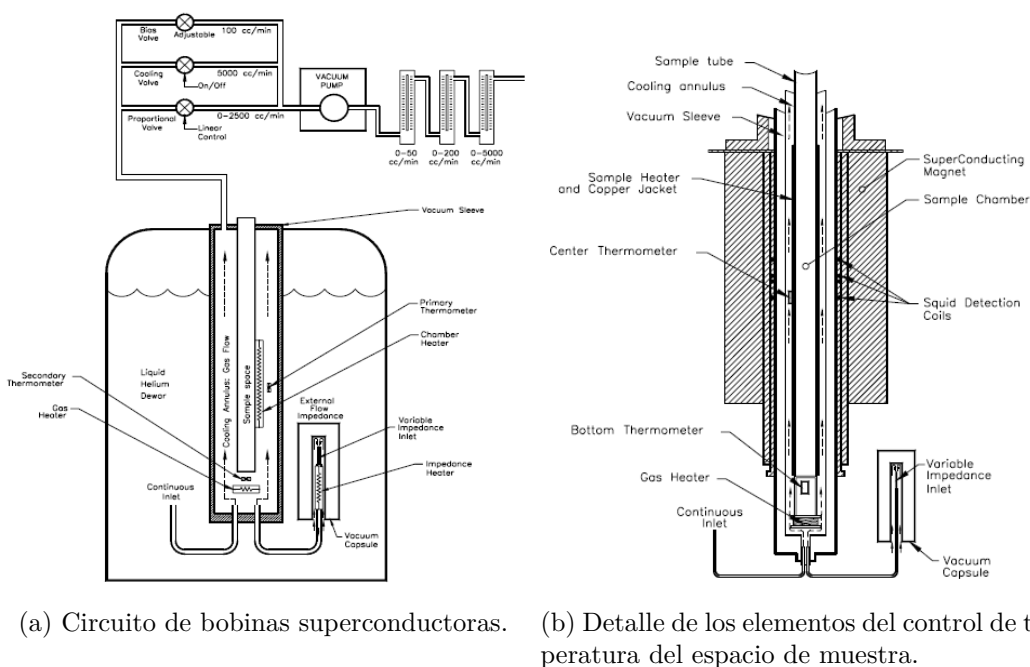


Figura 4.3: Elementos del control de temperatura del equipo MPMS de Quantum Design de 1994. Figuras extraídas del *Manual del equipo MPMS de Quantum Design de 1994* [4].

Al realizar una medida, una vez que es seleccionada la temperatura (y la velocidad de barrido), la computadora responde seleccionando un modo de operación y parámetros del control de temperatura. Luego se ingresa un estado de control activo basado en las entradas de la computadora (enfriamiento, calentamiento, barrido, estabilización, etc). La computadora monitorea el progreso de la respuesta del sistema y puede cambiar los parámetros del sistema y los puntos de ajuste para optimizar el rendimiento.

El método de control de retroalimentación se utiliza para maximizar el rendimiento del sistema de dos maneras. Primero, en respuesta a una solicitud de grandes

diferencias de temperatura, la nueva temperatura se puede lograr a una velocidad de cambio rápida y luego se estabiliza rápidamente. Segundo, cuando se encuentra en un modo de regulación de temperatura de punto de ajuste estable, el sistema puede mantener una regulación de temperatura cercana.

Hay cuatro modos de operación para el control de temperatura: calefacción, enfriamiento y dos modos de regulación de temperatura de punto de ajuste estable. La calefacción y la refrigeración se utilizan para llevar el sistema a una nueva temperatura. La tasa máxima de cambio es de 10 K/min y la mínima de 0.001 K/min cuando se activa el barrido de temperatura. Para todas las temperaturas superiores a aproximadamente 4,4 K, se utiliza un modo de calentador de gas/calentador de muestra normal. Por debajo de esta temperatura, el control se logra controlando la presión en un pequeño depósito de helio líquido. El software MPMS selecciona automáticamente el mecanismo correcto para la temperatura especificada.

Modo de calentamiento Todas las operaciones de calentamiento superiores a 4.2 K utilizan un proceso de dos etapas. Cuando se inicia el cambio de temperatura, los calentadores de gas y de cámara están a plena potencia en modo de calentamiento hasta que la temperatura se acerca a su valor objetivo. Cuando la temperatura supera ligeramente la temperatura objetivo, se inicia el modo de regulación estable del punto de ajuste y la temperatura de la muestra se estabiliza rápidamente.

Modo de enfriamiento Durante el modo de enfriamiento, el calentador de la cámara se apaga. La bomba de vacío crea una gran diferencia de presión entre el anillo de enfriamiento (cooling annulus de la figura 4.4) y el baño de helio. Como resultado, grandes cantidades de gas de helio fluyen a través del anillo de enfriamiento, luego a través de la válvula proporcional. El flujo de gas de helio frío a través del espacio de muestra proporciona la potencia de enfriamiento necesaria para enfriar rápidamente la muestra. Este enfriamiento rápido se controla a 10 K/min, utilizando el calentador de gas. Después de esto, hay un ligero subimpulso en la temperatura, luego los calentadores y la válvula proporcional controlan activamente la temperatura en el modo estable de operación. Al usar una velocidad controlada de enfriamiento, el equilibrio entre la temperatura de la muestra y la temperatura objetivo normalmente ocurre en menos de 10 minutos.

Modo de regulación El control de temperatura en el espacio de muestra requiere un control cuidadoso de la energía térmica. Por encima de 4.2 K, la regulación estable de la temperatura se logra al extraer helio del dewar al anillo de enfriamiento. El gas es calentado hasta la temperatura de consigna. Este vapor de gas luego fluye hacia arriba a través del anillo de enfriamiento proporcionando un control de temperatura uniforme. Dado que la capacidad calorífica del gas es pequeña y el caudal es bajo, este mecanismo proporciona un control térmico de baja potencia cerca del temperatura objetivo. El flujo de gas a través del anillo en este modo es de aproximadamente 100 cc/min a temperatura y presión estándar y es controlado por una válvula de aguja ubicada dentro de la bandeja de gas/imán en la consola de control MPMS. La válvula

de aguja en la consola de control MPMS fue configurada por Quantum Design para proporcionar el caudal correcto. Si esta válvula está configurada incorrectamente, el tiempo requerido para lograr la estabilidad de temperatura en el sistema será aumentado sustancialmente.

Las medidas presentadas en esta tesis fueron realizadas en el magnetómetro SQUID modelo Quantum design MPMS-XL que permite variar el campo magnético entre 7 T y -7 T, y tiene un rango de temperatura de trabajo entre los 2 y 400 K. Dicho equipo pertenece a la Red Nacional De Magnetismo y Materiales Magnéticos, y está alojado en el Laboratorio de Bajas Temperaturas del Departamento de Física de la Universidad de Buenos Aires.

4.2. Magnetómetro de Muestra Vibrante

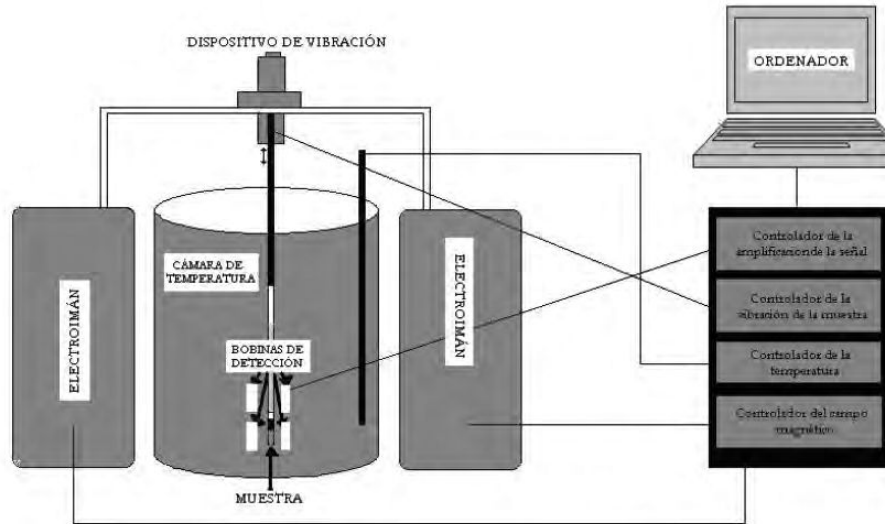
El magnetómetro de muestra vibrante o VSM (del inglés Vibrating Sample Magnetometer) nos permite medir el momento magnético de una muestra, mientras se modifican otros parámetros como la temperatura o el campo magnético aplicado. En un experimento típico de medida de ciclo de histéresis, se mide el momento magnético mientras se varía el campo magnético aplicado, lo que permite determinar entre otras cosas el valor del campo coercitivo y la magnetización de saturación.

Disminuyendo la temperatura respecto a temperatura ambiente, este equipo nos permite observar los procesos de transición de fase de los ferrofluidos. De manera análoga al magnetómetro SQUID se puede medir el momento magnético en función de la temperatura, o ciclos de histéresis a diferentes temperaturas. Es importante destacar que una de las diferencias entre estos dos equipos es que en el VSM la temperatura más baja que podemos alcanzar es de 70-80 K, mientras que en el Squid podemos llegar a 2.5 K idealmente. Dado que la mayoría de nuestros ferrofluidos tienen temperaturas de bloqueo menores a los 70 K, las medidas ZFC realizadas en este equipo no permiten observar el proceso de desbloqueo de las NP.

4.2.1. Fundamento físico del VSM

El dispositivo de medida del VSM se encuentra compuesto de un electroimán encargado de generar un campo magnético sobre la muestra, un dispositivo de vibración que se ocupa de hacerla vibrar la muestra a una frecuencia y amplitud fija, dos bobinas de detección encargadas de registrar la fuerza electromotriz generada por el movimiento de la muestra, y un amplificador de señal que aumenta la sensibilidad de la medida. El equipo cuenta además con un ordenador que regula el estado del magnetómetro, el tipo de experimento a realizar (las variables que lo definen) y registra los diferentes experimentos programados.

Para obtener la medida del momento magnético de una muestra en el magnetómetro situamos la muestra entre las bobinas de detección. La muestra debe estar perfectamente centrada y vibrando a una frecuencia y amplitud característica. Al aplicar un campo magnético perpendicular al movimiento de la muestra se genera



(a) Esquema de un magnetómetro VSM. Figura *extraída de la tesis de maestría de Roca del 2010* [5].



(b) Posición de la muestra en las bobinas VSM

Figura 4.4: Esquema del magnetómetro VSM y posición de un encapsulado de medida en el magnetómetro VSM Lake Shore.

un cambio de flujo magnético según rige la ley de Faraday:

$$V_i = N \frac{d\phi}{dt} \quad (4.1)$$

donde V_i es el voltaje inducido, N el número de vueltas que posee la bobina y $d\phi/dt$ es el cambio de flujo. Este cambio de flujo genera una fuerza electromotriz en las bobinas de detección que es proporcional al momento magnético de la muestra.

4.2.2. Funcionamiento del equipo

Una vez ubicada la muestra entre las bobinas, un transductor transforma una señal sinusoidal del circuito de la consola en una vibración mecánica sinusoidal de la varilla que sostiene la muestra. En consecuencia la muestra vibra a una frecuencia y amplitud característica del equipo.

Al aplicar un campo magnético uniforme a una muestra que se encuentra vibrando en dirección perpendicular al campo magnético, se induce una fuerza electromotriz en las bobinas de detección, la cual es proporcional al momento magnético,

amplitud y la frecuencia de vibración mecánica de la muestra. Esta fem alterna es amplificada usualmente con un amplificador lock-in que es sensible únicamente a las señales con la frecuencia de la vibración. Sin embargo el VSM donde se realizaron las medidas (LakeShore 7400) tiene en reemplazo un amplificador de banda angosta concentrado de 80 Hz. La señal DC de salida es una lectura analógica proporcional al momento magnético de la muestra. Los cambios en la amplitud de vibración no influyen en la señal DC .

La caracterización magnética se realizó con un VSM modelo Lakeshore 7404 del laboratorio de magnetometría del Instituto de Física La Plata. La frecuencia y amplitud de medida son 82 Hz y 5 mm, respectivamente. Las medidas a temperatura ambiente (295 K a 300 K) se realizaron variando el campo magnético entre 1,9 T a $-1,9$ T.

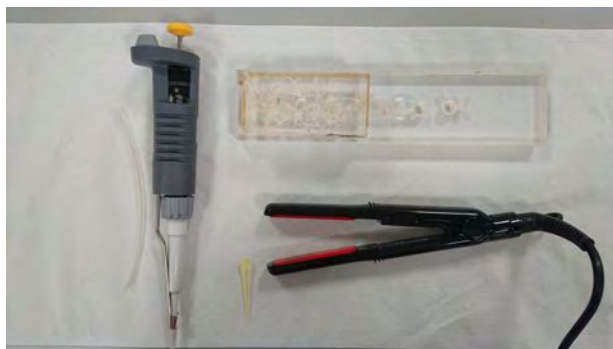
El VSM se adapta para llevar a cabo mediciones a altas y bajas temperaturas, ya que únicamente la muestra y la varilla vibrante deben encontrarse en un baño térmico que les permita regular la temperatura. Para las medidas a baja temperatura se incorpora una cámara de temperatura que utiliza N_2 que se ocupa de alcanzar y mantener la temperatura deseada en la medida.

En el VSM se desarrollaron dos tipos de caracterizaciones magnéticas. La primera ha sido la medida de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente, de la cual se obtiene el momento magnético en función del campo aplicado, la magnetización de saturación (M_s) y la susceptibilidad inicial. La segunda ha sido la adaptación del VSM para medidas a bajas temperatura. Esto último nos permite medir el momento en función de la temperatura en un rango de temperaturas de 400 K a 80 K aproximadamente, medir ciclos de histéresis a diferentes temperaturas (ciclos de histéresis de ferrofluidos en estado sólido) y conocer el valor de su campo coercitivo. Además nos permite observar y caracterizar el fenómeno de prefusión.

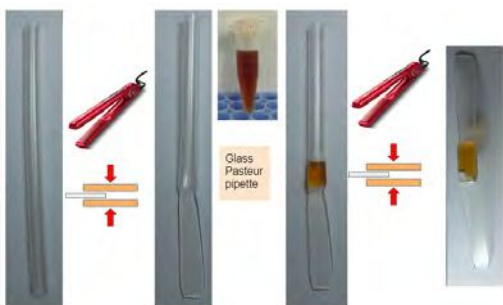
4.3. Preparación de muestras en estado líquido para medidas en magnetómetros

Se encapsulan 50 μl de ferrofluido en un termocontraíble de 5 mm de diámetro. La muestra depositada ocupa un volumen aproximado de 5 mm³. El sellado de la muestra se realiza calentando el termocontraíble a 45 °C en promedio, depositando el ferrofluido con una micropipeta o pipeta Pasteur y cerrando bajo presión manual los extremos (mirar figura 4.5). Al finalizar se tiene una muestra de ferrofluido encerrada en un sachet de termocontraíble con alas de 2 cm aproximadamente, las cuales son una barrera para una posible pérdida de líquido durante la medida. La muestra sellada en el termocontraíble será llamada en adelante encapsulado. La masa del ferrofluido encerrado en este encapsulado se determina como la diferencia entre la masa del termocontraíble vacío m_0 y la masa del termocontraíble cerrado m_2 . La m_1 es la masa depositada por la micropipeta y se diferencia de m_2 debido a que pueden existir pérdidas de masa en el termosellado final del encapsulado.

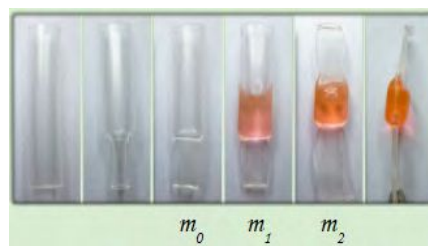
Para medidas en el magnetómetro VSM, se introduce el encapsulado dentro de una pajilla de plástico transparente de 5 mm de diámetro (aproximadamente el mis-



(a) Elementos para el sellado y preparación de un termocontraíble con ferrofluido.



(b) Pasos del sellado de un termocontraíble.



(c) Determinación de la masa de ferrofluido de un encapsulado de muestra.

Figura 4.5: Preparación de muestras para las medidas en magnetómetros VSM y SQUID

mo diámetro del encapsulado), lo cual permite inmovilizar la muestra. Por último, se sujeta la pajilla de plástico al borde superior a la varilla del equipo.

Para medidas en el magnetómetro SQUID, se introduce el encapsulado en una varilla de plástico de 16 cm se sitúa el encapsulado en el centro y se fija la posición con tapones de algodón. La pajilla se une al extremo inferior de la varilla del equipo y se cierra con un tapón antes de incorporar la varilla con la muestra en el MPMS.

4.3.1. Estudio de la evaporación de la muestra dentro de encapsulado

En esta sección estudiaremos la evaporación en función del tiempo de tres sustancias encapsuladas en un termocontraíble. Esto es para poder estimar las posibles pérdidas de muestra dentro del encapsulado con el tiempo. Las sustancias a estudiar son agua, hexano y tolueno. El termocontraíble que utilizamos en nuestros encapsulados es preparado en base a un tipo de poliestireno no apto para compuestos orgánicos. Los solventes como el tolueno se evaporan rápidamente en este material. Nuestro objetivo es verificar que los encapsulados de ferrofluidos con una solución de agua destilada como fluido portador, se evaporan muy lentamente en el tiempo.

Por lo tanto, la masa del ferrofluido no cambia durante un conjunto de medidas.

En la figura 4.6 comparamos el cambio de la masa de encapsulados de etanol, tolueno y agua con el paso del tiempo. Todas las medidas se realizaron pesando manualmente los termocontraíbles en la balanza, excepto la medida de Tolueno que se nombra como Tolueno encapsulado 1 (PC) cuya medida se registró con ordenador.

Los resultados de la gráfica se resumen en la tabla que se encuentra debajo. Como conclusión de estas medidas tenemos que el encapsulado de agua se evapora casi 1000 veces más lento que el tolueno y 10 veces más lento que el alcohol. En resumen, podemos afirmar que el método de preparación de muestras seleccionado conserva el ferrofluido en estado líquido y previene pérdidas de masa durante medidas ya que el encapsulado es seguro.

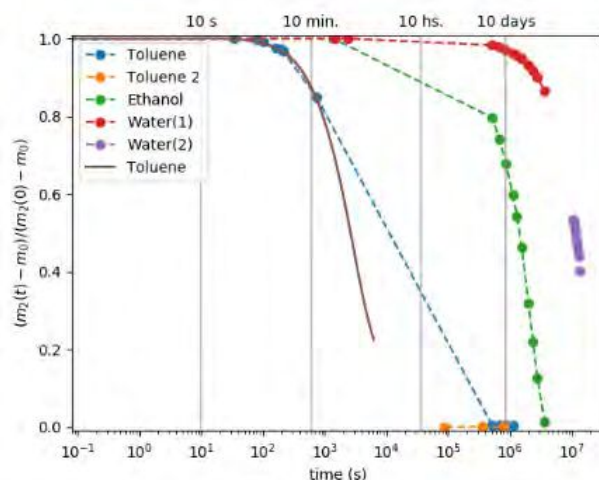


Figura 4.6: Estudio de la pérdida de masa de encapsulados de agua, etanol y tolueno en función al tiempo.

	% /hora	% /día
Agua	0.013	0.3
Etanol	0.13	3.1
Tolueno	70	100

Tabla 4.1: Fluidos portadores y el porcentaje de evaporación

4.4. Calorímetro diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, de inglés Differential Scanning Calorimetry) es una técnica utilizada para medir la diferencia en la tasa de flujo de calor de una muestra y una referencia en un rango de temperatura controlada [3]. Las medidas realizadas con este equipo permiten el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica. Ejemplos de este tipo de proceso

son el cambio en el calor específico, procesos de fusión, ebullición y transiciones de fase de primer y segundo orden. Los resultados de estas medidas se utilizan para crear diagramas de fase y recopilar información termoanalítica ya que nos permite caracterizar parámetros como temperaturas de transición y entalpías.

El DSC-50 Shimadzu puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura de -140°C hasta unos 600°C . Por esta razón este equipo de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas.

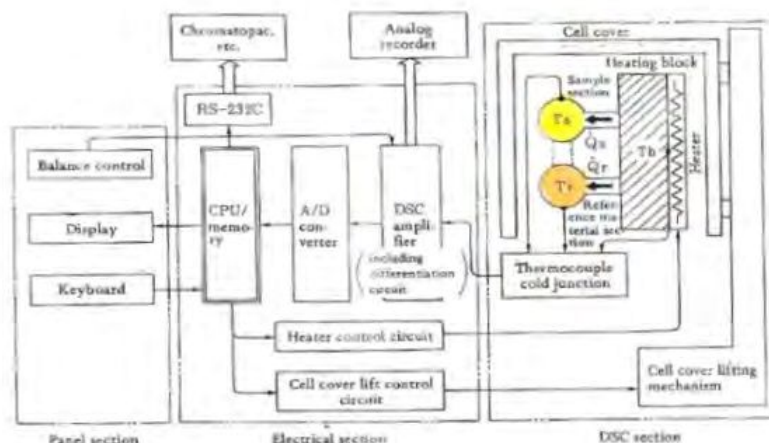


Figura 4.7: Diagrama del calorímetro DSC-50 escaneado del manual original.

4.4.1. Fundamento físico del DSC

El DSC-50 es un DSC de flujo de calor, su función es medir la diferencia entre la cantidad de calor de la muestra y la referencia, cuando la temperatura de la muestra aumenta (o disminuye). El sistema trabaja de modo que a medida que se suministra energía, la temperatura del bloque calentador, T_b , (figura 4.7) es detectada y controla el aumento y disminución de la temperatura de acuerdo con las instrucciones del programa en curso.

El flujo de calor de la muestra por unidad de tiempo Q_m y el flujo de calor de la referencia Q_r se regulan a través de la resistencia térmica del bloque de calentamiento. En consecuencia, las temperaturas instantáneas de T_m (temperatura de la sección de muestra) y T_r (temperatura de sección de la referencia) se miden y comparan continuamente con el valor programado T_b . Al mismo tiempo es detectada la desviación de la temperatura T_m con respecto a la temperatura de la sección del material de referencia $T = T_m - T_r$. Además un microcontrolador controla los elementos de calentamiento variables e informa la potencia diferencial requerida para calentar la muestra (en función de la temperatura de la referencia). En las medidas el DSC utiliza un aumento o disminución lineal de la temperatura.

En conclusión, la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura de referencia proporciona información sobre la transición exotérmica o endotérmica

que ocurre en la muestra. Esta estrategia permite medir la diferencia de energía necesaria para mantener las temperaturas iguales en lugar de medir la diferencia de temperatura de la misma cantidad de energía.

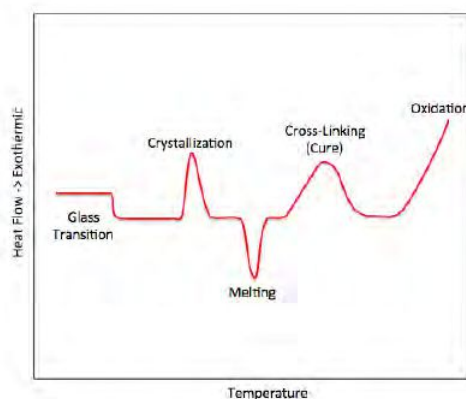
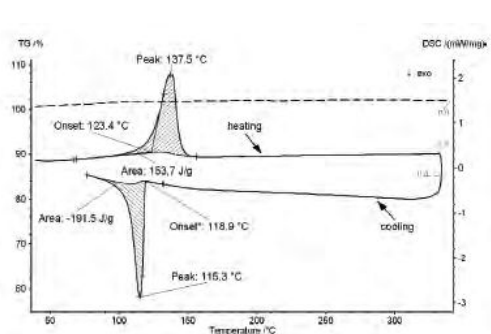
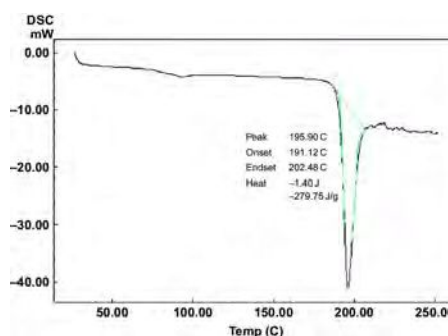


Figura 4.8: Esquema a mano alzada de las transiciones de fase de primer orden en curvas de medidas DSC. Esquema extraído del libro de Barrón [3].



(a) Curva modelo DSC/ATG de una muestra de poliestireno de alta densidad (HDPE). Figura extraída del paper de Navratilova *et al.* del 2014 [6]



(b) Curva modelo de la medida DSC de un calentamiento y fusión de muestra.

Figura 4.9: Curvas modelo de las transiciones de primer orden DSC. Nótese que en ambas figuras además del pico debido a la transición de fase se puede notar el cambio de la línea base debido al cambio de capacidad calorífica (en especial en la subfigura b).

La curva de medida DSC es el trazado de la curva de flujo de calor con respecto al tiempo o la temperatura de la sección de la muestra. En la figura 4.8 se muestra una curva modelo a mano alzada de una medida DSC con la forma típica de las transiciones de fase de primer orden como son la fusión, la cristalización, la transición vítrea, etc.

La curva DSC es una sucesión de la línea base para el estado de equilibrio y el pico obtenido durante la transición de fase (por ejemplo la fusión o cristalización). De acuerdo con la teoría, se sabe que el área del pico (extensión hipotética de la línea base) es proporcional a la energía térmica (calor de fusión $\times$ volumen de muestra)

requerida para la fusión. En condiciones de presión constante, la energía térmica suministrada a una muestra generalmente se ajusta al aumento de entalpía de la muestra. Por lo tanto, en una medida DSC en el que la medición se realiza bajo 1 atmósfera de presión, las transiciones de fase primarias como la fusión, la cristalización o fenómenos similares acompañados por un cambio discontinuo de entalpía (con respecto a la temperatura) se clasifican como un pico cuya área corresponde a este cambio en entalpía.

El DSC nos permite medir calor específico, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, temperatura de fusión, y la estabilidad oxidativa / térmica, entre otras propiedades.

En la figura 4.9 se presentan un esquemas a mano alzada de las formas típicas de las transiciones de primer orden en las medidas DSC. En la subfigura (a) distinguimos los procesos de enfriamiento y calentamiento con las respectivas transiciones de fase. Debe de notarse que las transiciones de fusión y cristalización se caracterizan por la presencia de picos, de los cuales se puede obtener información de la energía involucrada por medio de la cuantificación del área de pico. Así también las temperaturas de inicio y máximo del pico brindan información del inicio y final de la transición. El cambio de la línea base relacionada a estas transiciones también nos da información acerca del cambio de la capacidad calorífica antes y después del cambio de fase. En la subfigura b podemos distinguir el detalle del pico debido a la fusión. El análisis del área se traduce en la energía involucrada en la fusión ² y el cambio de la capacidad calorífica se puede distinguir en mayor detalle.

Por último es importante mencionar que las transiciones de fase se refieren a la transformación de un estado de la materia a otro. El cambio de fase sucede cuando se altera el sistema termodinámico, lo que afecta la muestra y sus propiedades. La medición de estas transiciones y la determinación de las propiedades de la muestra son importantes en muchos entornos industriales y se pueden usar para garantizar la pureza y determinar la composición (como con las proporciones de polímeros).

4.4.2. Funcionamiento del equipo

En nuestras medidas hemos utilizado un DSC-50 fabricado por la Corporación Shimadzu (detalle del equipo en el Manual DSC-50 [7] págs. 18-21).

Es importante mencionar que existen dos principales calibraciones en las medidas DSC. La primera es la calibración de la línea base. Con esta calibración es posible conocer el calor latente involucrado en las transiciones y la capacidad calorífica de las muestras antes y después de las mismas. La segunda calibración es la de la temperatura, la cual tiene como objetivo corregir corrimientos en la temperatura que mide el equipo.

El conjunto de medidas presentado en la presente tesis no posee la primera calibración debido a que no poseemos una muestra irreversible con transición de fase en el rango de temperaturas que vamos a utilizar en nuestras medidas DSC. Por lo tanto los resultados como calor latente (L) y calor específico (Cp) son comparables

²el análisis de la energía involucrada en un pico de transición de fase necesita de una calibración previa del equipo de medida.

entre sí, mas no se puede asegurar que sean resultados individuales confiables. En otras palabras, los resultados obtenidos a partir de los parámetros L , C_p y algunas alteraciones de la línea base tienen un carácter cualitativo y no cuantitativo.

La calibración de la temperatura se realiza en base a la medida del Indio, cuya temperatura máxima de pico es 156.6° aproximadamente. Como resultado de la calibración se obtuvo que las curvas están corridas dos grados a la derecha, es decir las temperaturas registradas por el DSC son 3 grados mayor de la temperatura real.

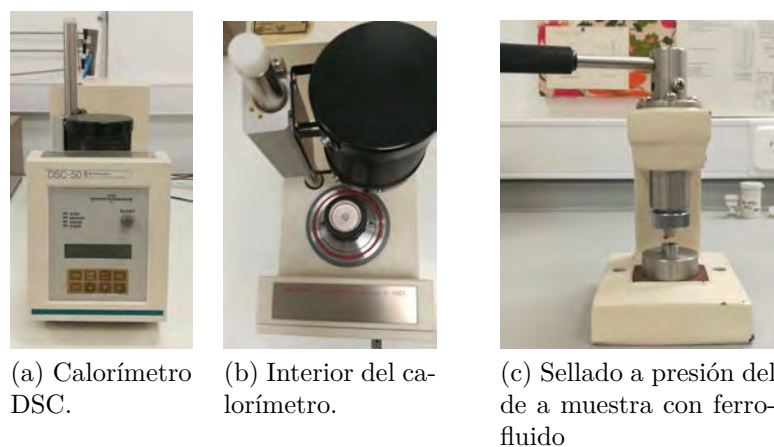


Figura 4.10: Equipo DSC, interior del DSC y equipo de sellado de la muestra (crimped) para medida.

Iniciamos el protocolo de medidas con la medida del calorímetro vacío. La medida del calentamiento del calorímetro sin muestra se realiza con el objetivo de limpiar el calorímetro de posibles oxidaciones producidas en medidas anteriores.

A los fines de nuestra tesis, nos interesa conocer las transiciones de fase del durante el enfriamiento y el calentamiento. El equipo DSC que tenemos no presenta un mecanismo de enfriamiento controlado y automático. El enfriamiento debe realizarse manualmente incorporando nitrógeno líquido. Medir el calentamiento de una muestra enfriada en estas condiciones no es complicado, sin embargo medir el enfriamiento al mismo tiempo que se incorpora el nitrógeno líquido presenta varios problemas. Las desventajas más importantes de esta medida son la resistencia del equipo (se fuerza el motor ya que no fue diseñado para medir en estas circunstancias) y que no existe más que un control manual de la velocidad de enfriamiento que no asegura la misma homogeneidad que en las medidas de fusión.

4.4.3. Preparación de la muestra

Dado que las muestras estudiadas son líquidas, debe de utilizarse un portamuestras que es un crisol de alumina (crimp en inglés) y que es cerrado a presión. En este portamuestras que es de un tamaño y forma similar a una lenteja se colocan $20\ \mu\text{l}$ de muestra. La muestra es sellada a presión y estos crisoles son capaces de resistir hasta 3 atm de presión (ver equipo de sellado de muestra en la figura 4.10).

Cerraremos esta sección mencionando que las medidas DSC son importantes porque nos permitirán conocer el proceso de enfriamiento y calentamiento detrás

de las medidas ZFC (medida de la transición de fase en un protocolo en ausencia de campo). Además, las medidas realizadas en este equipo son fundamentales en el estudio de la etapa de pre-fusión de los ferrofluids con cambio magnético positivo.

4.5. Construcción de un arreglo sencillo para medir la temperatura *in situ* de un ferrofluido durante enfriamiento

Proponemos un arreglo experimental con el objetivo de conocer cómo afecta la presencia de las nanopartículas los procesos de enfriamiento-calentamiento y transición de fase desde un punto de vista calorimétrico.

El arreglo experimental que expondremos a continuación nos permite registrar la medida de la muestra directamente a diferencia de los equipos expuestos anteriormente, que miden el cambio de temperatura del medio (o baño térmico) en el que se encuentra la muestra. También en este arreglo experimental podemos cambiar la velocidad de cambio de temperatura, alcanzar velocidades que no eran posibles en los equipos anteriormente expuestos y registrar los cambios en el enfriamiento debido a la variación de este parámetro.

4.5.1. Arreglo experimental para medir temperatura en función al tiempo

Este arreglo experimental tiene como objetivo medir la temperatura en función del tiempo de una masa de ferrofluido en un encapsulado. Con este objetivo se propuso la construcción de un sistema que permita sumergir una muestra en un baño térmico, de manera que por transferencia de calor el ferrofluido se enfriará hasta alcanzar el cambio de fase. La transferencia de calor en este arreglo experimental se encontrará dada por el principio de conducción térmica de Fourier:

$$\frac{dQ}{dT} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (4.2)$$

donde k es una constante de proporcionalidad llamada conductividad térmica de la sustancia y A el área transversal a través de la cual se conduce el calor.

Es importante para nuestros objetivos realizar este enfriamiento a una velocidad comparable con las medidas que realizamos en los magnetómetros. Debido a ello se propuso, cómo se explicará más adelante en detalle, recubrir a la muestra con un aislante de telgopor, al cual llamaremos capuchón.

4.5.2. Componentes y funcionamiento del arreglo experimental

El arreglo experimental se compone de las siguientes partes: encapsulado de la muestra sellada con la termocupla, embudo de vidrio de vástago largo de 15 cm

aproximadamente (portamuestras), capuchón de telgopor protector, una solución de alcohol al 22 % que es el baño térmico y un termo de vidrio de 800 ml de capacidad (ver figura 4.11).

El encapsulado de la muestra encierra un volumen de muestra de aproximadamente 50 μl . El encapsulado es sellado de tal manera que el extremo superior es cerrado con la termocupla sumergida en el líquido. El encapsulado con la termocupla se introduce en el vástago del embudo de vidrio. El ancho del vástago del embudo es ligeramente más grande que el ancho de la muestra, de manera que la muestra ingresa fácilmente. La posición de la muestra se fija a 5 cm del final del vástago, fijando la termocupla al inicio del embudo con un tapón de goma. Previamente al armado del encapsulado con la termocupla dentro, atravesamos un tapón de goma con la misma termocupla con el objetivo de cerrar el sistema donde se coloca la muestra y a su vez fijar la posición del sistema termocupla+muestra.

El capuchón de telgopor revestido de parafilm rodea y protege el embudo de vidrio que contiene la muestra. La principal función de este capuchón es ralentizar la conducción de calor del baño térmico a la muestra. El baño térmico es una mezcla de alcohol al 22 % cuya temperatura de mezcla de fase es aproximadamente $-18\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se utilizó como baño térmico una solución que tuviera una temperatura de mezcla de fase a esta temperatura con el objetivo de que el baño térmico permaneciera en esta temperatura por el mayor tiempo posible. Inicialmente el arreglo experimental propuso como baño térmico una solución que se encontrara a temperaturas por debajo de los $-20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en estado líquido. El problema con una solución en líquido es que demostró ser muy sensible a los cambios de temperatura. En un lapso corto de tiempo la temperatura podría aumentar varios grados lo cual afecta la repetibilidad de las medidas. La solución de alcohol en el cambio de fase presenta una consistencia granulada a esta temperatura y debido a su naturaleza de solución no tiene una única temperatura de cambio de fase. El proceso de transición inicia a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se realiza en un rango de temperaturas. Sin embargo la disminución de la temperatura del baño térmico en la transición de fase es tan lenta que permite tener un baño térmico a temperatura constante en el lapso que dura la medida. El baño térmico permanece a lo largo de todas las medidas en el termo de vidrio, el cual se encuentra dentro de un freezer a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El protocolo de medida es el siguiente:

- Se introduce el embudo con la muestra y termocupla dentro del capuchón. Se cierra el embudo con el tapón de goma.
- Se inicia el registro de la temperatura y se incorpora rápidamente el capuchón con la muestra al termo. El termo permanece dentro del refrigerador a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se cierra la puerta del refrigerador.
- Se realiza la medida. Después de que la muestra realiza su congelamiento inicia el descenso de temperatura hasta alcanzar la temperatura del baño térmico. A esta temperatura se mantiene constante en el tiempo. Después de un par de minutos a la temperatura del baño térmico se retira el capuchón del termo.
- El capuchón con la muestra congelada se expone a temperatura ambiente sin cambiar la posición vertical del arreglo.

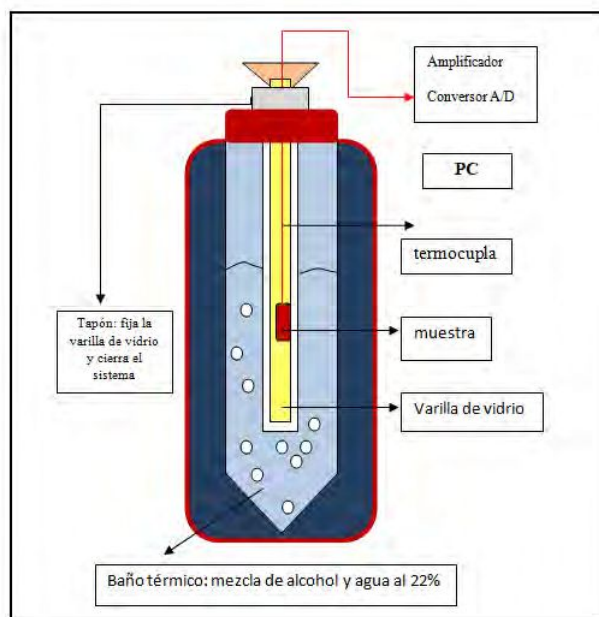


Figura 4.11: Descripción del arreglo experimental construido para medir el proceso de cambio de fase en función del tiempo de nuestros ferrofluidos

- La medida finaliza cuando la muestra alcanza temperatura ambiente. Se repite la medida.

Este arreglo experimental permitió realizar medidas de masas de agua y ferrofluido, encapsulados de 100 y 50 μl , y llevar adelante estudios de diversas propiedades de los ferrofluidos durante el enfriamiento. Todas las propiedades estudiadas, así como el modelo del enfriamiento del calorímetro, será presentado en detalle en el capítulo de Caracterización magnética y estructural, sección de Caracterización térmica.

Es importante mencionar que previamente a este arreglo experimental, realizamos pruebas de medida sumergiendo el encapsulado de la muestra+termocupla directamente en contacto con el baño térmico. Este primer arreglo experimental permitió medidas a velocidades de medida muy rápidas como por ejemplo 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A pesar de que las muestras medidas con este arreglo experimental inicial solo fueron encapsulados de agua destilada, es importante mencionar que nos permitió concluir que el fenómeno de sobrenfriado se encuentra presente aún en sistemas con enfriamientos muy rápidos. Además nos permitió distinguir las características del enfriamiento de una masa de agua.

4.5.3. Preparación de muestra

Estos experimentos se realizaron con encapsulados de 100 y 50 μl . Los encapsulados se prepararon sellando el ala inferior del termocontraíble, depositando el volumen de muestra requerido y calentando ligeramente el ala superior del termocontraíble para que se contraiga sin cerrar. Ingresamos la termocupla por el ala del termocontraíble previamente calentado. Finalmente se termina de calentar esta parte del termocontraíble alrededor de la termocupla con el objetivo de cerrar.

4.6. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (que llamaremos en adelante ATG) es una técnica experimental en la que se mide el cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. La muestra se calienta o se enfría a una velocidad determinada (denominada medición dinámica), o se mantiene a una temperatura constante (medición isotérmica). El calentamiento puede realizarse utilizando programas de temperatura lineales (velocidad constante) o no lineales como los utilizados en ATG controlada por muestra (llamado SCTA del inglés Sample-Controlled Thermal Analysis). La elección del protocolo de medida (variación o no de la temperatura) dependerá del tipo de información requerida sobre la muestra [8, 9].

La atmósfera y el flujo de gas utilizados en el experimento ATG juegan un papel importante. La atmósfera puede ser reactiva, oxidante o inerte. También se pueden hacer cambios en la atmósfera durante una medición.

Generalmente, los resultados de las medias se muestran como una curva en un gráfico de masa (o el porcentaje de masa) en función de la temperatura y/o el tiempo. Una presentación alternativa y complementaria es utilizar la primera derivada de la curva ATG con respecto a la temperatura o el tiempo. Esto muestra la velocidad a la que cambia la masa y se conoce como la curva termogravimétrica diferencial o DTG.

Los cambios en la masa de la muestra analizada ocurren cuando la muestra pierde o gana material, ya sea por ejemplo, por descomposición de la muestra ó reacción de la muestra con la atmósfera utilizada. Más adelante mencionamos algunos ejemplos de procesos que pueden observarse durante una medida de ATG. Esto produce pasos en la curva ATG y picos en la curva DTG. Los diferentes efectos pueden hacer que una muestra pierda, o incluso gane, masa y, por lo tanto, produzca pasos en la curva ATG. Estos incluyen lo siguiente:

Componentes volátiles; El secado, desorción y adsorción de gases, humedad y otras sustancias volátiles; pérdida de agua de cristalización

Oxidación de metales en aire u oxígeno.

Descomposición oxidativa de sustancias orgánicas en aire u oxígeno.

Descomposición térmica en una atmósfera inerte con la formación de productos gaseosos. Con los compuestos orgánicos, este proceso se conoce como pirólisis o carbonización.

Reacciones químicas heterogéneas en las que se toma un material de partida de la atmósfera, por ejemplo, reacciones de reducción con un gas de purga que contiene hidrógeno. Además, reacciones en las que el objetivo es el desarrollo de un producto, por ejemplo, reacciones de descarboxilación o condensación.

Materiales ferromagnéticos. Las propiedades magnéticas de algunos materiales cambian con la temperatura (transición de Curie). Si la muestra se mide en un campo magnético no homogéneo, el cambio en la atracción magnética en la transición genera una señal ATG. El campo magnético se produce al colocar un imán permanente cerca de la muestra.

A los fines de esta tesis, mediante el análisis termogravimétrico se caracteriza la cantidad de recubrimiento orgánico presente en las partículas de magnetita y se puede estimar la fortaleza de su unión [3].

4.6.1. Fundamento físico del ATG

La técnica de análisis termogravimétrico se basa en la medición continua de la masa de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo bajo una atmósfera controlada que puede ser de gas estático o gas dinámico: O_2 , N_2 , Ar o H_2 , o mezcla de gases. El equipo de termogravimetría consta de una balanza analítica muy sensible (LD 10-2 mg) para registrar pequeñas variaciones del peso de la muestra, un horno que es el lugar donde se lleva a cabo el calentamiento de la muestra a una velocidad controlada, un sistema de gas de purga que proporciona una atmósfera inerte o reactiva y un microprocesador que controla el instrumento en todo momento y adquiere y visualiza los datos [5].

La medida del cambio de masa en una muestra con la temperatura se realiza en una termobalanza. La balanza de modo nulo es la más utilizada en ATG. En ella se asegura que la muestra permanezca siempre en la misma zona del horno independientemente de los cambios de masa.

Dentro del ATG, hay dos bandejas, una bandeja de referencia y una bandeja de muestra. El material de la bandeja puede ser aluminio o platino. El tipo de plato de medida utilizado depende de la temperatura máxima de una ejecución determinada. Como el platino funde a $1760\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el aluminio a $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, las bandejas de platino se eligen cuando la temperatura máxima supera los $660\text{ }^{\circ}\text{C}$. Debajo de cada plato de medida hay un termopar que lee su temperatura. Antes del comienzo de cada medida, cada bandeja se equilibra en un brazo de equilibrio. Los brazos de equilibrio deben calibrarse para compensar la expansión térmica diferencial entre los brazos. Si los brazos no están calibrados, el instrumento sólo registrará la temperatura a la que ocurrió un evento y no el cambio de masa en un momento determinado. Para calibrar el sistema, las bandejas vacías se colocan en los brazos de la balanza y las bandejas se pesan y se ponen a cero.

La desviación del brazo de la balanza del punto nulo se utiliza un dispositivo electro-óptico con un obturador unido al extremo del brazo. El movimiento del brazo altera la intensidad de luz que llega a la fotocelda, y esta señal amplificada se utiliza para restaurar la posición del brazo, en su punto nulo, al mismo tiempo que sirve como medida del cambio de masa. La sensibilidad de pesada de la balanza está relacionada con su tara máxima. Así, para valores máximos de carga de 1 g se obtienen sensibilidades de 1 g. La señal eléctrica de salida se transforma en una curva derivada termogravimétrica.

La temperatura de la muestra, TM, normalmente es medida con un retraso respecto a la temperatura del horno, TH, y por tanto TM no puede ser medida rápidamente sin que se interfiera el proceso de pesada. La medida de la temperatura se suele hacer por un termopar (de platino), y a veces se utilizan dos, para controlar de manera independiente TH y TM.

El control de la temperatura se regula mediante programadores especiales que permiten un amplio rango de velocidades de calentamiento o enfriamiento, desde

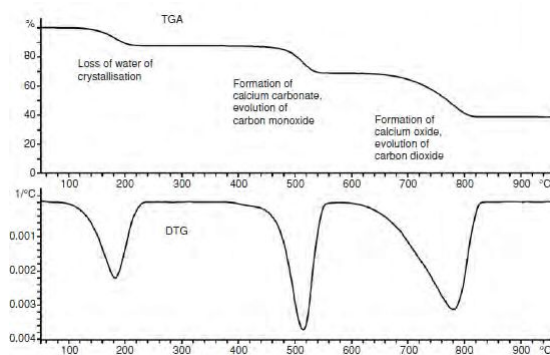


Figura 4.12: Medida ATG y de la descomposición gradual de monohidrato de oxalato de calcio acompañada de la derivada de la medida (DTG).

fracciones de grado a 1000 °C por minuto.

En la figura 4.12 se muestra un ejemplo de una medida ATG de la descomposición gradual de monohidrato de oxalato de calcio de una muestra de masa 19 mg, velocidad de calentamiento 30 K / min en una medida TGA realizada con atmósfera de nitrógeno. La curva ATG gráfica el porcentaje de pérdida de muestra en función de la temperatura. La medida se ha normalizado (dividida por el peso de la muestra) y, por lo tanto, comienza al 100 %. El rango de temperatura de las tres pérdidas de masa es particularmente claro en la primera derivada normalizada o curva DTG.

4.6.2. Preparación de la muestra

Para realizar los análisis termogravimétricos se prepararon muestras a partir del secado de ferrofluidos a 30 °C. Posterior al secado de la muestra se obtuvo una muestra de cerca de 2 mg . Los análisis termogravimétricos se han llevado a cabo en un equipo Shimadzu TG-50H (Kyoto, Japón). Los análisis se han llevado a cabo desde una temperatura inicial de 20 °C hasta una temperatura final de 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en presencia de un flujo de Nitrógeno, 20 ml/min, para ayudar a la eliminación del residuo de la muestra y minimizar la oxidación de la muestra.

4.7. Dispersión dinámica de luz: DLS

Esta técnica ha permitido caracterizar el tamaño en solución de las partículas, y la carga superficial de éstas (potencial ξ) en función del pH, lo que permite obtener información acerca de las fuerzas que intervienen en la estabilización de los coloides.

4.7.1. Fundamento físico del DLS

La medición del diámetro hidrodinámico (D_h) de las partículas se realiza a partir de la medida del movimiento browniano (parametrizado en el coeficiente traslacional) de éstas, es decir a partir del movimiento al azar de las partículas dentro

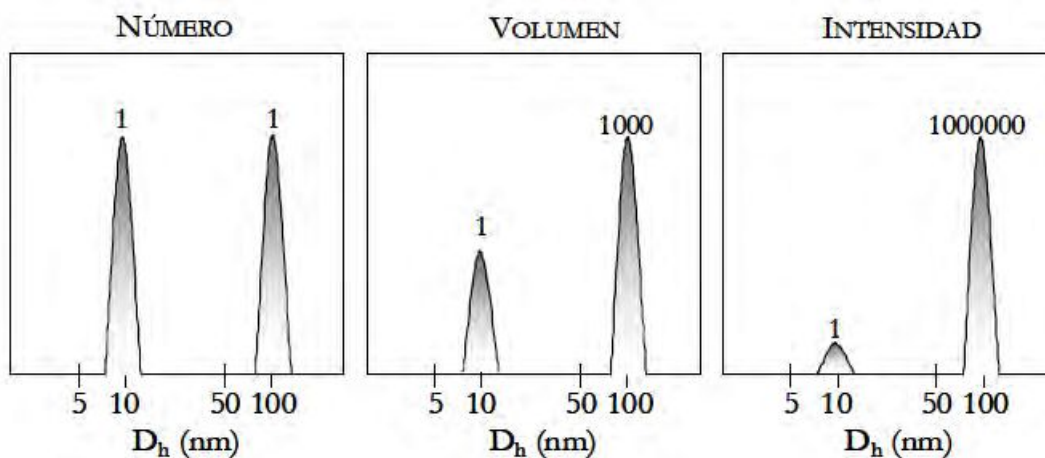


Figura 4.13: Representación de la distribución de tamaños de una mezcla de partículas de 10 y 100 nm en los modos número, volumen e intensidad.

del solvente por efecto del choque con las moléculas del medio que las rodea. Se relaciona posteriormente con el tamaño hidrodinámico a partir de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\nu D_{dif}} \quad (4.3)$$

donde D_h es el diámetro hidrodinámico, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, ν la viscosidad del disolvente y D_{dif} el coeficiente traslacional de difusión de la partículas (variable a calcular en el equipo DLS). Al incidir energía de la región del visible sobre las partículas en suspensión dentro de un líquido, éstas dispersan luz en todas las direcciones llegando al detector la radiación dispersada a un ángulo determinado. Este detector registrará las fluctuaciones de la intensidad de la luz a lo largo del tiempo que son debidas al movimiento de las partículas.

Un correlador digital compara las fluctuaciones a lo largo del tiempo con respecto a la primera señal creando una función de correlación que tras la aplicación de diversos algoritmos da como resultado el diámetro hidrodinámico de las partículas y su distribución. Si las partículas que se están midiendo poseen pequeño tamaño la función de correlación decae rápidamente (evidencia del movimiento rápido de las partículas). En cambio, si las partículas son grandes la función de correlación decae lentamente.

4.7.2. Funcionamiento del equipo

El equipo de dispersión de luz consta de un láser que suministra la luz que atraviesa la célula donde se encuentran las partículas, un detector que está situado a un determinado ángulo para recoger la luz dispersada en esa dirección, un atenuador que reduce la intensidad de la luz que llega al detector, un correlador que compara la intensidad de la luz dispersada a lo largo del tiempo y un ordenador donde se analizan los datos.

Como se ha mencionado en el apartado anterior, los datos se obtienen por intensidad de luz dispersada en función del tamaño hidrodinámico (modo intensidad). Hay otros dos modos de reportar el tamaño hidrodinámico, como distribución de volúmenes (modo volumen) y de número (modo número) de nanopartículas (ver figura 4.13). Esta conversión se realiza a partir del índice de refracción de la muestra y aplicando la teoría de Mie y tiene sentido hacerla cuando en el modo intensidad se obtienen dos picos o un pico con una cola apreciable ya que las partículas o agregados de mayor tamaño dispersan más luz que los pequeños debido a que la intensidad es proporcional al D_h^6 (aproximación de Rayleigh) y daría una visión más realista de lo que sucede.

4.7.3. Preparación de la muestra

Para hacer las mediciones del diámetro hidrodinámico es necesario disponer de una suspensión estable de las partículas en agua en una concentración aproximada de 0,5 mM de Fe.

En el presente trabajo las medidas del diámetro hidrodinámico se han llevado a cabo con el equipo de dispersión de luz NANO SIZER ZS de Malvern Instruments. La fuente de energía es un láser que emite luz verde y el ángulo que hay entre el láser, la muestra y el detector es de 173° minimizando la radiación procedente de contaminantes y los efectos de dispersión múltiple debido a la presencia de muchas partículas. De esta forma se puede medir el tamaño hidrodinámico de muestras a mayores concentraciones. Las medidas del diámetro hidrodinámico se han registrado en el modo intensidad.

4.8. Microscopía de transmisión electrónica:TEM

La microscopía electrónica de transmisión ha permitido la caracterización estructural y morfológica de las muestras mediante la adquisición de imágenes de las nanopartículas de magnetita preparadas. A partir de estas imágenes se ha podido calcular el tamaño de las nanopartículas, además de visualizar su forma y su estado de agregación.

La elección del disolvente donde se suspenden las partículas es crítica ya que de ello depende su correcta visualización. El disolvente debe ser de bajo punto de ebullición y estabilizar total o parcialmente a las nanopartículas para que, al evaporarse la gota, las partículas se depositen [10] en la rejilla sin agregarse. Para preparar las rejillas de nuestros ferrofluidos se ha elegido agua.

La visualización de las NP de los diferentes ferrofluidos se llevó a cabo en 4 microscopios:

- El microscopio de la marca JEOL modelo 1200 EXII (JEOL Ltd., Tokio, Japón), de la facultad de Veterinaria de la UNLP, en La Plata.
- El microscopio FEI Tecnai G2 F20, operado a 200 keV del ICMAB, en Barcelona.

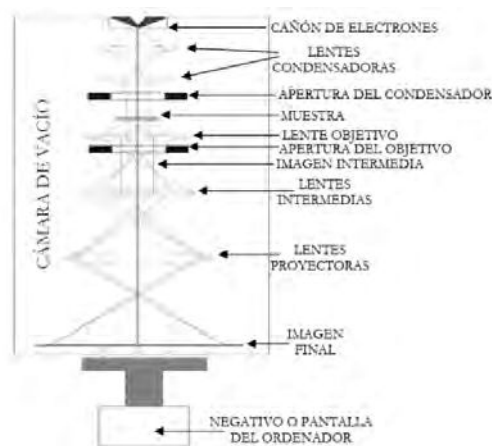


Figura 4.14: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión extraído de la tesis de maestría de Roca del 2010 [5]

- El microscopio TALOS FEI adquirido en el 2015 por la Fundación YPF (Y-TEC) en La Plata.
- El microscopio de la marca JEM modelo 2010, operado a 200 keV del LNNano, CNPEM de Campinas Brasil.

4.8.1. Funcionamiento del equipo y principio de medida

El microscopio electrónico se compone de un sistema de vacío, una pantalla donde se proyecta una imagen aumentada de la muestra y una cámara fotográfica o pantalla de ordenador que tienen la función de registrar la imagen. Dentro del sistema de vacío se encuentran un cañón que produce un haz de electrones y un sistema de lentes electromagnéticas. El esquema del microscopio electrónico se puede observar en la figura 4.14. Para la obtención de una imagen, el cañón electrónico produce un haz de electrones que es acelerado mediante una diferencia de potencial que puede oscilar entre 80 y 600 KeV dependiendo del modelo. El haz es dirigido y focalizado por las lentes condensadoras hacia la rejilla donde está depositada la muestra. Una vez que interactúan con la muestra unos electrones chocarán y otros la atravesarán formándose así una imagen gracias a las lentes objetivo, que posteriormente será aumentada y proyectada por las lentes proyectoras [11].

4.8.2. Preparación de la muestra

Para visualizar las nanopartículas en el microscopio electrónico de transmisión es necesario preparar una suspensión diluida de éstas. A continuación, se toma una gota de esta suspensión con una pipeta Pasteur y por último se deposita sobre una rejilla de cobre donde la gota se deja evaporar. Una vez que la rejilla se secó se introduce en el microscopio [12].

Bibliografía

- [1] Manual de Quantum Desing. Magnetic property measurement system.reciprocating sample option user's manual. 2011.
- [2] John Bland. A mössbauer spectroscopy and magnetometry study of magnetic multilayers and oxides. 2002.
- [3] Andrew R Barron. Physical methods in chemistry and nano science. 2015.
- [4] Mike McElfresh. Fundamental of magnetism and magnetic measurement featuring quantum design's magnetic measurement system. 1994.
- [5] Alejandro G Roca. *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2010.
- [6] Natália Navrátilová, Peter Dermek, Marian Drienovský, Roman Čička, and Antonín Náplava. The usage of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis for optimization of plastics processing. *Technical Gazette*, 21(6):1235–1238, 2014.
- [7] Corporación Shimadzu. manual dsc-dta corporación shimadzu. 1980.
- [8] Paul Gabbott. *Principles and applications of thermal analysis*. John Wiley & Sons, 2008.
- [9] TA Tip. Interpreting tga curves.
- [10] E Murad. Magnetic properties of microcrystalline iron (iii) oxides and related materials as reflected in their mössbauer spectra. *Physics and chemistry of minerals*, 23(4-5):248–262, 1996.
- [11] Barry Author Carter, David Bernard Williams, C Barry Carter, and David Brian Williams. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Diffraction. II*, volume 1. Springer Science & Business Media, 1996.
- [12] Rochelle M Cornell and Udo Schwertmann. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons, 2003.

Capítulo 5

Caracterización magnética y estructural de los ferrofluidos

5.1. Introducción

En el presente capítulo presentaremos y estudiaremos las propiedades que caracterizan nuestros ferrofluidos. En el marco de esta tesis la caracterización de mayor interés es la magnética aunque también es importante la determinación del tamaño de las nanopartículas y la formación de estructuras que pueden presentarse en nuestros ferrofluidos. El tamaño de las NP y su polidispersidad se determinó mediante microscopía TEM y la presencia de agregados (y su tamaño) por microscopía simple (agregados de tamaño mayor a $3\ \mu m$) y DLS. Es importante señalar que el tamaño magnético tiene la ventaja de ser un resultado obtenido a partir de la contribución de toda la población de partículas, mientras el tamaño obtenido de la técnica TEM se obtiene con base en la estadística de una muestra que suponemos representativa del ferrofluido original. Ambas caracterizaciones nos permiten conocer además la polidispersidad de los respectivos tamaños.

En este capítulo también se presentan resultados de la caracterización termogravimétrica y calorimétrica. La primera tiene el objetivo de conocer las diferencias entre los ferrofluidos denominados SI y PI. La caracterización calorimétrica se realizó con un calorímetro DSC y con un dispositivo diseñado ad-hoc para esta tesis. Con estas técnicas se estudió el proceso de cambio de fase en ferrofluidos con el objetivo de distinguir las características térmicas de las magnéticas en las medidas ZFC y FCW.

5.2. Caracterización magnética

5.2.1. Caracterización del momento magnético en función de campo magnético a temperatura constante: propuesta del modelado de ciclos de histéresis a RT

Una de las caracterizaciones magnéticas más importantes son las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado también llamados ciclos

de histéresis. Los materiales que se encuentran compuestos por NP superparamagnéticas, como es el caso de nuestros ferrofluidos, casi no muestran coercitividad en el ciclo de histéresis a temperaturas mayores que la temperatura de bloqueo. La coercitividad aparece en los ciclos de histéresis realizados a temperaturas menores que la T_B y aumenta al disminuir la temperatura. Dependiendo del sistema de NP la coercitividad a baja temperatura se encuentra en un rango de entre 500 Oe a 100 Oe para nuestros ferrofluidos. Los ciclos de histéresis, son una de las principales caracterizaciones magnéticas ya que nos permiten conocer el tamaño magnético de las NP a través de la determinación de su momento magnético neto, la presencia o no de una fracción de NP bloqueadas a través del H_c a RT y la polidispersidad de las NP del ferrofluido a través de la propuesta de una función de distribución de tamaños magnéticos.

En esta sección presentaremos diferentes propuestas de modelado de los ciclos de histéresis de nuestros ferrofluidos. Dos de las propuestas se basan en diferentes funciones de distribución de tamaños y la última propone modelar el ciclo sin proponer una función de distribución específica, utilizando aproximaciones del comportamiento de la curva a bajos y altos campos.

Distribución de momentos magnéticos modelados por una función log-normal

Los ciclos de histéresis de nuestros ferrofluidos presentan una respuesta superparamagnética a temperatura ambiente. La respuesta magnética de los ferrofluidos en estado líquido (donde la anisotropía es despreciable frente a la energía térmica) se puede modelar como una función de Langevin que depende de los parámetros de momento magnético, campo aplicado y temperatura. A una temperatura fija el momento neto m de un ferrofluido de N momentos μ sólo depende del campo magnético aplicado y se puede modelar a partir de la distribución de momentos magnéticos y la función de Langevin ¹.

Si proponemos que nuestros ferrofluidos son sistemas de N partículas no interactuantes de distribución de momentos magnéticos dado por $f_N(\mu)$, donde $f_N(\mu)$ es la probabilidad de encontrar partículas con momento magnético entre μ y $\mu + d\mu$. Cumplen como toda función de densidad de probabilidad $\int_0^\infty f_N(\mu) d\mu = 1$. entonces $Nf_N(\mu)d\mu$ es el número de partículas con momento entre μ y $\mu + d\mu$. La proyección del momento magnético medio de cada partícula en dirección del campo magnético aplicado esta dada por la función de Langevin, como sigue

$$m_\mu(H, T) = \mu_0 \mu L \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) \quad (5.1)$$

donde $L(x)$ es la función de Langevin,

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}, \quad (5.2)$$

¹El desarrollo de por qué el momento magnético de un sistema con libertad de rotación se puede modelar como una función de Langevin se desarrolla en detalle en el capítulo “Modelado del momento magnético en función de la temperatura para sistemas de nanopartículas monodominio”

luego, el momento magnético neto está dado por

$$m(H, T) = N \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) f_N(\mu) d\mu \quad (5.3)$$

Generalmente hay adicionalmente una contribución lineal que puede ser diamagnética, como la contribución del líquido portador, o paramagnética debido a otras fuentes magnéticas. Entre estas fuentes tenemos al soporte de la muestra, partículas muy pequeñas o la capa muerta de las NP

$$m = N \langle \mu_z \rangle = N \int_0^\infty \mu f_N(\mu) L\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\mu + CH \quad (5.4)$$

Muchos autores [1,2] consideran que la función de distribución de NP en ferrofluidos se encuentra bien representada por la función de distribución lognormal.

$$f_N(\mu) = \frac{e^{-\ln(\frac{\mu}{u_0})^2/2\sigma^2}}{\mu\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (5.5)$$

Si reescribimos la expresión anterior utilizando esta función de probabilidad tenemos,

$$m = N \langle \mu_z \rangle = N \int_0^\infty \mu f_N(\mu; u_0, \sigma) L\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\mu + CH \quad (5.6)$$

donde los parámetros u_0 y σ de $f_N(\mu)$ se relacionan con el $\langle \mu \rangle$ y la polidispersidad de tamaños de los ferrofluidos (IP).

Las medidas de los ciclos de histéresis se realizaron en magnetómetros SQUID y VSM. En particular mostraremos en este capítulo los resultados de ajustes de medidas realizadas en el VSM con un protocolo de medida que mide en un rango de 20000 Oe a -20000 Oe a temperatura ambiente. El protocolo de medida no mide con la misma densidad de puntos todo el ciclo, se mide con una densidad de puntos mayor en la zona lineal del ciclo de histéresis (bajos campos). Este protocolo tenía el objetivo de medir en detalle la coercitividad del ferrofluido y reducir el tiempo de medida. Pero, a consecuencia de este protocolo se deben contemplar ciertas consideraciones en el ajuste de las medidas.

Los ajustes de los ciclos de histéresis presentados en esta tesis se realizaron utilizando un conjunto de rutinas desarrolladas para MATLAB, conocido como el MFIT, desarrollado en la década del 2000 por E. Farhi *et al.* Las funciones de ajuste fueron inicialmente propuestas por Pedro Mendoza Zélis y adaptadas convenientemente aquí para esta tesis. En el ajuste utilizamos la expresión de la integral 5.6 y asignamos un peso a los datos experimentales. Presentamos aquí, dos propuestas diferentes a considerar en el ajuste: peso uniforme sobre todos los puntos, propuesta **"Uniforme"**, y peso inversamente proporcional a la separación (en campo) entre los puntos, propuesta **"No uniforme"**.

Los parámetros obtenidos del ajuste (ambas propuestas) son el momento magnético medio $\langle \mu \rangle$, el σ de la distribución de partículas lognormal número (el cual informa sobre la polidispersidad del sistema) y el número de partículas denominado N .

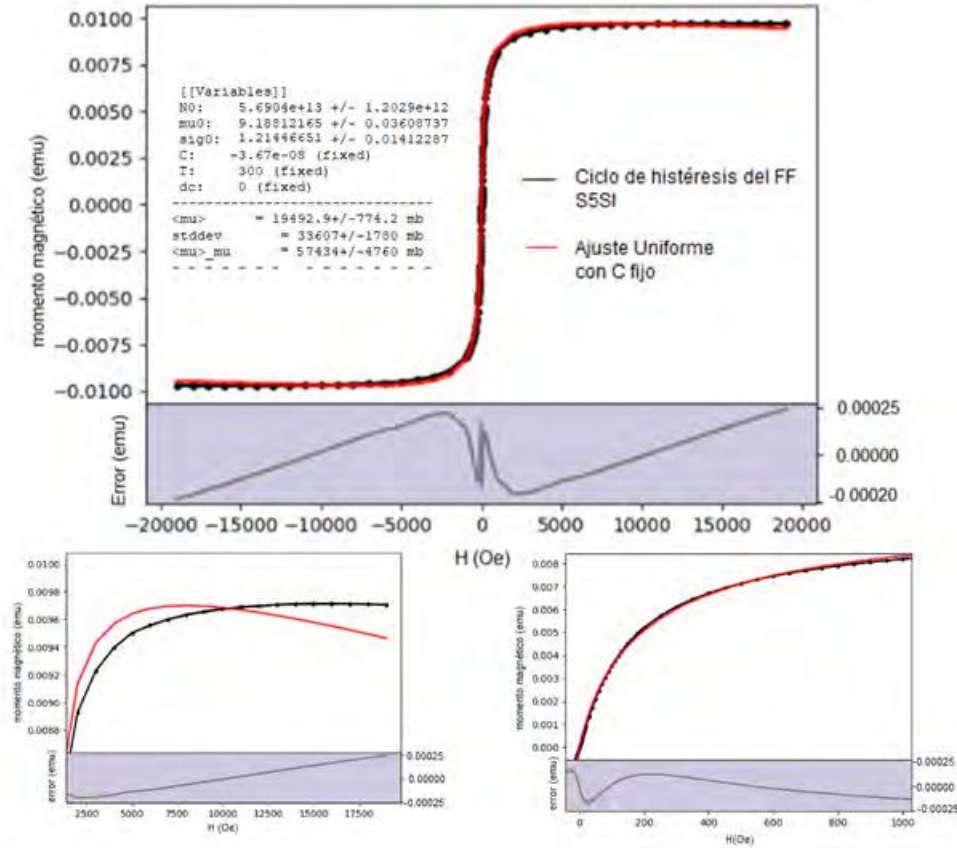


Figura 5.1: Ciclo de histéresis y ajuste del ferrofluido S5SI. Propuesta de ajuste con una lognormal teniendo en cuenta un peso uniforme para todos los puntos de medida. En las gráficas inferiores (izquierda y la derecha) se muestra el detalle de la zona a altos y bajos campos respectivamente.

La constante lineal C de la ecuación 5.6 es un parámetro más en el proceso de ajuste. Se puede optar por mantenerla fija en el valor estimado para el medio acuoso donde se encuentran las partículas o dejarlo libre. Una constante lineal errónea puede cambiar el resultado del momento magnético medio. Creemos que la constante lineal es producto de la contribución diamagnética. Debido a esto el valor de la constante diamagnética depende en su mayoría de la constante diamagnética del líquido portador, que en este caso es agua y del volumen del encapsulado.

Además un parámetro importante que caracteriza nuestras muestras es el $\langle \mu \rangle_\mu$ que es el momento magnético pesado por volumen,

$$\langle \mu \rangle_\mu = \langle \mu \rangle e^{\sigma^2} \quad (5.7)$$

En la figuras 5.1 y 5.2 mostramos dos ejemplos de los ajustes uniforme y no uniforme respectivamente. En cada una de las gráficas se compara la coincidencia de las curvas y la propuesta de ajuste a bajos y altos campos. En algunos ferrofluidos la propuesta uniforme puede no mostrar coincidencia a altos campos y la no uniforme a bajos campos, hablaremos acerca de esto último mas adelante.

Finalmente, es importante mencionar que podríamos modificar esta propuesta

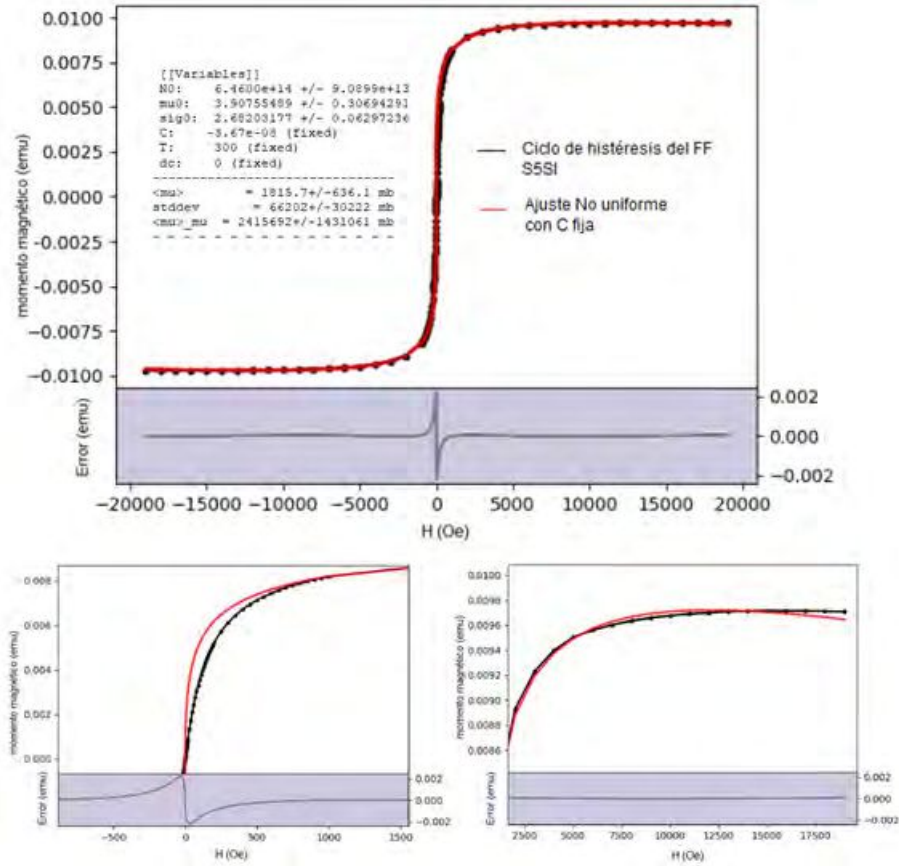


Figura 5.2: Ciclo de histéresis y ajuste del ferrofluido S5SI. Propuesta de ajuste con una lognormal teniendo en cuenta un peso no uniforme para los puntos de medida. En las gráficas inferiores (izquierda y la derecha) se muestra el detalle de la zona a altos y bajos campos respectivamente.

con la incorporación de un segundo término lineal. La propuesta de un segundo término lineal (C') proviene de la hipótesis de la existencia de una contribución paramagnética además de la constante diamagnética debido al agua. Esta contribución paramagnética puede tener su origen en la capa muerta de las NP o en una fracción de partículas pequeñas presentes en el sistema. La expresión 5.6 se reescribe así,

$$m = N_1 \int_0^\infty \mu f_N(\mu) L\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\mu + N_2 C' H + C H \quad (5.8)$$

donde $N_1 + N_2 = N$ y N es el número de partículas del sistema. Además C es la susceptibilidad del ferrofluido, se considera la susceptibilidad de una masa de agua proporcional al volumen de la muestra de FF. Esta propuesta mejora el ajuste para algunos ferrofluidos, sin embargo no sirve en todos los casos. Esta propuesta es indistinguible del caso en que se libera C en la propuesta inicial. Por lo tanto cuando C difiere del valor esperado para el medio acuoso se entenderá que hay una contribución extra debido a partículas pequeñas, capa muerta o una impureza en el medio.

Propuesta de una distribución de momentos magnéticos modelados por más de una función lognormal

Anteriormente, se propuso modelar la respuesta magnética (RT) en función al campo aplicado de nuestros ferrofluidos a partir de la función de Langevin, considerando que la distribución de partículas de nuestros ferrofluidos se modela como una distribución lognormal número. El problema es que algunos de nuestros ferrofluidos no pueden ser modelado con una distribución de NP de una lognormal, con ninguna de las dos variantes (uniforme y no uniforme). A simple vista el ajuste con una sola lognormal parece bueno, sin embargo la aproximación falla a bajos campos para la propuesta **no uniforme** y a altos campos para la propuesta **uniforme**. Esta singularidad no puede ser superada aún cuando se libera la constante C.

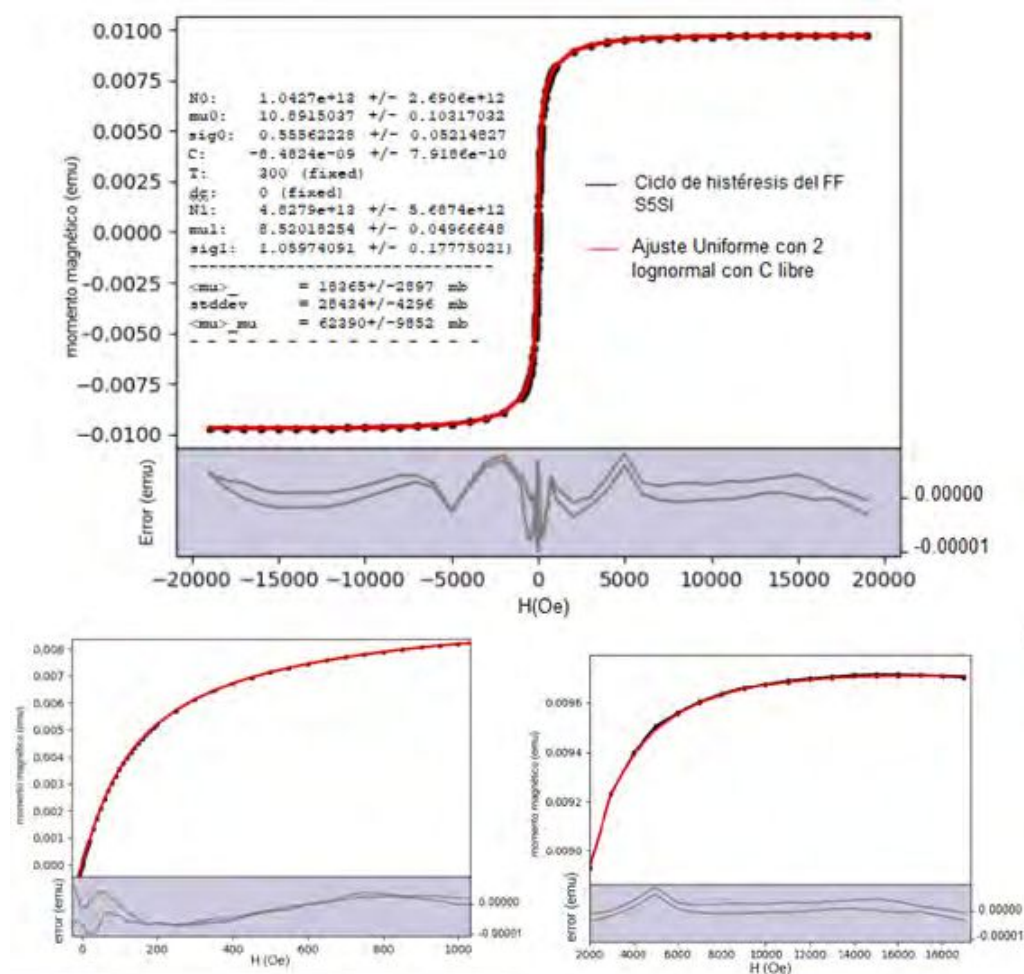


Figura 5.3: Ciclo de histéresis y ajuste del ferrofluido S5SI. Propuesta de ajuste con dos lognormal teniendo en cuenta un peso uniforme para los puntos de medida. En las gráficas inferiores (izquierda y derecha) se muestra el detalle de la zona a bajos y altos campos respectivamente.

En la literatura [3, 4], la mayoría de propuestas de modelado para los ciclos de histéresis de partículas con una respuesta magnética superparamagnética a RT es la

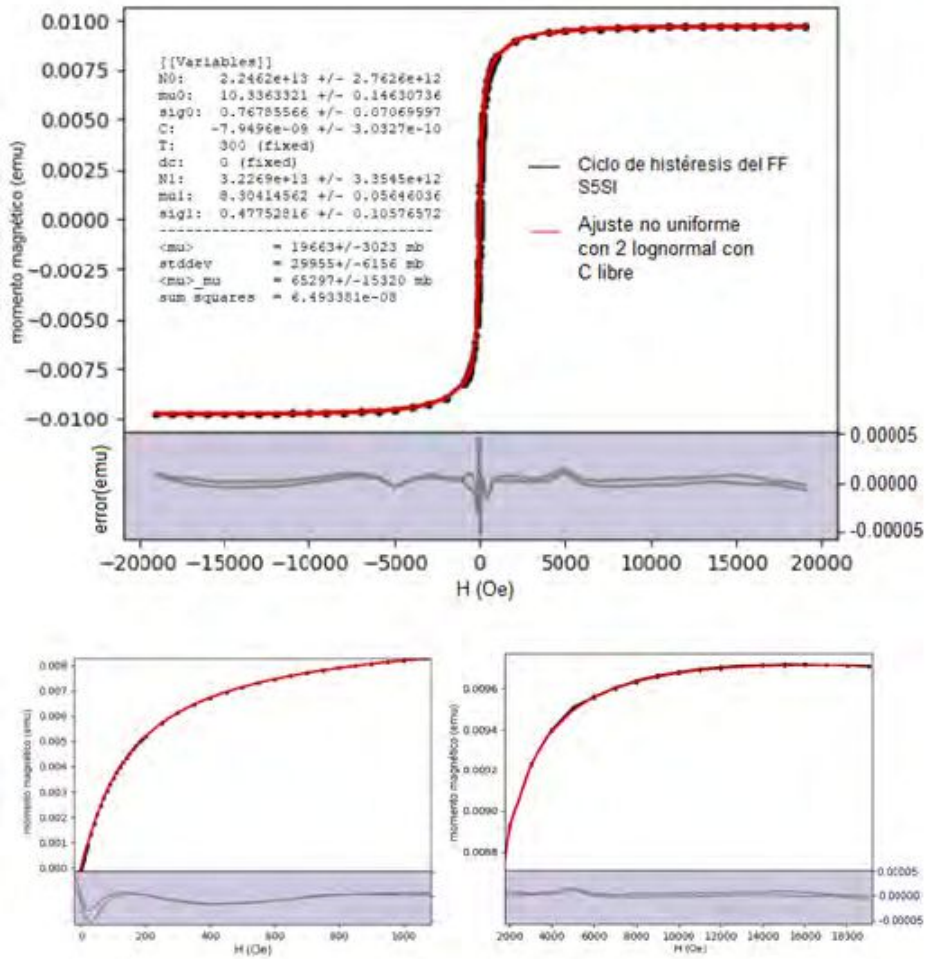


Figura 5.4: Ciclo de histéresis y ajuste del ferrofluido S5SI. Propuesta de ajuste con dos lognormal teniendo en cuenta un peso uniforme para los puntos de medida. En las gráficas inferiores (izquierda y derecha) se muestra el detalle de la zona a bajos y altos campos respectivamente.

de modelar el sistema a partir de una sola lognormal. En esta sección modificaremos la propuesta anterior y se propone una función de distribución $f(\mu)$ que se construye a partir de la suma de 2 o más lognormal, cada una de estas será llamada $f_i(\mu)$, y se identificara por un u_{0_i} y un σ_i . Entonces, reescribimos $f(\mu)$ para la nueva propuesta,

$$f(\mu) = \sum_{i=1}^n a_i f'_i(\mu; \mu_0, \sigma_i) \quad (5.9)$$

donde las funciones lognormal son funciones lognormal número y la $\sum a_i = 1$. Notar que a partir de esta expresión en adelante, la lognormal número antes nombrada como $f(\mu)_N$ será solo $f(\mu)$.

El $\langle \mu \rangle$ y el $\langle \mu \rangle_\mu$ de esta distribución se puede expresar en función a los

$\langle \mu \rangle_i$ de cada lognormal.

$$\langle \mu \rangle = \sum_{i=1}^n a_i \langle \mu \rangle_i \quad (5.10)$$

$$\langle \mu \rangle_\mu = \sum_{i=1}^n a_i \frac{\langle \mu \rangle_i \langle \mu \rangle_{\mu_i}}{\langle \mu \rangle} \quad (5.11)$$

Encontramos que una propuesta de ajuste con dos lognormal es suficiente para obtener un buen ajuste de los ciclos de histéresis de los ferrofluidos que no se pudieron ajustar utilizando la propuesta anterior. En esta propuesta, con dos lognormal, también se tiene en cuenta las dos variantes (ajuste uniforme y no uniforme). Una característica de un buen ajuste es que los parámetros obtenidos de las propuestas uniforme y no uniforme de un ciclo de histéresis tengan resultados similares. Un ajuste es bueno si el momento magnético promedio y la desviación estándar que caracterizan al ferrofluido son muy similares en ambas propuestas.

En las figuras 5.3 y 5.4 se muestran los ajustes con 2 lognormal de las propuestas uniforme y no uniforme respectivamente. A diferencia de los resultados con 1 lognormal, ambas propuestas la uniforme y no uniforme tienen parámetros muy parecidos como resultado. Ambas propuestas de ajuste muestran un buen ajuste en toda la curva, no solo en la zona de bajo o altos campos (mirar la gráfica del error de cada propuesta de ajuste).

Propuesta de caracterización de Chantrell: Aproximación del comportamiento del ciclo de histéresis a bajos campos y en la saturación

La idea propuesta por R W. Chantrell, J. Popplewell y S.W. Charles es obtener a partir de la curva de magnetización a bajos y altos campos magnéticos información de los momentos de primer y segundo orden de una distribución volumétrica. Esta propuesta se realiza utilizando una aproximación de primer orden para la curva de magnetización.

En esta propuesta se asume que tenemos un sistema de partículas no interactuantes de distribución de momentos magnéticos dado por una función $f(\mu)$, por lo tanto el momento magnético m del ferrofluido se encuentra dado por la ecuación 5.6. Sabemos que la función de Langevin se comporta como $x/3$ cerca de $x = 0$ y como $1 - \frac{1}{x}$ con valores altos de x . Este comportamiento permite expresar el comportamiento de la última expresión en esos dos límites. Para $H=0$, la pendiente del ciclo esta dado por,

$$\left. \frac{\partial m}{\partial H} \right|_0 = N \int_0^\infty \mu \frac{\mu}{3k_B T} f(\mu) d\mu + C = N \frac{\langle \mu^2 \rangle}{3k_B T} + C \quad (5.12)$$

y el comportamiento asintótico a grandes campos está dado por,

$$m(H, T) = N \int_0^\infty \left(1 - \frac{k_B T}{\mu H} \right) \mu f(\mu) d\mu + CH \quad (5.13)$$

$$m(H, T) = N \langle \mu \rangle - N k_B T \frac{1}{H} + CH \quad (5.14)$$

Por lo tanto, si a campos magnéticos bajos la pendiente es χ_0 y en campos altos la magnetización se comporta como $M_s \times (1 - \frac{a}{H}) + CH$, entonces,

$$\langle \mu \rangle = \frac{k_B T}{a} \quad (5.15)$$

$$N = \frac{M_s}{\langle \mu \rangle} \quad (5.16)$$

$$\langle \mu^2 \rangle = (\chi_0 - C) \frac{3k_B T}{N}. \quad (5.17)$$

El momento magnético medio de la distribución puede ser obtenido utilizando al momento de primer y segundo orden de la distribución lognormal número.

$$\langle \mu \rangle_\mu = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{\langle \mu \rangle} \quad (5.18)$$

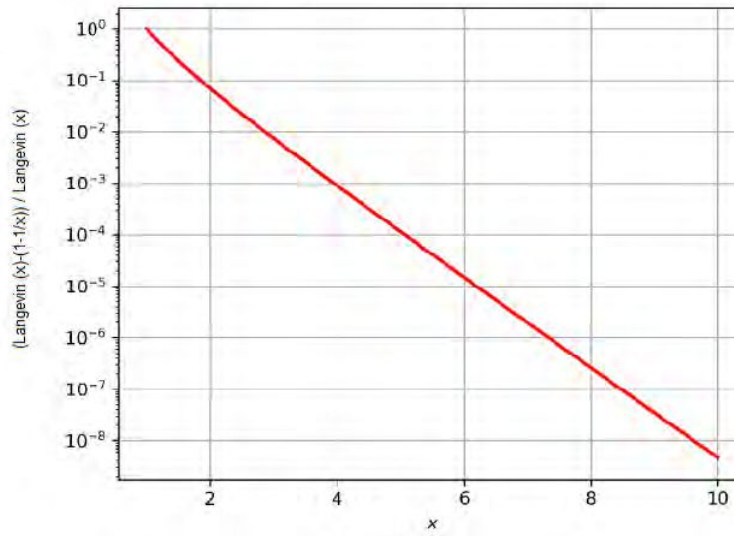


Figura 5.5: Diferencia relativa entre la función de Langevin y la aproximación asintótica utilizada a altos campos.

Validación del método La parte más sensible de las aproximaciones realizadas en la propuesta de Chantrell es la aproximación a altos campos. El comportamiento asintótico de la función de Langevin es $1 - \frac{1}{x}$. En la figura 5.5 se muestra la diferencia relativa

$$\frac{E}{L} = \frac{L(x) - (1 - \frac{1}{x})}{L(x)} \quad (5.19)$$

De aquí se puede apreciar que la diferencia es menor al 1% por encima de $x = 3$ y menor a 0.1% encima de $x = 4$. Entonces, el método puede aplicarse bajo esas aproximaciones de calidad si

$$\frac{H}{T} > 3 \frac{k_B}{\mu} \quad (5.20)$$

para una aproximación de 1 %, y $x = 3$ debe cambiarse por $x = 4$ para el caso de 0.1 %. Luego,

$$1 \% \rightarrow \frac{H}{T} > \frac{44600}{\mu} \quad (5.21)$$

$$0,1 \% \rightarrow \frac{H}{T} > \frac{59546}{\mu} \quad (5.22)$$

A partir de lo anterior se puede calcular la diferencia entre la aproximación y el comportamiento tipo Langevin en función del valor de campo que se utiliza para una propuesta de ajuste. El rango de campos magnéticos elegido para calcular la aproximación asintótica nos permite evaluar la validez del método.

Finalizaremos esta propuesta de ajuste mencionando que la aproximación Chantrell es una propuesta muy importante porque nos permite encontrar el momento magnético medio sin imponer una distribución de partículas, es una propuesta ideal para un sistema del que no se tiene la seguridad de la distribución de tamaños, como son la mayoría de sistemas polidispersos.

Resumen de los resultados de los ajustes de las medidas de los ciclos de histéresis

En las secciones anteriores presentamos diferentes propuestas del modelado de los ciclos de histéresis. Algunos de nuestros ferrofluidos se pudieron modelar con una $f(\mu)$ formada por una sola lognormal y otros con dos. Aquí presentamos la tabla resumen 5.2 con los parámetros extraídos de las propuestas de ajustes de cada FF. Entre las características reportadas tenemos el tipo de ajuste, el momento magnético medio $\langle \mu \rangle$, la STD y el σ de la distribución $f(\mu)$. Además incorporamos al análisis el cálculo del momento magnético medio pesado por volumen $\langle \mu \rangle_\mu$, ya que consideramos que este valor de momento representa (para algunas comparaciones) mejor al conjunto completo de partículas que el momento medio pesado por número de partículas.

El tipo de ajuste de cada ferrofluido depende de su población de NP. Los ferrofluidos SI y SC se conforman en su mayoría por poblaciones bien diferenciadas de NP, de allí que la mayoría de FF se ajusten con una $f(\mu)$ formadas por dos funciones lognormal. En la figura 5.4 del ferrofluido S5SI la propuesta de ajuste incluye dos distribuciones de NP.

Por otro lado los ferrofluidos tipo PI son menos polidispersos que los SI. En algunos casos como el del FF S5PI la población de NP pequeñas es insignificante con respecto a la población de NP más grandes y la propuesta de ajuste solo necesita una lognormal.

En los FF PI se espera que tengan una sola población (o una población dominante) de NP de gran tamaño debido al modo de preparación del FF: el método de decantado y resuspensión del pellet en un fluido portador debería filtrar las NP de menor tamaño (disminuir la polidispersidad del FF madre). Los resultados de la S4PI muestran que esto no ocurre, solo el FF S5PI puede ser ajustado con una lognormal (ver figuras 5.7, 5.6). En los FF S4PI-1 y S4PI-2 la población de NP pequeñas no es despreciable con respecto a la población total del FF. Creemos que esta diferencia se debe a que el FF S5PI fue lavado con agua destilada antes de la

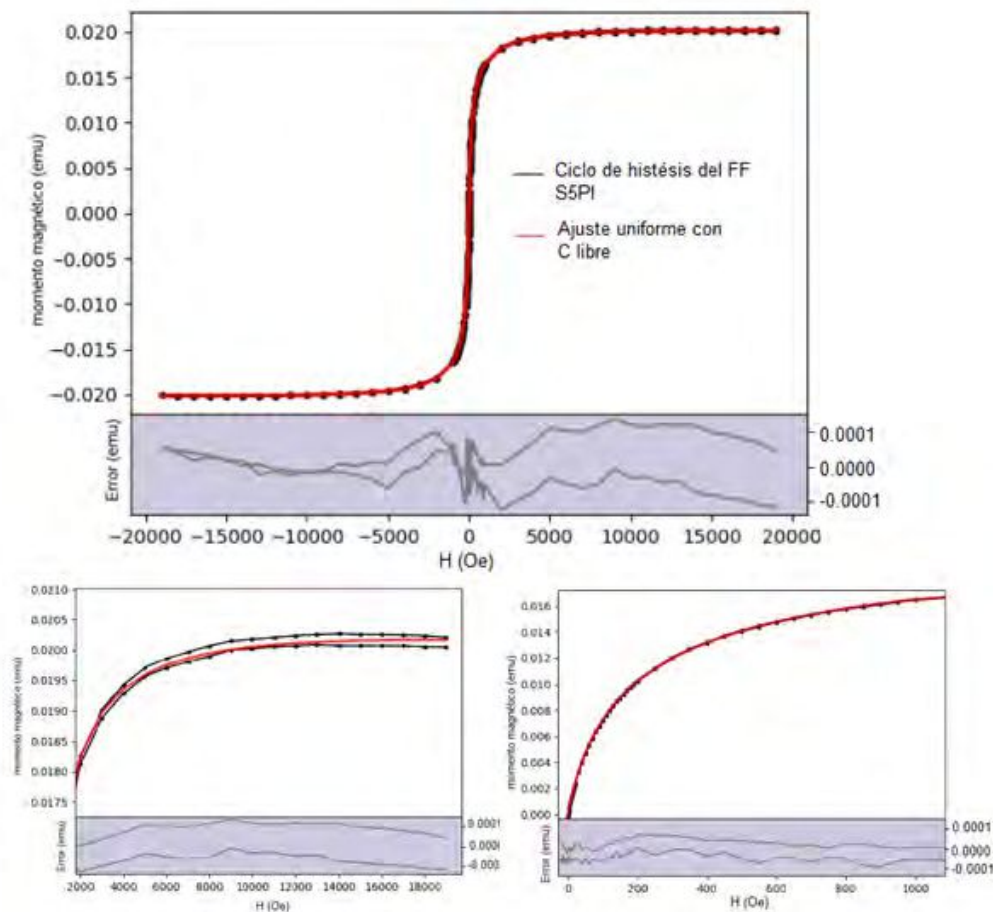


Figura 5.6: Ciclo de histéresis y ajuste del ferrofluido S5PI. Propuesta de ajuste con una lognormal teniendo en cuenta un peso uniforme para los puntos de medida. En las gráficas inferiores (izquierda y derecha) se muestra el detalle de la zona a bajos y altos campos respectivamente. La zona denominada como error (diferencia entre la medida y el ajuste) comprueba que se obtiene un buen ajuste para esta propuesta.

resuspensión, lo que podría haber favorecido a eliminar una población NP de menor tamaño que si se encuentra presente en los S4PI. En resumen, los FF PI que no sean sometidos a procesos de lavados y filtrados previos a la resuspension son más polidispersos que los FF SI.

Independientemente de la propuesta de ajuste, la mayor diferencia entre los ferrofluidos SI y PI es el momento magnético medio (principalmente el momento magnético medio pesado por momento). Los FF sobrenadante tienen $\langle \mu \rangle$ y $\langle \mu \rangle_\mu$ significativamente menores que los PI. Estos resultados se comprueban en la tabla 5.2.

Los FF de la familia S2 debido a su polidispersidad, son difíciles de ajustar. El FF S2SI es el único que ha podido ajustarse con la propuesta de una lognormal. El ajuste de este ferrofluido utilizando una función de distribución formada por lognormal (una de ellas con σ fijo es el único ajuste que ha podido incluirse de esta familia en la tabla resumen. Creemos que esto se debe a que, debido a su población

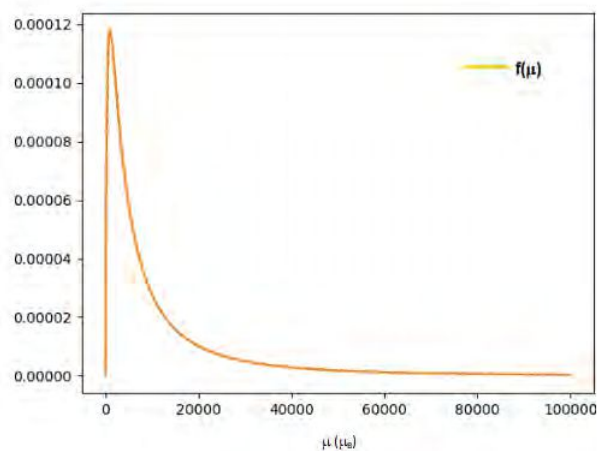


Figura 5.7: Distribución de momentos magnéticos del FF S5PI modelada con una función $f(\mu)$ de 1 lognormal.

muy polidispersa por la incorporación en 1 minuto de la base oxidante, la población de NP se encuentra formada por una población de NP grandes que se conserva en el sobrenadante del decantado por imán. Esta población puede ser el motivo de que la propuesta de ajuste no sea la correcta en particular para este FF.

FF	Caracterización ciclo de histéresis						
	Parámetros						
	Ajuste	$\langle \mu \rangle$ (μ_B) $\times 10^3$	STD (μ_B) $\times 10^3$	$\langle \mu \rangle_\mu$ (μ_B) $\times 10^3$	$\sigma_{\log n}$	$\sigma^*_{\log n}$	Cte. dia- magnética (emu/Oe) $\times 10^{-8}$
S1SC	2L(U*)	9.1 ± 5.3	17.6 ± 12.9	43.3 ± 37.7	0.6 ± 0.3 1.1 ± 0.4	1.2 ± 0.6	-4.0 ± 0.1
S2SI	1L(U*)	6.1 ± 0.3	18.1 ± 0.8	59.5 ± 3.5	0.9 ± 0.01	1.5 ± 0.03	-1.1 ± 0.3
S4SI-1	2L(U*)	15.9 ± 5.9	23.0 ± 8.7	49.2 ± 19.6	0.6 ± 0.1 1.0 ± 0.4	1.0 ± 0.4	-1.0 ± 0.2
S4PI-1	2L(U*)	18.1 ± 6.3	36.5 ± 21.4	91.7 ± 68.7	0.7 ± 0.3 1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.3	-3.6 ± 0.01
S5SC	2L(U*)	18.1 ± 6.3	29.3 ± 5.7	65.2 ± 13.5	0.6 ± 0.1 1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.2	-0.7 ± 0.1
S5SI	2L(U*)	23.9 ± 0.1	28.4 ± 4.3	62.4 ± 9.8	0.6 ± 0.05 1.1 ± 0.2	1.0 ± 0.08	-0.9 ± 0.1
S5PI	1L(U*)	15.3 ± 0.2	4.6 ± 0.7	93.3 ± 2.3	1.3 ± 0.005	1.3 ± 0.02	-1.9 ± 1.7

Tabla 5.1: Resumen de los parámetros característicos del análisis de los ciclos de histéresis de algunos de nuestros ferrofluidos.

En la tabla se resume los principales parámetros del ajuste de los ciclos de histéresis de algunos de nuestros FF. El $\sigma^*_{\log n}$ es el parámetro de la $f(\mu)$ que representa a la población de cada FF, se calcula a partir de la STD y el $\langle \mu \rangle$ de la $f(\mu)$ ($\sigma^*_{\log n} = (\ln(\frac{\langle \mu \rangle_\mu}{\langle \mu \rangle_N})^{-1}$). Mientras que $\sigma_{\log n}$ se utiliza para reportar los parámetros

asociados para cada función en caso de una $f(\mu)$ con dos lognormal. La mayoría de los ajustes considera una constante diamagnética libre. Esto se debe a que cuando la propuesta de ajuste es correcta la constante diamagnética libre es muy parecida al valor de la constante diamagnética asociada al volumen de muestra del FF. Por ejemplo, en el ajuste del FF S4PI obtenemos una constante diamagnética de $-3.64 \times 10^{-8} \pm 0.08 \times 10^{-9}$, que coincide con -3.67×10^{-8} que es la constante diamagnética para los 51 mg del encapsulado del FF. Además, es importante recordar que un buen ajuste obtiene los mismos resultados si tiene en cuenta el criterio uniforme o no uniforme al pesar el error de los puntos de medida. En la tabla se reporta solo uno de los dos resultados, el criterio uniforme nombrado como U, pero tal como vimos en el caso del ajuste del FF S5SI, los resultados del ajuste de ambas propuestas son muy parecidos. Este ajuste se nombra como U*, el asterico hace mención a que la propuestas de ajusta considera una constante diamagnética libre.

Cerraremos el análisis de los ciclos de histéresis con estas conclusiones de los resultados mostrados,

- El momento magnético medio de los ferrofluidos sobrenadantes (SI-SC) es mucho menor que el de los ferrofluidos PI
- El $\langle \mu \rangle_\mu$ de los ferrofluidos sobrenadantes es de 50000-60000 μ_B , mientras que los de los ferrofluidos PI es de 90000 μ_B .
- La desviación estándar de los ferrofluidos PI (sin un proceso de lavado) es mayor que la de los ferrofluidos sobrenadante (los ferrofluidos PI tienen una distribución de tamaños más polidispersa que los sobrenadantes)

Por último, haremos una mención especial acerca los ajustes del FF S5SI ya que más adelante la caracterización de este FF será útil para analizar las diferentes propuestas de CM. La muestra S5SI muestra ajustes aceptables con 1 lognormal, el problema es que según el criterio que se proponga el ajuste muestra errores a bajos o altos campos. La propuesta de ajustar con 1 lognormal proponiendo un $\langle \mu \rangle = 20000 \mu_B$ una STD de 33000 μ_B , $\langle \mu \rangle_\mu$ de 60000 μ_B y σ_{*logn} de 1.25 aproximadamente es buena. Pero el resultado con la propuesta de ajuste de 2 lognormal, con un $\langle \mu \rangle = 23900 \mu_B$, una STD de 28000 μ_B y $\langle \mu \rangle_\mu$ de 62000 μ_B y σ_{*logn} de 1 muestra que independientemente del criterio que se tome (uniforme o no uniforme) el ajuste es muy bueno y coincide.

5.2.2. Caracterización del momento magnético en función de campo magnético a temperatura constante: ferrofluidos en estado líquido y congelado

En el marco de esta tesis nos interesa estudiar las diferencias entre el momento magnético alrededor del proceso de cambio de fase, en particular en el congelamiento.

Una de las hipótesis para explicar el cambio abrupto del momento medido en el cambio de fase es la presencia de una fracción de NP bloqueadas a esta temperatura. Los ciclos de histéresis nos permiten conocer si un FF se encuentra bloqueado (o parte de él) por la presencia de coercitividad en las medidas.

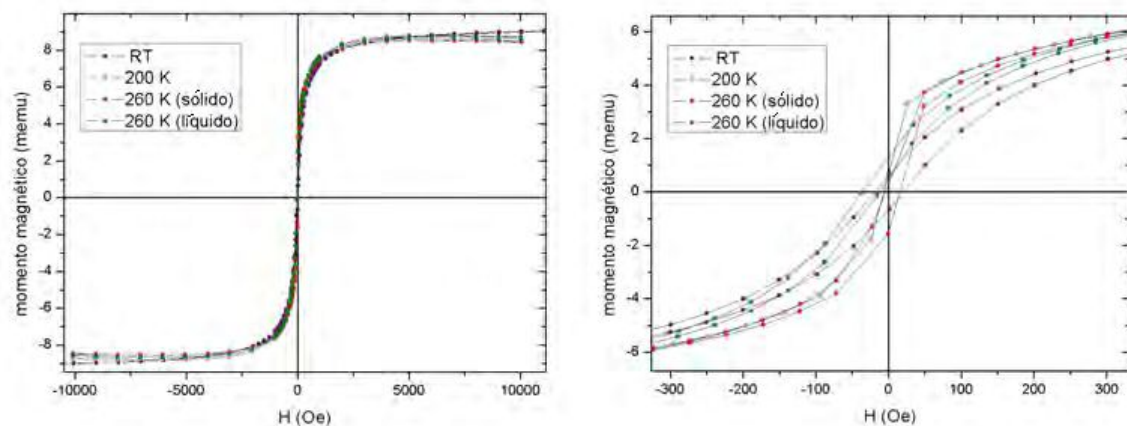


Figura 5.8: Ciclos de histéresis del FF S4SI a diferentes temperaturas.

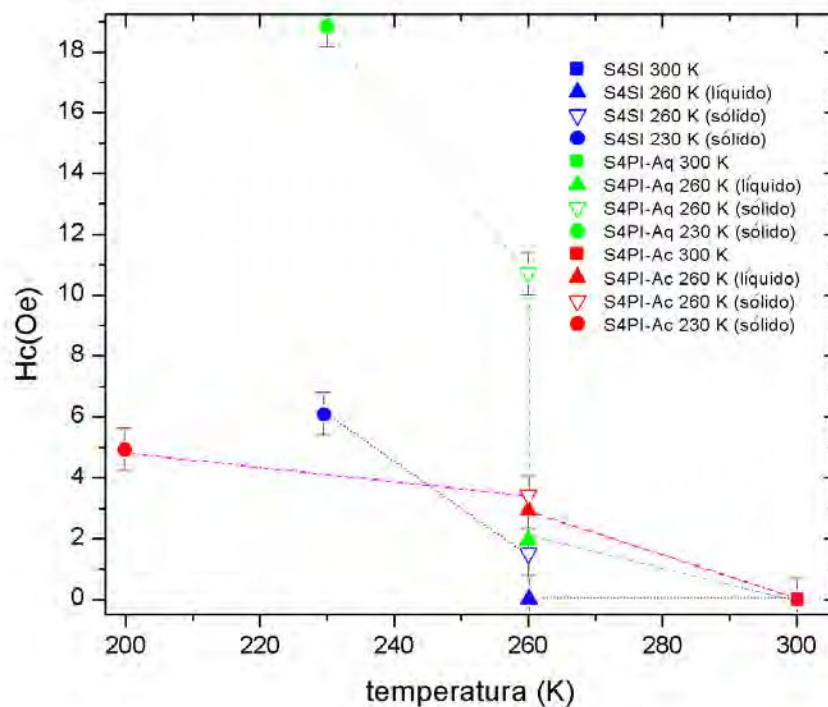


Figura 5.9: Comparación de la magnitud del campo coercitivo (H_c) en los ciclos de histéresis medidos a diferentes temperaturas de la familia S4.

A temperatura ambiente nuestros FF se encuentran en estado líquido y muestran un comportamiento superparamágnetico (no muestran coercitividad en los ciclos de histéresis). Aunque estas medidas están hechas en suspensión líquida, y no se espera coercitividad aún si hay partículas bloqueadas por el mecanismo de Néel. Para los FF congelados se sabe que la coercitividad aumenta cuando disminuimos la temperatura. Se espera que en un FF monodisperso la coercitividad de los ciclos

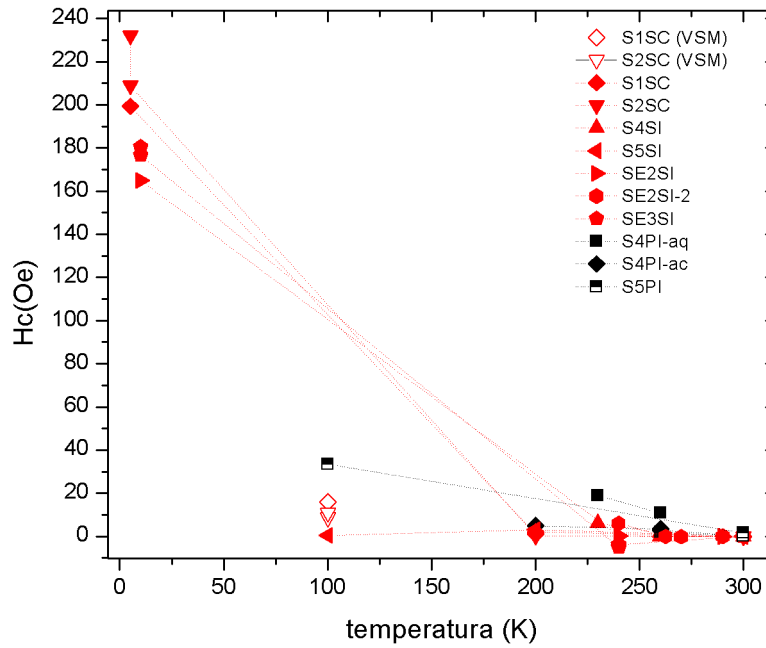


Figura 5.10: Comparación del campo coercitivo (H_c) en los ciclos de histéresis medidos a diferentes temperaturas.

aumenta debajo de la T_B y sea nula por encima de esta. En un sistema polidisperso (como resultan nuestros sistemas) no existe una única temperatura a la que se bloquean todas las partículas, debido a su polidispersidad para cada temperatura existe una fracción de NP bloqueada. A menor temperatura la fracción bloqueada es más grande. Aún así se satisface que el campo coercitivo (H_c) aumenta al bajar la temperatura.

Con el objetivo de conocer la fracción bloqueada que podría existir en nuestros FF a temperaturas cercanas al cambio de fase proponemos un conjunto de medidas de ciclos de histéresis antes y después de la transición de fase del FF.

La propuesta experimental consiste en medir el mismo ferrofluido a la misma temperatura (260 K) en dos estados físicos diferentes, medir un ciclo de histéresis en estado sólido y otro en estado líquido. Complementan a estas dos medidas un ciclo de histéresis a RT y otro a 200 K. El primero para comparar el aumento de la coercitividad de los ciclos a 260 K en líquido con respecto a RT y el segundo para comparar la magnitud del H_c en estado sólido a 260 K con respecto a otro ciclo con una mayor fracción de NP bloqueadas.

Este conjunto de medidas se inicia con el enfriamiento de un encapsulado de 50 μ l por encima de 300 K hasta a los 260 K, en presencia de un $H=80$ Oe. A esta temperatura se mide el primer ciclo de histéresis y al finalizar el ciclo retomamos el enfriamiento con el mismo $H=80$ Oe. El FF continúa su proceso de enfriamiento y congelamiento hasta los 200 K. A esta temperatura se mide un segundo ciclo de histéresis. Al terminar el ciclo se calienta la muestra hasta los 260 K utilizando el

mismo campo magnético que en el enfriamiento. A esta temperatura se mide un ciclo de histéresis del FF congelado. Finalmente se continúa calentando la muestra hasta 300 K, temperatura a la cual se mide el último ciclo.

Los ciclos de histéresis medidos a 260 K nos permiten estudiar las diferencias entre la respuesta magnética de dos ciclos de histéresis de un mismo ferrofluidos, medidos a la misma temperatura pero con dos sistemas de NP ordenados con una distribución de anisotropías diferente.

Realizamos este protocolo de medida para los FF de la familia S4: S4SI, S4PI-Aq y S4PI-Ac. Se eligió estos FF debido a que la SI tiene cambio magnético positivo y las PI negativo. De la comparación de estas medidas se esperaba una diferencia notable en los ciclos, pero no fue así.

En la gráfica 5.8 se pueden observar los 4 ciclos de histéresis del FF S4SI. A simple vista no se concluye una diferencia notable en la histéresis de los cuatro ciclos. Este resultado se repite en la comparación de los ciclos a diferentes temperaturas de los FF S4PI. En la gráfica 5.9 analizamos la coercitividad de cada uno de estos ciclos. Se puede observar que si existe un aumento de coercitividad entre el FF congelado y el FF en estado líquido. Se concluye que a 260 K existe un fracción de NP que se encuentra bloqueada, lo que no se puede deducir es si esta fracción de NP es suficiente para ser la causante del cambio magnético.

Incorporamos a este estudio los resultados de ciclos de histéresis medidos a menores temperaturas. En la figura 5.10 se compara la magnitud del campo coercitivo de los ciclos de histéresis de los FF SI y PI². La conclusión es clara, la coercitividad que se muestra a 260 K es mucho menor a la que se presenta a temperaturas por debajo de la $< T_B >$. Además, de la figura se concluye que la coercitividad de los ferrofluidos PI es mayor que la de los ferrofluidos SI. La presencia de una fracción bloqueada no despreciable a 260 K en los ferrofluidos PI podría ser la causa de la diferencia en el tipo de cambio magnético. Los resultados que se estudiarán en las siguientes secciones, como la presencia de aglomerados en las observaciones de microscopio y la ausencia de un máximo en las medidas ZFC, apoyan la conclusión de que los FF PI tienen una mayor población bloqueada que las SI.

Del análisis de los ciclos, se observa que la histéresis observada en los ferrofluidos congelados es muy similar en ambas muestras. La coercitividad en los PI es ligeramente mayor que en los SI. La coercitividad a 260 K en ambos estados físicos es, mucho menor, que la coercitividad de los ciclos debajo de la temperatura de bloqueo media. Según los resultados de existir una fracción bloqueada de NP que se desbloquea en el cambio de fase, esta fracción no representa gran parte del FF, no podría ser la única causa del cambio magnético.

5.2.3. Caracterización del momento magnético en función de la temperatura

Medida FCW : Esta medida se compone de dos medidas consecutivas en presencia de un mismo campo magnético aplicado (una de enfriamiento y otra de ca-

²En la figura 5.10 el análisis es solo cualitativo, ya que no se ha estimado el error de las medidas del VSM.

lentamiento). El enfriamiento inicia desde 300 K (aproximadamente) hasta alcanzar una temperatura que varía entre los 5 a 10 K. Luego, se mide el calentamiento desde esta temperatura hasta RT en presencia del mismo campo magnético. La versión FCW-short de esta medida reduce el rango de medidas desde RT hasta 200 K aproximadamente. Es importante destacar que la medida inicia por encima de los 300 K en el intento de asegurar que el ferrofluido se encuentre en estado líquido y desbloqueado.

Medida FC-desmagnetización : El enfriamiento inicia desde 300 K (aproximadamente) hasta alcanzar una temperatura que varía entre los 5 a 10 K. Luego, se quita el campo y se mide el calentamiento hasta RT.

Medida ZFC : La muestra se enfría hasta una temperatura entre 5 a 10 K sin campo aplicado. Se aplica un campo magnético bajo, en esta tesis hemos utilizado campos magnéticos en un rango de 50 a 200 Oe. Con el campo aplicado el ferrofluido se calienta hasta temperatura ambiente. Esta medida contribuye a la caracterización de la T_B . La versión ZFC-short de este protocolo de medida se realiza en un rango de 300 a 200 K. A lo largo de la tesis hacemos mención al protocolo de medida ZFC-FCW short que consiste en realizar consecutivamente las medidas ZFC y FCW en este rango reducido de medidas.

Medida ZFC-FC : Este protocolo inicia repitiendo los pasos del protocolo anterior, con la excepción de que el calentamiento de la muestra se realiza hasta una temperatura por debajo de la T^* . La T^* es la temperatura a partir de la cual el ferrofluido ya no se encuentra en equilibrio (el momento magnético del ferrofluido varía con el tiempo). En los ferrofluidos SI esta temperatura es menor a la temperatura del inicio de la etapa de pre-fusión. Como segundo paso (medida FC), la muestra se enfría hasta una temperatura entre 5 a 10 K, en presencia del mismo campo magnético que se utilizó en el calentamiento ZFC. Finalmente, el ferrofluido se calienta en presencia del mismo campo magnético. Una variante de este protocolo de medida es no realizar este último calentamiento y en su lugar, retirar el campo magnético y calentar la muestra hasta temperaturas cercanas a la T^* . En esta medida se puede observar como decae el momento magnético abruptamente hasta alcanzar un momento cercano a cero. A esta medida la llamaremos medida de desmagnetización.

A partir de estas medidas, se determinó la distribución de las temperaturas de bloqueo según el método presentado por Micha *et al* [5].

Caracterización de las temperaturas de bloqueo $\langle T_B \rangle$ y máximo T_{max}

Una partícula se encuentra bloqueada cuando no tiene energía suficiente para sobrepasar la barrera de energía KV, por lo tanto es incapaz de invertir su momento magnético. En condiciones de un campo magnético fijo, una NP alcanza la energía necesaria para superar esta barrera cuando su energía térmica aumenta como consecuencia del aumento de temperatura.

En las medidas ZFC al iniciarse el enfriamiento todas las NP se encuentran desbloqueadas, al alcanzar la temperatura más baja (entre 5 a 10 K) y aplicar el campo magnético la fracción más pequeña de NP del ferrofluido se desbloquea abruptamente. Al iniciar el calentamiento en presencia de campo aplicado la curva aumenta su momento magnético ya que para cada temperatura existe una fracción de NP que se encuentran desbloqueadas (las más pequeñas) y otra fracción con NP bloqueadas (las más grandes). Al aumentar la temperatura la fracción de NP desbloqueadas se hace más grande hasta que a una determinada temperatura todas las NP se encuentren todas desbloqueadas.

En cambio en la medida FC inicialmente tenemos un ferrofluido congelado que tiene una fracción de NP desbloqueada y bloqueada, este sistema con estas características es enfriado hasta baja temperatura, y muestra un mayor momento magnético debido a la presencia de una mayor fracción de NP desbloqueadas en este rango de temperaturas. La diferencia de las medidas del calentamiento del ZFC y el enfriamiento del FC es proporcional al momento magnético de las NP bloqueadas. Derivando esta diferencia en función de T se obtiene la distribución de temperaturas de bloqueo (pesada en volumen) del sistema de NP.

Proponemos un ejemplo de la caracterización de la $\langle T_B \rangle$ en función de las medidas ZFC-FC del ferrofluido S1SI y S2SC. En las figuras 5.12 y 5.11 tenemos las medidas ZFC-FC de los FF S1SI y S2SC que son utilizadas para la caracterización de la temperatura de bloqueo media $\langle T_B \rangle$. En la gráfica 5.11 se muestra una medida ZFC-FC que finaliza con una desmagnetización, una medida ZFC-FCW short y una la medida FC-desmagnetizante. Todas estas medidas se realizaron a la misma velocidad de cambio de temperatura de 5 K/min y campo aplicado de 100 Oe. La coincidencia entre las medidas ZFC-FCW short y ZFC-FC demuestra el carácter de repetibilidad que muestran los FF tipo SI. La medida ZFC-FCW short nos permite observar además, que debido a la presencia de la pre-fusión la medida ZFC-FC no puede realizarse hasta temperaturas por encima de 240 K. Análogamente, en la figura 5.12 se muestra un ZFC-FC seguido de una medida desmagnetizante (la cual se utilizará para determinar la $\langle T_B \rangle$ del FF S1SC), una medida FC-desmagnetizante y una medida ZFC-FC que fue medida de 5 K a 220 K. Esta última medida nos muestra que por encima de la temperatura máxima ($T_{max} \sim 160K$) el momento magnético aumenta debido al inicio de la etapa de pre-fusión, el sistema ya no se encuentra en equilibrio.

En la gráfica 5.13 se muestra la distribución de temperaturas de bloqueo de los ferrofluidos S1SC y S2SC, esta curva es resultado del análisis utilizando la propuesta de Micha [5]. En particular, para estos ferrofluidos podemos encontramos una temperatura de bloqueo media de ~ 50 K. La $\langle T_B \rangle$ de los FF sobrenadantes de esta tesis que se han podido analizar muestran una temperatura de bloqueo cercana a este valor. Basándonos en estos resultados que han sido reportados en la tabla 5.2, utilizaremos una $\langle T_B \rangle = 50K$ para caracterizar a los FF sobrenadantes que no tienen medidas ZFC-FC (tal como es el caso del FF S5SI).

Otro de los parámetro a caracterizar es la temperatura de máximo T_{max} . Esta es la temperatura asociada al momento magnético neto máximo que alcanza el ferrofluido congelado durante la medida del calentamiento ZFC. Muchos autores (ver referencias [6, 7]) proponen que la T_{max} se puede considerar como la temperatura de

bloqueo del sistema, sin embargo esto solo es cierto para sistemas monodispersos.

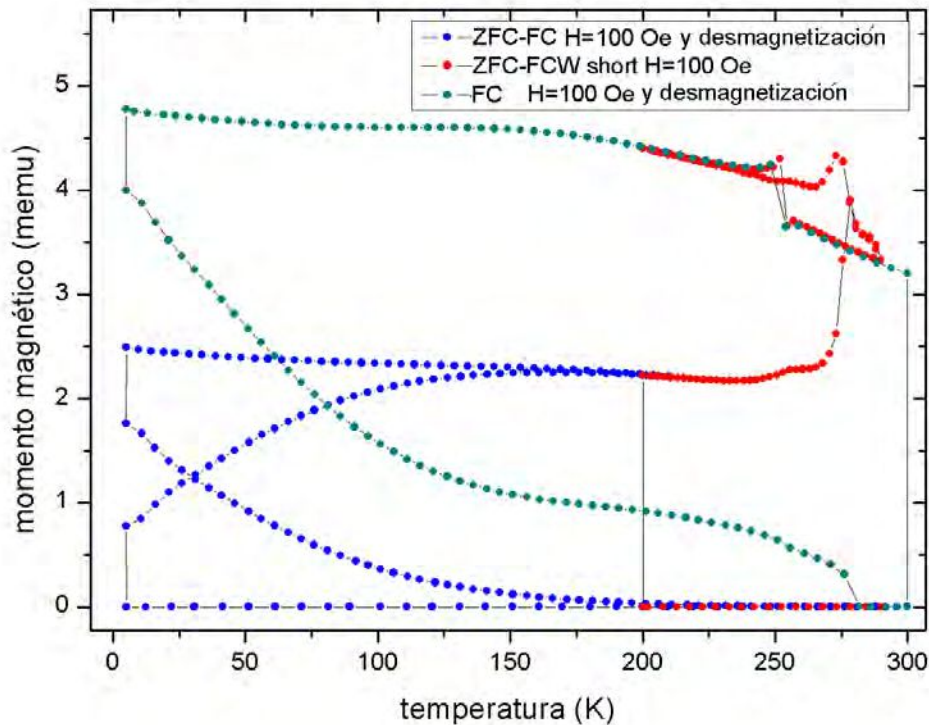


Figura 5.11: Medidas modelo de los protocolos ZFC, FC-desmagnetización y FCW-short. La curva en azul es una medida ZFC seguida de un FC hasta 240 K. La medida en rojo es un ZFC-FCW-short medido desde RT hasta 200 K. Finalmente la medida en verde es un FC

Una característica que se observa en las medidas de desmagnetización que acompañan las medidas FC (ver figuras 5.12 y 5.11) es que alrededor de 255 K la curva de desmagnetización tiene una magnitud de momento magnético similar a la del cambio magnético en el FC. Por ejemplo, en la figura 5.11 podemos determinar la magnitud del CM positivo del ZFC-FCW short (la cual coincide con la del FC) y es $\sim 0.6 \text{ memu}$. El momento magnético de la curva desmagnetizante posterior al FC tiene también un momento magnético similar de $\sim 0.6 \text{ memu}$. Creemos que la curva desmagnetizante no tiene un momento nulo a temperaturas por encima de la T_{max} (que la curva no disminuye su momento hasta coincidir con la curva desmagnetizante del ZFC) debido a que existe una fracción de NP bloqueadas a esta temperatura. La presencia de NP bloqueadas aún por encima de la fusión podría estar relacionada con el origen del cambio magnético FCW.

Finalmente en la tabla 5.2 resumimos las temperaturas de bloqueo medias y su desviación estándar (STD) de algunos de nuestros ferrofluidos utilizando el método anteriormente explicado. Una característica importante, es que la temperatura de bloqueo media de los ferrofluidos PI es mucho mayor que la del ferrofluido SI. Este

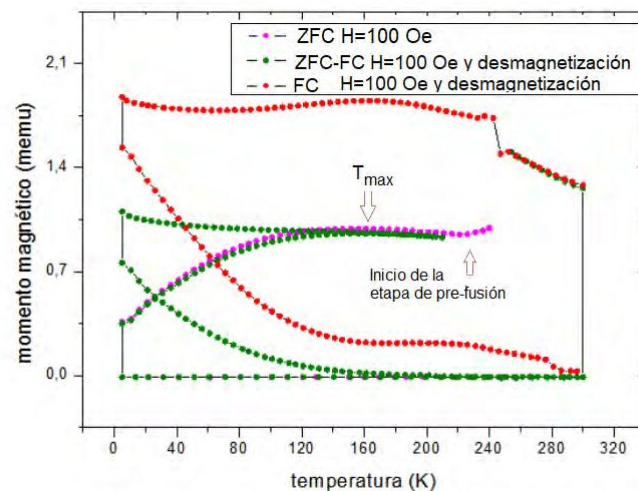


Figura 5.12: Medidas modelo de los protocolos ZFC-FC, FC-desmagnetización y curvas de desmagnetización. La curva en rosada es una medida ZFC hasta 240 K. La curva en verde es un ZFC-FC hasta 220 K seguido de una medida de desmagnetización. La medida en rojo es un ZFC-FCW-short medido desde RT hasta 5 K seguido de una medida de desmagnetización.

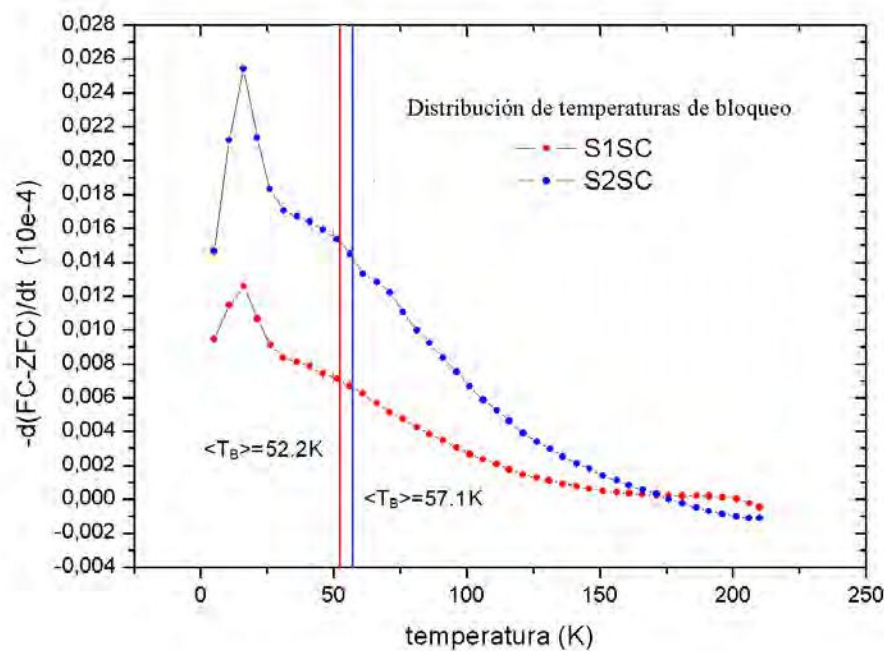


Figura 5.13: Distribución de T_B de los FF S1SC y S2SC.

resultado es coherente con el proceso de preparación de los ferrofluidos, ya que la población de los ferrofluidos tipo PI se componen por la fracción de NP más grandes del ferrofluido original. También se incluyen en esta tabla las temperaturas T_{max} de

los ferrofluidos SI. El T_{max} se obtiene a partir del máximo de la curva ZFC y el error mostrado en la tabla se obtiene de la diferencia de los puntos de medida. En las medidas PI no podemos determinar una T_{max} ya que es monótonamente creciente hasta alcanzar la temperatura de bloqueo (En la tabla aparece como NP que quiere decir **no presenta** T_{max}).

Ferrofluido	Caracterización de $\langle T_B \rangle$ y T_{max}		
	$\langle T_B \rangle$ (K)	STD (K)	T_{max} (K)
S1SC	52.2	62.1	150 ± 2
S2SC	57.1	68.8	150 ± 2
S4SI	44.5	55.5	125 ± 2
S4PI	99.2	113.4	NP
SE2SI	35.0	40.5	90 ± 2

Tabla 5.2: Resumen de los parámetros característicos del análisis de los ciclos de histéresis de algunos de nuestros ferrofluidos.

5.3. Caracterización estructural

5.3.1. Microscopía TEM

La microscopía de transmisión electrónica (TEM) se utilizó para medir el tamaño, forma y distribución de las partículas. En esta sección mostraremos los resultados de la caracterización TEM de algunos de los ferrofluidos de las familias S1, S2, S4 y S5. Las medidas TEM de la S1 y S2 fueron realizadas en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología Brasileiro (Brazilian Nanotechnology National Laboratory), la familia S4 se midió la primera vez en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB) y una segunda vez en la facultad de Ciencias Veterinarias de la UNLP (La Plata), finalmente la S5 fue medida en el instituto Y-TEC de la Fundación YPF (La Plata).

El protocolo de medida realizado en las medidas de Y-TEC y veterinaria, por ejemplo, consistió en sonicar la muestra y depositar una gota de la misma con una micropipeta sobre la celda de medida. En algunos casos, como las medidas realizadas en veterinaria, el secado de la muestra es a temperatura ambiente en una zona libre de contaminación. En otros casos como las medidas realizadas en Y-TEC se extrajo el exceso de humedad de la muestra con un deshumidificador.

A continuación presentaremos los histogramas y algunas de las medidas TEM de las 4 familias a caracterizar. Además, al finalizar la sección se resumen los resultados de los histogramas en una tabla (ver tabla 5.3). En esta tabla además de presentar el diámetro medio y desviación estándar de cada familia presentamos el índice de polidispersidad (I.P) calculado en función a la desviación estándar y el diámetro medio de los histogramas $I.P = \frac{STD}{\langle d \rangle}$ [8].

En las figuras 5.14 y 5.16 se muestran los histogramas de las familias S1 y S2 respectivamente. Presentamos los histogramas de los ferrofluidos de muestras

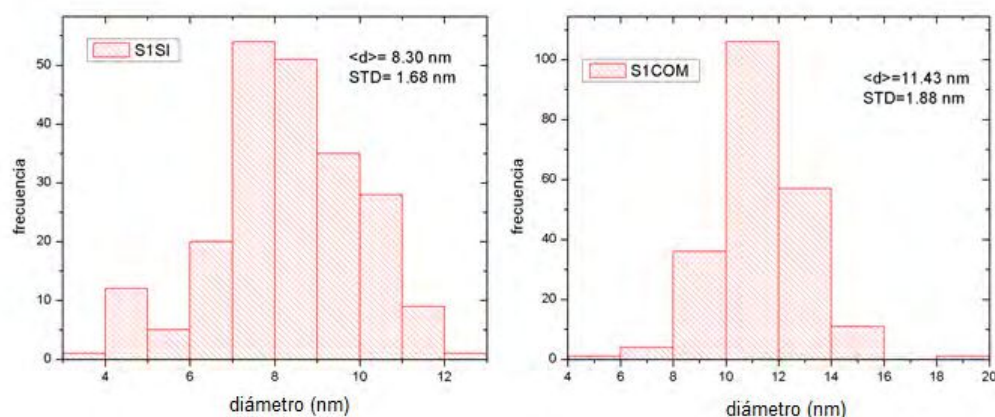
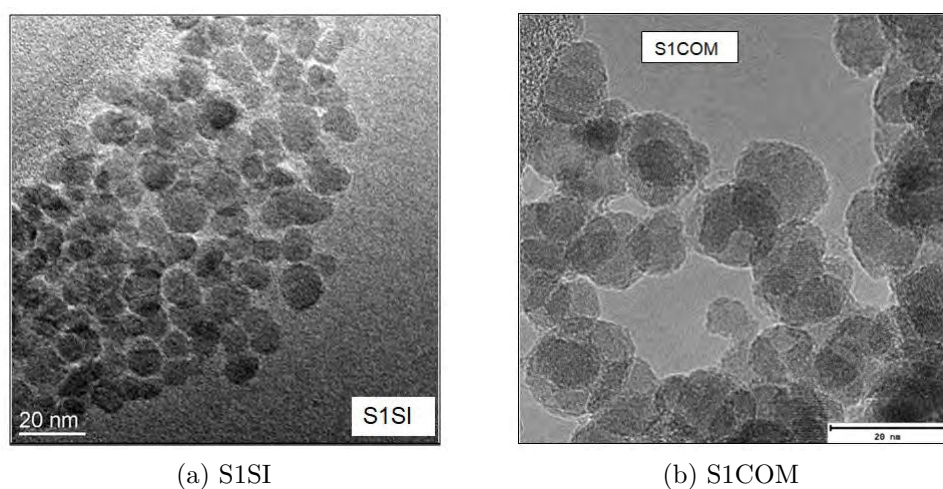


Figura 5.14: Histogramas de la familia S1



(a) S1SI

(b) S1COM

Figura 5.15: Ferrofluidos de la familia S1, donde se muestra las diferencias entre la muestra sobrenadante y la muestra completa.

completa (COM) y sobrenadante decantado por imán (SI) de ambas familias, además del sobrenadante decantado por centrifuga (SC) de la familia S2.

Se observa que las NP del FF de la familia S1 son más pequeñas y menos polidispersas que los FF de la familia S2. Por ejemplo, el FF S1SI tiene diámetro de 8.3 nm e I.P de 0.20, mientras que el ferrofluido S2SI tiene diámetro de 11.1 nm e I.P de 0.24. La comparación de los FF COM de ambas síntesis también concluye que la familia S1 es menos polidispersa. Además, los FF SI y COM de la familia S1 son muy diferentes entre sí, tanto en tamaño de NP como en polidispersidad, mientras los FF sobrenadantes y COM de la familia S2 se parecen en diámetro y polidispersidad. Estas características son consecuencia de las diferencias del proceso de síntesis entre familias. Las dos síntesis son muy similares en cuanto al proceso de lavado y protocolo de separación de muestras, pero se distinguen en el proceso de precipitación de la base reductora. En consecuencia se espera que la síntesis S2 presente una población de NP más grandes y polidispersa que la de la síntesis S1. Dado que la familia S2 es muy polidispersa, a pesar del proceso de separación las

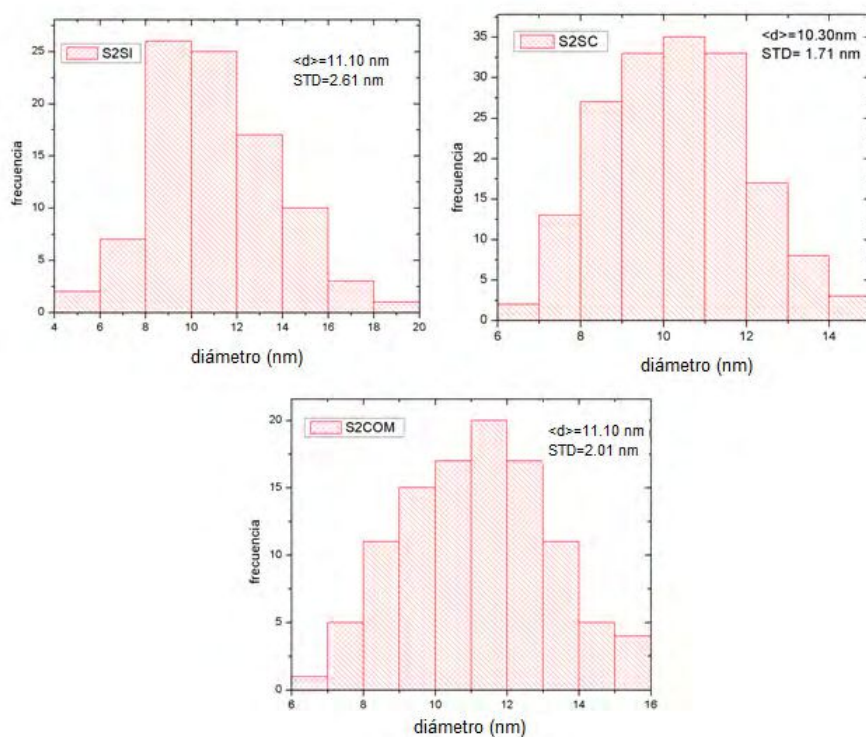
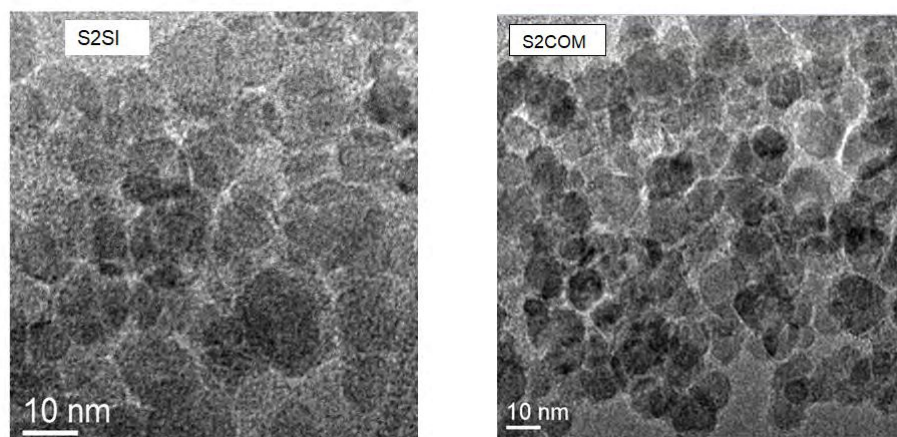


Figura 5.16: Histogramas de la familia S2



(a) S2SI

(b) S2COM

Figura 5.17: Imágenes TEM de los ferrofluidos de la familia S2 donde se muestra las diferencias entre la muestra sobrenadante y la muestra completa.

NP de los FF sobrenadantes y COM tienen tamaños similares. Podemos comparar los parámetros de ambas síntesis tanto en las gráficas 5.14 y 5.16 como en la tabla resumen que mostramos al finalizar la sección (ver tabla 5.3). Además, de la comparación de las imágenes TEM de la familia S1 (ver figura 5.15) y la familia S2 (ver figura 5.17) se observa que los ferrofluidos de las familias S2 aparentan ser más polidispersos y presentar más aglomerados que los de la familia S1.

Otra característica a resaltar es que los ferrofluidos SI de ambas familias son

notablemente más polidispersos que los otros FF de la misma familia. Los I.P de los ferrofluidos S1COM y S2COM son de 0.15 y 0.19 en contraste con los I.P de los ferrofluidos S1SI y S2SI de 0.20 y 0.24. Creemos que esto se debe al método de separación de los ferrofluidos. El ferrofluido completo es resultado directo de la síntesis, no se encuentra filtrado y no se le ha separado de la fracción de NP de mayor tamaño o respuesta magnética (que denominamos pellet) a diferencia de los sobrenadantes. Al parecer esta población de NP del pellet es mayor en número que la fracción de NP del sobrenadante del decantado por fuerza magnética y de allí que es menos polidispersa que los ferrofluidos SI. En cambio, el sobrenadante del decantado por imán, solo retira la parte de la muestra que responde magnéticamente. El sobrenadante de este ferrofluido puede contener NP de gran tamaño que no respondan magnéticamente y que estén estabilizadas en el fluido portador debido al exceso de ácido cítrico. El retirar la fracción de NP que corresponde al pellet deja como resultado una población de NP más pequeñas y polidispersa.

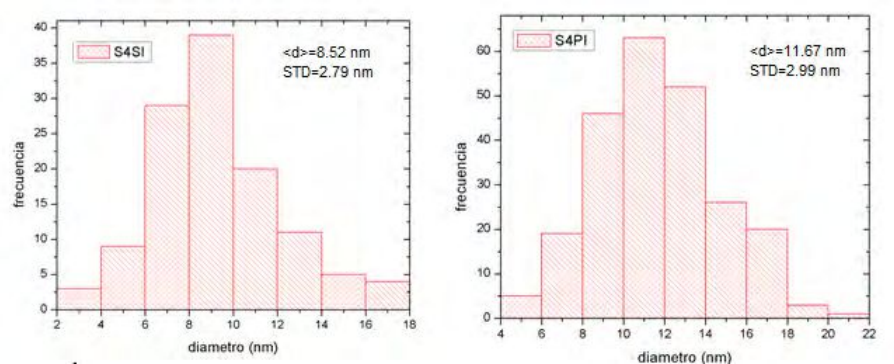
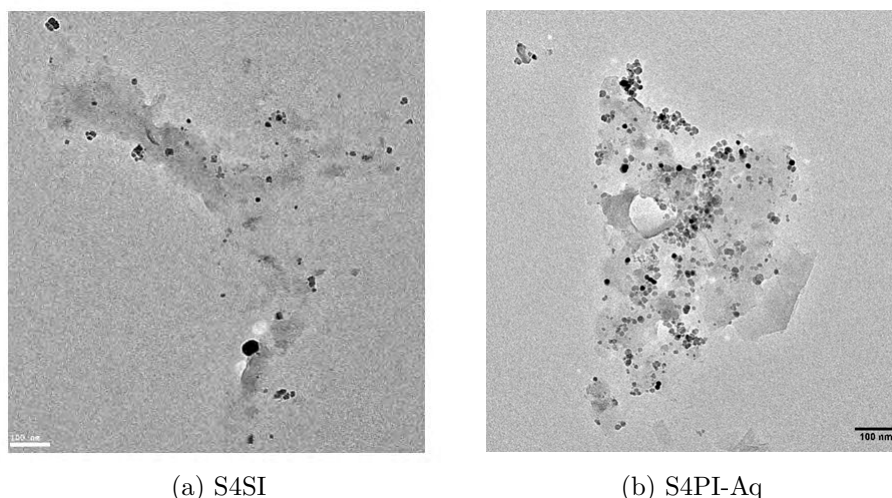


Figura 5.18: Histogramas de la familia S4



(a) S4SI

(b) S4PI-Aq

Figura 5.19: Ferrofluidos de la familia S4, donde se muestra las diferencias entre la muestra sobrenadante y la muestra en base al pellet resuspendido. a. Fotografía del ferrofluido S4SI. b. Fotografías de los ferrofluidos S4PI-Aq

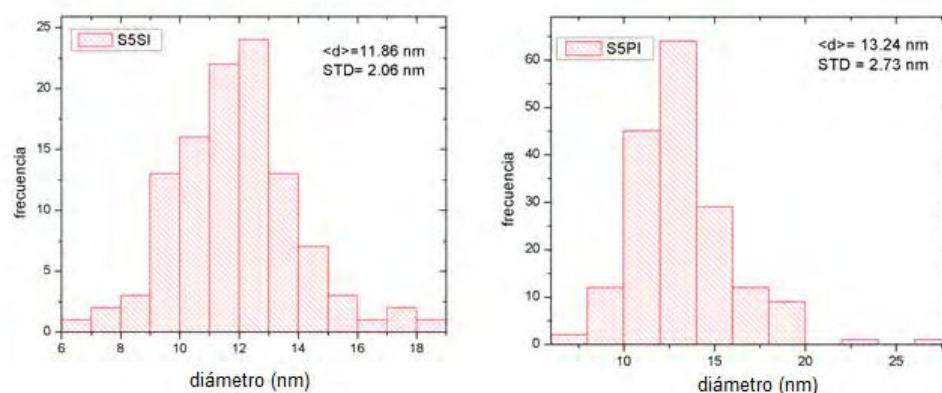


Figura 5.20: Histogramas de la familia S5.

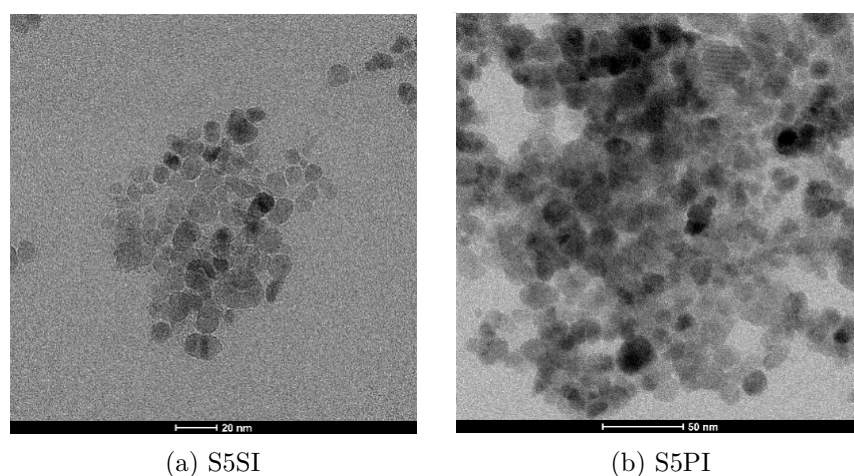


Figura 5.21: Ferrofluidos de la familia S5, donde se muestra las diferencias entre la muestra sobrenadante y la muestra en base al pellet resuspendido.

La familia S4 se compone del ferrofluido completo, el ferrofluido del sobrenadante del decantado por imán y el ferrofluido producto de la resuspensión del pellet de la muestra (PI). Caracterizamos por TEM los últimos dos ferrofluidos. Como es de esperarse el ferrofluido S4SI tiene un diámetro medio menor que el ferrofluido S4PI. La síntesis S4 es análoga a la síntesis S1, es decir los parámetros como tiempo de recubrimiento de NP, concentración de reactantes y ácido cítrico son similares para ambas síntesis. Debido a estas similitudes los diámetros de las muestras sobrenadantes de ambas familias son muy parecidos (ambas tienen diámetros cercanos a 8.5 nm). La familia S4 fue medida en dos oportunidades. El primer conjunto de medidas se realizó en el TEM de veterinaria y el segundo conjunto de medidas en el instituto ICMAB. El primer conjunto de medidas no nos permitieron observar las NP de este ferrofluido con la suficiente resolución como para poder caracterizar adecuadamente las NP más pequeñas (de menos de 20 nm). Es por eso que se realizó un segundo conjunto de medidas en el ICN2-Barcelona con un TEM de alta resolución. Los resultados de estas medidas son comparables con los resultados de las otras familias de ferrofluidos y en base a estas medidas determinamos el diámetro

medio y desviación estándar que caracteriza a los ferrofluidos de esta familia. Los resultados de las medidas realizadas en la facultad de veterinaria serán expuestos más adelante con otro objetivo, conocer la presencia de aglomerados de NP (forma y tamaño) en las muestras SI y PI.

La familia S5 se compone de un ferrofluido completo, los ferrofluidos sobrenadantes y el ferrofluido de la resuspensión del pellet. Esta familia es análoga a la familia S4, con la diferencia del proceso de lavado adicional al preparar las muestras. Al igual que en la familia anterior, la diferencia entre las poblaciones de los ferrofluidos SI y PI se observa fácilmente en los histogramas. El FF PI tiene una población de NP muy polidispersa que se evidencia en su STD. Las notables diferencias entre ambas poblaciones también se observan en las fotografías TEM (ver figuras 5.23)

Los resultados de los histogramas de las 4 síntesis, así como algunos de los valores que hemos podido calcular a partir de estos datos se encuentran resumidos en el tabla 5.3. Incluimos además en esta tabla resumen el índice de polidispersidad I.P, el diámetro calculado a partir del volumen medio considerando una distribución volumen $D_{<V>_V}$ y el diámetro calculado a partir del volumen medio considerando una distribución número $D_{<V>_N}$ para cada ferrofluido de cada familia.

$$D_{<V>_V} = \sqrt[3]{\frac{\sum (d_i)^6}{\sum (d_i)^3}} \quad (5.23)$$

$$D_{<V>_N} = \sqrt[3]{\frac{\sum (d_i)^3}{N}} \quad (5.24)$$

donde N es el número de NP del histograma, que también se incluye en la tabla 5.3.

FF	Caracterización TEM						
	Parámetros						
	Lugar de medida	N^{ro} de NP	$\langle D \rangle$ (nm)	STD (nm)	I.P	$D_{\langle V \rangle_N}$ (nm)	$D_{\langle V \rangle_V}$ (nm)
S1SI	LNNB (Brasil)	216	8.3	1.7	0.20	8.6	9.4
S1COM	LNNB (Brasil)	216	11.4	1.9	0.15	11.7	12.5
S2SI	LNNB (Brasil)	91	11.1	2.6	0.24	11.7	13.5
S2SC	LNNB (Brasil)	171	10.3	1.7	0.17	10.6	11.3
S2COM	LNNB (Brasil)	106	11.1	2.0	0.19	11.5	12.4
S4SI	ICMAB (Barcelona)	120	8.5	2.8	0.33	9.2	10.3
S4PI	ICMAB (Barcelona)	235	11.7	3.0	0.26	13.8	16.1
S5SI	YTEC (La Plata)	108	11.9	2.1	0.17	12.2	13.3
S5PI	YTEC (La Plata)	175	13.2	2.7	0.21	13.8	16.1

Tabla 5.3: Resumen de los diámetros característicos de algunos de nuestros ferrofluidos obtenidos de medidas TEM

El índice de polidispersidad nos permite evaluar la polidispersidad de nuestros FF con un mejor criterio que solamente determinar la STD. En nuestros resultados, el único par de muestras que no acompaña el resultado de que los FF PI tienen un mayor I.P que los SI son las medidas de la S4SI realizadas en el ICMAB. La desviación estándar parece indicar una polidispersidad que el I.P no acompaña. Creemos que esto se debe a que estas medidas se complementan con las de veterinaria, al ser un FF muy polidisperso. En base a observar ambos resultados concluimos que para la familia S4 la muestra PI es más polidispersa que la SI, al igual que sucede en la familia S5.

De los resultados mostrados en la tabla resumen podemos concluir que:

- Los ferrofluidos SI tienen un diámetro menor y son menos polidispersos que los ferrofluidos PI.
- Los ferrofluidos SI de síntesis similares (mismo protocolo) tienen diámetros parecidos.
- Una precipitación muy rápida de la base reductora tiene como consecuencia una población de NP muy polidispersa.
- El proceso de lavado de los ferrofluidos parece eliminar parte de la población de NP más pequeñas y disminuir la polidispersidad de los ferrofluidos.

La caracterización realizada a partir del análisis de fotografías TEM con una resolución que nos permite observar NP de 20 a 50 nm nos permite caracterizar en detalle el tamaño de las NP de una población a través de una fracción de muestra de cada ferrofluido. Sin embargo en ferrofluidos tan polidispersos como los que tenemos es necesario también observar si existe o no una formación de conglomerados de NP. Las medidas TEM realizadas con una resolución menor que nos permita una observación de varios cientos de nanómetros nos puede ayudar a distinguir las diferencias entre estructuras de las muestras PI y SI, así como podemos contabilizar un mayor número de NP y obtener un diámetro medio e índice de polidispersidad con mayor estadística.

En las figuras 5.19 se muestran las fotografías TEM de la muestra S4SI y S4PI obtenidas en el departamento de veterinaria de la UNLP. Estas fotografías nos permiten observar las diferencias entre las estructuras que forma cada ferrofluido. El ferrofluido S4SI muestra pequeños conglomerados del orden de 100 nm y una población de NP independientes que no se encuentran en conglomerados. El ferrofluido S4PI, en cambio muestra una población conformada en su mayoría de conglomerados, la muestra es muy polidispersa y se muestran un conjunto de NP muy grandes, de más de 500 nm.

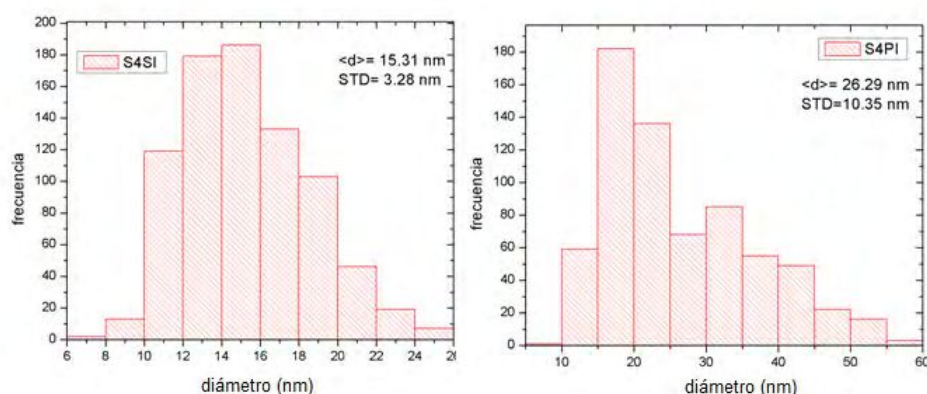


Figura 5.22: Histogramas de la familia S4.

En la figura 5.22 presentamos los histogramas de esta caracterización así como una tabla resumen de los resultados de esta familia. Consideramos calcular los mismos parámetros que la tabla anterior. Si comparamos los resultados de diámetro medio y desviación estándar de los dos conjuntos de medidas de la síntesis S4, la muestra SI sigue siendo menos polidispersa y teniendo un diámetro medio menor que la muestra PI. Los diámetros son mayores en el análisis de las fotografías TEM de veterinaria ya que la resolución no permite caracterizar en detalle las NP más pequeñas del ferrofluido. A nuestro parecer, ambos resultados se complementan.

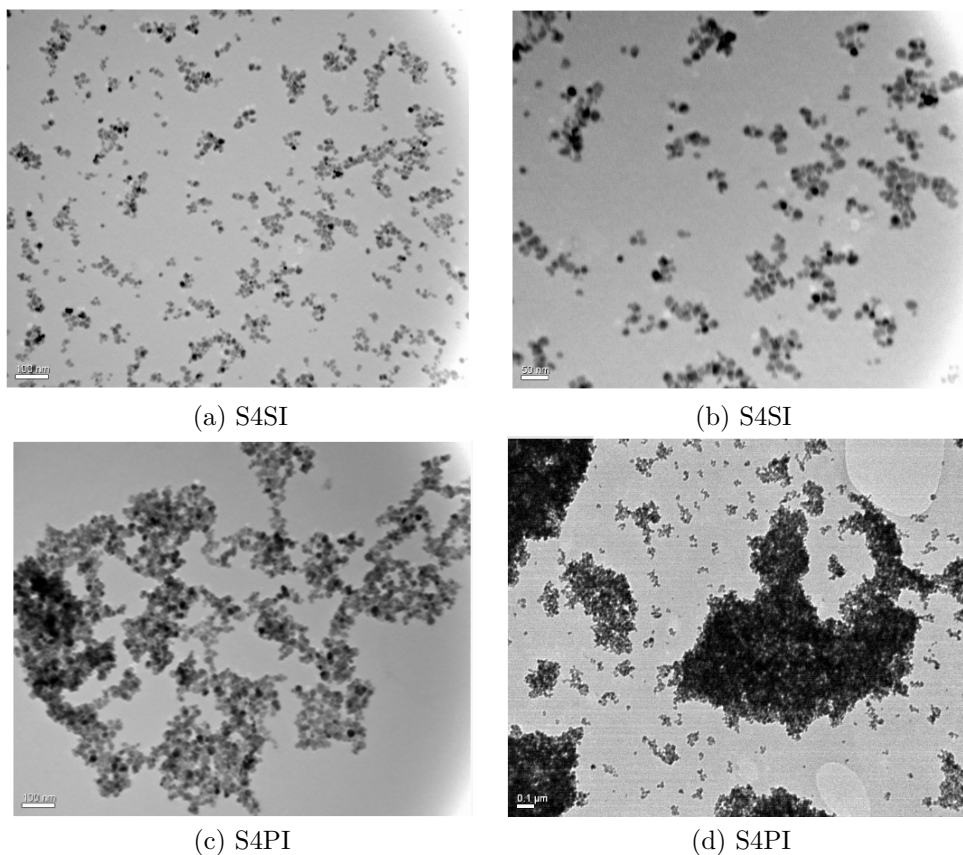


Figura 5.23: Ferrofluidos de la familia S4, donde se muestra las diferencias entre la muestra sobrenadante S4SI (figuras a. y b.) y la muestra preparada a partir de la resuspensión del pellet S4PI (figuras c. y d.).

FF	Caracterización TEM						
	Parámetros						
	Lugar de medida	N ^{ro} de NP	$\langle D \rangle$ (nm)	STD (nm)	LP	$D_{\langle V \rangle_N}$ (nm)	$D_{\langle V \rangle_V}$ (nm)
S4SI	UNLP (La Plata)	108	15.3	3.3	0.21	16.0	18.0
S4PI	UNLP (La Plata)	175	26.3	10.3	0.40	30.2	40.7
S4SI	ICMAB (Barcelona)	120	8.5	2.8	0.33	9.2	10.3
S4PI	ICMAB (Barcelona)	235	11.7	3.0	0.26	13.8	16.1

Tabla 5.4: Resumen de los diámetros característicos de las dos familias de ferrofluidos S4 obtenidos de medidas TEM

La comparación de la muestra SI y PI es importante porque estos dos ferrofluidos presentan cambios magnéticos radicalmente diferentes. La muestra SI que se asocia a NP más pequeñas y menos polidispersas tiene un cambio magnético positivo, mientras que las muestras PI con un diámetro mayor y más polidispersas tiene

un cambio magnético negativo. Las diferencias en diámetro de ambas muestras solo son de 2 o 3 nm (medidas ICMA B), pero en volumen esta diferencia es mucho más evidente. Pero además, el segundo conjunto de medidas (UNLP) nos permite distinguir la formación de conglomerados. Concluimos que la mayor diferencia entre ambas muestras es la formación de estructuras. Esta podría ser la razón de la diferencia en el cambio magnético.

Finalizaremos aquí esta sección y continuaremos en la siguiente con la observación de la formación de estructuras en las muestras SI y PI.

5.3.2. Caracterización de formación de estructuras y conglomerados mediante microscopía óptica.

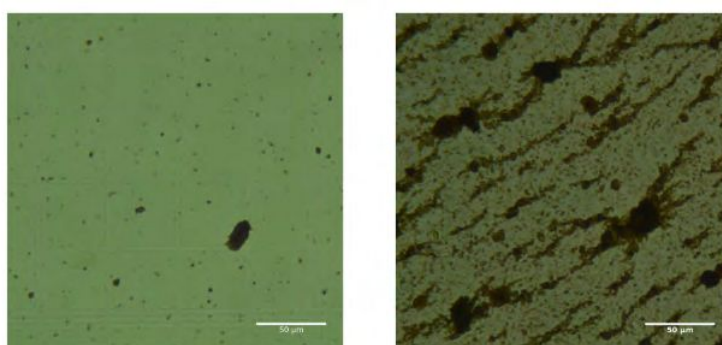
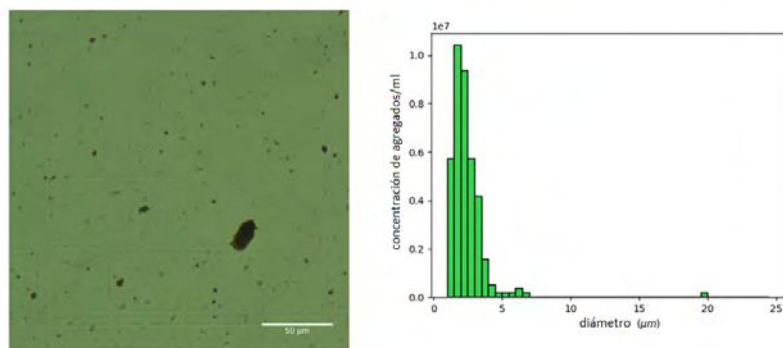


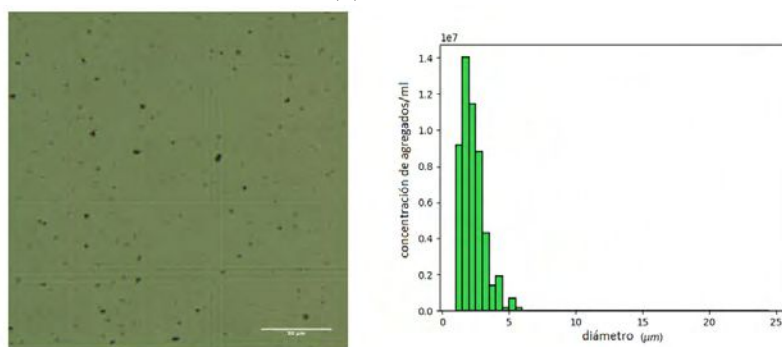
Figura 5.24: Comparación de medidas en el microscopio óptico de los ferrofluido S5SI (a.) y S5PI (b.)

Se realizaron medidas de los ferrofluidos S5SI y S5PI en el microscopio óptico utilizando una celda Neubauer. Esta celda nos permite controlar el volumen observado de muestra. Encontramos que la muestra PI se diferencia de la SI por la presencia de múltiples agregados por unidad de volumen (ver figura 5.24). Estas medidas corroboran la conclusión a la que llegamos con los resultados de microscopía TEM de los FF de la S4 en la sección anterior.

Si además del resultado cualitativo de la comparación de las muestras, contabilizamos el número de NP que conforman pequeños agregados en la muestra SI, podemos contabilizar qué fracción del volumen de muestra ocupan estos agregados. En la figura 5.25 analizamos fotografías de la muestra S5SI, contabilizamos el tamaño de NP que se pueden distinguir en el volumen depositado. Utilizando el histograma de la figura podemos calcular el volumen que podrían ocupar estas NP con respecto al volumen total de muestra. Suponiendo que todas las NP se encuentren densamente acumuladas. Se puede estimar que el total de las NP observadas ocupa 2 mg/ml. El volumen que ocuparían las mismas NP sería menor si suponemos un espacio entre las mismas, por lo tanto podemos concluir que **como máximo** el volumen ocupado por NP de gran tamaño y/o agregados es de 2 mg/ml en las muestras S5SI. Si sabemos que la concentración de esta muestra es de 6 mg/ml aproximadamente, concluimos que la presencia de agregados sería a lo más el 30 % del volumen total.



(a) imagen 1



(b) imagen 2

Figura 5.25: Fotografías e histogramas del ferrofluido S5SI.

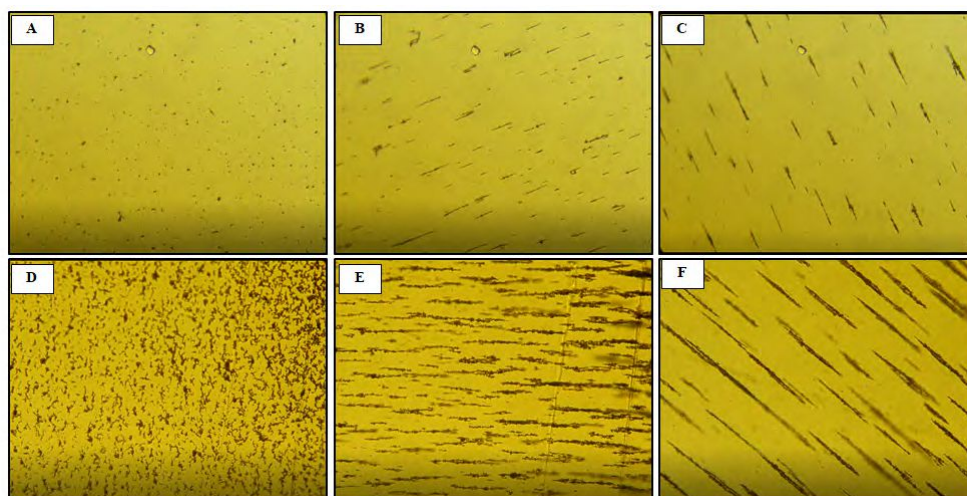


Figura 5.26: Fotografías tomadas mediante un microscopio óptico cuando un imán de 0.01 T es acercado a los FF S5SI y S5PI. A, B y C son del ferrofluido tipo SI (población de NP pequeñas). D, E y F son fotografías de un ferrofluido tipo PI (población de NP grandes). Nótese que los ferrofluidos PI exhiben formación de cadenas mucho más grandes.

En la figura 5.26 se presenta algunas fotografías de la variación de la orientación de los conglomerados presentes en los FF S5SI y S5PI. Las fotografías A, B y C son

del FF S5SI, mientras que la D, E y F son del FF S5PI. Las fotos A y D fueron tomadas antes de acercar un imán. Las fotografías B, C, E y F fueron tomadas después de acercar un imán de Niobio-Boro de 0.01 T generando así la formación de cadenas. Se puede observar que en las fotos E y F se forman conglomerados más grandes con respecto a B y C, además la fotografía F tiene conglomerados aún más grandes que E. Esto último se debe a que se ha observado que la muestra PI no solo forma agregados de partículas en presencia de un campo aplicado sino también tiende a orientarse con el campo magnético terrestre. La formación de conglomerados en la muestra PI cambia con el tiempo. Por último, mencionaremos que el resultado observado para el FF S5SI es sorprendentemente parecido al expuesto por Sandoval y Donado en su artículo del 2010 [9]. El resultado del experimento de Sandoval *et al.* fue expuesto en la figura 1.11 del capítulo 1.

5.3.3. Caracterización de la formación de agregados en muestras mediante DLS

Los ferrofluidos S4SI y S4PI fueron caracterizados mediante DLS, con el objetivo de conocer el diámetro hidrodinámico medio de cada población de NP y además caracterizar la presencia de agregados.

El ferrofluido S4SI fue medido en dos conjuntos de medidas, cada conjunto tuvo tres medidas sucesivas (y cada medida es el promedio de 13 medidas sucesivas, como protocolo predefinido del equipo). El primer conjunto de medida corresponde a una alícuota de la misma dilución que se utilizó para la media en el TEM del ferrofluido S4SI medido en el ICMAB, la medida fue realizada utilizando una cubeta de cuarzo. El resto de medidas se realizó preparando nuevas diluciones del mismo ferrofluido. Los resultados de ambos conjuntos de medidas son equivalentes. En la figura 5.27 se muestran las 6 medidas individuales. El primer conjunto de medidas resultó un poco más ruidosa que la segunda, con evidencia de agregados o partículas mayores.

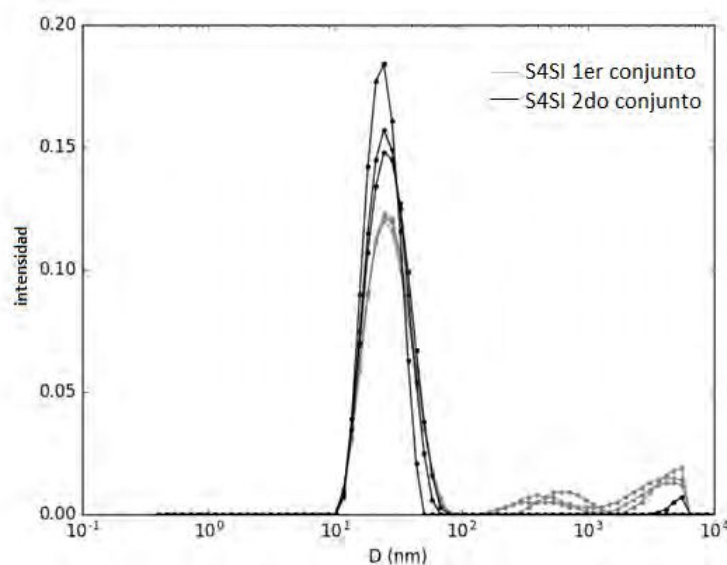


Figura 5.27: Medidas DLS de la muestra S4SI

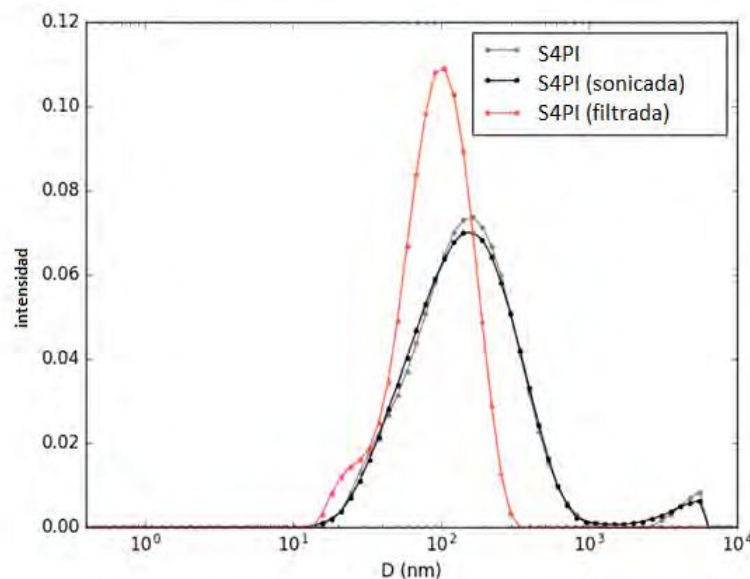


Figura 5.28: Medidas DLS de la muestra S4PI. El conjunto de medidas en líneas negras se realizó a partir del FF sin preparación externa, el conjunto de medidas en líneas grises es del FF sonicado y el conjunto de medidas en líneas rojas es del FF filtrado.

El ferrofluido S4PI se midió 3 veces consecutivas en 4 conjuntos de medidas. El primer y segundo conjunto de medida se realizaron en iguales condiciones con una diferencia de 4 días. En el tercer conjunto de medidas se incorporó un sonicado a la muestra de 1 minuto y finalmente en el último conjunto de medidas se realizó un filtrado del ferrofluido a medir con filtro de jeringa de $0.22\ \mu\text{m}$.

Las medidas de DLS se reportan principalmente en una distribución-intensidad de tamaños la cual pesa las partículas proporcionalmente a la potencia sexta del diámetro.

De estas medidas se observó que había mucha variación entre medida y medida. Lo cual indica movimiento aleatorio y lento delante del haz de luz. Se observa que el filtrado redujo las partículas que se evidencian de gran tamaño (mayores a los micrones).

La comparación de las curvas resultantes del promedio de las tres medidas sucesivas muestran que el efecto del sonicado no repercute de manera importante sobre la dispersión de partículas grandes y sí el de filtrar. El filtro, muestra una desaparición de la contribución de partículas con tamaños mayores a 200 nm, acorde al filtro utilizado.

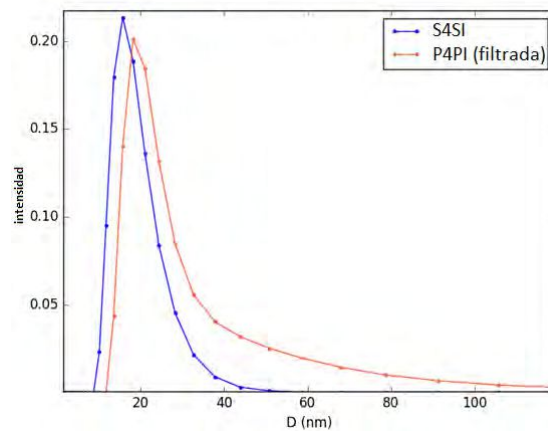


Figura 5.29: Comparación de las medidas S4SI y S4PI.

Ferrofluido	Caracterización DLS				
	distribución	$\langle D \rangle$ (nm)	STD (nm)	IP	IP*
S4SI	Intensidad	23.81	25.57	1.07	1.15
	Volumen	17.98	5.55	0.31	0.10
	Número	14.67	3.57	0.24	0.06
S4PI	Intensidad	104.98	140.24	0.34	1.78
	Volumen	34.10	54.55	1.59	2.56
	Número	20.77	6.76	0.35	0.11
S4PI (filtrada)	Intensidad	74.22	45.37	0.61	0.37
	Volumen	26.81	17.26	0.64	0.41
	Número	18.51	4.94	0.67	0.07

Tabla 5.5: Resumen de los diámetros característicos de las muestras S4SI y S4PI obtenidos por DLS.

En la figura 5.29 comparamos las medidas de los ferrofluidos SI y PI. Como resultado de las medidas DLS podemos obtener el diámetro medio considerando tres diferentes distribuciones: Intensidad, Volumen y Número. Cada una de estas distribuciones se encuentra caracterizada por un diámetro y una desviación estándar (STD), con base a la cual podemos calcular el índice de polidispersidad (I.P) como en la sección de medidas TEM. Además se reporta el índice de polidispersidad que se asocia normalmente a medidas como esta y que nombraremos como **I.P***. Este I.P* se define como $(\frac{STD}{\langle D \rangle})^2$, notar que difiere de la definición que usamos previamente para I.P. Resumimos las tres distribuciones (intensidad, volumen y número) para cada ferrofluido en la tabla de medidas 5.5.

Basándonos en los resultados de la distribución volumen, podemos resumir que el ferrofluido SI tiene un tamaño DLS de 17.98 nm y una desviación estándar (STD) de 5.55 mientras que el ferrofluido PI tiene un diámetro medio de 33.44 nm y una STD 53.11 antes de filtrar. Después de filtrar el diámetro medio es de 27 nm la STD de 17.26 nm y el I.P* de 0.41. Las nanopartículas aisladas son mejor representadas

por el caso filtrado, mientras que el sin filtrar da cuenta de la población de agregados de NP más grandes del ferrofluido.

5.3.4. Caracterización TGA

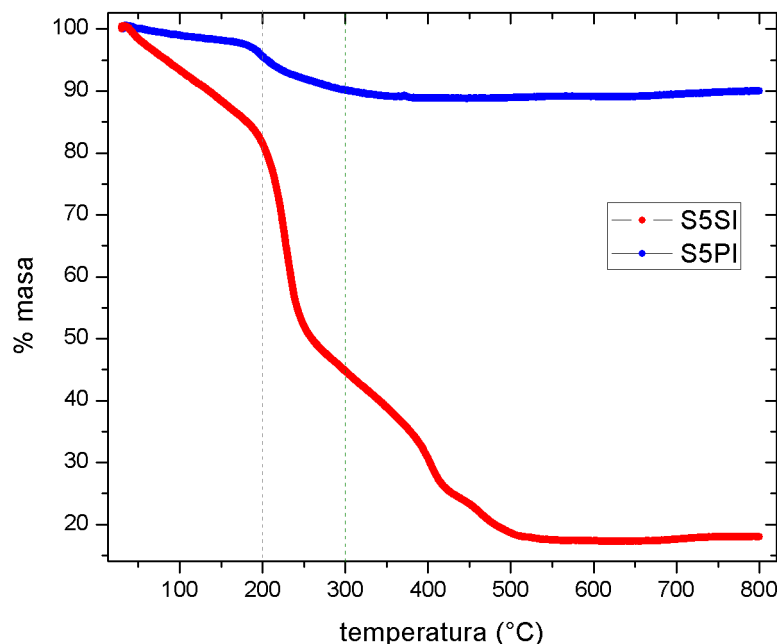


Figura 5.30: Comparación de las medidas TGA de los ferrofluidos S5SI y S5PI.

El análisis de las medidas termogravimétricas (TGA) nos permite distinguir las diferencias de los componentes presentes en los ferrofluidos S5SI y S5PI, que también fueron utilizados para una caracterización en la sección anterior. Se muestra que el FF S5SI tiene una doble pérdida de masa, la primera alrededor de 200 K y la segunda alrededor de los 400 K. La primera debido a evaporación de agua retenida y la segunda a la eliminación del ácido cítrico en el ferrofluido. La muestra S5PI en cambio, muestra solamente una pérdida de masa alrededor de 200 K, debido a la evaporación del agua. A esta temperatura el FF PI se estabiliza y la fracción restante es magnetita, la cual no se funde por debajo de los 800 K. La gran diferencia entre las muestras no es el doble proceso de evaporación de la muestra SI a temperaturas menores de 500 K, sino la gran pérdida de masa de la muestra SI. La muestra PI sólo perdió un 10 % de su masa con la evaporación de agua, pero la muestra SI perdió alrededor del 80 % de su masa total. La diferencia entre ambas muestras es que para muestras de masas similares, el FF SI contiene sólo un 20 % de magnetita frente al 90 % que contiene el FF PI.

De estos resultados se concluye que otra de las grandes diferencias entre ambos FF es la mayor presencia del surfactante en la SI, producto de que la muestra sobrenadante contiene la población de NP más estables que contienen también excesos

del ácido cítrico. En cambio el FF PI, al ser producto del decantado con fuerza magnética, se forma de una población de NP de mayor masa que contiene ácido cítrico pero no presenta en exceso el surfactante y de allí las aglomeraciones y la formación de aglomerados muy pesados que fueron decantados.

Los resultados del TGA se comprueban también de las concentraciones obtenidas por UV. Las concentraciones de 6.2 y 4.9 mg/ml de los FF S5SI y S5PI coinciden con la fracción de masa restante para cada una de las muestras medidas.

5.4. Caracterización térmica

5.4.1. Caracterización térmica DSC

Las medidas en el DSC se realizaron en encapsulados (crimps) de 20 mg de muestra. El proceso de encapsulado así como el detalle del proceso de medida se realizan en el capítulo 4 de Técnicas experimentales. Entre las características que necesitamos recordar del protocolo de medida está que el Shimadzu DSC-50 nos permite medir sin problemas el calentamiento de una muestra asignada, sin embargo el proceso de enfriamiento no se encuentra regulado. El proceso de enfriamiento fue implementado enfriando manualmente con Ni líquido, y no se pudo realizar en todas las oportunidades de medida. Un segundo detalle importante a recordar es que parte de la comparación entre las medidas del ferrofluido y agua son cualitativas, debido a que el equipo utilizado no pudo ser calibrado para caracterizar el calor latente asociado a la fusión por ejemplo.

Iniciamos la sección de caracterización calorimétrica con las medidas realizadas en el calorímetro Shimadzu DSC-50 de los ferrofluidos S4SI-1 y S4SI-2. Las medidas se reportan en °C. En la figura 5.31 se muestra las medidas del enfriamiento y calentamiento (10 °C/min) de dos encapsulados de 20 mg, uno del ferrofluido S4SI-2 y otro de agua destilada. Los procesos de congelamiento y fusión del ferrofluido ocurren a temperaturas menores que en el agua destilada. El proceso de congelamiento del agua destilada y del ferrofluido parecen ser similares. Ambos presentan un sobreenfriado de ~ -20 °C (temperatura T_s en la gráfica) y luego aumentan su temperatura hasta los -3 °C (~ 270 K) para luego finalizar el proceso de cambio de fase. En las medidas DSC el fin del cambio de fase ocurre a la temperatura asociada al máximo del pico, en nuestras medidas llamaremos a esta temperatura T_c FF para el ferrofluido y T_c AD para el crimp con agua destilada. Utilizamos T_c ya que a esta temperatura la muestra ya se encuentra congelada y retorna al equilibrio para seguir enfriándose. La única diferencia entre el congelamiento del agua y del ferrofluido es que la transición de fase parece ocurrir a 2 °C menos que la del agua. Esto ya ha sido reportado en la literatura y se justifica por la presencia de NP. Por otro lado, el proceso de fusión del ferrofluido presenta varias diferencias notables con respecto al del agua. Entre esas diferencias destaca la presencia de una etapa previa a la fusión a la que denominamos pre-fusión (inicio del proceso de fusión en el FF 15 a 20 grados antes que en el agua destilada) y un proceso de fusión que ocurre en un rango de temperaturas. Ambas medidas, de agua destilada y ferrofluido se repitieron, e incluso se realizaron a velocidades de medida menores (2 °C/min). En

todos los casos las características expuestas anteriormente no cambiaron.

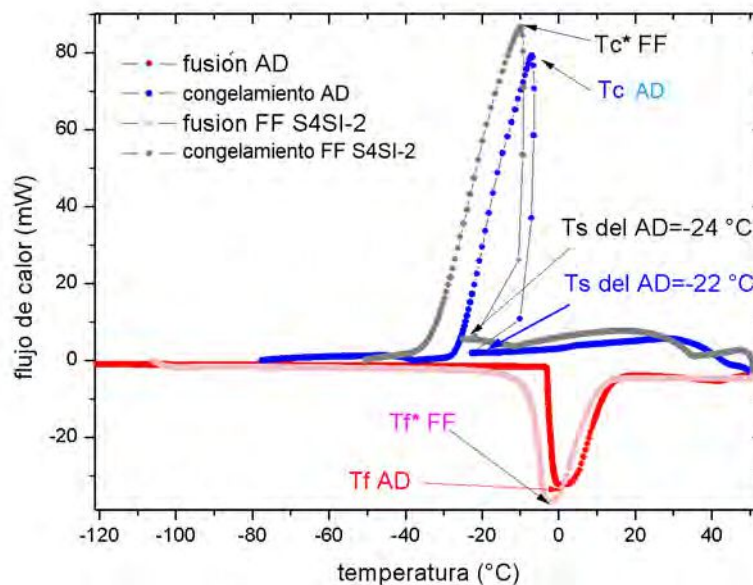


Figura 5.31: Comparación de las medidas DSC del enfriamiento y calentamiento (ambas a 10 C/min) del agua destilada y el ferrofluido S4SI-2.

En la figura 5.32 comparamos las medidas DSC de la fusión del ferrofluido S4SI, el agua destilada y una solución de ácido cítrico, todos encapsulados de 20 mg y medidos a 2 ° C/min. El objetivo de la comparación del ferrofluido con el agua destilada y el ácido cítrico es comprobar las similitudes y diferencias del comportamiento del ferrofluido con respecto a los fluidos portadores. Entre las principales conclusiones obtenidas a partir de esta comparación tenemos:

- La solución de ácido cítrico y el ferrofluido inician el proceso de fusión a temperaturas menores que el agua destilada. El ácido cítrico inicia la fusión a -10 °C aproximadamente, mientras que el ferrofluido inicia la transición a líquido a -20 C. Para esta comparación tomamos como inicio el aumento abrupto en la absorción de calor.
- El ácido cítrico y el ferrofluido tienen un proceso de transición de fase asociado a un rango de temperaturas a diferencia del agua destilada. Algunos libros como el de Físico Química de Levine [10] reportan que las soluciones (como el ácido cítrico y el FF) no tienen una única temperatura de transición de fase.
- El ferrofluido presenta un cambio en el flujo de calor alrededor de -60 °C, característica que no se presenta ni en la solución de ácido cítrico ni en el agua destilada. Creemos que este cambio del flujo de calor es compatible con un descongelamiento de un fluido entorno a las partículas.

Este último punto, es la característica más importante porque este descongelamiento va de la mano con la etapa de pre-fusión. Estas medidas apoyan la teoría

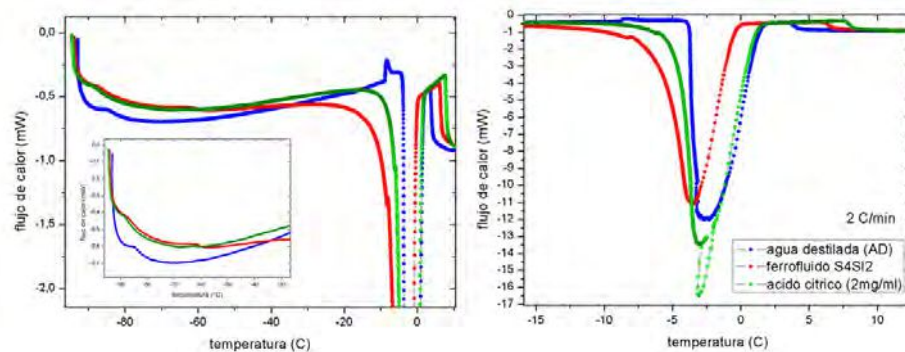


Figura 5.32: Comparación de las medidas DSC del calentamiento del agua destilada, una solución de ácido cítrico a 20 mg/ml y el ferrofluido S4SI-2 a 2 °C/min .

que la etapa de pre-fusión de las medidas magnéticas tienen su origen en un descongelamiento parcial de NP que permite la liberación de una fracción de NP, que como consecuencia aumenta el momento magnético del sistema.

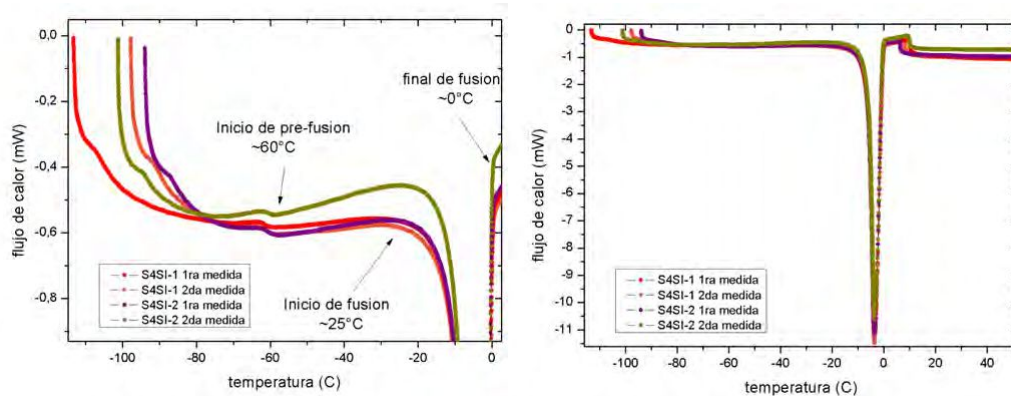


Figura 5.33: Comparación de las medidas de los ferrofluidos S4SI-1 y S4SI-2 a 2 °C. Se observa que en todos los casos el cambio de flujo de calor se observa a -60 °C.

Con el objetivo de verificar que la característica del cambio del flujo de calor a -60 °C no es un caso particular de esta medida se repitieron las medidas para velocidades de medida de 2 y 10 °C/min (ver figuras 5.33 y 5.34 respectivamente). En todos los casos se observó este aumento en el flujo de calor similar a un escalón. Suponemos que esta característica se encuentra asociada a la etapa de pre-fusión que es común a todos los ferrofluidos SI y que debe de presentarse para otro FF SI a una temperatura similar. Repetimos las medidas en el FF S4SI-2 y obtenemos los mismos resultados. A modo de ejemplo mostramos las medidas a 2 °C/min de los ferrofluidos S4SI-1 y 2 en la figura.

Se eligió medir a la velocidad de 2 °C/min fundamentalmente con el objetivo de comparar con las medidas magnéticas del VSM o SQUID medidas a la misma velocidad. En la figura 5.35 se compara la medida calorimétrica con la medida magnética del mismo ferrofluido realizada en el magnetómetro VSM. En ambos casos la velocidad de cambio de temperatura es la misma y las masas de muestras son similares, en

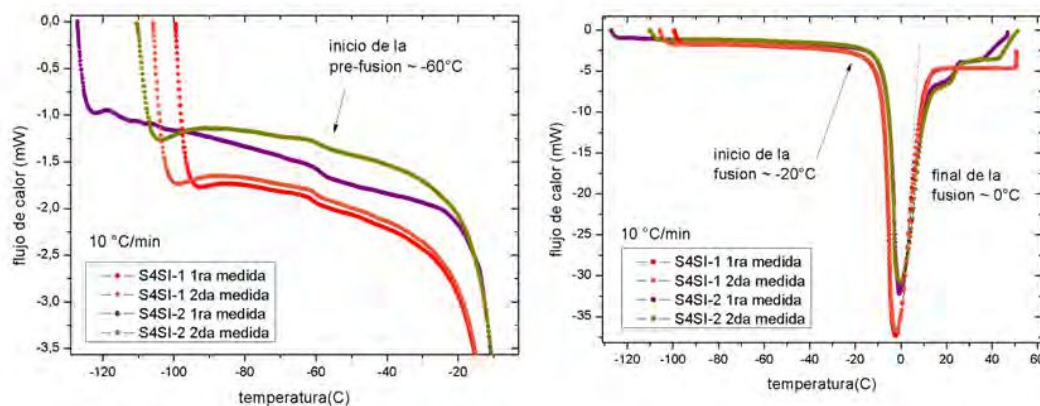


Figura 5.34: Comparación de las medidas de los ferrofluidos S4SI-1 y S4SI-2 a 10 °C/min.

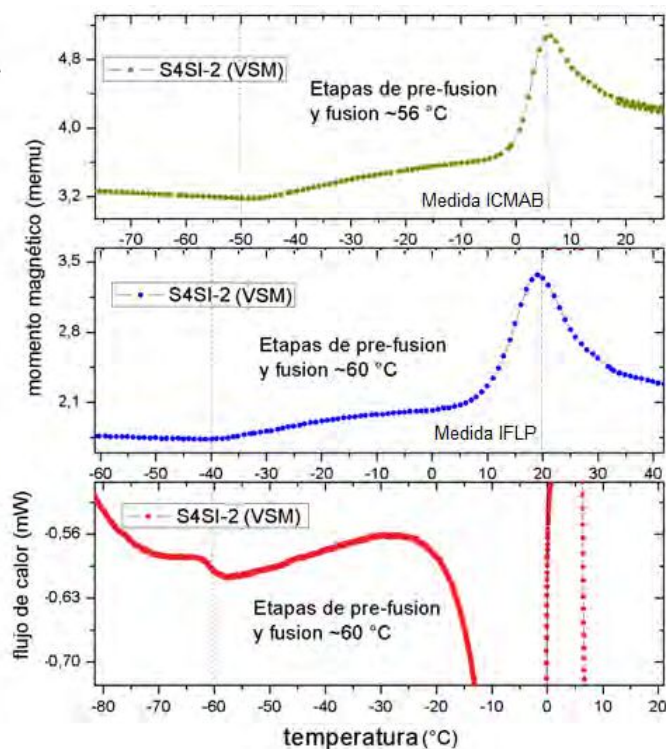


Figura 5.35: Comparación de las medidas magnéticas (VSM) y calorimétrica del ferrofluido S4SI2 a ~ 2 °C/min.

el VSM el encapsulado es de 50 mg, mientras que en el DSC la muestra es de 20 mg. En la figura notamos que la medida magnética inicia su etapa de pre-fusión a -40 °C y finaliza la fusión casi a los 18 °C (tenemos la hipótesis que la fusión termina a la temperatura del máximo del pico ZFC, cuando se suele unir con la curva de FCW, ver en otras secciones). Mientras en la medida calorimétrica, la pre-fusión inicia a -60 °C y finaliza a 0 °C (determinamos el final de la fusión por el máximo del pico de fusión de la curva de flujo de calor vs temperatura). En la figura señalamos con

líneas punteadas el inicio de la pre-fusión y el final de la fusión en ambas medidas, es notable que para ambas estos dos procesos ocurran en un rango de 60 °C. Estas medidas apoyan la hipótesis mencionada anteriormente: el proceso de pre-fusión tiene su naturaleza en un descongelamiento. Además, si proponemos un corrimiento en temperatura de la medida calorimétrica podemos observar que también el inicio del proceso de fusión se encuentra a temperaturas similares en la medida magnética y la medida calorimétrica. Esto se puede observar mejor en la figura 5.36 donde realizamos un corrimiento en la medida magnética a fin de comparar mejor la etapa de pre-fusión.

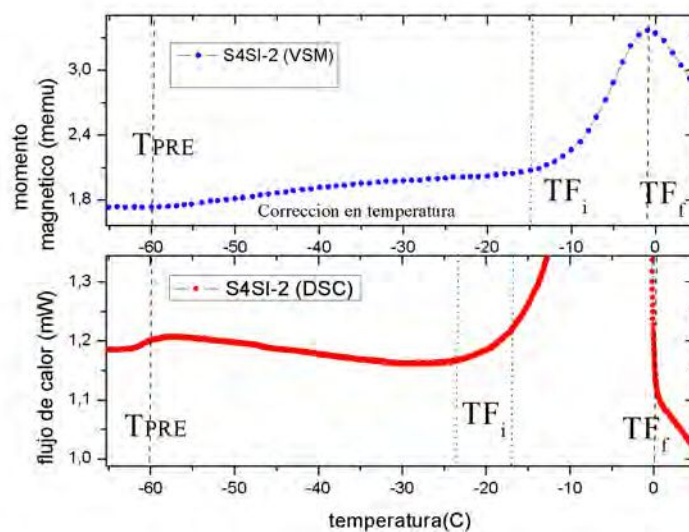


Figura 5.36: Comparación de las medidas DSC del calentamiento (corregida) del ferrofluido S4SI-2 y la medida magnética del VSM (2° C/min).

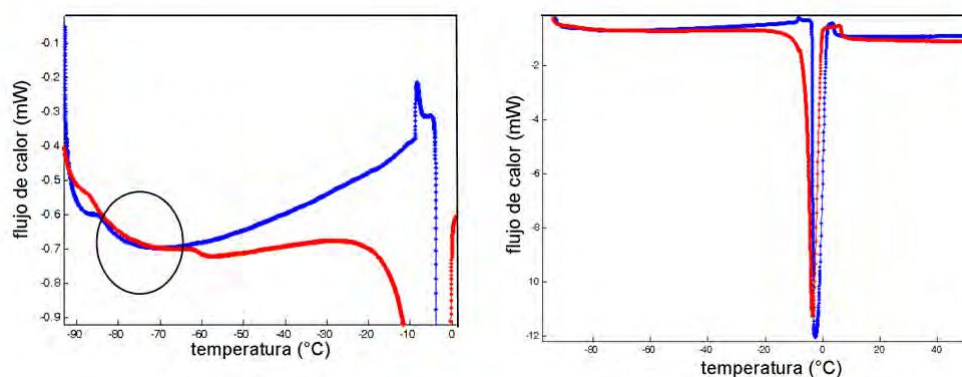


Figura 5.37: Comparación de las medidas de ferrofluido y agua destilada a 2 C/min con el objetivo de calcular el cambio de masa en la etapa de pre-fusión.

Finalmente cerramos esta sección con una propuesta de determinación de la fracción de ferrofluido descongelada. En las medidas anteriores pudimos observar

que la medida del ferrofluido mostraba un cambio en el flujo de calor a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que posteriormente este cambio magnético aumenta hasta caer dramáticamente alrededor de los $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dado que no tenemos la curva de calibración de la medida que nos permitiría obtener el área debajo de la curva para calcular la fracción del volumen descongelado, proponemos un método alternativo. Se propone comparar las medidas de agua destilada y ferrofluido, utilizar la medida del ferrofluido como una curva base, es decir la curva calorimétrica que hubiera tenido que seguir el ferrofluido que tiene el mismo volumen de muestra. Corregimos la medida del ferrofluido para que coincida con la medida del agua destilada (corrigiendo el inicio de la medida como se ve en la figura 5.37) podemos calcular el área entre las curvas del ferrofluido y la medida de agua. En las medidas DSC las transiciones de estado de primer orden como los procesos de fusión y congelamiento se distinguen por los aumentos de la curva medida. Utilizando la comparación entre las curvas de FF y agua destilada suponemos que el área entre ambas medidas es proporcional a la fracción de agua que se descongela a cada temperatura.

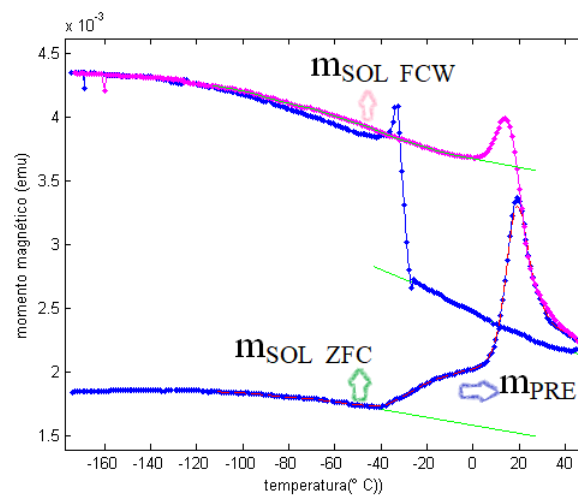


Figura 5.38: ZFC-FCW short del FF S4SI-1 medido a $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En la gráfica las líneas verdes señalan las extrapolaciones del momento magnético del FF antes de la fusión y congelamiento. La línea azul es la medida del calentamiento ZFC y el FC, mientras que la magenta es el FW.

Además proponemos analizar el cambio en el momento magnético de la medida magnética, durante la etapa de pre-fusión (se utiliza la medida ZFC-FCW short de la figura 5.38). Calculamos el aumento del momento magnético para cada temperatura con respecto al momento magnético al inicio de esta etapa. Los resultados de ambas propuestas de análisis se muestran en la figura 5.39. En esta figura comparamos la fracción de masa descongelada de la medida DSC del ferrofluido S4SI-2 con la variación del momento magnético en función a la temperatura obtenida de la medida VSM del mismo ferrofluido mostrada en la figura anterior. La determinación de la variación del momento, mostrada en la figura 5.39, se realizó desde dos puntos de vista. El primero considera el aumento del momento en la etapa de pre-fusión con respecto al momento del FF en estado sólido del FF (línea azul) y la segunda el

aumento del momento en la etapa de pre-fusión con respecto al momento del FF congelado en el FCW (línea verde). En la figura comparamos los análisis en base a las medidas del DSC y del VSM de la muestra S4SI-1 y además realizamos el corrimiento de los resultados de la medida del VSM.

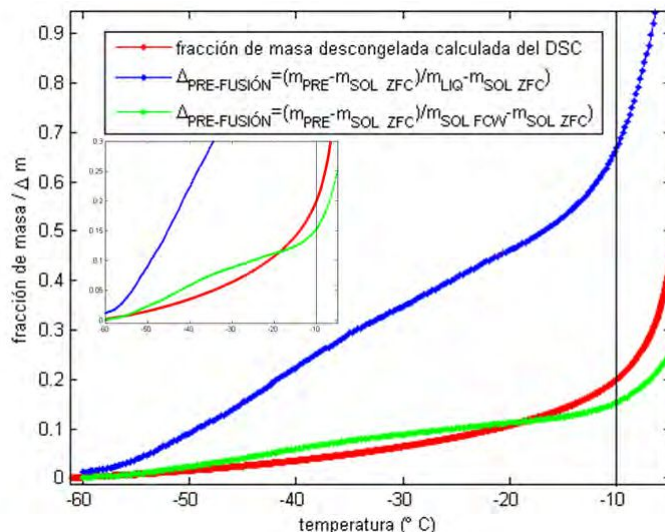


Figura 5.39: Fracción de masa descongela-da durante la fusión compara con el aumento relativo del momento magnético durante la misma etapa

De la figura 5.39 concluimos que la segunda propuesta de determinación de la variación del aumento del momento con respecto al momento del estado sólido del FF en la medida FCW tiene un parecido notable a la fracción de masa descongela-da calculada del DSC. Esto puede deberse a la estrecha relación entre la etapa de pre-fusión del FCW y la del ZFC, es decir que en ambas medidas la naturaleza del aumento del momento sea el mismo. Más adelante en los siguientes capítulos mencionaremos otras correlaciones que hemos encontrado entre la etapa de pre-fusión del ZFC y las medidas FCW. Por ahora cerramos esta sección concluyendo que el análisis realizado muestra que ambas medidas estarían afectadas por el descongela-miento de una fracción de masa, y que en ambos casos de fusión la población que cambia de estado de sólido a líquido es una fracción del sistema, que para el caso particular de la S4SI es del 20 %, un valor que no es despreciable.

Bibliografía

- [1] R Chantrell, J Popplewell, and Stuart Charles. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids. *IEEE Transactions on Magnetism*, 14(5):975–977, 1978.
- [2] IJ Bruvera, P Mendoza Zélis, M Pilar Calatayud, Gerardo Fabián Goya, and Francisco Homero Sánchez. Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *Journal of Applied Physics*, 118(18):184304, 2015.
- [3] Julian Carrey, Boubker Mehdaoui, and Marc Respaud. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. *Journal of applied physics*, 109(8):083921, 2011.
- [4] D-X Chen, A Sanchez, E Taboada, A Roig, N Sun, and H-C Gu. Size determination of superparamagnetic nanoparticles from magnetization curve. *Journal of Applied Physics*, 105(8):083924, 2009.
- [5] JS Micha, B Dieny, JR Régnard, JF Jacquot, and J Sort. Estimation of the co nanoparticles size by magnetic measurements in co/sio2 discontinuous multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272:E967–E968, 2004.
- [6] MB Morales, MH Phan, S Pal, NA Frey, and H Srikanth. Particle blocking and carrier fluid freezing effects on the magnetic properties of fe 3 o 4-based ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, 105(7):07B511, 2009.
- [7] Tianlong Wen, Wenkel Liang, and Kannan M Krishnan. Coupling of blocking and melting in cobalt ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, 107(9):09B501, 2010.
- [8] James Wells, Olga Kazakova, Oliver Posth, Uwe Steinhoff, Sarunas Petronis, Lara K Bogart, Paul Southern, Quentin Pankhurst, and Christer Johansson. Standardisation of magnetic nanoparticles in liquid suspension. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(38):383003, 2017.
- [9] U Sandoval, JL Carrillo, and F Donado. Fluido magneto-reológico bajo perturbaciones magnéticas. *Revista mexicana de física E*, 56(1):123–133, 2010.
- [10] Ira N Levine, Ángel González Ureña, and Antonio Rey Gayo. *Fisicoquímica*, volume 5. McGraw-Hill Barcelona, España, 2004.

Capítulo 6

Caracterización de los fenómenos observados en los ferrofluidos debido a la transición de fase sólido-líquido

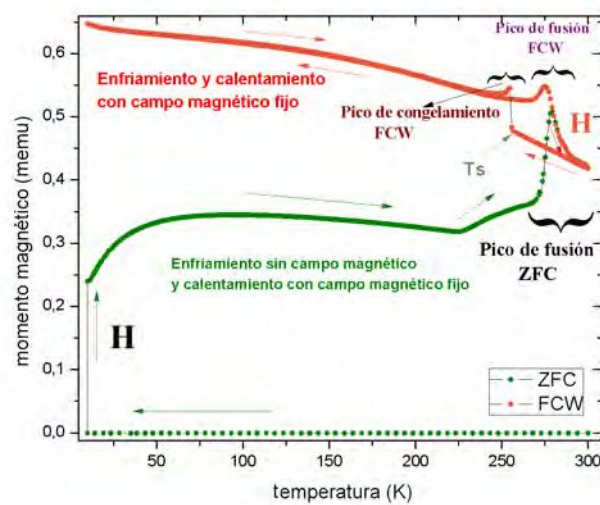
6.1. Introducción

En este capítulo se hará una descripción fenomenológica del proceso de cambio magnético que presentan los ferrofluidos alrededor de la transición de fase del medio portador.

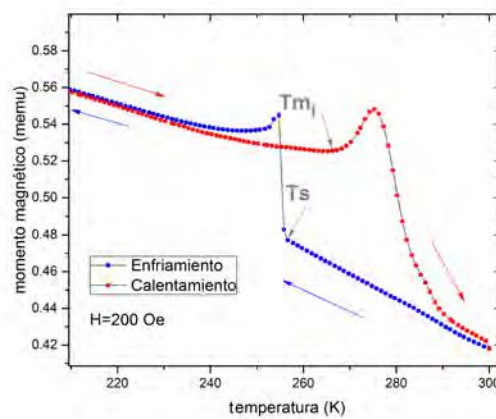
La respuesta de todos los ferrofluidos estudiados en esta tesis frente al cambio de estado del medio portador se pueden clasificar en dos conjuntos, diferenciados por el signo del cambio en la magnetización (un aumento o una disminución) al ocurrir la transición. En las figuras 6.1 y 6.2 se ejemplifican resultados típicos de estos dos grupos mostrando curvas de magnetización vs temperatura utilizando protocolos de medidas denominados ZFC (del inglés *zero field cooled*) y FCW (del inglés *field cooling and warming*).

En la figura 6.1-a se muestra una medida típica ZFC y FCW, para el caso de un ferrofluido que tiene un **aumento** en el momento magnético durante el protocolo FCW al momento de ocurrir la transición de fase de líquido a sólido (congelamiento del medio portador). Por otro lado, en la figura 6.2-a se muestra una medida típica ZFC y FCW del conjunto de ferrofluidos que presentan una **disminución** en el momento magnético en la transición de fase de líquido a sólido (congelamiento del medio portador). En ambos conjuntos de ferrofluidos se observa que el cambio en la magnetización al pasar el medio portador de sólido a líquido (calentamiento del medio) es opuesto al mostrado en la transición inversa (enfriamiento). Las medidas ZFC se encuentran en color verde y las FCW en color anaranjado. Las características que describen las medidas ZFC y FCW para los dos conjuntos de medidas que presentamos en este trabajo serán detalladas a continuación.

La curva en verde de la figura 6.1-a es el registro del momento magnético en función de la temperatura siguiendo un protocolo de medida ZFC. Este protocolo



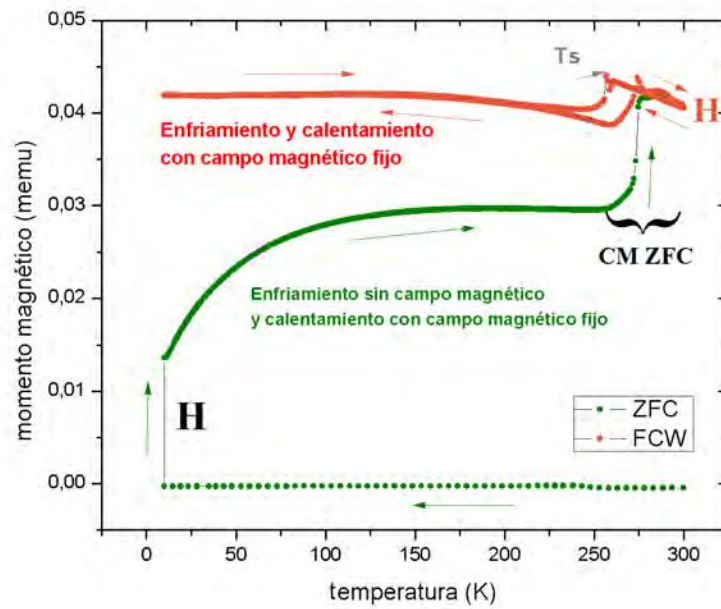
(a)



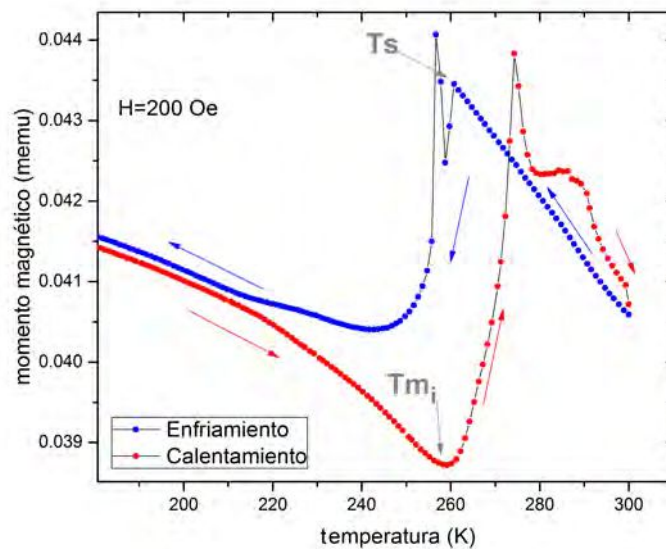
(b)

Figura 6.1: Modelo de una medida ZFC-FCW de un ferrofuido que se caracteriza por un cambio magnético positivo. a. Medida modelo ZFC (verde) y FCW (naranja) de un ferrofuido con cambio magnético positivo. b. Detalle de la medida FCW de un ferrofuido con cambio magnético positivo. Las temperaturas características T_m y T_s determinan el inicio de la fusión y el congelamiento respectivamente.

consiste en enfriar la muestra en ausencia de campo desde una temperatura a la cual el ferrofuido se encuentra en estado líquido hasta una temperatura de entre 5 a 10 K. La temperatura a la cual se inicia el enfriamiento se encuentra en un rango entre 290 y 330 K, de esta manera el estado inicial del sistema es líquido y por lo tanto magnéticamente desbloqueado. Debido a esto, en ausencia de campo las nanopartículas tendrán una distribución de orientaciones de anisotropías aleatoria (al iniciar la medida a esta temperatura borramos la historia de las medidas realizadas previamente). Si el ferrofuido se conforma de partículas independientes no



(a)



(b)

Figura 6.2: Modelo de una medida ZFC-FCW de un ferofluido que se caracteriza por un cambio magnético negativo. a. Medida modelo ZFC (verde) y FCW (naranja) de un ferofluido con cambio magnético negativo. b. Detalle de la medida FCW de un ferofluido con cambio magnético negativo.

interactuantes, al ser solidificado en ausencia de campo, resulta en un sistema de nanopartículas con sus anisotropías aleatoriamente orientadas. Se entiende que luego

de solidificar la matriz que contiene las partículas, la distribución de orientaciones de anisotropías no se modificará ya que las partículas se verán impedidas de rotar. Cuando se finaliza el enfriamiento, se aplica un campo magnético constante y se inicia el calentamiento. Dado que el sistema se encuentra bloqueado y es polidisperso, el momento magnético en función de la temperatura aumenta monótonamente, debido al desbloqueo paulatino del conjunto de partículas. Un sistema polidisperso, como el que conforma nuestros ferrofluidos, tiene un rango de temperaturas de bloqueo determinado por la distribución de tamaños. Por lo tanto, el sistema responde al incremento de la temperatura aumentando su magnetización hasta alcanzar un máximo valor, después del cual el momento magnético disminuye [1]. Al iniciarse la fusión, las nanopartículas del sistema adquieren libertad de rotación y el momento magnético aumenta abruptamente, a esto denominamos (en esta tesis) **cambio en la magnetización ZFC**. En los ferrofluidos con cambio magnético positivo en el FCW, este cambio de magnetización se encuentra caracterizado por un pico al que se denominará **pico de fusión ZFC** (señalado en la figura 6.1-a).

En la misma figura (figura 6.1-a), la medida en anaranjado es la medida del momento en función de la temperatura siguiendo un protocolo de medida FCW. Este protocolo comprende dos etapas principales que describiremos a continuación, una de enfriamiento y otra de calentamiento (ver figura 6.1-b), ambas realizadas en presencia de un campo magnético. Las características observadas dependen fuertemente de si el cambio de magnetización en la solidificación es positivo o negativo. Iniciaremos la descripción de estos protocolos ejemplificando sobre un ferrofluido con cambio magnético positivo y al finalizar indicaremos las diferencias relativas a los de cambio magnético negativo. La primera etapa de enfriamiento (medida graficada en azul en la figura 6.1-b) se realiza comenzando la medida a temperaturas similares a las utilizadas en el protocolo de medida ZFC, encontrándose el sistema en estado líquido. Por lo tanto, el sistema está desbloqueado y no tiene información de medidas anteriores. Se aplica un campo magnético y se comienza a enfriar la muestra. Este enfriamiento genera un aumento suave (y casi lineal) con la disminución de la temperatura, sin cambio evidente en este comportamiento, hasta una temperatura que definiremos T_s bien por debajo de la temperatura de transición de fase del líquido portador T_m (de “melting temperature” en inglés), usualmente unos 20 grados por debajo. A esa temperatura T_s se observa un cambio en la dependencia del momento con la temperatura. Interpretamos esa temperatura como la de ruptura del sobreenfriado, por eso el subíndice “s”(ver temperatura T_s en la figura 6.1-b) .

A la temperatura T_s el sistema inicia su proceso de cambio de fase del estado líquido al sólido, el cual se hace evidente (en estas medidas de magnetización) por un cambio abrupto en la magnetización. Según el tipo de muestra estudiada, se distinguen dos tipos de cambios, por un lado aquellos que muestran un aumento de la magnetización al solidificar y que denominaremos “cambio positivo” y por otro aquellos que evidencian una disminución y que denominaremos “cambio negativo”. Este cambio en la magnetización se encuentra acompañado de un pico sólo cuando el sistema aumenta su magnetización al transicionar de líquido a sólido, es decir cuando el cambio es positivo. Este pico será llamado **pico de congelamiento FCW** (ver figura 6.1).

Continuando con el detalle esquematizado en la figura 6.1-a. La segunda etapa

del protocolo FCW comprende el calentamiento de la muestra, el cual inicia inmediatamente después de la finalización del enfriamiento. El calentamiento de la muestra, genera una disminución suave en la magnetización con el aumento de la temperatura y coincide con el momento magnético medido a la misma temperatura durante el enfriamiento hasta una temperatura cercana a los 240 K aproximadamente.¹ La medida de calentamiento continúa su comportamiento casi lineal hasta una temperatura T_{m_i} (cercana a T_m y por encima de T_s) la cual se denomina con el subíndice “i” de inicio, debido a que se tiene la hipótesis que a esta temperatura se inicia el proceso de fusión. A esta temperatura (T_{m_i}) se observa el inicio de un aumento en la magnetización, luego del cual se evidencia un pico al que llamaremos **pico de fusión FCW**. Este tipo de comportamiento se observa en el conjunto de ferrofluidos que tienen “cambio positivo”. Después de este pico de fusión el sistema disminuye la magnetización hasta alcanzar la magnetización que se tenía inicialmente en estado líquido. Las temperaturas características entre T_{m_i} y la temperatura a la cual la magnetización vuelve a coincidir con la de la curva de enfriamiento, dependen no solamente del ferrofluido estudiado sino también de la tasa o velocidad de calentamiento de la medida. En particular el proceso posterior a la fusión al que denominamos termalización (disminución de la magnetización medida hasta alcanzar el valor correspondiente al estado líquido) depende muy fuertemente de la velocidad de calentamiento. Mientras más rápida la velocidad de calentamiento mayor la temperatura a la cual la magnetización alcanza el valor de estado líquido.

A los fines de hacer más eficiente la caracterización de estos fenómenos implementamos medidas a las que denominamos “**ZFC-FCW short**” que siguen un protocolo similar al ZFC-FCW con la diferencia que el enfriamiento se realiza hasta temperaturas de 100 a 150 K y no a bajas temperaturas como en los protocolos de las medidas ZFC originales. De esta condición de medida se desprende el nombre de short. Es importante mencionar que estas medidas no permiten medir completamente el proceso de bloqueo-desbloqueo de las NP, debido a que la mayoría de las veces la temperatura más baja alcanzada en el enfriamiento se encuentra por encima de la temperatura de bloqueo T_B .

Los ferrofluidos que presentan “cambios magnéticos negativos” se caracterizan por presentar diferencias con respecto a los que poseen “cambios positivos” las cuales detallaremos a continuación. En el ZFC de estas medidas se observa el aumento de la magnetización en el instante que alcanza la temperatura de fusión del ferrofluido, pero no se presenta el pico de fusión del ZFC característico de las medidas con un “cambio magnético positivo” en su FCW. Análogamente, en el calentamiento de las medidas FCW con cambio magnético negativo tampoco se observa un pico de fusión.

La figura utilizada como ejemplo aquí (figura 6.2-b) presentan perturbaciones en forma de picos puntiagudos en los procesos de solidificación y fusión, esta anomalía que ocurre a un momento magnético asociado al de la muestra a 273 K en líquido se debe al cambio de fase pero no es análoga a los picos de la zona de transición de los ferrofluidos con cambio magnético positivo (en la sección de “Cambio magnético negativo se explicará en detalle).

¹Más adelante, en la sección de “Histéresis térmica” detallaremos que la temperatura a la cual el momento magnético medido en el calentamiento difiere del medido en el congelamiento define el inicio de la etapa de pre-fusión FCW.

Por último, es importante mencionar que las medidas de las muestras que tienen cambio magnético positivo muestran tres etapas durante el calentamiento: sólido, pre-fusión y líquido a diferencia de las medidas con cambio magnético negativo que sólo evidencian dos etapas: sólido y líquido. En las medidas ZFC (ver figura 6.1) la etapa de pre-fusión se encuentra bien definida, ya que se caracteriza por un aumento repentino del momento magnético. En la figura, se distingue el inicio del estado de pre-fusión por el aumento del momento magnético a 225 K. Sin embargo, en el calentamiento de las medidas FCW el inicio del estado de pre-fusión no es tan evidente. El inicio del estado de pre-fusión se evidencia por el apartamiento de la respuesta magnética de la tendencia lineal, en las curvas FCW de la figura es el instante en el que se separan la respuesta magnética del enfriamiento y del calentamiento a 225 K aproximadamente. Más adelante, en la sección de “Histéresis térmica” y “Estados de no equilibrio” abordaremos en detalle las temperaturas características de los procesos de transición de fase en ferrofluidos, entre las cuales se estudia la temperatura de inicio del proceso de pre-fusión en las medidas FCW y el criterio propuesto para su determinación.

Se tiene la hipótesis de que la pre-fusión es un estado en el cual una fracción de la muestra sufre un descongelamiento, en consecuencia a partir de este instante se confiere un grado más de libertad a las partículas (que se encuentran en esa fracción), lo cual tiene como consecuencia el aumento de la magnetización. Es importante aclarar que en el proceso de congelamiento el único mecanismo de relajación presente en el sistema es el mecanismo de Néel (como ya explicamos en capítulos anteriores) sin embargo, al sufrir un descongelamiento parcial en la etapa de pre-fusión las partículas del sistema podrían adquirir capacidad de rotación y por lo tanto el mecanismo de Brown también podría encontrarse presente.

Entonces, se resume el comportamiento de los ferrofluidos durante las transiciones de fase en las siguientes características:

- Cambio magnético alrededor del cambio de fase.
- Histéresis térmica (aparente) en las transiciones de fase, debido al estado metaestable de sobreenfriado presente en el congelamiento.
- Zona de transición, evidenciados por la presencia de picos de fusión y congelamiento.
- Etapa de pre-fusión, evidenciada en los ferrofluidos con cambio magnético positivo.

En las secciones siguientes estudiaremos en detalle estas características que definen el fenómeno de transición de fase, presentaremos el conjunto de medidas de la caracterización magnética en función de la temperatura de cada una de las muestras. Además estudiaremos el proceso calorimétrico detrás de las medidas magnéticas, la repetibilidad o no de los diferentes comportamientos observados que caracterizan a cada tipo de cambio magnético y en particular, se estudiará la correlación del cambio magnético (de las medidas FCW y ZFC) con diferentes parámetros como son el campo magnético aplicado, el tipo de ferrofluido y el protocolo de medida, entre otros.

6.2. Magnetización de un paramagneto en contacto con agua.

La transición de fase del medio portador de un ferrofluido puede influir sobre su magnetización medida en función de la temperatura bajo un campo magnético constante. Las nanopartículas en un portador líquido pueden rotar, dando lugar al llamado mecanismo de relajación de Brown, mecanismo que obviamente desaparece ante la solidificación del portador. Además, mientras dura la transición de fase del medio portador y hasta completarse la misma, la temperatura del sistema debería permanecer constante aún mientras el equipo de medida continúe aportando o extrayendo energía del sistema. Además hay que considerar la posible presencia del fenómeno de sobreenfriado, y otros procesos relacionados con la transición de fase de medios portadores en presencia de nanopartículas, que en conjunto hacen más compleja la respuesta del sistema.

Con la intención de discernir cómo cada fenómeno presente en la transición de fase del medio portador afecta la magnetización del sistema se hicieron algunos experimentos tradicionales de caracterización y se idearon otros específicamente para abordar esta problemática. Entre los experimentos tradicionales utilizados están las medidas calorimétricas tanto del agua, como del agua con nanopartículas (ferrofluidos), e incluso agua con ácido cítrico (siempre presente en el medio portador de nuestros ferrofluidos). Estas medidas serán descritas en la sección 6.3 de “Características fenomenológicas de la transición de fase de ferrofluidos”. Además se hicieron medidas magnéticas de los medios portadores, agua y solución de ácido cítrico (mirar figura 2.1 del capítulo “Desestimación de los modelos más simples para explicar el origen del cambio magnético en base a la evidencia experimental”). Finalmente, entre los experimentos ideados específicamente para estudiar los fenómenos abordados en esta tesis se encuentra el descrito en esta sección: medidas FCW (mismo protocolo utilizado en las medidas de los ferrofluidos) de un paramagneto bulk sumergido en agua destilada.

La medida de la magnetización de una muestra bulk paramagnética sumergida en agua en condiciones lo más similares a las utilizadas en los ferrofluidos puede aportar de manera significativa a dilucidar cómo los efectos mencionados afectan la respuesta magnética en los ferrofluidos. El paladio fcc tiene el origen de su paramagnetismo en capas internas de electrones que están incompletas. El tiempo de respuesta de un paramagneto (10^{-13} s [2,3]) es varios órdenes de magnitud menor que los tiempos característicos de medida utilizados en esta tesis, por lo que magnéticamente este sistema estará siempre en equilibrio. En los sistemas de NP, al cambiar de fase el medio portador, puede cambiar el mecanismo de relajación dominante y por tanto la magnitud del tiempo de relajación efectivo, ya que se estaría habilitando o impidiendo el mecanismo de Brown. Al ser el magnetismo del Pd de origen electrónico y la muestra estudiada bulk, el cambio de fase del agua en la que está sumergido sólo tendrá efectos sobre la respuesta del Pd en términos de intercambios de calor, pero no en cuanto a la modificación de mecanismos de relajación. Esto permitirá discernir los efectos térmicos asociados a la transición de fase de manera independiente de cómo la misma afecta a los mecanismos de relajación. Por último, también aportarán

conocimiento sobre cómo responden los propios equipos de medida (VSM y SQUID) ante la medida de muestras que presentan una transición de estado líquido-sólido.

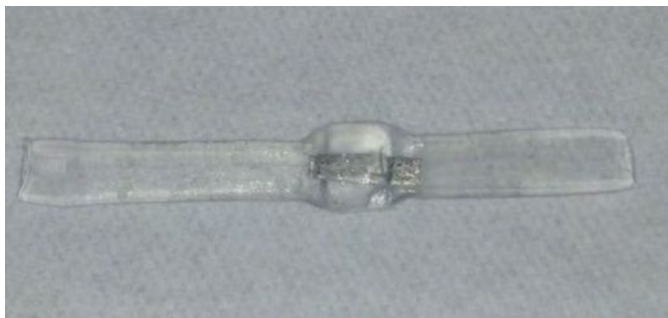


Figura 6.3: Fotografía del encapsulado de un trozo de paladio encapsulado con agua destilada. Los extremos de rectángulo de muestra han sido perfectamente cerrados con las alas del termocontraible de manera que el trozo de paladio permanece inmóvil durante toda la medida.

Un sistema mixto trozo-de-paramagneto-agua tiene un cambio de susceptibilidad magnética al ocurrir la transición de fase debido al cambio de susceptibilidad del agua. El cambio de susceptibilidad del agua destilada es menor al 2 % [4]. En esta tesis realizamos medidas de susceptibilidad tanto de agua como de soluciones de ácido cítrico que muestran cambios de susceptibilidad de ese valor también (medida FCW de un encapsulado de agua destilada figura 2.1). En las medidas experimentales del sistema de paladio sumergido en agua destilada se ha registrado un cambio de susceptibilidad también de este valor. Este cambio en la susceptibilidad resulta despreciable en medidas con cambios magnéticos mayores al 10 % como las de nuestros ferrofluidos. Dado que la magnetización del paramagneto no debería cambiar con el proceso de transición de fase del agua circundante, la magnetización del sistema antes y después del cambio de fase debería tener el mismo comportamiento. Es decir, no esperamos ningún cambio en el momento magnético debido a la transición de fase del agua ya que el momento magnético depende en mayor parte del paramagneto. Sin embargo debido a la presencia de agua circundante se esperan efectos transitorios que distorsionan esta respuesta durante el tiempo que transcurre la transición de fase y durante el regreso al equilibrio térmico, todo debido al posible intercambio de calor entre el paladio y el agua durante la transición de fase.

Se preparó un encapsulado de dimensiones similares a los encapsulados que se prepararon para las medidas magnetométricas de ferrofluidos en el SQUID y VSM. Se encapsuló una lámina de paladio de 34.5 mg de masa y dimensiones: 0.36 cm x 0.16 cm x 0.04 cm fijando los extremos al termocontraible (ver figura 6.3). Se incorporaron 55.6 ul de agua destilada al encapsulado. Con este encapsulado se realizaron medidas de momento magnético en función de la temperatura a un campo fijo aplicado para diferentes tasas de variación de temperatura (figura 6.4) en las medidas, así como medidas FCW a 5 K/min con diferentes campos de congelamiento (figura 6.14). Además, se midió la lámina de paladio en el mismo encapsulado, conservando el mismo armado de muestra, pero sin la masa de agua presente con el objetivo de verificar la respuesta magnética del paramagneto en función de la temperatura.

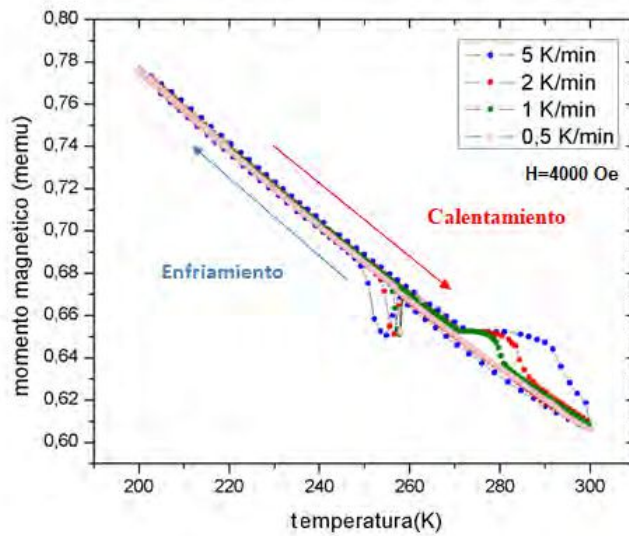


Figura 6.4: Medidas FCW de una muestra de paladio en contacto con agua realizadas a diferentes velocidades de cambio de temperatura. La muestra fue enfriada con un campo magnético de 4000 Oe.

Las medidas de momento magnético de los encapsulados de paladio con y sin agua en función de la temperatura (enfriamiento y calentamiento) se muestran en la figura 6.5 (medida a 2000 Oe y a 5 K/min). La medida del paramagneto sin agua presenta un aumento monótono del momento con la disminución de la temperatura, y prácticamente una ausencia de histeresis térmica (la medida en el enfriamiento y calentamiento son casi idénticas). La muestra conformada por una lámina de paladio en contacto con una masa de agua sigue este mismo comportamiento en los estados de equilibrio del agua (sólido y líquido). Sin embargo, tanto en el enfriamiento como en el calentamiento se observan anomalías en los instantes en los que se produce la transición de fase. En el enfriamiento se encuentra presente el fenómeno de sobre-enfriamiento y a 258 K aproximadamente (temperatura de sobreenfriado promedio de las medidas de paladio en presencia de agua) se observa un apartamiento del comportamiento monótono asociado al inicio de la transición de fase de líquido a sólido. Luego de la transición, a 250 K aproximadamente, el sistema recupera su comportamiento suave y monótono. En cambio, en el calentamiento se observa que la disminución del momento con el aumento de la temperatura se interrumpe cuando el sistema alcanza aproximadamente los 273 K. A partir de dicho instante, y en concordancia con el inicio de la transición de sólido a líquido, el momento se mantiene constante durante la transición mencionada, recuperando el valor de equilibrio para el paramagneto en agua en torno a los 300 K.

Para caracterizar en detalle el efecto de la transición de fase del agua sobre el paladio se puede utilizar la medida del momento magnético del paladio m_{Pd} en ausencia de agua. En dicha medida, se espera que la temperatura del paladio en cada instante (T_{Pd}) coincida con la temperatura medida por el equipo (T_{SQUID}). Recordemos que la temperatura que registra el SQUID coincide con la temperatura de la

muestra, cuando el sensor de temperatura y la muestra se encuentran en equilibrio térmico, cuando ocurre el congelamiento se rompe el equilibrio y las temperaturas ya no coinciden. Por lo tanto, de la medida del momento en función de la temperatura $m_{Pd}(T_{SQUID})$ es posible hallar la función $T_{Pd}(m_{Pd})$. Es decir, midiendo el momento del paladio podemos determinar la temperatura del paladio T_{Pd} independientemente de la temperatura sensada por el equipo T_{SQUID} .

Con el objetivo de que este procedimiento pueda ser aplicado a muestras de paladio en presencia de agua, y medidas incluso a diferentes campos, se procedió de la siguiente manera. Se inició descontando la señal diamagnética del agua a todas las curvas de $m(T)$ y se le restó el valor del momento magnético a una determinada temperatura, en este caso 300 K. Como la señal diamagnética en comparación con la paramagnética es independiente de la temperatura, las curvas $m(T)$ - $m(300K)$ sólo tendrían información de la contribución paramagnética. Para poder aplicar el procedimiento a medidas realizadas con cualquier valor de campo se optó por dividir dicha diferencia por el valor de momento magnético $\mathbf{m}$ a alguna temperatura (normalización). Como la señal paramagnética es linealmente proporcional al campo (para las magnitudes de campos utilizadas en esta tesis), es suficiente esta normalización. De esta manera para toda medida se calculó,

$$\Delta m_{norm} = \frac{m(T) - m(300K)}{m(200K) - m(300K)}$$

Sobre la curva de Δm_{norm} para la muestra de paladio en ausencia de agua se ajustó un polinomio de grado dos. Luego, invirtiendo este polinomio, es posible determinar la temperatura T_{Pd} para cualquier valor de Δm_{norm} sin importar si la muestra está sumergida en agua o si la medida se realizó a otra temperatura.

En la figura 6.6 a 4000 Oe y a una velocidad de cambio de temperatura de 1 K/min se presenta una medida FCW a 4000 Oe y a una velocidad de cambio de temperatura de 1 K/min. La baja velocidad de cambio de temperatura nos permite observar con más detalle los efectos de la transición de fase sobre el registro del momento magnético en función de la temperatura. En la mencionada figura se puede observar el efecto del sobreenfriado en el proceso de enfriamiento.

El procedimiento de normalización explicado anteriormente se aplicó a la medida recién mencionada (ver figura 6.6). El resultado de ese proceso se muestra en la figura 6.7. En esta figura se presenta la temperatura del Pd en función del tiempo, según el registro del SQUID (T_{SQUID}) o según la temperatura que devuelve el proceso recién propuesto (T_{Pd}). Aquí se observa como la temperatura del paladio va disminuyendo paulatinamente hasta alcanzar la temperatura de sobreenfriado T_s (aproximadamente 260 K), momento en el cual el paladio adquiere un momento magnético consistente con una temperatura de aproximadamente 271 K. Esto revela el inicio del proceso de solidificación. Una fracción del agua líquida se vuelve sólida, quedando una mezcla de líquido-sólido a aproximadamente 271 K. Luego, el SQUID continúa extrayendo energía del sistema, hasta completarse la transición y que la muestra (ahora paladio en hielo) alcance la temperatura del baño térmico del SQUID. En el calentamiento, se observa como la temperatura del paladio aumenta monótonamente hasta alcanzar aproximadamente 272 K, instante en el cual se da comienzo a la fusión (se evidencia porque el momento magnético permanece

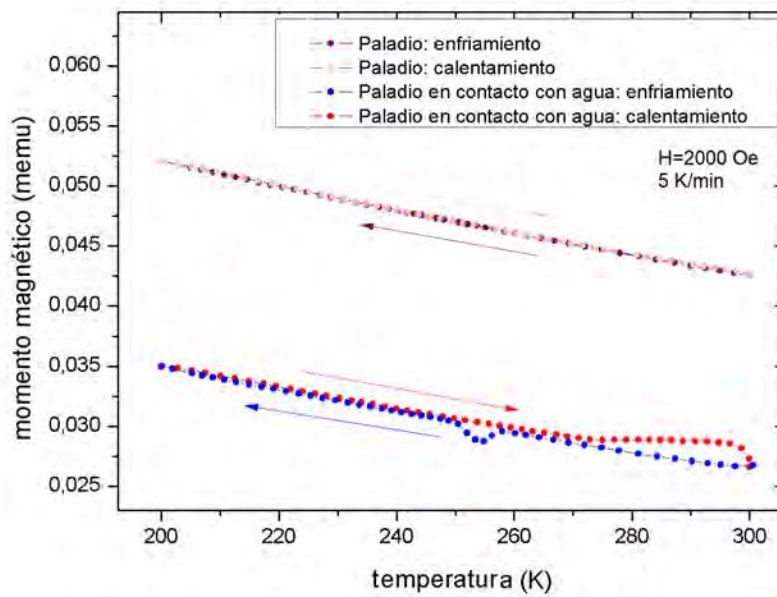


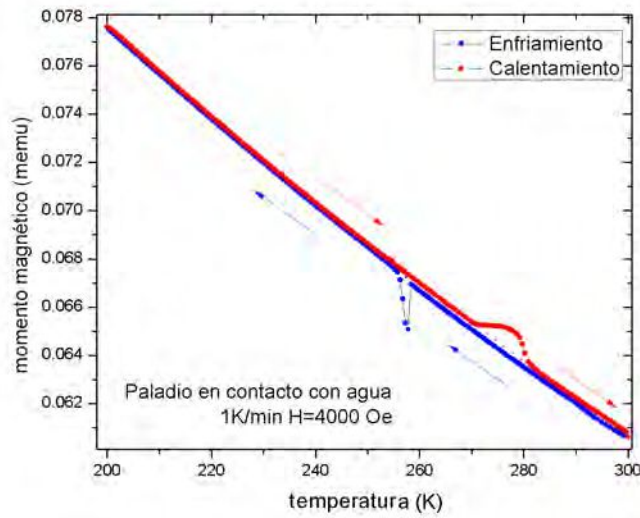
Figura 6.5: Comparación de las medidas de las muestras de un trozo de paramagneto (Pd)+termocontraible con y sin agua destilada

constante). Durante este proceso el SQUID continúa aportando energía a la muestra pero la temperatura de la misma permanece constante mientras se produce la transición. Finalizada la transición, la muestra adquiere la misma temperatura del baño térmico del SQUID.

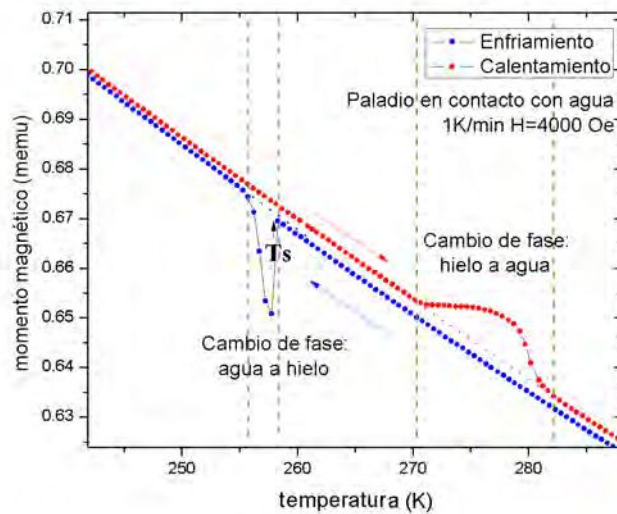
Hemos comprobado en medidas experimentales de temperatura en función del tiempo (expuestas en el capítulo 5) que los procesos de congelamiento se realizan en 2 etapas. La primera ocurre al iniciarse la nucleación instantánea de los cristales de hielo y en donde la temperatura cambia abruptamente desde la temperatura de sobre enfriado a la de equilibrio de las fases líquido y sólido. La segunda es el proceso de cambio de fase en el que se espera que la fracción de agua líquida restante cambie a hielo con el sistema a la temperatura de equilibrio de fases [5].

En base a lo anterior definimos “tiempo de congelamiento” como el tiempo entre el instante en que el sistema termina su estado metaestable (el instante en el que alcanza la T_s) y el instante en que se inicia el enfriamiento de la masa de hielo después de haber alcanzado el mínimo del pico (ver figura 6.8). La hipótesis de que el proceso de congelamiento finaliza con el aumento de momento magnético tras haber alcanzado el mínimo del pico, se basa en que el aumento del momento magnético se debe a la disminución de la temperatura, es decir a partir de este instante ya inicia la etapa de enfriamiento de la masa de agua congelada. En base a este criterio registramos el intervalo del tiempo de congelamiento. En la figura 6.8-a se muestran los instantes de inicio y finalización del congelamiento en la medida de Pd en agua medida a 1 K/min.

Si comparamos medidas realizadas con el protocolo FCW a un mismo campo



(a)



(b)

Figura 6.6: Etapas de congelamiento y fusión en la medida FCW de paladio a 1 K/min y 4000 Oe. a. Medida modelo FCW a 4000 Oe y 1 K/min de la muestra de paladio encapsulada con agua. b. Etapas de congelamiento y fusión en la medida de paladio mostrada en la subfigura en a.

aplicado de 4000 Oe realizadas a diferentes velocidades de cambio de temperatura (0.5, 1, 2 y 5 K/min) (figura 6.8-b) se concluye que el tiempo de congelamiento es aparentemente el mismo (alrededor de 100 s) para todas las medidas y que incluso la primera fase de congelamiento que transcurre hasta alcanzar el mínimo del pico (formación abrupta al salir del estado de sobreenfriado) demanda el mismo tiempo para todas las medidas. Se debe tener cuidado con esta conclusión dado que el

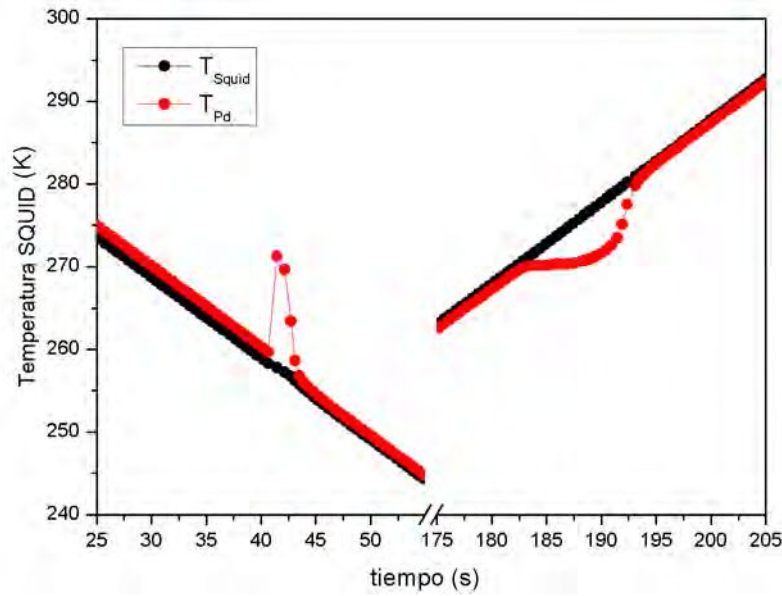


Figura 6.7: Dependencia de la temperatura en función del tiempo para la temperatura sensada por el sistema (T_{SQUID}) y la temperatura propia de la muestra (T_{Pd})

proceso es tan rápido que los tiempos están dentro de la precisión temporal de las propias medidas. La poca dependencia del tiempo de congelamiento (~ 100 s) con la variación de la velocidad (1, 2 y 5 K/min) se puede entender teniendo en cuenta que la tasa de extracción de calor está fuertemente relacionada con la diferencia de temperatura entre la muestra y la temperatura del gas circundante a la muestra (vapor de He). Y que en los casos presentados, la temperatura de este último es la que tiene el sistema al romper el sobreenfriado, la cual es aproximadamente la misma en las cuatro medidas.

Los tiempos de termalización dependen de la tasa de enfriamiento. Posterior al congelamiento el sistema se encuentra fuera de equilibrio con el baño térmico. El ferrofluido congelado y el vapor criogénico circundante se encuentran a temperaturas diferentes. Comienza un proceso de evolución hacia el equilibrio térmico. Cuando la muestra y el baño térmico en el cual se encuentra la muestra no están a la misma temperatura, decimos que el sistema baño térmico+muestra se encuentra fuera de equilibrio. Este tiempo sí tiene una dependencia clara con la tasa de enfriamiento. En la figura 6.8-c se observa esta característica. El pico de congelamiento tiene aparentemente el mismo tiempo de congelamiento independientemente de la velocidad de cambio de temperatura, mientras que el intervalo de tiempo que la muestra se encuentra fuera del equilibrio si depende de esta velocidad. Para 0.5, 1, 2 y 5 K/min los tiempos son 243, 198, 193, 131 segundos respectivamente. Mientras más lenta es la tasa de enfriamiento mayor el tiempo que le lleva al sistema alcanzar el equilibrio. Por otro lado, en el proceso de fusión, el tiempo en el que se completa el cambio de sólido a líquido es evidentemente dependiente de la velocidad de calentamiento (ver figura 6.9). En la medida más rápida el proceso de fusión tuvo una menor duración.

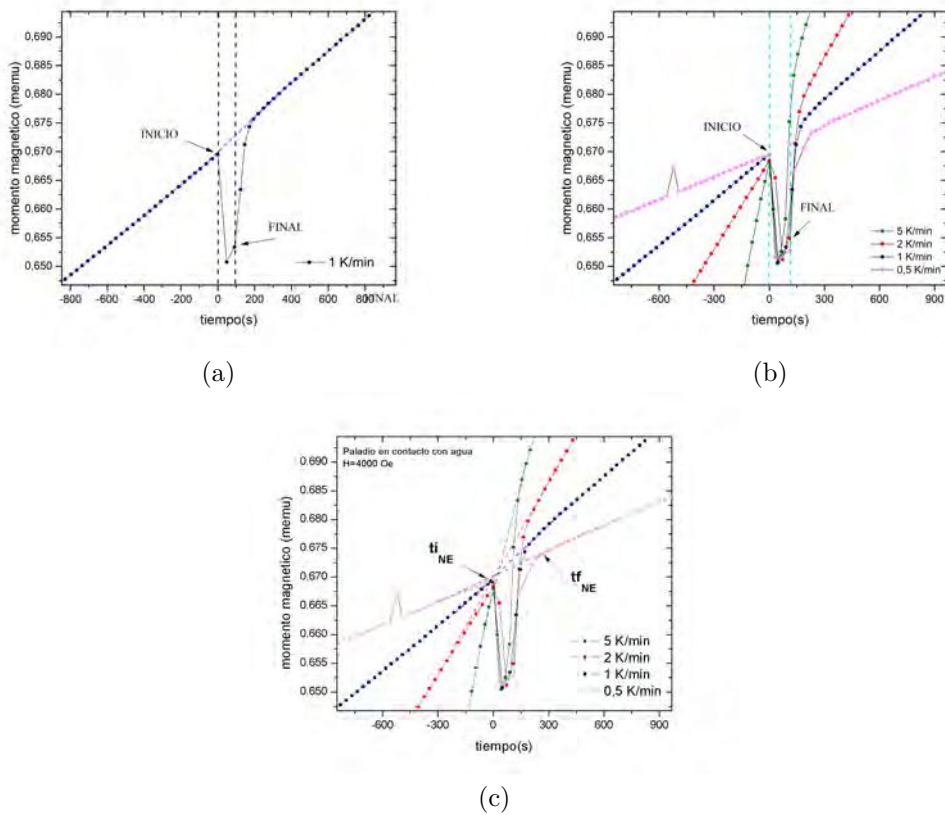


Figura 6.8: Medidas del momento magnético de la muestra de Pd en función del tiempo. a. Propuesta de la determinación del tiempo de congelamiento del agua de la muestra encapsulada con Pd. b. Medidas a diferentes velocidades del momento magnético en función del tiempo. c. Determinación del tiempo de retorno al equilibrio en las medidas a diferentes velocidades del momento magnético en función del tiempo.

Los tiempos de fusión de las tres medidas de 1, 2 y 5 K/min fueron respectivamente de 200, 180 y 100 segundos aproximadamente. Estos valores fueron determinados considerando que el proceso de fusión finaliza cuando el momento magnético deja de ser constante. Debido a la forma roma de las curvas de medida no se puede especificar el instante en el que el momento magnético de la medida deja de tener el mismo valor, por ello se propone como criterio de finalización del proceso el instante en el que el momento magnético ha descendido $0.3 \mu\text{emu}$ con respecto al valor del momento en el instante inicial de la fusión. Los tiempos de fusión mencionados fueron obtenidos en base a este criterio. En base a este criterio, se concluye que el proceso de fusión depende de la velocidad de cambio de temperatura y finaliza en menor tiempo para la velocidad más rápida.

La temperatura del paladio no es la misma que la del agua. Respecto a la temperatura del paladio en función del tiempo, magnitud obtenida del valor del momento magnético en función del tiempo (figura 6.7), notamos que las temperaturas del paladio en el congelamiento y en la fusión del agua circundante, no son coincidentes. En el enfriamiento la temperatura del Pd resulta $\sim 272 \text{ K}$ y en el calentamiento

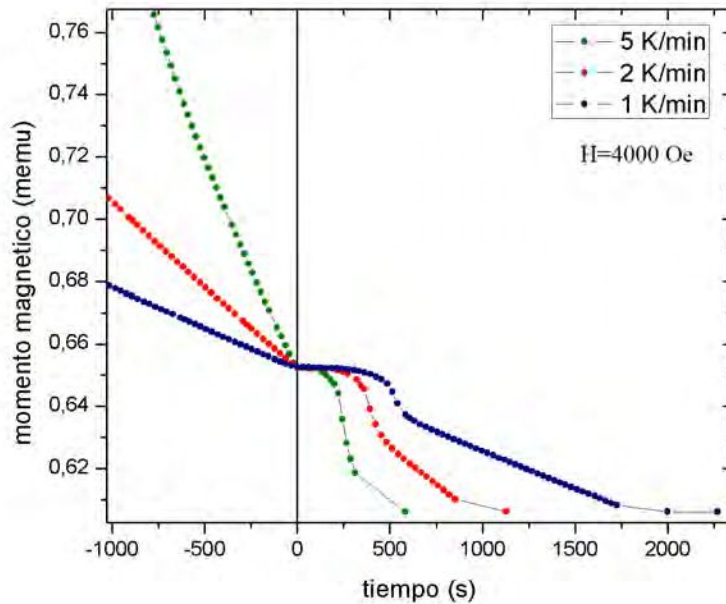
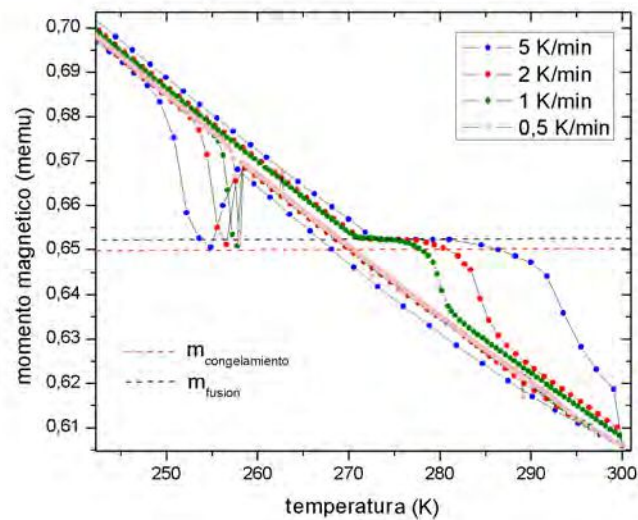


Figura 6.9: Momento magnético en función del tiempo del proceso de fusión del encapsulado de Pd+agua realizadas a diferentes velocidades

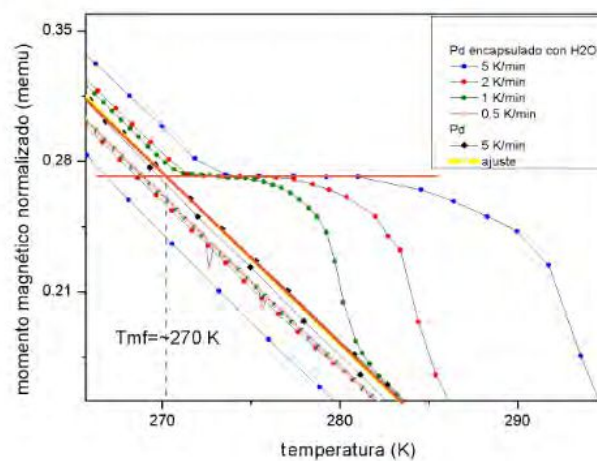
~ 270 K. Esta diferencia contrasta con el hecho de que la temperatura de transición de fase del agua se espera la misma independientemente del sentido de variación de la temperatura.

En la figura 6.10 se presentan Δm_{norm} de los FCW a 4000 Oe a diferentes tasas de enfriamiento y calentamiento. En amarillo se encuentra el Δm_{norm} obtenido de la medida sobre el paladio sin agua. Utilizando la curva obtenida (a partir del paladio sin agua) que relaciona la temperatura del Pd con el valor de Δm_{norm} es posible obtener la temperatura verdadera en función de la temperatura medida en cada uno de estos experimentos. Se propone extrapolar el momento magnético constante (fusión) de los diferentes FCW con la respuesta magnética medida muy lentamente (línea amarilla denominada ajuste). Se propone que la intersección determine la temperatura de cambio de fase de sólido a líquido de cada medida. Los resultados mostrados en la figura 6.10 comprueban que todas las medidas tienen la misma temperatura de fusión (muy cercana a 270 K) si se extrapola a un sistema con respuesta magnética inmediata, sin retrasos debidos a la relajación magnética que acentúan con el aumento de la velocidad de cambio de temperatura.

Debido a que todas las medidas tienen diferente velocidad existe un corrimiento en temperatura. Este corrimiento en temperatura altera la medida magnética y es consecuencia de que la temperatura medida por el SQUID se encuentra desfasada con la temperatura real de la muestra. Si utilizamos los resultados mostrados en la gráfica 6.7 donde se expone la temperatura real de la muestra y la temperatura medida por el SQUID para cada instante. Y en base a lo último, graficamos la diferencia entre la temperatura real y la medida por el equipo con respecto a la temperatura medida



(a)



(b)

Figura 6.10: Medidas del momento magnético en función del tiempo. a. Comparación del momento magnético asociado a los procesos de transición de fase del encapsulado de Pd con agua destilada. b. Determinación de la temperatura de inicio del proceso de fusión.

por el equipo, podremos conocer cual es el desfase de la medida sensada del equipo (con respecto a la real) para cada valor de temperatura.

El corrimiento de temperatura no es constante, varía a lo largo de la medida como se puede apreciar en la figura 6.11. Este resultado nos permite corregir este corrimiento y podemos recalcular las medidas a diferentes velocidades, teniendo un resultado final que expone una mejor coincidencia en la temperatura de cambio de fase (figura 6.12). Es importante mencionar que entre las causas de este corrimiento se encuentra el cambio de conductividad del líquido portador,

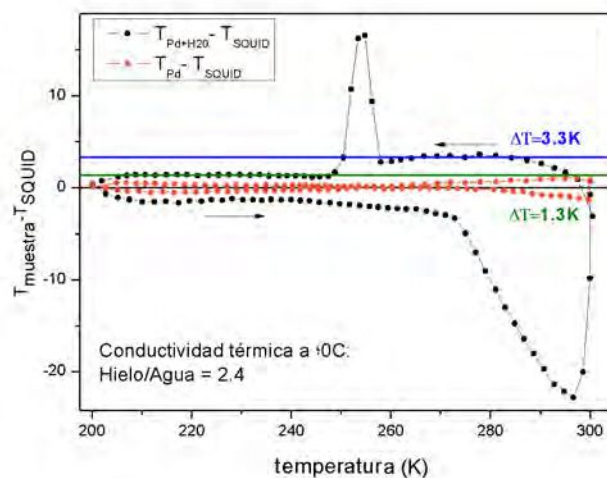


Figura 6.11: Corrimiento de la temperatura medida (T_{SQUID}) con respecto a la temperatura de la muestra

La diferencia entre la temperatura de muestra y la temperatura sensada tiene un cambio de comportamiento a 240 K. La diferencia entre ambas temperaturas es constante hasta los 240 K, por encima de esta temperatura la diferencia aumenta con el aumento de temperatura (ver figura 6.13). Este cambio de comportamiento ocurre a una temperatura similar a la que inicia la fase de pre-fusión en las medidas ZFC. Se tiene la hipótesis que a 240 K se produce un descongelamiento en una fracción de la masa de agua que rodea la muestra de paladio. En los ferrofluidos en los cuales se evidenció el proceso de pre-fusión, el efecto es mucho más notorio, tanto que se observa en la propia medida sin hacer ningún tipo de análisis. Esto se debe a que además de la diferencia entre temperatura sensada y real, en el caso de los ferrofluidos el proceso de pre-fusión implica un cambio real en la magnetización de las nanopartículas. Por otra parte, la relación superficie a volumen en el caso de las nanopartículas en el FF es mucho más grande que en el caso de la lámina de paladio en agua. Si la naturaleza del cambio es la promoción de la nucleación, una mayor superficie de contacto (como en el caso de las NP) podría explicar el notable aumento del momento magnético en las medidas de ferrofluidos.

Por último, se exponen los resultados del conjunto de medidas del momento magnético en función de la temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados (ver figura 6.14). De estas medidas podemos concluir que todas las muestras siguen el mismo patrón independientemente del campo aplicado (como era de esperarse). Todas presentan la misma temperatura de cambio de fase, siguen la misma dinámica de exponer un pico que represente al cambio de fase en el congelamiento y presentan la estabilización del valor del momento magnético como indicador del inicio del proceso de fusión. Se concluye de estas medidas, que el proceso calorimétrico (asociado al cambio de fase) en las medidas magnéticas es independiente del campo de congelamiento y sólo depende de la velocidad de cambio de temperatura.

Cerraremos esta sección resumiendo la importancia de este experimento para las

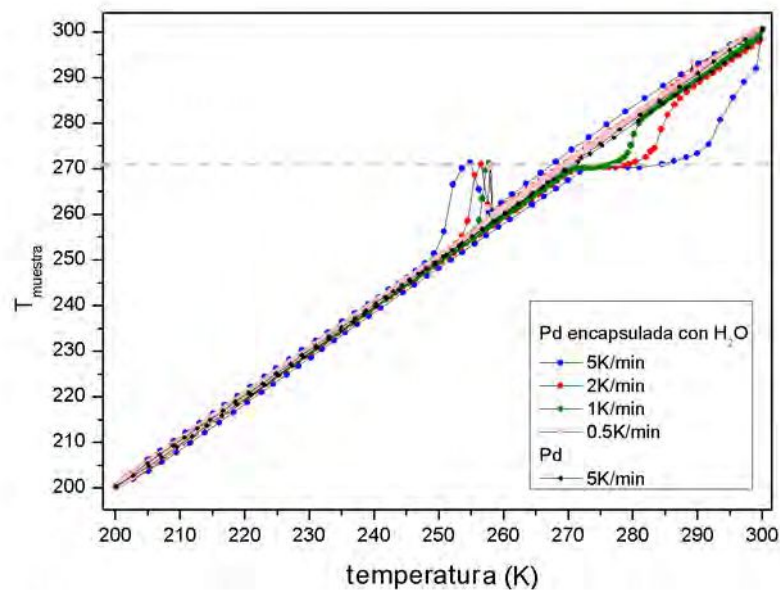


Figura 6.12: Temperatura de la muestra (Pd+agua) en función a la temperatura medida por el equipo. La gráfica muestra que ambos procesos de fusión y congelamiento del agua que rodea al Pd en el encapsulado ocurren a 273 K.

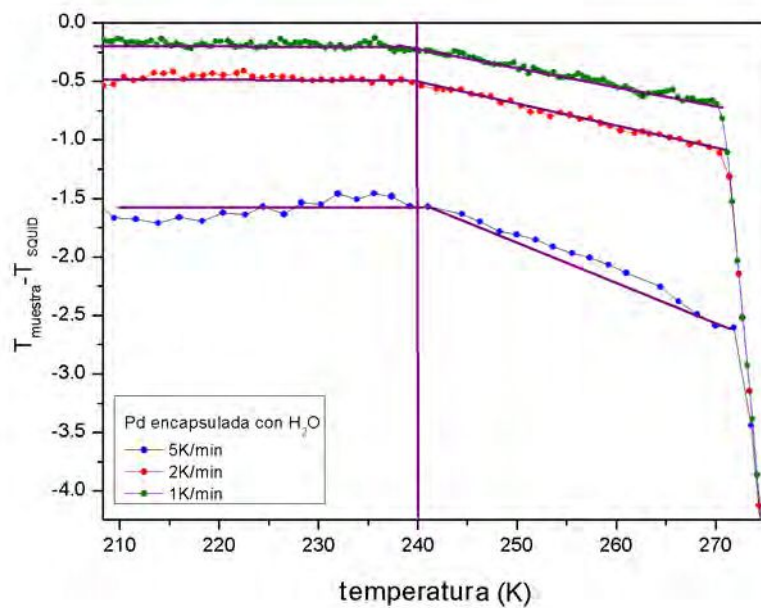


Figura 6.13: Corrimiento de la medida del equipo con respecto a la medida de la muestra

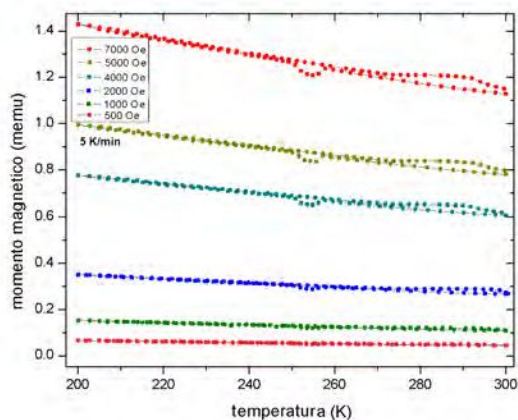


Figura 6.14: Medidas FCW de una muestra de paladio en contacto con agua congeladas con diferentes campos magnéticos. La muestra fue medida a 5 K/min.

conclusiones de la tesis. La respuesta casi instantánea del paladio nos ha permitido conocer todo el proceso de cambio de fase detrás de la medida magnética sin los efectos debido a la relajación magnética. Así también nos permitió comprender el proceso de registro de temperatura del magnetómetro QD-SQUID. El análisis de las medidas obtenidas ha sido extrapolado a las medidas de nuestros ferrofluidos y a partir de estos resultados se conoce el corrimiento en temperatura de la medida con respecto a la real y se verificó que el cambio magnético ocurre a 273 K (congelamiento y fusión).

6.3. Características fenomenológicas de la transición de fase de ferrofluidos

En la introducción de este capítulo presentamos las características principales de nuestros ferrofluidos frente a medidas FCW y ZFC. Entre estas características tenemos: el cambio en el momento magnético durante el proceso de transición de fase del líquido portador, la histéresis térmica (aparente), y los estados de no equilibrio alrededor de la transición de fase, entre otros. El objetivo de este capítulo es describir en mayor detalle cada una de estas características. Iniciaremos estudiando el proceso de cambio de fase en el ferrofluido, ya que en este se origina el cambio abrupto en el momento magnético de la muestra.

6.3.1. Estudio del proceso térmico de la transición de fase de ferrofluidos

Las medidas del momento magnético en función de la temperatura se han realizado en magnetómetros SQUID y VSM. Estos equipos tienen un sistema de regulación de temperatura y medida de momento magnético que ha sido descrito en el capítulo de “Técnicas experimentales”. Ambos sistemas tienen en común que no miden

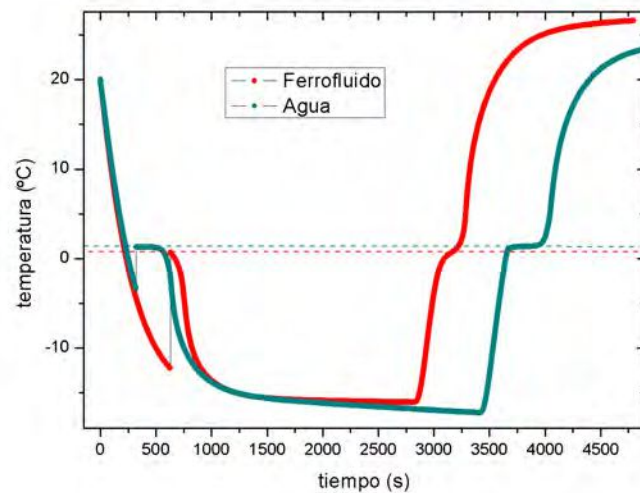
la temperatura de la muestra, sino su entorno. En nuestro caso, en el entorno del encapsulado que contiene al ferrofluido. Más específicamente, los magnetómetros registran la temperatura del baño térmico en el cual se encuentra la muestra, y las temperaturas registradas representan la temperatura de la muestra sólo cuando la muestra y el baño térmico se encuentran en equilibrio térmico entre sí. En la sección anterior (en base a las medidas de la muestra de paladio en contacto con agua) se mostró cómo durante el proceso de transición de fase, debido a la pérdida del equilibrio térmico, la temperatura de baño térmico y de muestra difieren.

Con el objetivo de caracterizar las etapas del proceso de enfriamiento y calentamiento (y las transiciones respectivas) de un ferrofluido y de agua destilada (ver figura 6.15-a) se realizaron medidas de la temperatura en función del tiempo en un calorímetro casero. Este calorímetro se compone principalmente por un baño térmico a una temperatura constante y una varilla recubierta de material de baja conductividad térmica, dentro de la cual se posiciona la termocupla con la muestra a medir (ver sección 4.5.1 del capítulo 4). Se proponen medidas de muestras de agua y ferrofluidos en similares condiciones de volumen del encapsulado, velocidad de cambio de temperatura y protocolo de medida. El objetivo de medir un encapsulado de FF y uno de agua destilada es diferenciar las características del enfriamiento y calentamiento del FF con respecto a las de su fluido portador. De la figura 6.15-a se concluye que la principal diferencia entre ambas medidas es el proceso de transición de fase, en el FF este proceso no sucede a una única temperatura a diferencia de la medida de agua. En las soluciones a diferencia de las sustancias homogéneas la temperatura ocurre en un rango de temperaturas. Nuestros ferrofluidos son coloides formados por una solución de ácido cítrico y NP, debido a esta solución base nuestros ferrofluidos no tienen una única temperatura de fusión. Esta característica se hace mucho más evidente por la presencia de NP que aceleran el proceso de cambio de fase. En el capítulo 5 de “Caracterización” expusimos también esta característica, ya que se observa también en las medidas DSC. Otra de las características a exponer es la temperatura del sobreenfriado (T_s), en la mayoría de las medidas de los FF, alcanza temperaturas menores que el agua.

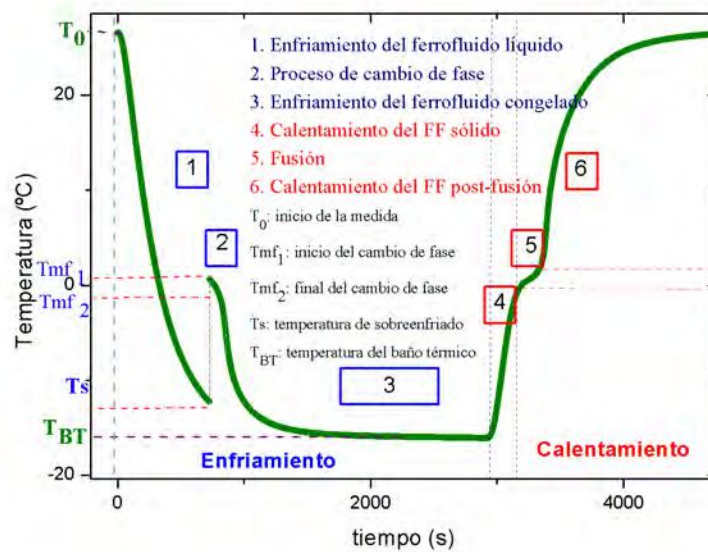
Algunas de estas características de la transición de fase de un ferrofluido son reportadas en artículos como el de Mo *et al.* del 2011 [6] y el de Wuet *al.* del 2009 [7]. Ambos presentan medidas de temperatura en función del tiempo de coloides de NP no magnéticas y de sus respectivos fluidos portadores. En los dos artículos el congelamiento en FF no ocurre a una única temperatura pero si en el fluido portador y el sobreenfriado que alcanza temperaturas más bajas es el de la medida de FF. Además, en el artículo de Wu, la fusión al igual que el congelamiento ocurre en un rango de temperaturas.

A diferencia de las medidas en VSM o SQUID en las que se mide la temperatura del entorno, este arreglo experimental mide directamente la temperatura de la muestra en cada instante, dado que la termocupla se encuentra sumergida en el ferrofluido. El enfriamiento de la muestra en este arreglo experimental ocurre por la transferencia de calor de la muestra hacia el medio (baño térmico). La tasa de extracción de calor depende de la diferencia de temperatura entre la muestra y la temperatura del baño térmico.

El proceso de enfriamiento se produce sumergiendo la muestra en un baño térmico.



(a)



(b)

Figura 6.15: Medidas de temperatura en función del tiempo realizadas con el arreglo experimental similar a un calorímetro sencillo. a. Comparación de las medidas de temperatura en función del tiempo del enfriamiento de un encapsulado de $50 \mu\text{l}$ de un ferrolíquido (tipo PI) y agua destilada. Enfriamiento, congelamiento y fusión de un ferrolíquido.

co (en el caso del FF de la figura 6.15-b es $\sim -15^\circ\text{C}$). El proceso de calentamiento que le sigue se consigue exponiendo la muestra a temperatura ambiente (en el caso de la medida en la figura 6.15-b es $\sim 27^\circ\text{C}$). Al comparar el proceso de enfriamiento y calentamiento podemos observar que el enfriamiento incluye el fenómeno de

sobreenfriado, lo que hace a este proceso diferente que el proceso de fusión.

Analicemos en detalle el proceso de enfriamiento y calentamiento de un FF y definamos algunos puntos característicos utilizando como modelo la medida en la figura 6.15-b. El FF se encuentra inicialmente a una temperatura T_0 . Al sumergirse en un baño térmico, a una temperatura T_{BT} , inicia su proceso de disminución de energía interna por extracción de calor hasta el instante en que es retirado del baño térmico y expuesto a temperatura ambiente. A esta temperatura se produce el incremento de energía interna (por absorción de calor). El cambio de fase ocurre en un rango de temperaturas. En la figura inicia a la $T_{m_{f1}}$ y finaliza a la $T_{m_{f2}}$. Tanto en el congelamiento como en la fusión se señala el inicio y final del proceso con líneas punteadas de color rojo.

En la figura 6.15-b podemos distinguir las siguientes etapas,

- **Etapas de enfriamiento del ferrofluido en estado líquido:** Incluye una primera etapa en equilibrio estable y una segunda etapa en equilibrio metaestable. La etapa de equilibrio estable inicia con el enfriamiento del ferrofluido desde temperatura ambiente hasta la temperatura de cambio de fase del líquido portador (aproximadamente 273 K). La etapa de enfriamiento metaestable comprende desde la temperatura de cambio de fase del líquido portador hasta la temperatura más baja alcanzada por el ferrofluido en el sobreenfriado, a la que denominamos temperatura de sobreenfriado T_s .
- **Etapas de cambio de fase:** Dividido en dos etapas principales:
 - **Etapas de congelamiento abrupto de una fracción de ferrofluido.** A la temperatura T_s el sistema abandona abruptamente el estado metaestable, solidificando una fracción de la muestra y aumentando la temperatura de toda la muestra hasta alcanzar la temperatura de mezcla de fase $T_{m_{f1}}$. Un sobreenfriado de 10 grados en agua corresponde a una solidificación abrupta de al menos el 12.5 % del total.
 - **Etapas de transición de fase.** Es la etapa de solidificación. En fluidos mixtos (soluciones o soluciones en presencia de impurezas) no ocurre a una misma temperatura, sino en un rango de temperaturas (desde $T_{m_{f1}}$ a $T_{m_{f2}}$). La temperatura inicial de cambio de fase es muy cercana a la temperatura de cambio de fase del agua pura ($\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) mientras que la temperatura que indica el final de esta etapa depende del ferrofluido.
- **Etapas de enfriamiento del ferrofluido en estado sólido.** Es la etapa de enfriamiento del ferrofluido en la cual todo el fluido portador se encuentra congelado y las nanopartículas no tienen libertad de movimiento.
- **Etapas de calentamiento en estado sólido:** Es el calentamiento del ferrofluido en estado sólido hasta que inicia el cambio de fase.
- **Etapas de fusión:** Se realiza en un rango de temperaturas análogamente a lo ocurrido en el congelamiento del FF. La fusión inicia a la temperatura definida como $T_{m_{f2}}$ y finaliza cerca a $\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a la temperatura $T_{m_{f1}}$.

- **Etapas de calentamiento post-fusión:** calentamiento del ferrofluido en estado líquido desde la temperatura $T_{m_{f1}}$ hasta temperatura ambiente.

Si consideramos que el proceso calorimétrico de cambio de fase se describe como detallamos anteriormente, el cambio magnético en las medidas FCW y ZFC involucra el mismo proceso calorimétrico.

6.3.2. Zona de transición

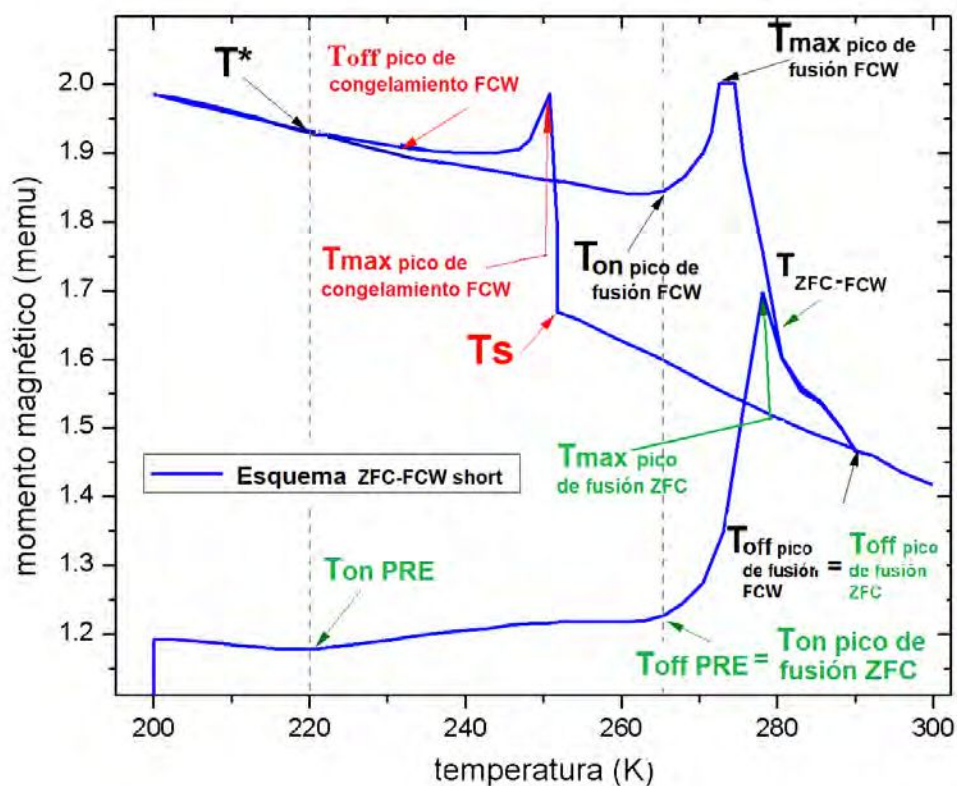


Figura 6.16: Esquema de una medida ZFC-FCW-short y las temperaturas características de cada proceso. Las temperaturas en verde caracterizan al ZFC. Las que se encuentran en rojo y negro caracterizan el enfriamiento y calentamiento del FCW respectivamente.

La respuesta magnética, ante un campo aplicado y en función de la temperatura, de un sistema de nanopartículas magnéticas (en equilibrio termodinámico) ya sean estas libres o imposibilitadas de moverse, tiene un comportamiento monótonamente decreciente con la temperatura. Como ya hemos mencionado, en nuestras medidas se observa un cambio abrupto en la magnetización a una determinada temperatura asociado a la transición de fase del medio portador. Esta temperatura es la T_s en

las medidas FCW (enfriamiento) y la temperatura de inicio del pico ZFC a la que llamamos **Ton** (ver figura 6.16). Sin embargo, hay una región de temperaturas en torno a este cambio magnético, donde el momento magnético difiere de las extrapolaciones de alta y baja temperatura. A esta zona de temperaturas, en torno al inicio del cambio magnético, la denominamos zona de transición.

Con el objetivo de definir temperaturas y puntos relevantes de la zona de transición en las medidas magnéticas, presentamos un esquema de una curva característica de un ZFC-FCW short en la figura 6.16. La zona de transición se encuentra alrededor de los procesos de cambio de fase ZFC y FCW (congelamiento y fusión). En el caso de los ferrofluidos con cambio magnético positivo, estos procesos se encuentran acompañados generalmente por picos en la medida de la magnetización. Cada uno de estos picos tienen una temperatura de inicio a la que llamaremos **Ton**, una temperatura asociada al momento máximo que alcanza el pico **Tmax** y una **Toff** que indica la finalización del pico de transición y por lo tanto el retorno al equilibrio o zona reversible. Las temperaturas de la zona de transición de cada medida (ZFC o FCW) serán presentadas más adelante², por ahora iniciaremos diferenciando la zona de reversibilidad de la zona de transición.

En la medida FCW llamamos zona de reversibilidad a la región de temperaturas menores al inicio de la pre-fusión del FCW y mayores a la finalización del pico de fusión FCW. En la figura 6.16 la temperatura que indica el inicio de la pre-fusión es la **T*** y la que determina el final de la fusión FCW es la **Toff pico de fusión FCW**, por lo tanto las temperaturas menores a **T*** y mayores a **Toff pico de fusión FCW** pertenecen a la zona de reversibilidad de la medida. El carácter de reversibilidad de la medida se traduce en que el momento magnético a una temperatura es el mismo independientemente del tiempo y de la velocidad de cambio de temperatura. Entre las evidencias de este comportamiento tenemos: la coincidencia entre las medidas del calentamiento y el enfriamiento del FCW en este rango de temperaturas y las medidas FCW realizadas a diferentes velocidades (ver medidas de la muestra SE2SI en la figura 6.41 por ejemplo).

La zona de transición se caracteriza por presentar aumentos en el momento magnético que se separan del comportamiento en equilibrio térmico, que los picos de las transiciones de fase que mencionamos anteriormente. El origen de este comportamiento puede ser múltiple: la propia muestra intrínsecamente fuera de equilibrio o el sistema muestra+baño térmico fuera de equilibrio, o ambos.

En el esquema de la figura 6.16 presentamos las temperaturas vinculadas con la zona de transición ZFC en color verde y las nombradas en color rojo y negro corresponden al enfriamiento y calentamiento del FCW respectivamente.

Las temperaturas que caracterizan a los picos de transición de fase, así como el inicio del proceso de pre-fusión del FCW y ZFC, pueden ser determinadas en base a la primera y segunda derivada de las curvas correspondientes. El inicio de cada etapa puede vislumbrarse como un cambio de concavidad en las medidas. A modo de ejemplo mostramos la determinación de las temperaturas características de la zona de transición de la medida del ferrofluido S4SI (II). En las figuras 6.17, 6.19, 6.21 se grafica y presenta las temperaturas características de la fusión ZFC, la fusión FCW

²Resumidas en la sección 6.5

y el congelamiento FCW del ferrofluido S4SI respectivamente.

En esta medida modelo algunas de las características, como el máximo de los picos de transición o el inicio de la fase de pre-fusión, son fáciles de distinguir a simple vista. Sin embargo, existen medidas en las que las temperaturas características de la zona de transición o el inicio de la etapa de pre-fusión (FCW o ZFC) no son fáciles de determinar. Es por ello que utilizamos el criterio de la primera y segunda derivada. Cada una de las 3 etapas de esta medida ha sido analizada con este criterio (ver figuras 6.18, 6.20 y 6.22). Las temperaturas asociadas a los cruces por cero de la primera derivada determinan los máximos de los picos y los cruces por cero de la segunda derivada demarcan los puntos de inflexión, cambios en el comportamiento de la curva asociados al inicio o final de una etapa (como por ejemplo el inicio de la pre-fusión). De las figuras verificamos que temperaturas características encontradas siguiendo el criterio con las derivadas coinciden con las temperaturas características de la zona de transición que se distinguen a simple vista en la gráfica (ver figuras 6.17, 6.19, 6.21).

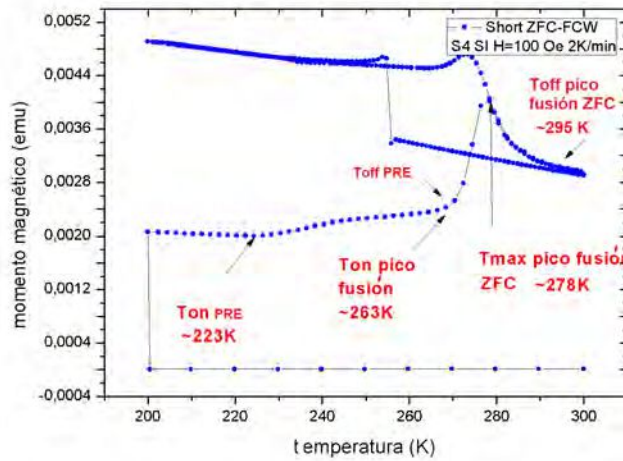


Figura 6.17: Ejemplo de la caracterización de las temperaturas de la fusión ZFC en una medida ZFC-FCW-short.

A continuación presentaremos en detalle el nombre que le hemos puesto y significado de cada una de las temperaturas de la zona de transición:

Las curvas ZFC se dividen en 2 etapas, pre-fusión y fusión. Ambas forman parte de la zona de transición. El inicio de la etapa de pre-fusión queda identificada por una temperatura $T_{on\ PRE}$ y una temperatura de finalización $T_{off\ PRE}$. En la figura 6.17 se presentan estas temperaturas sobre un típico ZFC. El inicio y final de esta etapa se caracteriza por un cambio en la derivada de la curva, el cual se puede observar en la figura 6.18. El final de esta etapa coincide con el inicio del proceso de fusión, por lo cual la temperatura final de la pre-fusión $T_{off\ PRE}$ y la temperatura de inicio de la fusión ZFC, $T_{on\ pico\ fusión\ ZFC}$ es la misma. Además, acompañan a la fusión ZFC las temperaturas $T_{max\ pico\ fusión\ ZFC}$ y $T_{off\ pico\ fusión\ ZFC}$.

En las figuras 6.19 se presentan las temperaturas características en el calentamiento de una medida FCW. En este proceso existe una temperatura a la cual el

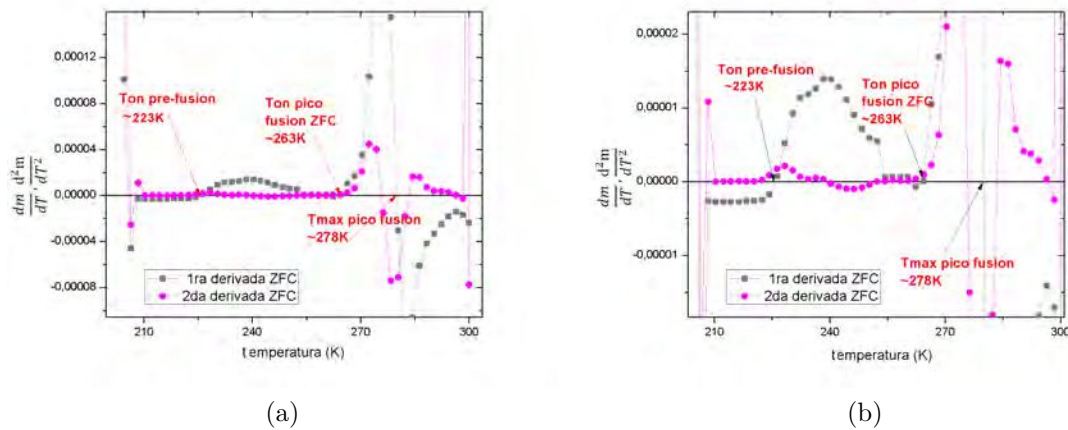


Figura 6.18: Criterio para el análisis de las temperaturas de fusión ZFC en base a la 1ra y 2da derivada de una medida ZFC-FCW-short. a. Primera y segunda derivada de la medida ZFC. b. Figura a. ampliada.

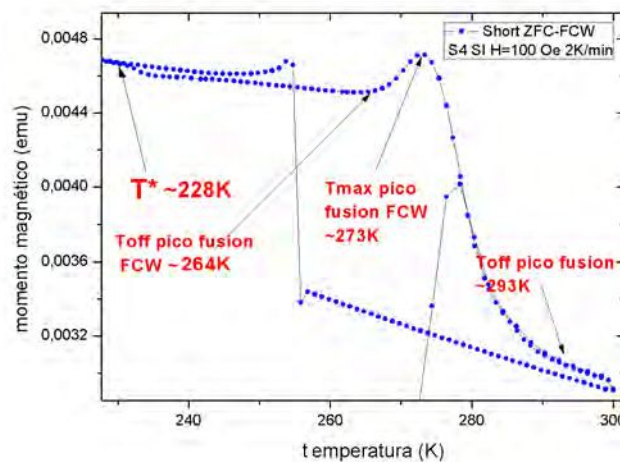


Figura 6.19: Ejemplo de la caracterización de las temperaturas de la fusión FCW en una medida ZFC-FCW-short.

momento magnético no tiene el mismo valor que en el enfriamiento. Esta temperatura determina el inicio de la pre-fusión en la medida FCW y se denomina T^* . Sustituimos un nombre con el prefijo **Ton**_{PRE} por T^* con el objetivo de distinguirla del resto, ya que será muy utilizada. A esta temperatura se observa un cambio de comportamiento, que se evidencia también por un cambio en la derivada (ver figura 6.20). A partir de esta temperatura el sistema pierde el carácter de reversibilidad (por debajo de la temperatura T^* el ferrofluido en estado sólido se encuentra en equilibrio termodinámico). El apartamiento entre ambas curvas por encima de T^* indica que a partir de esa temperatura inició el proceso de fusión. Es una etapa de fusión parcial y previa a la fusión completa, a la que (por analogía con lo observado en el ZFC) denominamos pre-fusión. Es muy importante también señalar que es-

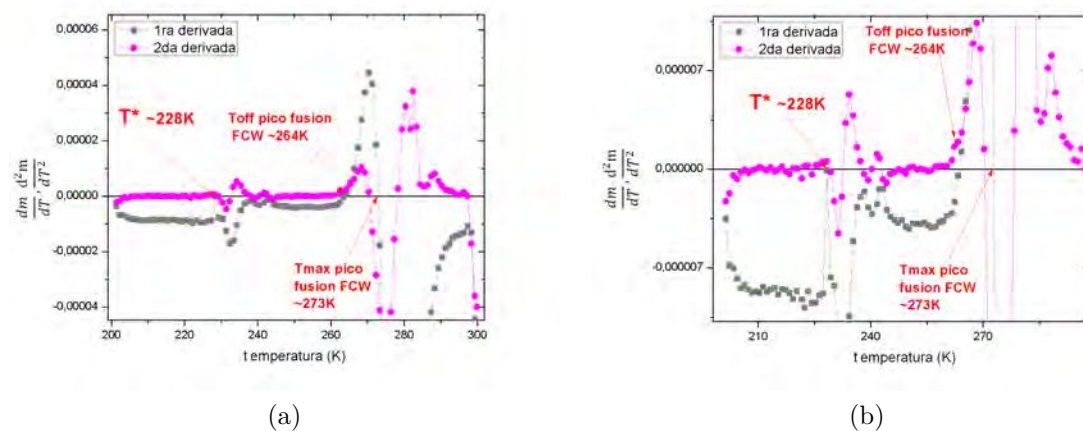


Figura 6.20: Criterio para el análisis de las temperaturas del fusión FCW en base a la 1ra y 2da derivada de una medida ZFC-FCW-short. a. Primera y segunda derivada de la medida de la fusión FCW. b. Figura a. ampliada.

ta temperatura, T^* , resulta (en aquellas casos en que fue posible la comparación) muy cercana a la temperatura de inicio de pre-fusión del ZFC, $T_{on\ PRE}$. Completan el conjunto de temperaturas de la curva de calentamiento FCW las temperaturas **Ton pico fusión ZFC**, **Tmax pico fusión ZFC** y **Toff pico fusión ZFC**. Las cuales también guardan similitud con sus análogas en el proceso de fusión ZFC, característica de la que conversaremos más adelante.

La temperatura a la cual los calentamientos del ZFC y el FCW coinciden la denominamos $T_{ZFC-FCW}$ (ver figura 6.16). Determina que a partir de ese instante el sistema se encuentra totalmente en líquido y coinciden ambas respuestas. La determinación de esta temperatura se realizó a partir de la observación directa de las medidas ZFC-FCW.

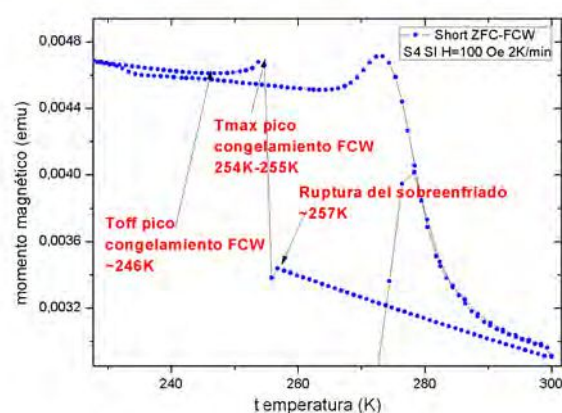


Figura 6.21: Ejemplo de la caracterización de las temperaturas del congelamiento FCW en una medida ZFC-FCW-short.

Además, en la figura 6.21 presentamos el enfriamiento de la medida FCW y

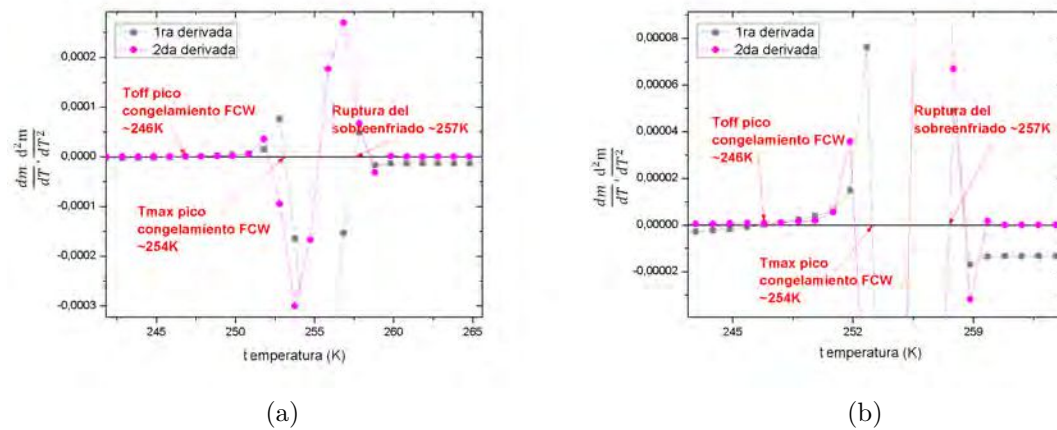


Figura 6.22: Criterio para el análisis de las temperaturas del congelamiento FCW en base a la 1ra y 2da derivada de una medida ZFC-FCW-short. a.Primer y segunda derivada de la medida del congelamiento FCW. b.Figura a (ampliada)

en la figura 6.22 el análisis realizado utilizando el criterio de la primera y segunda derivada. Este proceso se encuentra caracterizado por la temperatura de ruptura del sobreenfriado (T_s) la cual es fácil de determinar debido a que se encuentra seguida de un abrupto cambio magnético. Esta temperatura determina el inicio del pico de congelamiento. Además, acompañan el congelamiento FCW las temperaturas **Tmax pico congelamiento FCW** y **Toff pico congelamiento FCW**.

Análisis y determinación de las temperaturas características en nuestros ferrofluidos

Utilizando el criterio de la primera y segunda derivada caracterizamos las temperaturas de la zona de transición de las medidas ZFC-FCW-short de los ferrofluidos con cambio magnético positivo: S1SC, S2SC, S4SI, S4COM, SE2SI y SE3SI. A cada uno de los encapsulados de estos ferrofluidos se les realizó un conjunto de medidas a diferentes campos y a una misma velocidad de cambio de temperatura, en el magnetómetro SQUID. El detalle de la velocidad de cambio de temperatura y las temperaturas características del conjunto de medidas de cada uno de estos ferrofluidos se resumen en las tablas 6.1 y 6.2. Si clasificamos los resultados en base a la velocidad de cambio de temperatura, tenemos 19 medidas (13 medidas FCW y 6 medidas ZFC) que se realizaron a 5 K/min, 14 medidas (10 FCW y 4 ZFC) a 1 K/min y 4 medidas (2 FCW y 2 ZFC) a 2 K/min.

Las temperaturas T_s y la T_{max} del pico de congelamiento tienen las características que no varían entre los distintos encapsulados ni tampoco varían entre las diferentes medidas de un mismo encapsulado. Incluso si comparamos medidas que fueron realizadas a 1 K/min (temperatura promedio de 255.12 ± 0.33) y 5 K/min (temperatura promedio de 254.70 ± 0.87) la diferencia entre las temperaturas promedio de estos dos conjuntos de medidas esta dentro del error experimental. Si calculamos la varianza de todo el conjunto de medidas T_s sin importar la velocidad de cambio de temperatura, esta varianza es menor a 1. Análogamente, el conjunto

de medidas de la $T_{\max}$ del pico de congelamiento tiene una temperatura promedio de 251.68 ± 1.99 a 5 K/min y de 253.39 ± 1.25 a 1 K/min.

FF	H(Oe)	FCW						
		Enfriamiento			Calentamiento			
		T_s (K)	Pico		T^* (K)	T_{on} (K)	Pico	
			$T_{\max}$ (K)	T_{off} (K)			$T_{\max}$ (K)	T_{off} (K)
S1SC (5K/min)	100	253.2 ± 1.3	249.3 ± 1.9	232.0 ± 2.7	231.7 ± 1.2	264.4 ± 1.1	271.7 ± 1.2	289.0 ± 0.8
	200	253.2 ± 1.3	249.2 ± 1.0	225.7 ± 1.3				
S2SC (5K/min)	100	254.6 ± 1.2	251.8 ± 1.8	239.5 ± 3.2	234.3 ± 1.4	266.6 ± 1.3	274.4 ± 1.2	289.4 ± 0.9
	200	254.7 ± 1.2	251.9 ± 4.9	228.3 ± 1.9	228.8 ± 1.8	265.5 ± 1.9	273.1 ± 1.5	289.1 ± 0.9
	300	254.4 ± 1.2	251.8 ± 3.7	238.2 ± 1.3	235.0 ± 2.0	265.5 ± 1.9	273.1 ± 1.1	289.2 ± 0.8
	400	254.5 ± 1.2	249.3 ± 2.1	235.7 ± 1.2	234.3 ± 1.2	264.3 ± 1.2	273.0 ± 1.1	289.2 ± 0.8
S4SI (2K/min)	100	255.0 ± 0.6	254.2 ± 0.5	240.3 ± 0.5		264.9 ± 1.5	272.9 ± 1.0	291.9 ± 0.5
	200	256.4 ± 0.5	254.5 ± 0.5	231.0 ± 0.6		267.0 ± 1.4	273.9 ± 0.6	292.5 ± 0.8
SE3SI (1K/min)	50	254.9 ± 0.2				243.7 ± 0.5	272.7 ± 0.5	282.7 ± 0.3
	100	254.8 ± 0.2	253.0 ± 0.5	236.3 ± 0.5	236.7 ± 0.5	250.7 ± 0.5	271.7 ± 0.5	281.5 ± 0.3
	250	254.8 ± 0.2	253.5 ± 0.5	240.8 ± 1.0	237.0 ± 0.1	265.7 ± 0.6	270.7 ± 0.5	281.7 ± 0.4
	500	254.8 ± 0.1	251.7 ± 0.5	251.7 ± 0.4	245.9 ± 0.3	264.7 ± 0.5	271.2 ± 0.5	281.2 ± 0.5
SE2SI (1K/min)	50	257.4 ± 0.3	256.0 ± 0.6	246.8 ± 0.3		257.5 ± 0.2	273.1 ± 0.4	282.5 ± 0.4
	100	257.9 ± 0.5	256.6 ± 0.3	239.8 ± 0.2		258.4 ± 0.2	272.0 ± 0.6	281.5 ± 0.4
	120	257.9 ± 0.6	256.1 ± 0.3	237.4 ± 0.2		257.1 ± 0.3	271.7 ± 0.6	282.5 ± 0.5
	200	258.1 ± 0.6	256.1 ± 0.4	247.4 ± 0.4		257.5 ± 0.6	271.7 ± 0.5	284.2 ± 0.5
	500	259.2 ± 0.4	254.6 ± 0.6	247.8 ± 0.5		257.3 ± 0.3	270.8 ± 0.3	284.6 ± 0.6
	1000	257.2 ± 0.3	254.3 ± 0.3			270.7 ± 0.6		
S4COM (5K/min)	50	256.6 ± 1.3	253.7 ± 0.6	248.4 ± 0.6	-250 K (ruido)"	267.3 ± 0.5	273.5 ± 1.4	286.5 ± 1.8
	100	255.7 ± 2.1	252.5 ± 1.0	247.4 ± 0.4		266.4 ± 0.7	273.3 ± 2.0	286.5 ± 1.5
	200	255.6 ± 2.1	252.6 ± 0.5	246.8 ± 0.5		265.4 ± 1.0	273.2 ± 0.2	288.5 ± 0.2
	300	254.6 ± 1.2	252.6 ± 0.5	247.2 ± 0.6		265.3 ± 0.5	273.3 ± 0.5	288.0 ± 0.5
	400	254.6 ± 1.7	252.5 ± 0.5	246.5 ± 0.4		262.3 ± 0.5	272.2 ± 0.3	288.6 ± 0.3
	500	254.5 ± 0.9	253.6 ± 0.4	248.7 ± 0.4		263.1 ± 0.4	271.5	289.2 ± 0.6
	600	254.9 ± 1.0	253.5 ± 0.4	247.8 ± 0.9		260.4 ± 0.5	271.3	289.5 ± 0.6

Tabla 6.1: Resumen de los temperaturas características de las medidas FCW.

FF	H(Oe)	ZFC					
		Pico			$T_{ZFC-FCW}$ (K)	PRE-FUSIÓN	
		Ton (K)	Tmax (K)	Toff (K)		Ton _{PRE} (K)	Toff _{PRE} (K)
S1SC (5K/min)	100	268.2±0.1	277.0±1.3	289.0±0.8	279.5±1.2	223.0±1.1	268.2±0.1
	200	264.3±1.2	276.9±1.2	290.1±1.1		220.5±0.1	264.3±1.2
S2SC (5K/min)	100	266.8±1.2	277.0±1.3	289.4±0.9	277.0±1.3	234.3±1.3	266.8±1.2
	200	268.0±1.0	275.7±1.1	289.1±0.9	279.5±1.0	239.4±1.2	268.0±0.6
	300	269.3±1.3	275.6±1.1	289.2±0.8	276.8±1.2	234.4±1.3	265.6±0.6
	400	265.6±1.0	275.7±1.0	289.2±0.8	275.7±1.0	240.0±0.5	260.5±0.2
S4SI (2K/min)	100	269.4±1.0	277.4±1.0	291.9±0.5		226.4±0.5	269.4±1.0
	200	270.1±0.1	278.8±0.7	292.5±0.8		225.3±0.5	270.1±0.1
SE3SI (1K/min)	50	273.2±0.6	275.7±0.5	282.7±0.1		240.7±0.1	273.2±0.2
	100	272.7±0.5	275.3±0.5	282.3±0.5	276.0±0.5	238.7±0.4	272.7±0.5
	250	271.7±0.5	275.8±0.5	282.6±0.5	275.7±0.5	235.6±0.3	271.7±0.5
	500	271.7±0.5	275.8±0.5	282.1±0.4	282.6±0.5	234.7±0.2	271.7±0.5

Tabla 6.2: Resumen de los temperaturas características de las medidas ZFC.

La determinación de T_s en los congelamientos en los FCW es muy precisa debido al carácter abrupto del cambio magnético. La particularidad de las temperaturas de sobreenfriado registradas en los medidas FCW de los ferrofluidos es que son muy parecidas entre sí, independientemente del ferrofluido, la velocidad de cambio de temperatura e incluso el volumen del encapsulado de muestra (ferrofluidos SE2SI y SE3SI). Esta característica se mantiene aún si incluimos en el conjunto de estas temperaturas las correspondientes a muestras con cambio magnético negativo (ver figura 6.23). Pero, si incluimos medidas realizadas en el VSM del IFLP (ver medidas de S5SI, S5SC y S5PI en la figura 6.23) la variación de estas medidas es muy grande. Concluimos entonces que la T_s de las medidas realizadas en SQUID se encuentra en un rango entre 253-257 K. Mientras que las medidas realizadas en el VSM muestran mayor dispersión. La independencia de la T_s registrada apoya la hipótesis de que esta temperatura es propia del fluido portador. La T_{max} en el congelamiento es muy cercana a la de la ruptura de sobreenfriado y por lo tanto con una repetibilidad muy parecida a esta última.

Por otro lado la medida T_{off} del pico de congelamiento, así como todas las temperaturas características de la fusión FCW y ZFC muestran una variación dentro del conjunto de medidas de un mismo encapsulado, y otra variación debido al cambio de la velocidad de cambio de temperatura. La variación debido al cambio de velocidad de enfriamiento. Por ejemplo, para la temperatura T^* de la fusión FCW, las temperaturas promedio a 1 K/min y a 5 K/min son 232.81 ± 1.51 y 239.86 ± 0.28 respectivamente. Si calculamos la varianza dentro del conjunto de medidas a 1 K/min, esta es de 27, mucho más grande que la varianza mostrada por las 2 primeras temperaturas del proceso de enfriamiento (más de 20 veces más grande). La velocidad de cambio de temperatura juega un rol importante en la determinación de las temperaturas, más adelante, en la sección de CM positivo se expone esto último

en más detalle.

Otra característica a observar es que las temperaturas características (T_{on} , T_{max} y T_{off}) de los procesos de fusión, tanto en la curva del calentamiento del FCW como en el ZFC, ocurren a temperaturas similares o en los mismos rangos de temperatura para conjuntos medidos a la misma velocidad de cambio de temperatura, aún tratándose de diferentes encapsulados. Por ejemplo, a 5 K/min las temperaturas T_{on} pico de fusión FCW ocurren en un rango de 264 a 267 K y las temperaturas T_{on} del pico ZFC ocurren en un rango de 265 a 268 K. Además, también a 5 K/min, la temperatura T_{off} del pico de fusión en un rango de 287 a 289 K para ambos protocolos (ZFC y FCW) y la temperatura de máximo de los picos de fusión a ~ 273 K en los FCWs y a ~ 275 K en los ZFCs (el rango de valores tiene menos dispersión). El conjunto de medidas a 5 K/min agrupa encapsulados de 100 μ l (SE3SI) y 50 μ l (los demás) además de diferentes tipos de ferrofluido (COM, SC y SI). Análogamente, en las medidas a 1 K/min (SE3SI) las temperaturas de inicio (260-265 K) y final (~ 282 K) coinciden para las medidas FCW y ZFC. Además las medidas del máximo FCW (~ 272 K) y ZFC (~ 275 K) se separan un par de grados. De este resultados concluimos que el proceso de fusión inicia y finaliza, para medidas con la misma velocidad de cambio de temperatura, en el mismo rango de temperaturas para ambos protocolos de medida independientemente del campo magnético aplicado, el tipo de ferrofluido y el volumen del encapsulado.

Creemos que la temperatura T_{on} determina el inicio de la fusión (fusión completa posterior a la pre-fusión), la temperatura T_{max} la finalización de la fusión (todo el ferrofluido se encuentra en estado líquido) y la T_{off} es la temperatura a la que el sistema finaliza el proceso e inicia el retorno al equilibrio con el baño térmico circundante (termalización). Las dos primeras asociaciones están en buen acuerdo con lo observado en las medidas DSC de estos ferrofluidos, las temperaturas T_{on} y T_{max} se parecen a las temperaturas de inicio (~ 260 K) y final (~ 273 K) de la fusión en las medidas DSC y la tercera asociación se basa en la fuerte dependencia de T_{off} con la tasa de calentamiento (280 K para la SE3SI a 1K/min y 290 K para las S2SC y S1SC a 5 K/min).

En resumen, los procesos de fusión tanto en la medida ZFC como en la medida del calentamiento del FCW son análogos, ambos parecen tener dos etapas principales: la pre-fusión donde se realiza un descongelamiento parcial y la fusión total. Ambas medidas presentan las temperaturas características a temperaturas similares, por lo tanto se concluye que no depende de la distribución de anisotropías del sistema. El proceso calorimétrico detrás de la medida magnética durante la fusión de un ferrofluido es el mismo independientemente de la aplicación o no de un campo magnético durante el enfriamiento.

Es importante aclarar que en toda esta sección caracterizamos en su mayoría medidas realizadas en el SQUID, ya que el ruido presente en las medidas VSM medidas en el IFLP de La Plata no permite caracterizar las temperaturas alrededor de las transiciones de fase. La única excepción es la T_s , ya que el cambio magnético abrupto permite la caracterización. Pero aún, la caracterización de esta medida muestra una dispersión muy grande que parece ser consecuencia del ruido del equipo (ver figuras 6.23). Además del ruido, la forma de los estados de equilibrio es diferente. No encontramos una tendencia lineal de los estados de equilibrio para el FF en estado

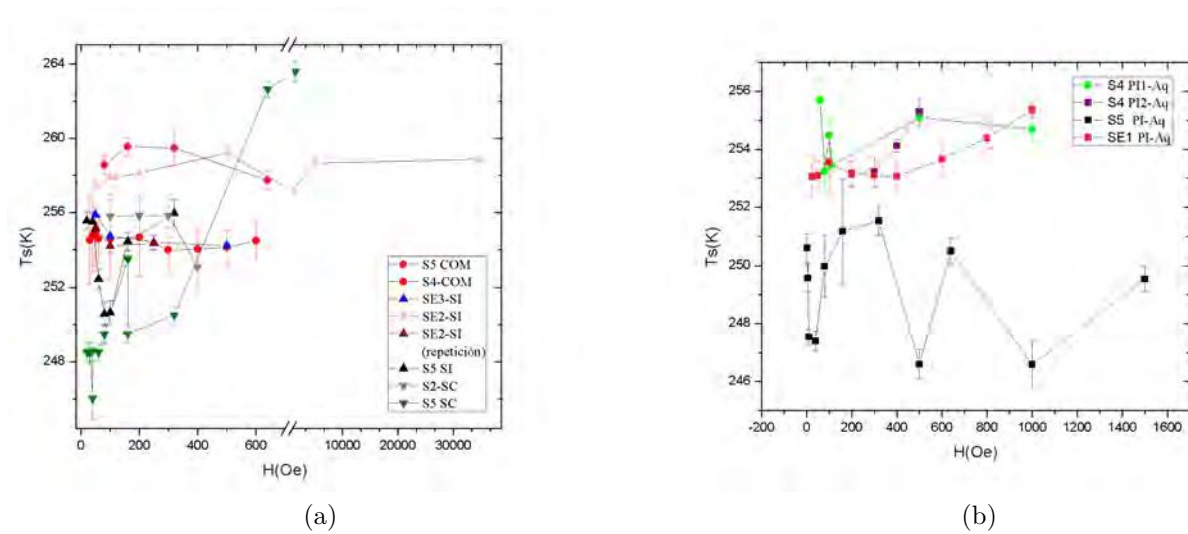


Figura 6.23: Variación de la temperatura de sobreenfriado en función del campo aplicado en ferrofluidos con cambio magnético positivo (a) y negativo (b). Las medidas se realizaron a velocidades en un rango de 2 a 4 K/min.

líquido y sólido, sino una curvatura a temperaturas por debajo de 200 K, lo cual dificulta aún más la determinación de las temperaturas características. Creemos que esto se debe a la diferencia del tiempo de relajación entre los dos equipos.

Finalizaremos la sección, comentando algunas características particulares de los picos de congelamiento y fusión de la transición de fase. La forma de estos varía con el campo magnético aplicado. Ver por ejemplo la figura 6.34 del conjunto de medidas del ferrofluido SE2SI (1K/min). En esa serie de medidas se observa que para campos magnéticos muy grandes o muy pequeños el pico disminuye su magnitud hasta ya no distinguirse en la medida. Estas medidas son similares a las de la muestra de paladio encapsulada con agua destilada. Otro ejemplo son las medidas de la muestra SE3SI (6.35). En estas muestras el pico del congelamiento FCW no se distingue (el aumento de magnetización por encima del estado de equilibrio es muy leve) y el pico FCW asociado al proceso de fusión se parece más a una meseta (se distingue una estabilización en el momento magnético). En la figura 6.35 se presenta todo un conjunto de medidas de este ferrofluido en el que no existe un pico de congelamiento y el pico de fusión se parece más a una meseta. Este ferrofluido se diferencia de los demás por presentar NP mucho más pequeñas por TEM (del orden de 6 o 7 nm), esta podría ser una de las razones por las que los picos de la zona de transición no son tan evidentes en las medidas.

6.3.3. Histéresis térmica aparente: Fenómeno de sobreenfriado

En las medidas FCW, el momento magnético aparenta presentar una histéresis térmica. Adjetivamos a este fenómeno como aparente para destacar que no es real la histéresis térmica del momento con la temperatura de la muestra. Hay que tener presente aquí una vez más que la temperatura reportada en las medidas FCW no

es la de la muestra si no la del baño térmico del equipo, y que en condiciones de no equilibrio pueden no coincidir. Esto es lo que sucede cuando la muestra experimenta una transición de fase fuera de equilibrio. El fenómeno que subyace detrás de esta aparente histéresis térmica del momento es el fenómeno de sobreenfriado del líquido portador. El proceso de enfriamiento en nuestras muestras siempre incluye una etapa metaestable en la que el medio permanece en estado líquido aún por debajo de la temperatura de congelamiento del líquido portador. Esta etapa se extiende hasta temperaturas próximas a los 250 K. A dicha temperatura se interrumpe el estado metaestable, se inicia la solidificación del medio mientras este alcanza abruptamente la temperatura de congelamiento del medio portador (próxima a 273 K). En cambio, este fenómeno no se presenta en el proceso de fusión, ocurriendo siempre en torno a los 273 K. Lo descrito resulta entonces en lo que llamamos histéresis térmica aparente del momento magnético en las medidas FCW.

El mencionado fenómeno de sobreenfriado se condice con lo observado en muchas medidas de cambio magnético positivo: al finalizar el sobreenfriado el momento magnético disminuye hasta alcanzar el momento magnético cercano a la temperatura de 273 K y luego retorna al valor asociado a 250 K. En medidas con cambio magnético negativo también ocurre el descenso del momento a valores asociados a 273 K y se hace evidente en las medidas por algún pico, escalón o anomalía en la medida. Posteriormente el proceso de congelamiento y el enfriamiento continúan. Es por ello que se tiene la hipótesis de que la histéresis térmica del momento sólo es aparente, producto de la diferencia entre la temperatura registrada por el equipo y la temperatura verdadera de la muestra. Debido al estado metaestable existe una primera etapa del congelamiento a la T_s donde ocurre un primer congelamiento abrupto de una fracción de muestra y posteriormente a la temperatura de 273 K inicia continúa el congelamiento de la fracción faltante de muestra. El proceso de transición de fase de líquido a sólido en medidas FCW será explicado detalladamente en las subsecciones de “Cambio magnético positivo” y “Cambio magnético negativo” de la sección siguiente

6.3.4. Cambio magnético positivo y negativo

Iniciaremos esta sección recordando las características descritas en las medidas de la muestra de paladio encapsulada con agua. En estas medidas, la transición de fase del líquido circundante se evidencia en la medida magnética por la diferencia de temperatura registrada respecto a la verdadera. Excluyendo esas singularidades debido a la falsa lectura de la temperatura, el momento magnético de la muestra mantiene un mismo comportamiento cuasi-lineal antes y después del proceso de cambio de fase (ver figura 6.6).

En los ferrofluidos en cambio, se evidencia una diferencia entre los comportamientos cuasi-lineales en cada fase. Por ejemplo, en el congelamiento, se observa que una vez finalizado el sobreenfriado, y estabilizado el sistema, la magnetización del sistema evoluciona en un comportamiento cuasi-lineal pero con un momento muy diferente del que el sistema presentaba antes de la transición de fase. Este cambio abrupto en la magnetización, es el fenómeno en el que mayormente nos concentramos en el estudio de esta tesis. Este tipo de cambio abrupto se encuentra presente

en el congelamiento, fusión FCW y fusión del ZFC. Aunque en este último caso el origen del cambio magnético puede ser diferente.

Como hemos señalado al inicio de este capítulo, en las medidas realizadas siguiendo el protocolo FCW se encontraron dos variantes principales que se pueden agrupar en dos conjuntos. Un conjunto presenta un aumento del momento magnético en el cambio de fase de líquido a sólido (cambio magnético positivo, ver figura 6.1-b) y otro conjunto presenta una disminución del momento magnético en la solidificación (cambio magnético negativo, ver figura 6.2-b). Cada ferrofluido queda caracterizado por un único tipo de cambio magnético, cuya magnitud varía en función al campo aplicado.

Es importante recordar que el cambio magnético alrededor de la transición de fase ya ha sido reportado en la literatura [8–10] tanto en medidas ZFC como en las FCW. Los artículos de Morales *et al.* [11] y De la Presa *et al.* [10] son algunos de los que reportan cambios magnéticos en coloides que tienen como fluidos portadores soluciones orgánicas. El trabajo de Wen *et al.* [8] es uno de los primeros que presenta entre sus medidas experimentales los dos tipos de cambio (positivo y negativo) que también investigamos en esta tesis³. Sin embargo en ninguno de estos artículos los autores han estudiado en profundidad el origen de este cambio magnético en la transición de fase, ni las características del coloide que podrían definir el tipo de cambio de magnetización.

El cambio magnético positivo (ver figura 6.1) ha sido observado en tres tipos de muestras: las COM, SI y SC. Mientras que el cambio magnético negativo se ha observado en las muestras que han sido preparadas en base a la resuspensión de la muestra PI⁴. En base a esta dependencia con el tipo de separación, surge la hipótesis de que el tipo de cambio magnético tiene su origen en el tipo de población de nanopartículas del ferrofluido.

Además, cabe destacar que las medidas con cambio magnético positivo presentan, a diferencia de las otras, una etapa intermedia entre el estado sólido y líquido la cual denominamos pre-fusión. Esta etapa se evidencia tanto en las medidas ZFC como en las FCW. La evidencia de la existencia de esta etapa, así como sus características serán estudiadas más adelante en la sección 6.3.7 que lleva el mismo nombre: “Etapa de pre-fusión”.

Cambio magnético negativo

Las muestras con cambio magnético negativo son aquellas que tienen una disminución en el momento magnético al solidificar.

A la temperatura de T_s el equipo registra una disminución abrupta en el momento magnético (llamado cambio magnético negativo). Este cambio magnético

³Estos tres trabajos son explicados en mayor detalle en la sección 1.4 de la introducción de la presente tesis

⁴Los ferrofluidos a los que denominamos muestra completa (COM) son los ferrofluidos que son producto directo de la síntesis de coprecipitación. Los ferrofluidos que se originan después de algún tipo de separación física (imán o centrífuga) son los SI y SC (sobrenadantes) y los PI-Aq y PI-Ac (pellet resuspendido en agua destilada y solución de ácido cítrico respectivamente) En el capítulo de “Síntesis y preparación de muestras” se explica detalladamente las diferencias entre los diferentes tipos de ferrofluidos

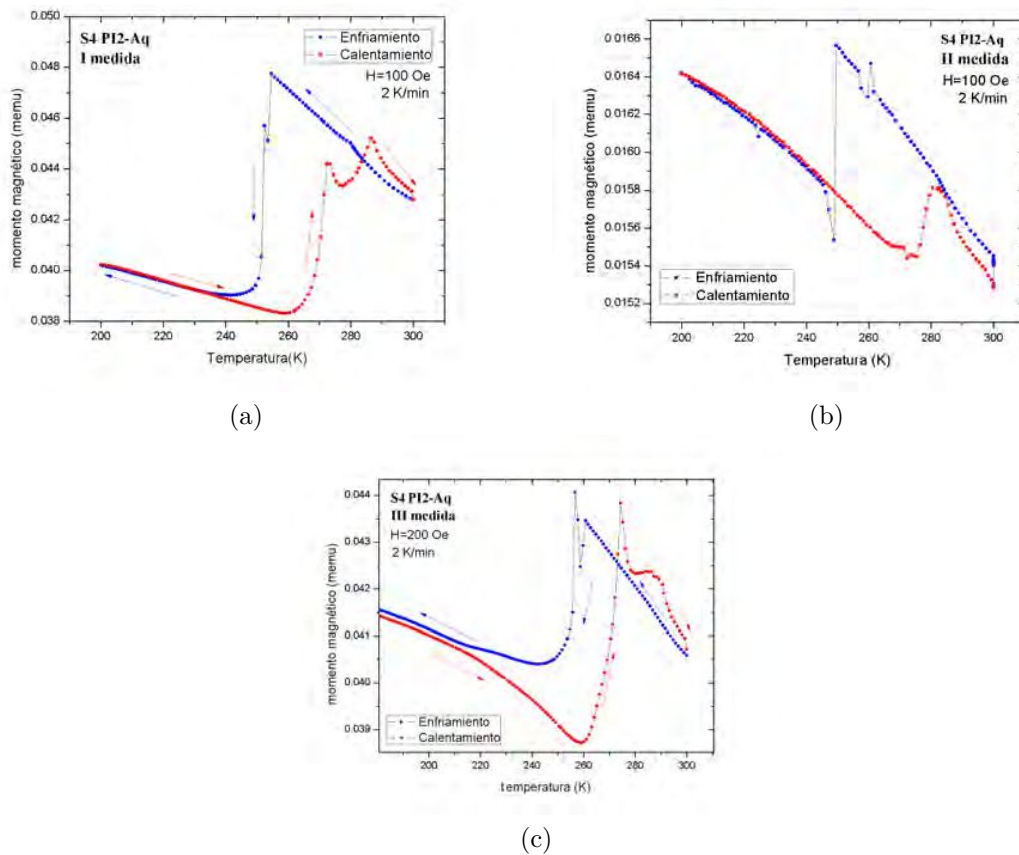
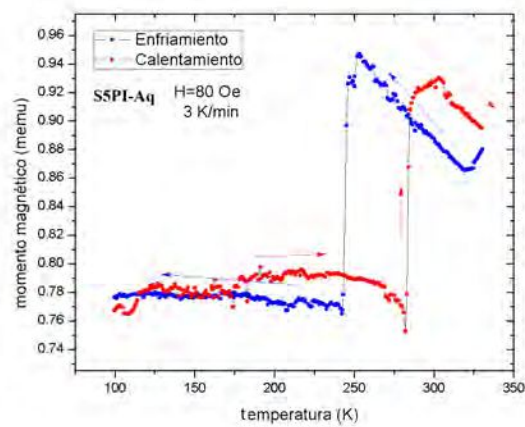
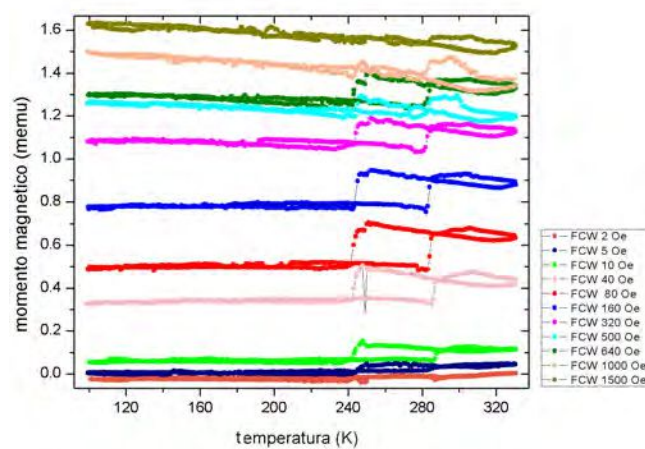


Figura 6.24: Medidas FCW de 3 diferentes encapsulados (~ 50 mg) del ferrofluido S4PI-Aq (o S4PI⁵) medidas en el magnetómetro SQUID de la UBA(I y II) y en el SQUID del ICMA (III). Todas las medidas han sido realizadas a una velocidad de 2 K/min.

negativo suele estar compuesto de dos procesos consecutivos. En el primer proceso el momento magnético disminuye abruptamente hasta alcanzar un valor equivalente al momento registrado a 273 K, y en el segundo proceso el momento magnético sigue disminuyendo hasta alcanzar un momento magnético mucho menor, que coincide con el momento magnético de la muestra a una temperatura alta por encima de 300 K. Estos dos procesos se han observado en las medidas experimentales de los ferrofluidos S4PI2-Aq y S5PI-Aq. El ferrofluido S4PI2-Aq fue medido tres veces, de las cuales dos veces (ver figura 6.24-a y -c de los encapsulados S4PI2-Aq(I) y S4PI2-Aq(III)) presentan picos de perturbación cuando el momento magnético alcanza el momento que tendría la muestra si se encontrara a 273 K. Posteriormente a este pico le sigue una segunda etapa donde cae abruptamente el momento. Notar que estas dos medidas del mismo ferrofluido fueron realizadas en diferentes equipos (SQUID de la UBA y SQUID del ICMA) y en diferentes meses, y a pesar de eso las características se mantienen. Todas las medidas FCW del S4PI2-Aq(I) realizadas a diferentes campos presentan el cambio magnético en 2 partes bien diferenciadas (ver el cambio magnético escalonado en la figura 6.28). Análogamente, las medidas FCW



(a)



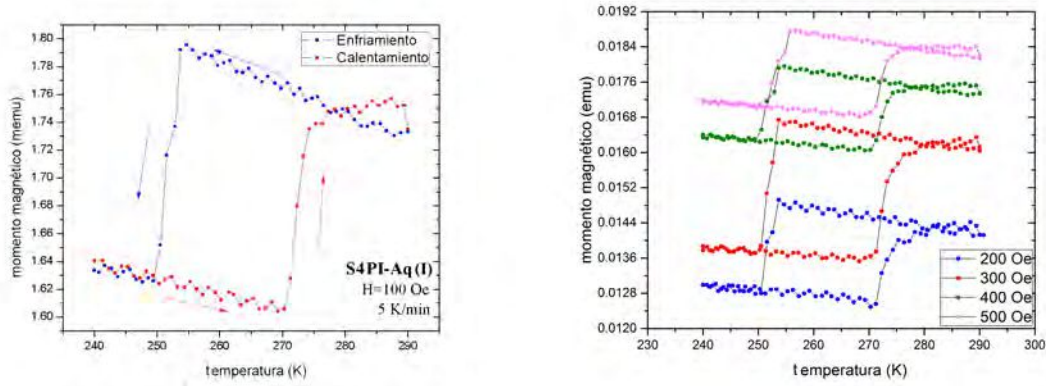
(b)

Figura 6.25: Medidas FCW del ferrofluido S5PI-Aq. a.FCW modelo del ferrofluido S5PI-Aq a 80 Oe y 3 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S5PI-Aq.

(a diferentes campos e igual velocidad de cambio de temperatura) del ferrofluido S5-PI-Aq medidas en un magnetómetro VSM (ver el cambio magnético escalonado en la figura 6.25) también presentan una singularidad cuando el momento magnético alcanza el momento que tendría la muestra a 273 K.

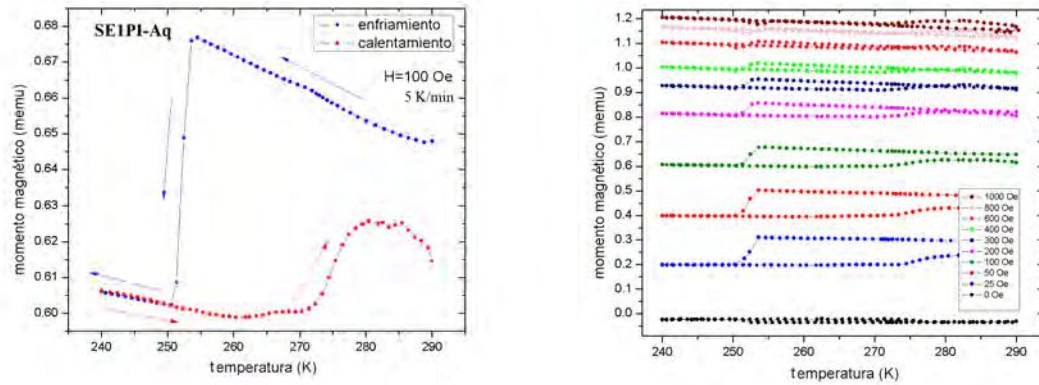
En conclusión, se observa que al romper el sobreenfriado, el momento magnético disminuye al valor que corresponde en estado líquido a la temperatura de mezcla de fase. Esta característica se observa en este tipo de ferrofluidos y se preserva a pesar de que los encapsulados fueron medidos en diferentes equipos, con diferentes campos de congelamiento y velocidad de cambio de temperatura. Esta característica se preserva a pesar de que sus curvas FCW tienen otras características que los diferencian: forma del cambio magnético y diferentes pendientes de los estados de equilibrio.

Una de las principales características de las medidas de cambio magnético negativo es que no son tan reproducibles como las de cambio magnético positivo. En



(a) FCW modelo del ferrofluido S4PI a 100 Oe y 5 K/min (b) Serie de medidas FCW del ferrofluido S4PI-Aq.

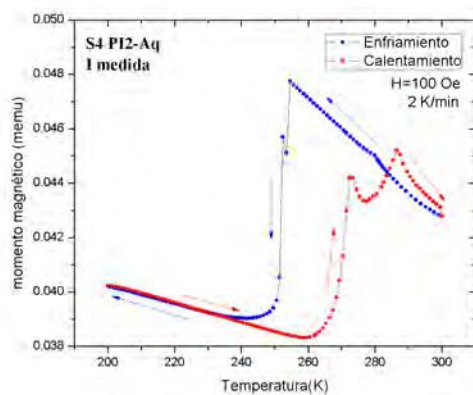
Figura 6.26: Medidas FCW del ferrofluido S4PI-Aq



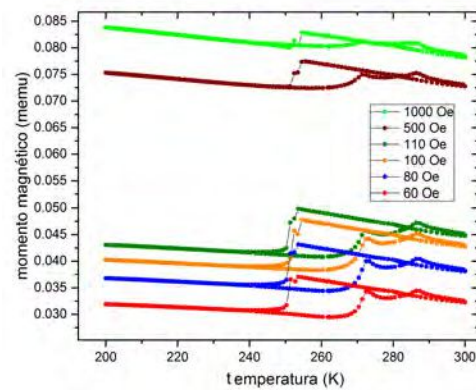
(a) FCW modelo del ferrofluido SE1PI-Aq a 100 Oe y 5 K/min (b) Serie de medidas FCW del ferrofluido SE1PI-Aq

Figura 6.27: Medidas FCW del ferrofluido SE1PI-Aq

la figura 6.24 hay tres medidas diferentes de un mismo ferrofluido (encapsulados distintos y fechas diferentes, con intervalos de tiempo entre medidas de aproximadamente dos meses). Los encapsulados S4PI2-Aq(I) y S4PI2-Aq(II) se realizaron en el SQUID de la UBA, mientras que el S4PI2-Aq(III) en el SQUID del ICMA-B-Barcelona. Las tres medidas se realizaron en condiciones similares: misma tasa de variación de temperatura (2 K/min) y campo magnético aplicado en el enfriamiento de 100 Oe (S4PI2-Aq(I) y S4PI2-Aq(II)) y 200 Oe (S4PI2-Aq(III)). Sin embargo tienen comportamientos claramente diferentes. En particular el valor del momento registrado durante el proceso de fusión y las características de la medida del calentamiento FCW son notablemente diferentes en los tres casos. Incluso la estabilización o finalización del proceso de congelamiento no es repetible, por ejemplo en la medida del encapsulado II del ferrofluido S4PI-Aq se presenta un pico al finalizar el congelamiento que no se observa en ninguna otra (ver la figura 6.29). En conclusión,

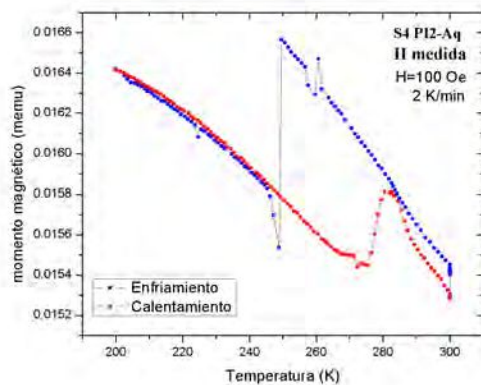


(a) FCW modelo del ferrofuido S4PI2-Aq (I) a 100 Oe y 2 K/min

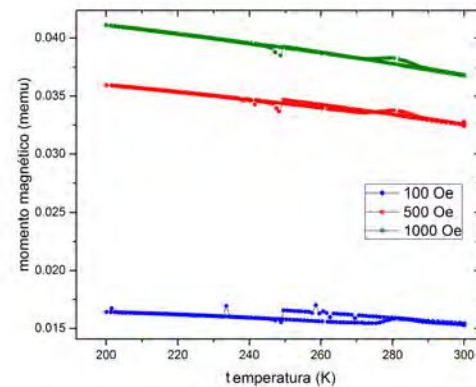


(b) Serie de medidas FCW del ferrofuido S4PI2-Aq (I)

Figura 6.28: Medidas FCW del ferrofuido S4PI2-Aq (I)



(a) FCW modelo del ferrofuido S4PI2 (II) medida



(b) Serie de medidas FCW del ferrofuido S4PI2 (II) medida

Figura 6.29: Medidas FCW del ferrofuido S4PI2 (II)

este tipo de ferrofuido parece cambiar con el tiempo, tiene dudosas características de estabilidad y evidencia diferentes respuestas magnéticas para un mismo campo magnético aplicado en el congelamiento del ferrofuido.

Otra de las características es que, generalmente, presentan un cambio de magnetización sin presencia de picos en los procesos de cambio de fase (fusión o solidificación). A este tipo de cambios magnéticos los denominamos cambios magnéticos *cuadrados* debido a la apariencia de la medida alrededor de las transiciones sólido-líquido en ausencia de estados de no equilibrio (ver figuras 6.26, 6.27 y 6.29).

La magnitud del campo aplicado en la medida determina la magnitud del cambio magnético. Una característica común a los diferentes ferrofuidos con cambio magnético negativo es que en medidas realizadas con campos magnéticos del orden de 1000 Oe el cambio magnético es nulo, como ejemplo tenemos las medidas FCW de los

ferrofluidos S5PI-Aq y la S4PI2-Aq realizadas con campos magnéticos de este orden (ver figuras 6.29, 6.26 y 6.29). En particular las medidas del segundo encapsulado del ferrofluido S4PI2-Aq realizadas a 500 y 1000 Oe tienen un notable parecido con las medidas de la muestra de Pd con agua destilada.

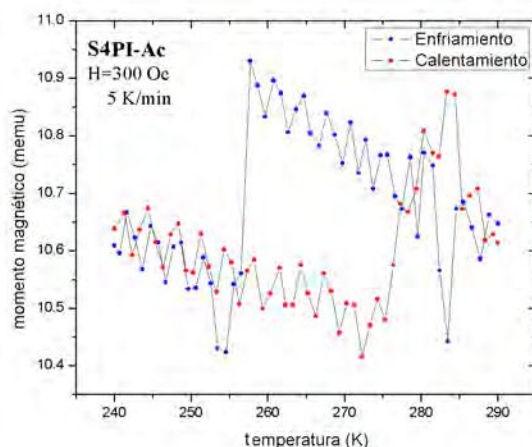


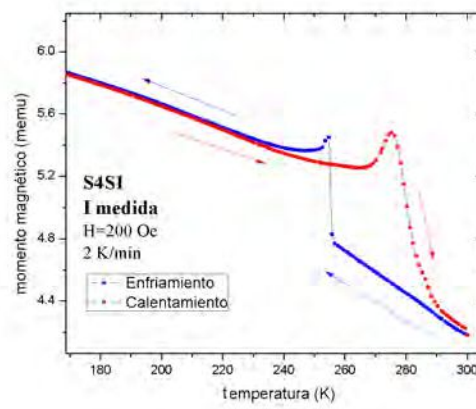
Figura 6.30: FCW modelo del ferrofluido S4PI-Ac a 300 K y 5 K/min.

Por último reportamos que la muestra preparada en base a la resuspensión del pellet en una solución de ácido cítrico de 20 mg/ml (S4PI-Ac, figura 6.30) sigue el mismo patrón de medida que las muestras resuspendidas en agua destilada. Esta muestra es aún más inestable que las anteriores, a simple vista decanta. Por esto no se prosiguió con la preparación de este tipo de resuspensión ya que al no obtener un coloide estable no se podía caracterizar magnéticamente de manera confiable.

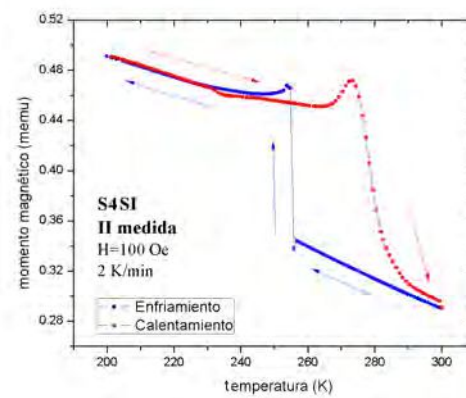
Cambio magnético positivo

Las muestras que presentan el cambio magnético positivo se caracterizan por la repetibilidad en las medidas. Al decir repetibilidad nos referimos a que las medidas siguen un patrón bien definido como por ejemplo la medida mostrada en la figura 6.1 que fue descrita en detalle en la introducción de este capítulo. Si comparamos las muestras del tipo SI (ver figuras 6.31, 6.32, 6.33, 6.34 y 6.35), del tipo COM (ver figuras 6.36 y 6.37) y del tipo SC (ver figuras 6.38, 6.39 y 6.40) se observan las mismas características en las medidas a pesar que son ferrofluidos conformados por diferente población de partículas. Si comparamos, por ejemplo, distintas muestras del mismo ferrofluido, S4SI (I) (ver figura 6.31-a), S4SI (II) (ver figura 6.31-b) y S4-SI (III) (ver figura 6.31-c); que han sido medidas en el SQUID de la UBA, en el VSM del ICMA B y en el VSM de la UNLP respectivamente; comprobaremos que las medidas son muy similares entre sí⁶. De las medidas a diferentes velocidades de cambio de

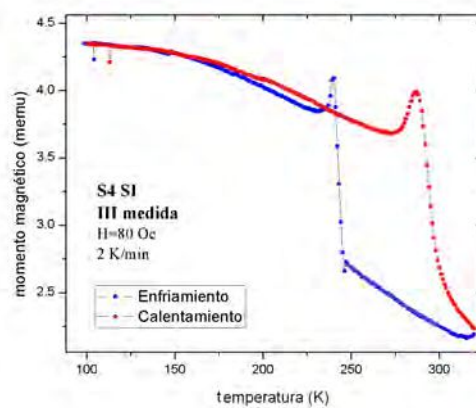
⁶Las muestras presentan pequeñas diferencias en el proceso de fusión debido a que la velocidad en la última medida (III) no es exactamente de 2 K/min debido a que el VSM de la UNLP no posee un control de la temperatura de precisión similar a la de un magnetómetro SQUID



(a)

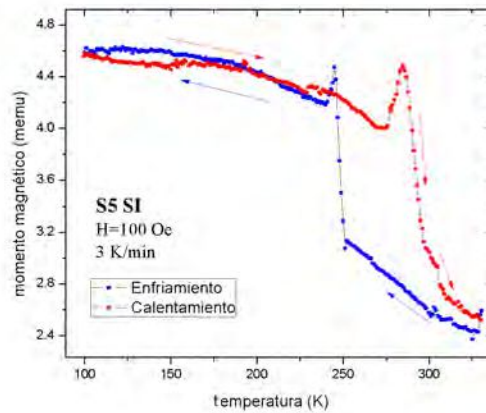


(b)

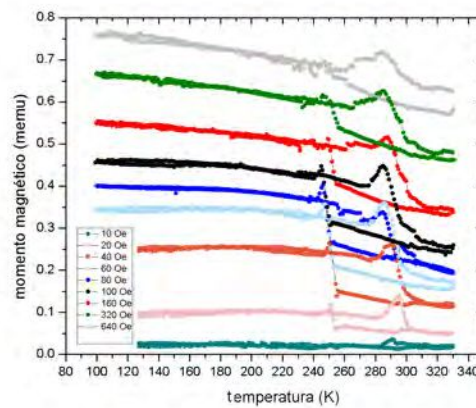


(c)

Figura 6.31: Medidas FCW de 3 diferentes encapsulados (~ 50 mg) del ferrofluido S4SI medidas en el magnetómetro SQUID de la UBA (I), en el VSM del ICMAB (II) y en el VSM de la UNLP (III). Todas las medidas han sido realizadas a una velocidad de cambio de temperatura de 2 K/min.



(a)



(b)

Figura 6.32: Medidas FCW del ferrofluido S5SI. a.FCW modelo del ferrofluido S5SI a 100 Oe y 3 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S5SI.

temperatura de los encapsulados de 100uL de los ferrofluidos SE3SI (ver figura 6.41-c) y SE2SI (ver figura 6.41-a y b) se deduce que el comportamiento patrón de las muestras también es similar a velocidades de cambio de temperatura distintas. Es importante aclarar que aunque el proceso de congelamiento es repetitivo, los picos de la fusión FCW si son afectados por la velocidad de cambio de temperatura. En conclusión, el patrón de características de los ferrofluidos con cambio magnético positivo es independiente del equipo de medida, tipo de ferrofluido (COM, SI y SC), masa del encapsulado y velocidad de cambio de temperatura.

El patrón de comportamiento de las medidas FCW con este tipo de cambio magnético inicia con una tendencia cuasilineal del enfriamiento del ferrofluido en estado líquido. Este comportamiento culmina a la temperatura T_s . A esa temperatura se inicia la solidificación, para lo cual el sistema recupera la temperatura de cambio de fase de 273 K. El inicio de la transición de fase se acompaña de un abrupto aumento en el momento magnético al que llamamos cambio magnético positivo. Seguido de este cambio magnético abrupto, el momento magnético medido disminuye (o que-

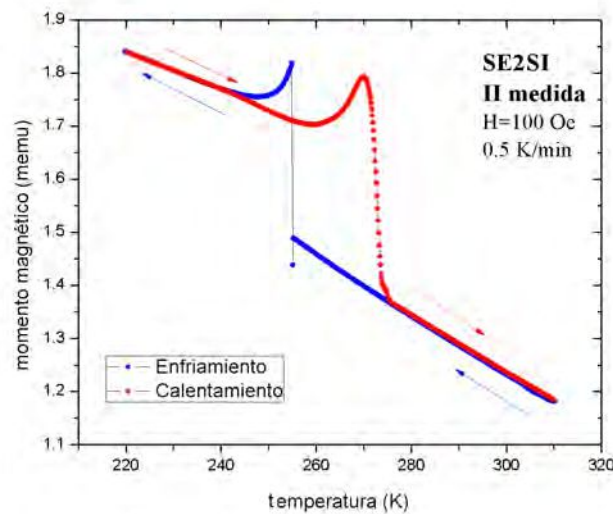
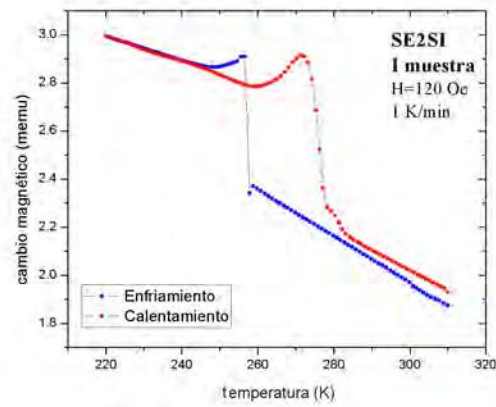


Figura 6.33: FCW modelo del ferofluido SE2SI (II) a 100 Oe y 0.5 K/min.

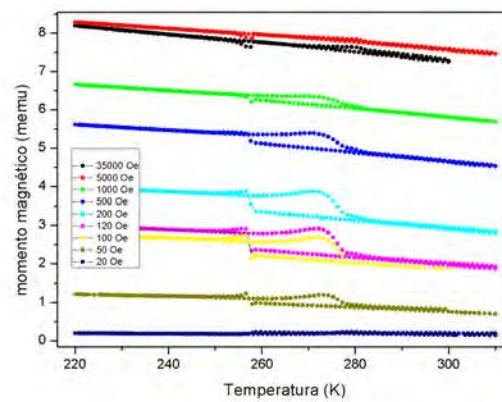
da casi constante) al disminuir la temperatura, para luego comenzar a aumentar y acomodarse en su nueva curva cuasi lineal de equilibrio. Esa disminución que presenta el momento magnético al finalizar el cambio magnético abrupto, grafica lo que denominamos el pico del enfriamiento. El cual tiene características de un proceso fuera de equilibrio, dado que su ancho y forma dependen de la velocidad de enfriamiento. Posterior a la transición a la T_s el sistema continúa el enfriamiento de la muestra en estado sólido hasta una determinada temperatura a la cual se inicia el calentamiento. Luego, la medida del calentamiento se separa de su comportamiento lineal en T^* , aumenta su momento magnético en el pico de fusión del FCW y cae a los valores que le corresponden en estado líquido. A la temperatura T_{on} del pico de fusión FCW se inicia el proceso de cambio de fase y a la temperatura T_{max} el ferofluido retorna al estado líquido para luego disminuir su momento magnético hasta alcanzar un asociado a la muestra para un sistema con libertad de rotación (ferofluido en estado líquido).

Cabe mencionar que las características principales de la curva modelo (que han sido graficadas en el FCW de la figura 6.16) como forma y repetibilidad se observan en mejor detalle para medidas realizadas lentamente. En la figura 6.33 se muestra la medida en el magnetómetro SQUID de la muestra SE2SI a 0.5 K/min.

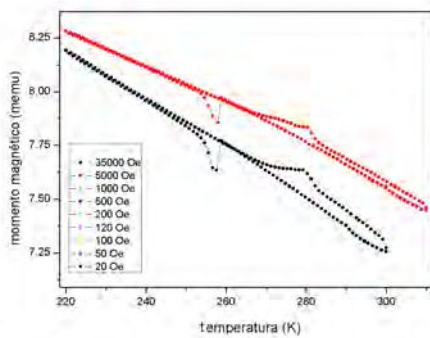
El proceso de transición de fase de líquido a sólido de estos ferofluidos al igual que en el cambio magnético negativo se compone de dos partes. Primero, el proceso de congelamiento inicia y el ferofluido disminuye su momento magnético hasta alcanzar el valor que tenía a 260 K (ver figuras 6.31-b, 6.31-c, 6.32, 6.33, 6.34-a, 6.39). Luego ocurre el segundo proceso donde el sistema aumenta su momento magnético abruptamente. En el segundo proceso el valor al que llega la magnetización al solidificar es equivalente al que hubiese alcanzado el sistema en estado líquido a temperaturas muy bajas, del orden de 240 K. Si consideramos que debido a la adquisición de datos no podemos ver el instante en que la temperatura disminuye hasta



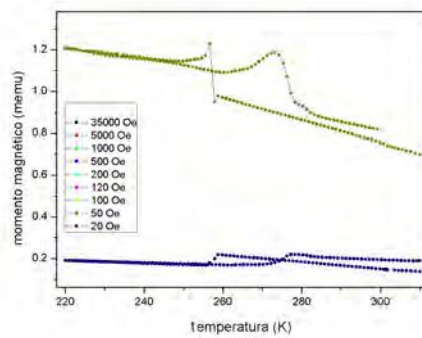
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.34: Medidas FCW del ferrofluido SE2SI (I). a.FCW modelo a 120 Oe y 1 K/min. b.Serie de medidas FCW a diferentes H. c.Detalle de las medidas realizadas a altos campos. d.Detalle de las medidas realizadas a bajos campos.

273 K y sólo podemos ver que alcanza valores cercanos a 260 K, entonces podemos concluir que el cambio de fase se da en dos etapas. Una primera etapa en la que el ferrofluido disminuye hasta la temperatura de cambio de fase y una segunda en la

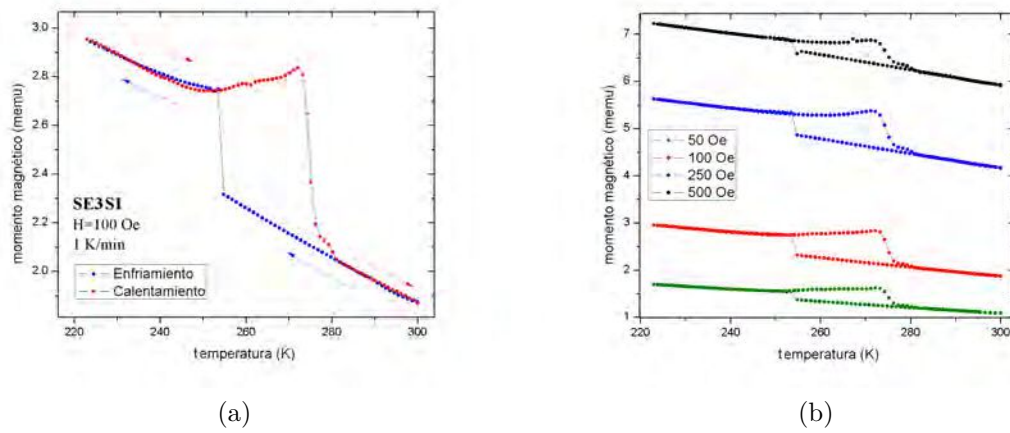


Figura 6.35: Medidas FCW del ferrofluido SE3SI. a.FCW modelo del ferrofluido SE3SI a 100 Oe y 1 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido SE3-SI.

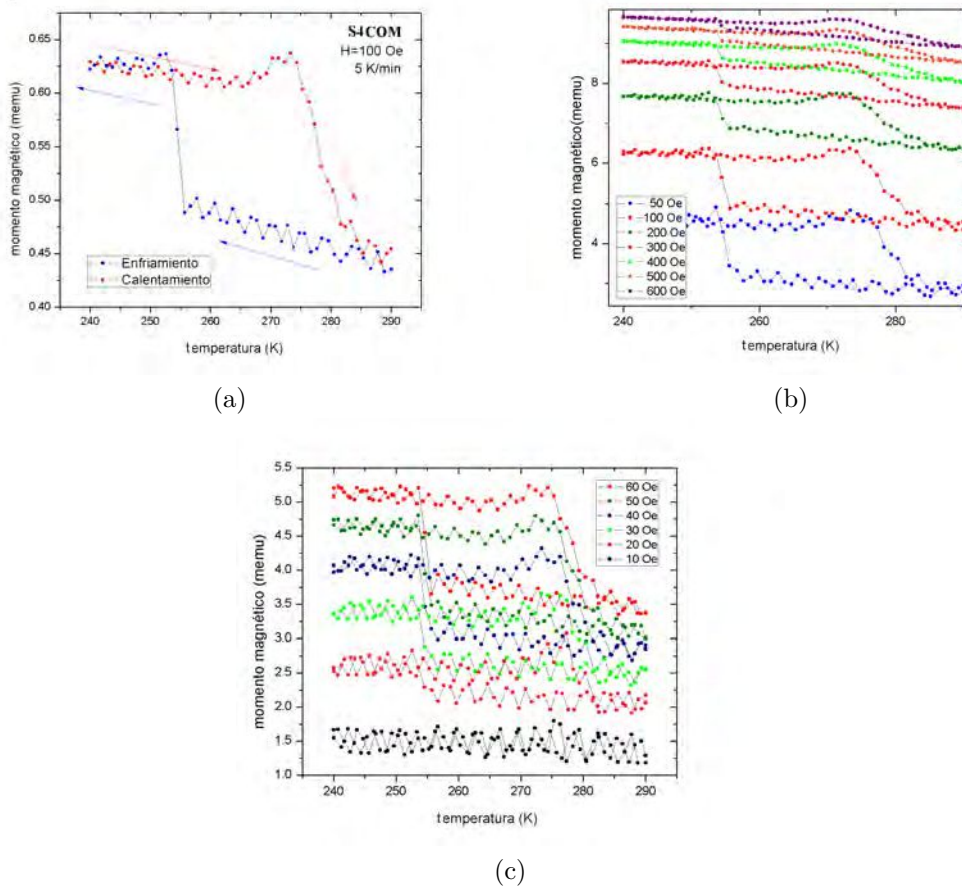
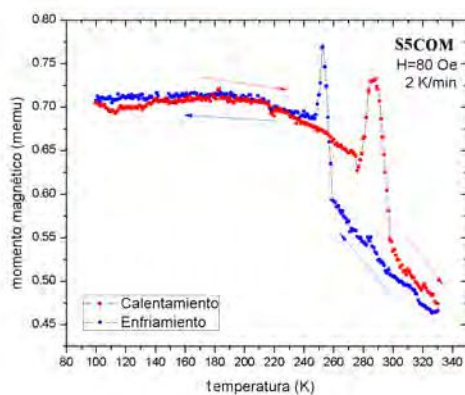
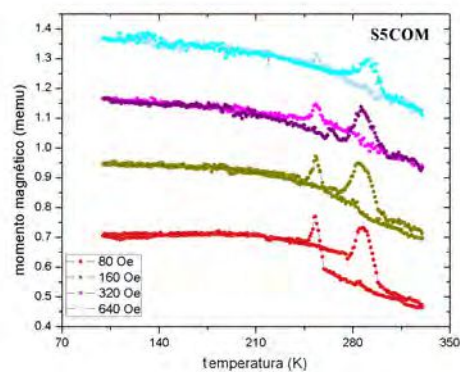


Figura 6.36: Medidas FCW del ferrofluido S4COM. a.FCW modelo del ferrofluido S4COM a 100 Oe y 5 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S4COM de 50 a 600 Oe. c.Serie de medidas FCW del ferrofluido S4COM de 10 a 60 Oe.

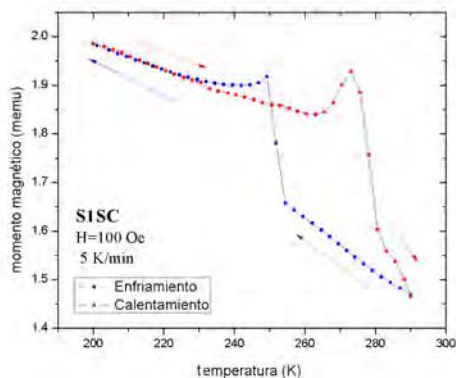


(a)

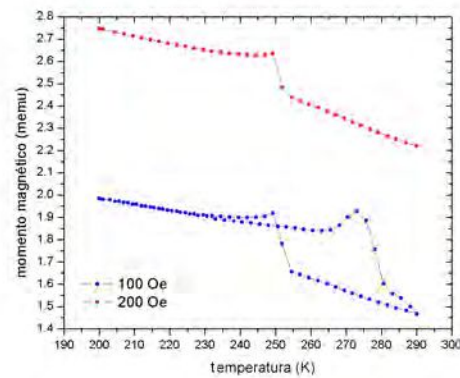


(b)

Figura 6.37: Medidas FCW del ferrofluido S5COM. a.FCW modelo del ferrofluido S5COM a 100 Oe y 5 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S5COM.



(a)



(b)

Figura 6.38: Medidas FCW del ferrofluido S1SC. a.FCW modelo del ferrofluido S1SC. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S1SC.

que se da el aumento abrupto hacia el estado de equilibrio del ferrofluido solidificado. En la primera etapa de congelamiento, dependiendo de la T_s que alcance la medida del FF, se calcula que se congela entre el 20 % al 25 % de la masa del FF.

La magnitud del cambio magnético en la solidificación es dependiente del campo aplicado. Se observa en el conjunto de medidas FCW, que el cambio magnético para campos magnéticos grandes y muy pequeños prácticamente se anula. Por ejemplo, en la serie de medidas a diferentes campos realizadas sobre una muestra del ferrofluido SE2SI, las dos medidas realizadas a los mayores campos (ver medidas a 5000 y 35000 Oe en la figura 6.34-c) presentan formas similares a las medidas del encapsulado del paladio con agua destilada. En la misma serie de medidas, la medida a menor campo (ver medida a 20 Oe de la figura 6.34-d) presenta una diferencia casi nula entre los estados de equilibrio sólido y líquido en el FCW. Otras medidas como la del ferrofluido S5SI a 10, 20 y 640 Oe (ver figura 6.32) y la medida del ferrofluido

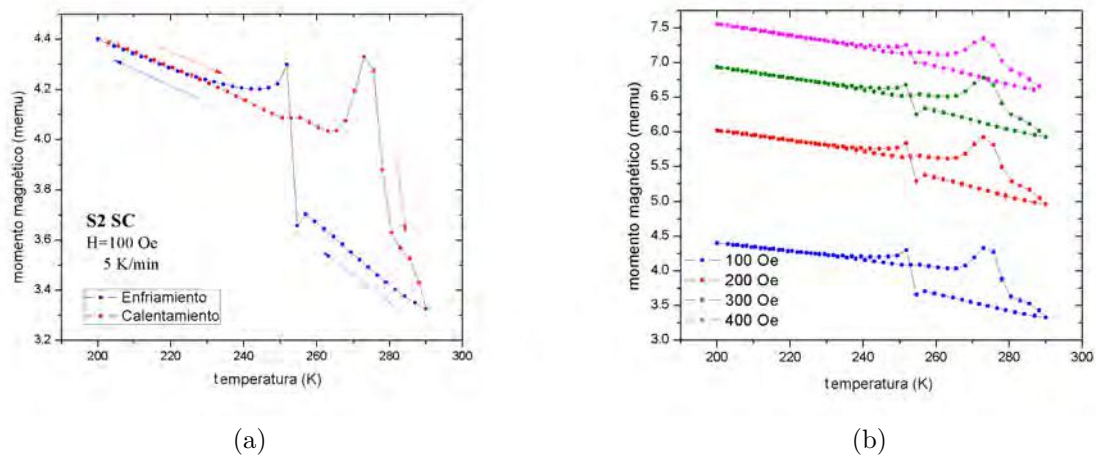


Figura 6.39: Medidas FCW del ferrofluido S2SC. a.FCW modelo del ferrofluido S2SC a 100 Oe y 5 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S2SC.

SE3SI a 50 Oe (ver figura 6.35), confirman que los FCW medidos con un campo magnético aplicado muy bajo (del orden de 50 a 20 Oe) o muy altos no muestran un cambio magnético.

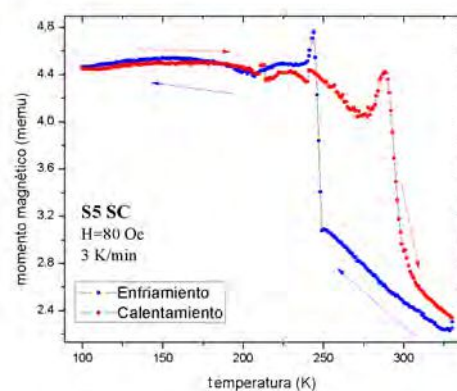
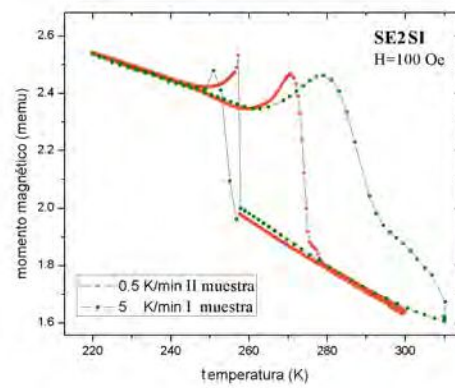
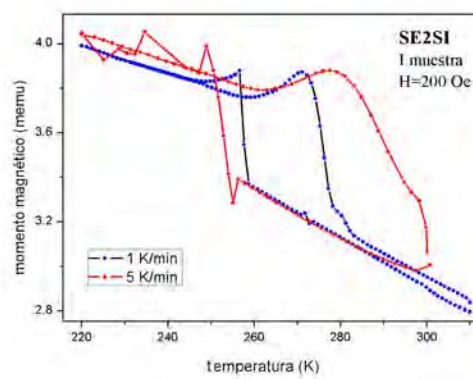


Figura 6.40: Medida FCW S5SC a 80 Oe y 3 K/min

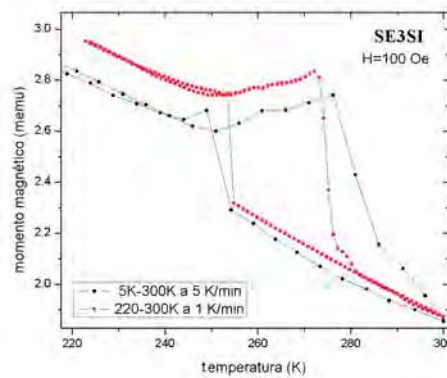
En la siguiente sección se desarrolla como es la dependencia del valor de la discontinuidad magnética con el campo aplicado. Se observa que existen pequeñas variaciones debido al cambio de la velocidad de enfriamiento. A manera de ejemplo evaluaremos las medidas FCW a diferentes velocidades de cambio de temperatura para los ferrofluidos SE3-SI y SE2-SI. En el caso del SE3SI (figura 6.41-c) se observa que la medida más rápida aparenta un momento magnético del sistema sólido mayor al de la medida realizada a una velocidad más lenta. En cambio en las medidas a diferentes velocidades del FF SE2-SI (figura 6.41-b) la medida realizada a una velocidad mayor tiene un momento magnético en el estado sólido menor que la más lenta. En esta última medida por ejemplo la diferencia entre el momento del estado sólido y líquido a la temperatura T_s aumenta en un 3 % con el cambio de la velocidad



(a)



(b)



(c)

Figura 6.41: Comparación de medidas FCW de diferentes ferrofluidos medidas a distintas velocidades de cambio de temperatura. Nótese que la magnitud del cambio magnético es susceptible a cambio debido a la variación de velocidad de cambio de temperatura.

del cambio de temperatura. En conclusión la velocidad de cambio de temperatura influye en la determinación del cambio magnético asociado a una muestra. Por ello

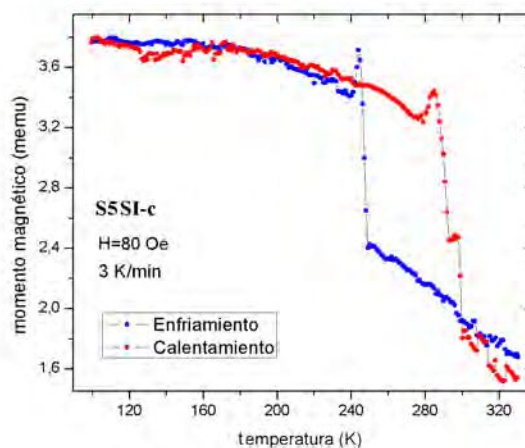


Figura 6.42: Medida FCW S5SIc a 80 Oe y 3 K/min

los resultados reportados acerca de la magnitud de cambio magnético en función a un determinado parámetro serán clasificados en base a la velocidad.

Cabe aclarar que el campo magnético aplicado, a partir del cual la muestra ya no exhibe cambio magnético en el enfriamiento, depende de cada muestra y no sólo del ferrofluido, como hemos visto en los ejemplos anteriores. La muestra SE2SI ha sido medida en tres oportunidades distintas, por ejemplo, y tanto la SE2SI(I) como la SE2SI(III) (medidas con 1 año de diferencia) muestran un cambio magnético nulo a bajos campos. La muestra I exhibe un cambio magnético perfectamente distinguible a 50 Oe, mientras que la muestra III aún para 250 Oe no presenta ningún cambio magnético (ver figura 6.35). Podemos entonces agregar que la magnitud del cambio magnético para medidas de un mismo ferrofluido también se ve afectada por efectos de envejecimiento.

El cambio magnético positivo parece estar presente en todos los ferrofluidos preparados a partir de muestras sobrenadante. La muestra S5SI (sobrenadante de una separación magnética de ferrofluido madre) tiene una variante denominada S5SI-c (ver figura 6.42) que es el sobrenadante de la decantación por centrífuga de este ferrofluido. Este FF tiene un cambio magnético positivo de una magnitud similar al FF S5SI. En conclusión el doble proceso de separación no disminuyó notablemente la magnitud del cambio magnético.

Además fueron medidas tres diluciones preparadas en base a la muestra sobrenadante S5SI. En la figura 2.3 (presentada en la sección 2.4 del capítulo 2) se exponen tres tipos de diluciones (100, 50 y 9%) a 80 Oe y a una velocidad de cambio de temperatura de aproximadamente 5 K/min, y se puede deducir de ellas que a pesar del ruido observado en las medidas (que va en aumento con la disminución del momento magnético de cada muestra) el cambio magnético se distingue y en todas las diluciones es de la misma magnitud. De los dos últimos resultados se extrae la conclusión que las medidas con cambio magnético positivo permanecen con el mismo tipo y magnitud de cambio magnético independiente de la dilución de la muestra. De este resultado se validó la hipótesis presentada en los primeros capítulos de la

presente tesis acerca que las interacciones dipolares (en una suspensión homogénea) no son las causantes de este tipo de cambio magnético.

Por último se reporta que la muestra S5SC presenta una anomalía, la medida muestra un aumento en la magnetización posterior al pico de congelamiento FCMP5. Esta anomalía es independiente del encapsulado, el tiempo de medida y el campo magnético de congelamiento y se encuentra en la etapa que denominamos de pre-fusión del FCW.

Anteriormente se ha mencionado que existe una etapa de pre-fusión tanto en las medidas ZFC como en las FCW de los ferrofluidos que se caracterizan por tener cambio magnético positivo. La etapa de pre-fusión del ZFC será estudiada con más detalle en las secciones siguientes pero es importante recordar que la naturaleza de esta etapa es el descongelamiento de una fracción de la muestra que en consecuencia permite la rotación de una fracción de las partículas o agregados de partículas presentes, la evidencia de esto último se basa en las medidas DSC del capítulo 5. En base a esto, se tiene la hipótesis de que el aumento del momento magnético que caracteriza la pre-fusión del FCW tiene la misma naturaleza, la mayor o menor presencia de estos agregados podrían hacer más o menos evidente esta etapa en la medida. La anomalía del ferrofluido S5SC en la etapa de pre-fusión podría ser producto de un gran número de agregados con capacidad de rotación. La muestra decantada por centrífuga presenta agregados mucho más pequeños que la muestra decantada por imán, en base a las observaciones por microscopía. Si los agregados presentes en la pre-fusión de la muestra S5SC son muchos más que en la S5SI de allí que en la muestra decantada por centrífuga se encuentre presente un aumento abrupto alrededor de la transición de fase.

Determinación del cambio magnético(CM) en las medidas FCW

Hasta aquí hemos presentado los dos tipos de cambios magnéticos (positivo y negativo) que se encuentran en nuestros ferrofluidos y las diferentes características que se encuentran asociadas a estos. En esta sección explicaremos nuestra propuesta para la cuantificación de este cambio magnético tanto en medidas ZFC como en medidas FCW.

El cambio magnético en las medidas FCW se encuentra presente en los procesos de congelamiento y fusión de todos nuestros ferrofluidos. Proponemos que la determinación del cambio de magnetización se realice comparando los estados de equilibrio del ferrofluido en estado líquido y sólido. Por lo tanto, la zona de transición de las medidas con cambio magnético positivo y algunas de las anomalías que pueden presentarse en las medidas con cambio magnético negativo, son ignoradas en cuanto a la determinación de la magnitud del cambio magnético.

A continuación presentamos los pasos para determinar el cambio magnético positivo:

- **Determinar la temperatura a la cual se evalúa la diferencia de momento magnético.** La temperatura a la cual se determina el cambio magnético la denominamos temperatura promedio T_{PROM} (dado que la calculamos a partir de un promedio). Esta temperatura es el promedio entre la temperatura de ruptura del sobreenfriado T_s y la temperatura de congelamiento T_c .

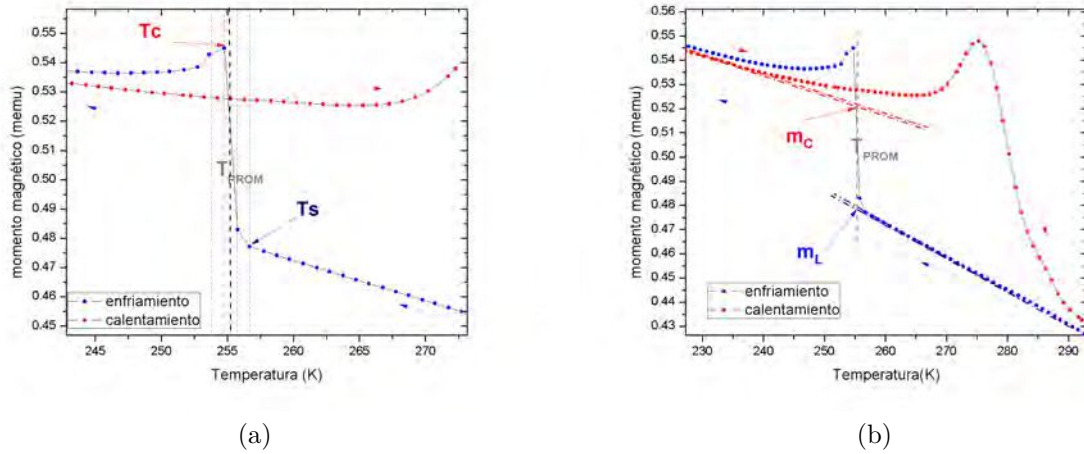


Figura 6.43: Criterios para la determinación del CM relativo y absoluto en ferrofluidos con CM positivo. a.Determinación de la temperatura promedio durante el congelamiento de un ferrofluido con cambio magnético positivo. b.Determinación del momento magnético asociado al ferrofluido en líquido (m_L) y el momento asociado al ferrofluido en estado sólido (m_C).

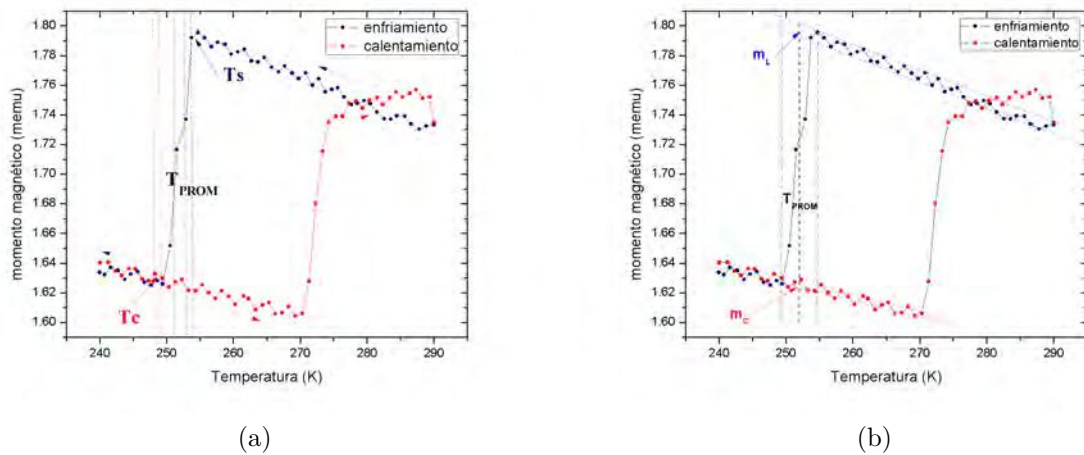


Figura 6.44: Criterios para la determinación del CM relativo y absoluto en ferrofluidos con CM negativo. a.Determinación de la temperatura promedio en el congelamiento de un ferrofluido con cambio magnético negativo. b.Determinación del momento magnético asociado al ferrofluido en líquido (m_L) y el momento asociado al ferrofluido en estado sólido (m_C).

Para las medidas con cambio magnético positivo se tiene la hipótesis de que a la temperatura máxima del pico de congelamiento FCW (T_{max} del pico de congelamiento del esquema 6.16) el ferrofluido se encuentra congelado. Se propone que esta temperatura es la temperatura de congelamiento T_c . En la figura 6.43-a se gráfica la propuesta de la determinación de la T_{PROM} para una medida modelo.

- **Determinación del momento magnético del ferrofluido en estado congelado (mC) y en estado líquido (mL) a la temperatura T_{PROM} .** Se extrapolan los valores de momento magnético que indican los comportamientos de baja (ferrofluido congelado) y alta (ferrofluido líquido) temperatura al que tendrían a T_{PROM} . Los valores extrapolados se definen como mC y mL respectivamente. En la figura 6.43-b se gráfica el criterio adoptado para esta propuesta.
- Calculamos la diferencia mC-mL para el cálculo del **cambio magnético absoluto (CMAB)** o la diferencia relativa $\frac{mC-mL}{mL}$ para el cálculo del **cambio magnético relativo (CMR)**.

Análogamente presentamos los pasos para determinar el cambio magnético negativo:

- **Determinar una temperatura promedio.** Se define también una temperatura promedio T_{PROM} , en base al promedio de la temperatura T_s y la temperatura T_c . La temperatura de congelamiento T_c es la temperatura de inicio del estado de equilibrio del ferrofluido congelado. La ausencia, por lo general, de la zona de transición facilita la determinación de la T_c . En la figura 6.44-a se gráfica la obtención de la T_{PROM} .
- **Determinación del momento magnético de ferrofluido en estado congelado y en estado líquido a la temperatura T_{PROM} .** Se define mL y mC de manera similar al criterio anterior, extrapolando la respuesta magnética del ferrofluido en los estados de equilibrio (ver figura 6.44-b).
- Calculamos la diferencia mL-mC para el cálculo del cambio magnético absoluto (CMAB) o la diferencia relativa $\frac{mL-mC}{mL}$ para el cálculo del cambio magnético relativo (CMR).

6.3.5. Cambio magnético absoluto (CMAB) y cambio magnético relativo (CMR)

El cambio magnético relativo tiene la ventaja, frente al absoluto, de que es independiente de los factores multiplicativos en el valor del momento. Por ejemplo, es independiente del número de partículas presentes. Pero tiene la dificultad de que el valor determinado a partir del experimento es muy impreciso a bajo campo, debido al divisor que tiende a cero a medida que el campo disminuye. Esta dificultad no la tiene el cambio magnético absoluto.

Uno de nuestros objetivos es analizar el comportamiento del cambio magnético en función del campo magnético aplicado en el enfriamiento, y comparar este comportamiento para las diferentes series de medidas asociadas a cada ferrofluido. Para esto es conveniente hacer una normalización por el parámetro $m_{abs_{max}}$. El parámetro $m_{abs_{max}}$ es el máximo valor del cambio magnético absoluto de una serie de medidas a diferentes valores de campo para un mismo ferrofluido.

La normalización de los valores del cambio magnético absoluto tiene como resultado el momento absoluto normalizado al que abreviamos $CMAB_{norm}$:

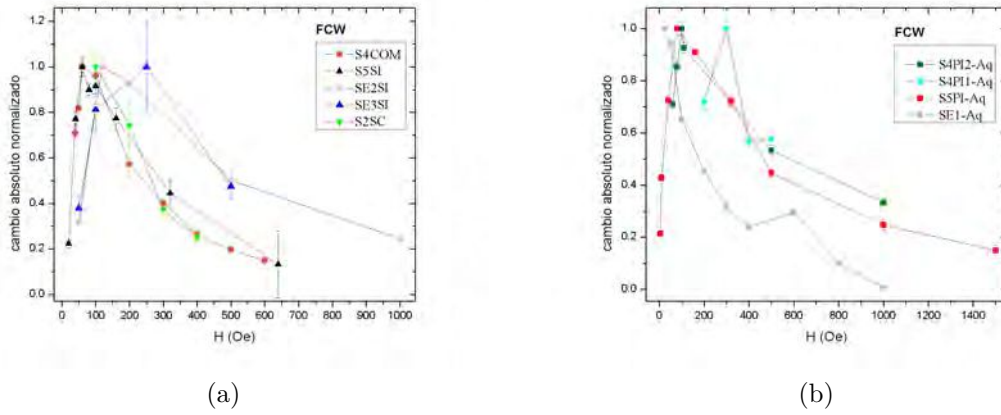


Figura 6.45: Cambio magnético absoluto en medidas FCW. a. Cambio magnético absoluto normalizado de los FF con cambio magnético positivo. b. Cambio magnético absoluto normalizado de los FF con cambio magnético negativo.

$$CMAB_{norm} = \frac{mL - mC}{m_{abs_{max}}}$$

En base a los criterios anteriores se ha calculado el cambio magnético absoluto para el conjunto de medidas FCW de cada ferrofluido con el objetivo de analizar la dependencia del cambio magnético absoluto y relativo en función con el campo aplicado.

En la figura 6.45-a se presentan los resultados de cambio magnético absoluto normalizados para todos los FF que tienen cambio magnético positivo y en la figura 6.45-b los FF con cambio magnético negativo. Cada serie es un conjunto de muestras de un mismo encapsulado medidas con diferentes campos magnéticos durante el enfriamiento. En ambos conjuntos de FF encontramos que el campo en el cual se presenta el máximo valor en el cambio magnético de cada una de las series de medidas es muy similar para la mayoría de los encapsulados. El único ferrofluido que no presenta un máximo del CMAB es el SE1PI, este ferrofluido fue sintetizado por colaboradores y sus características son diferentes a la de los otros ferrofluidos de la familia PI, su comportamiento no será de relevancia para las conclusiones de esta sección.

Con el objetivo de determinar con mayor precisión el valor del campo magnético en el que el cambio magnético absoluto es máximo se ha propuesto una función de ajuste para las medidas de CMAB en función del campo. Esta función se construye de la diferencia de dos funciones de Langevin. Para valores de campo y temperatura constantes solo tiene dos parámetros libres (μ_1 y μ_2) que son los momentos magnéticos de cada Langevin. Esta función de ajuste tiene un máximo que depende de los parámetros (μ_1 y μ_2) y se aproxima a cero para valores de campos bajos (~ 20 Oe) y muy grandes (~ 1000 Oe). Esta propuesta empírica busca una primera aproximación del comportamiento de las medidas, y determinar la posición del máximo a partir de series de medidas con escasos resultados experimentales. No es un modelo del momento magnético del ferrofluido en estado líquido o sólido, las propuestas del

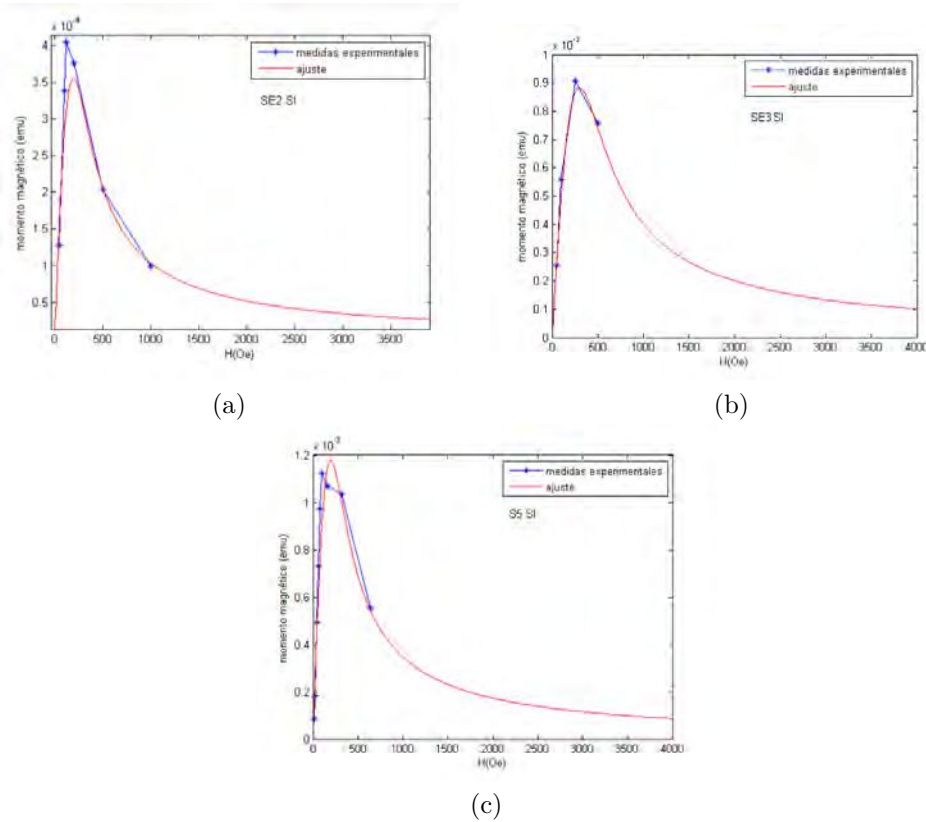


Figura 6.46: Ajustes del CMAB en medidas FCW de ferrofluidos con CM positivo. a.CMAB vs H en medidas FCW del FF SE2SI. b.CMAB vs H en medidas FCW del FF SE3SI. c.CMAB vs H en medidas FCW del FF S5SI.

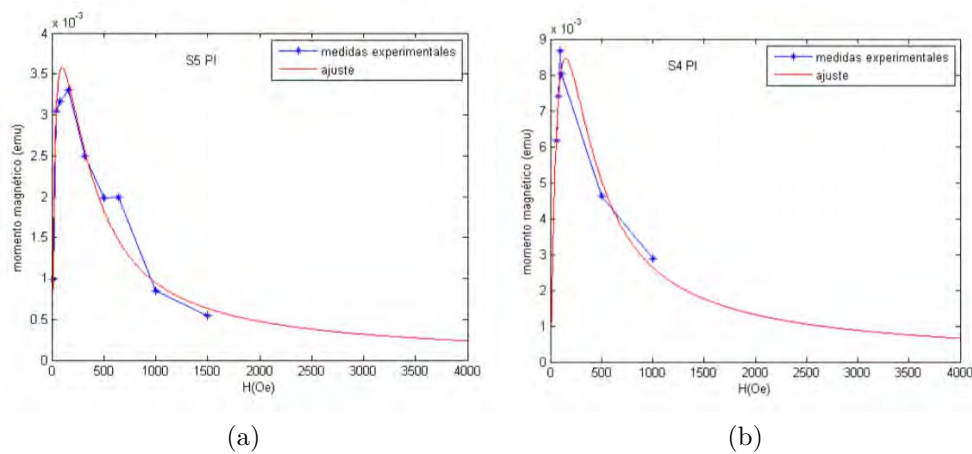


Figura 6.47: Ajustes del CMAB en medidas FCW de ferrofluidos con CM negativo. a.CMAB vs H en medidas FCW del FF S5PI. b.CMAB vs H en medidas FCW del FF S4PI.

modelo del comportamiento del ferrofluido en la transición de fase se realizan en el siguiente capítulo. En la figura 6.47 podemos ver el resultado del ajuste de los

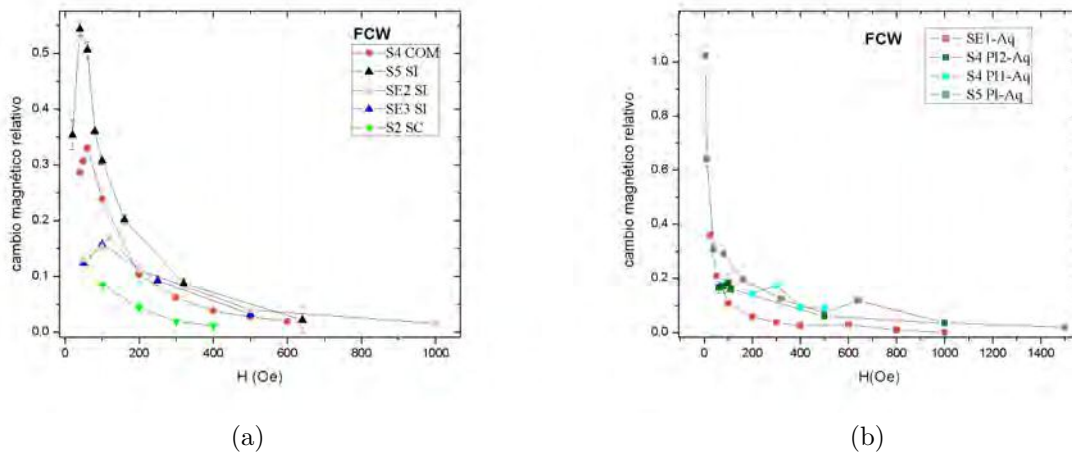


Figura 6.48: Comparación del cambio magnético relativo de las medidas FCW. a.Comparación del cambio magnético en las medidas FCW con cambio magnético positivo. b.Comparación del cambio magnético en las medidas FCW con cambio magnético negativo.

ferrofluidos S5PI y S4PI que tienen cambio magnético negativo y en la figura 6.46 se puede observar el resultado del ajuste de los ferrofluidos SE3SI, SE2SI y S5SI respectivamente. Como resultado de los ajustes tenemos que el campo asociado al máximo de cada ferrofluido se ubica entre los 100 y 250 Oe independientemente del tipo de ferrofluido (para ambas familias SI y PI).

En la figura 6.48-a presentamos el CMR para los FF con cambio magnético positivo. Los FF con este tipo de cambio magnético presentan un comportamiento creciente que alcanza un máximo entre 50 y 100 Oe . Las muestras con cambio magnético negativo no tienen un mínimo a bajos campos. En la gráfica 6.48-b, se muestra el cambio magnético relativo para los ferrofluidos con cambio magnético negativo. En la figura se observa el comportamiento monótonamente decreciente con el cambio magnético en función del campo aplicado.

6.3.6. Cambio magnético ZFC y determinación del cambio magnético

Las medidas ZFC también muestran un cambio magnético en el proceso de fusión, este cambio magnético va acompañado de un pico al que denominamos en la sección llamada “Zona de transición” como pico ZFC para las medidas con CM positivo. El cambio magnético ZFC se caracteriza por el aumento del momento magnético cuando el FF transiciona al estado líquido, independientemente si el ferrofluido tiene cambio magnético negativo o positivo en medidas FCW. La diferencia entre las medidas de diferente tipo de cambio magnético FCW es que los FF con cambio magnético positivo presentan en las medidas ZFC una etapa de pre-fusión que dificulta la determinación del momento magnético en el estado sólido.

La descripción de las características de las medidas ZFC ya se ha realizado en detalle en la sección de introducción de este capítulo, debido a eso abordaremos

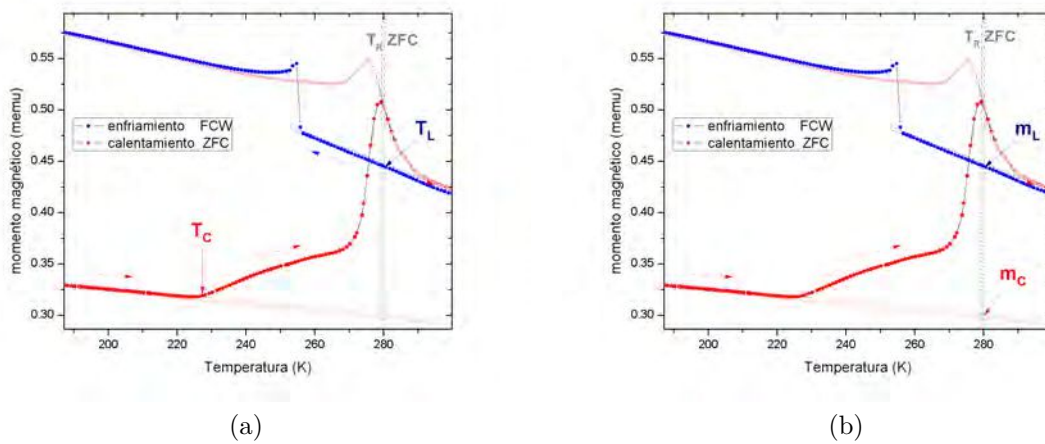


Figura 6.49: Criterio de la determinación del momento magnético en líquido y sólido para la determinación del cambio magnético absoluto y relativo de una medida ZFC. a. Determinación de las temperaturas características para determinar el CM en medidas ZFC. b. Determinación del momento magnético en líquido y congelado para el cálculo del CM en medidas ZFC.

principalmente en esta sección la determinación de su cambio magnético.

Los pasos para determinar la magnitud del cambio magnético ZFC (CM_{ZFC}) son:

- **Determinación de una temperatura de referencia.** Proponemos una temperatura de referencia a la que se calculará el momento magnético del ferrofluido en estado sólido y en estado líquido. Posterior al inicio de la fusión, durante la medida ZFC aumenta el momento magnético hasta que alcanza el mismo momento magnético que durante pico de fusión FCW. A partir de esta temperatura (denominada ($T_{FCW-ZFC}$ en la sección llamada “Zona de transición”) la medida ZFC y FCW realizan la termalización posterior a la fusión siguiendo el mismo patrón. La temperatura a la que ambas medidas tienen el mismo momento (y que coincide generalmente con el pico de fusión FCW) se utilizará como temperatura de referencia para determinar el CM_{ZFC} y la llamaremos $T_R \text{ ZFC}$.
- **Determinación del momento magnético del ferrofluido en estado congelado y en estado líquido a la temperatura $T_R \text{ ZFC}$.**
 - Se propone extrapolar linealmente la tendencia del momento magnético en función de la temperatura en el estado congelado hasta la temperatura $T_R \text{ ZFC}$ (evitando así la etapa de pre-fusión). A esta temperatura definimos el momento del ferrofluido congelado m_C .
 - El momento magnético de la muestra en estado líquido no se debe encontrar afectado por la termalización del sistema debido al proceso de fusión, por eso utilizamos como referencia la medida de enfriamiento FCW del ZFC-FCW short. Es importante aclarar que se utiliza este criterio ya que

el momento magnético en función de la temperatura para un sistema en equilibrio termodinámico, es el mismo para la medida del calentamiento ZFC y para la medida del enfriamiento FCW si el campo aplicado es el mismo. En ambos, al estar el sistema en estado líquido tienen una respuesta que sigue a la función de Langevin. En la figura 6.49 ilustramos el criterio que se ha utilizado en la determinación del CM en medidas ZFC con cambio magnético positivo.

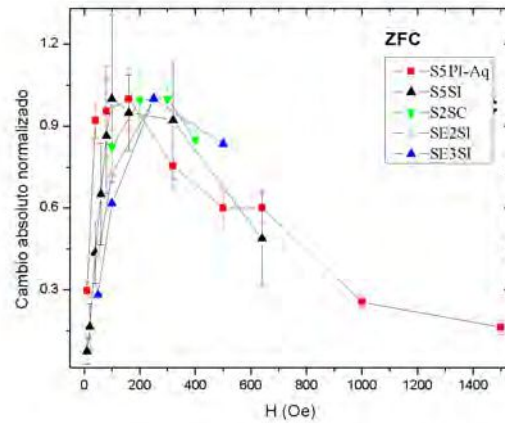
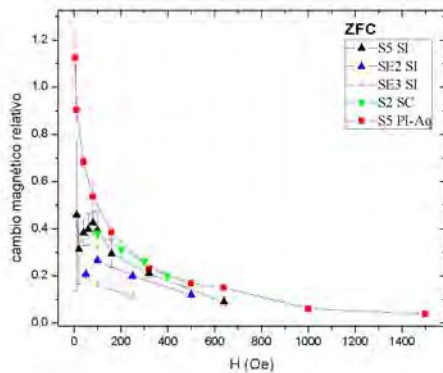
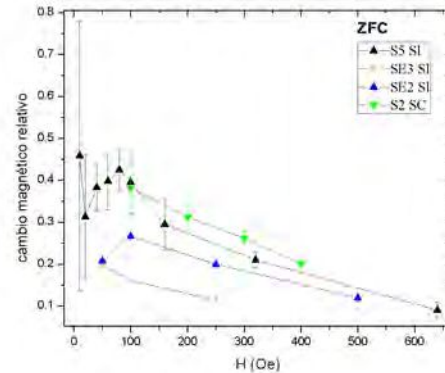


Figura 6.50: Cambio magnético absoluto normalizado en las medidas ZFC



(a)



(b)

Figura 6.51: Cambio magnético relativo en las medidas ZFC. a.Comparación del cambio magnético en las medidas ZFC. b.Comparación del cambio magnético en las medidas ZFC con cambio magnético positivo

En las muestras con cambio magnético negativo se utiliza el mismo criterio. Se propone una temperatura de referencia T_R ZFC y se propone considerar el momento magnético del ferrofluido congelado (mC) y del ferrofluido en líquido (mL). La única

diferencia es que la extrapolación resulta mucho más sencilla debido a que no existe una etapa intermedia entre el estado sólido y líquido.

En función al criterio utilizado para las medidas FCW se determinó el cambio magnético absoluto normalizado, el resultado se expone en la figura 6.50. En la figura se observa que el conjunto de medidas parece tener su máximo en un rango de valores de campo entre 200 a 400 Oe . Así también se determinó el cambio magnético relativo y se exponen los resultados en la figura 6.51. De la figura se deduce que las medidas tienen un máximo alrededor de los 100 Oe. Este resultado llama la atención, ya que el máximo de las medida FCW también ocurre, aproximadamente, a este valor de campo.

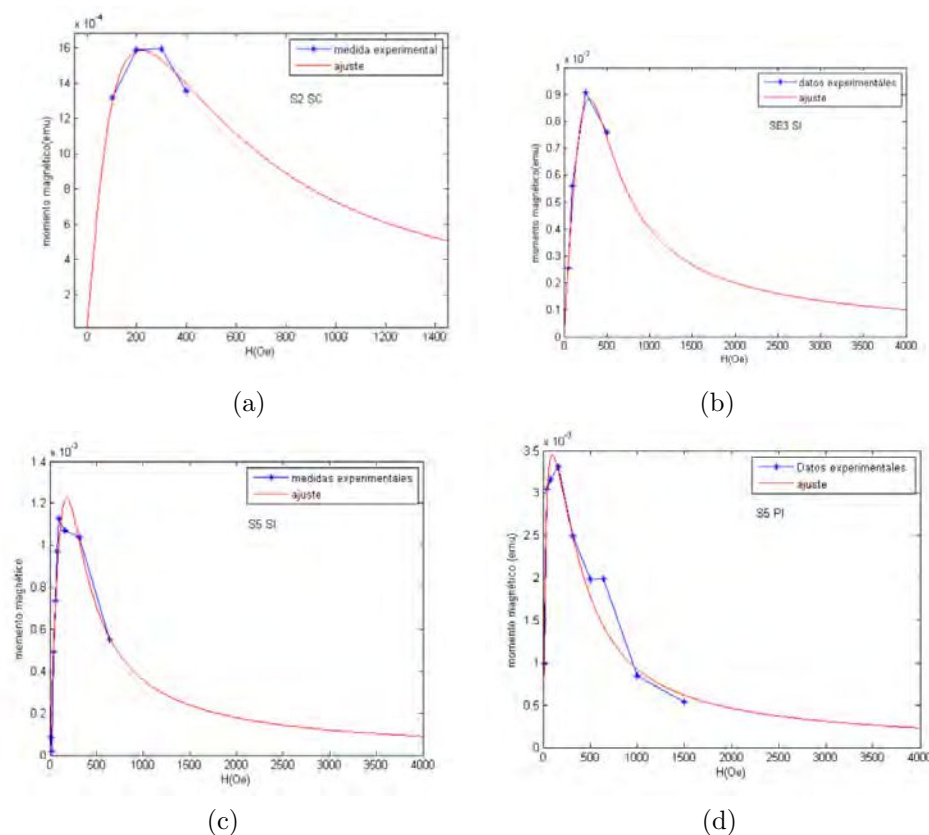


Figura 6.52: Ajustes del CMAB en medidas ZFC. a.CMAB vs H en medidas ZFC del FF S2SC. b.CMAB vs H en medidas ZFC del FF SE3SI. c.CMAB vs H en medidas ZFC del FF S5SI. d.CMAB vs H en medidas ZFC del FF S5PI

6.3.7. Etapa de Pre-fusión

Las muestras pertenecientes al grupo que presentan un cambio magnético positivo presentan una etapa adicional en las medidas ZFC llamada etapa de pre-fusión (ver figura 6.1). Esta etapa se hace evidente mediante un aumento del momento magnético que se manifiesta alrededor de los 230-240 K dependiendo del ferrofluido (ver temperatura T_{onPRE} en la tabla 6.2).

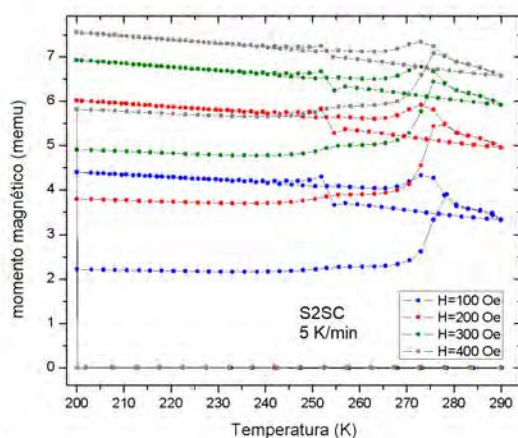


Figura 6.53: Conjunto de medidas ZFC-FCW short de la muestra S2SC

El fenómeno de pre-fusión se observa también en las medidas calorimétricas en DSC. En la sección de caracterización térmica del capítulo 5 se presentó un conjunto de medidas que compararon las medidas en el calorímetro DSC de dos muestras, una de agua y la otra de ferrofluido. De la comparación de ambos se concluyó que el descongelamiento de la muestra inicia 40 grados por debajo de la temperatura de equilibrio de mezcla de fase. Estas medidas apoyan la hipótesis de que el aumento en el momento magnético en el estado de pre-fusión se debe a un descongelamiento parcial de la muestra (ver figura 6.1).

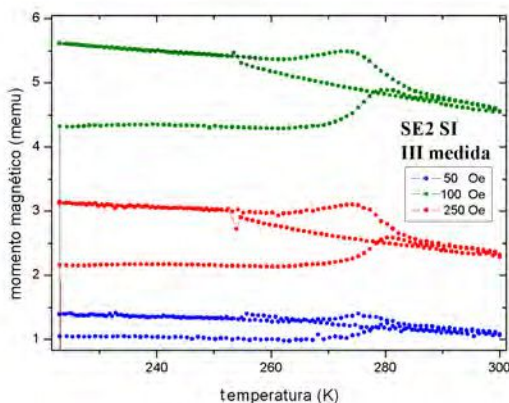


Figura 6.54: Conjunto de medidas ZFC-FCW short de la muestra SE2SI

Se ha descrito en las primeras secciones de este capítulo que la fase de pre-fusión se encuentra en las medidas ZFC y FCW de las muestras con cambio magnético positivo, pero en las medidas del calentamiento ZFC esta etapa es mucho más evidente. Existe además una característica que ha sido observada en el análisis de las distintas medidas ZFC-FCW short: la correlación entre la etapa de pre-fusión y la magnitud del cambio magnético positivo. Se ha observado que las medidas que

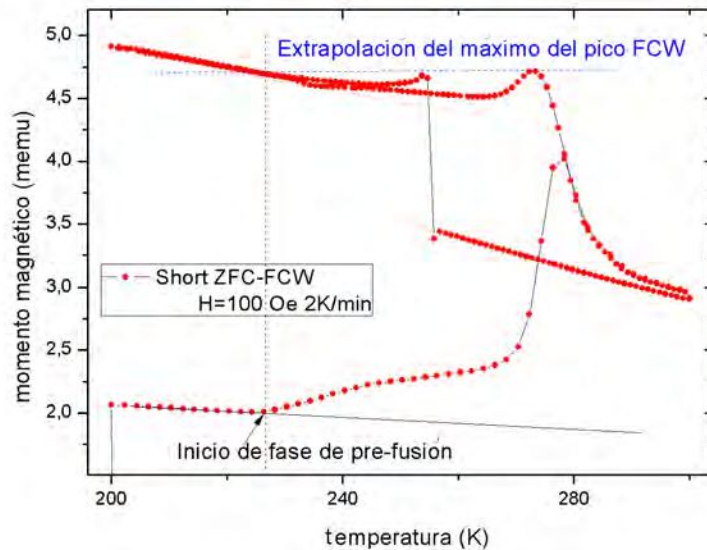


Figura 6.55: Modelo de la coincidencia entre el fenómeno de FCW y la etapa de pre-fusión en los ferrofluidos con cambio magnético positivo

inician la pre-fusión del ZFC a temperaturas mayores que la T_s presentan cambios magnéticos muy pequeños por debajo del 10 % o simplemente no presentan cambios magnéticos. Por otro lado, las muestras que presentan un inicio de la etapa de pre-fusión a temperaturas menores que la T_s , tienen cambios magnéticos de magnitudes por encima del 10 %. Por ejemplo, en las medidas del ferrofluido S2SC la etapa de pre-fusión inicia alrededor de 240 K, una temperatura mucho menor que la T_s de la muestra, y en todas las medidas se observa un cambio magnético superior al 10 % (ver gráfica 6.53). Por otro lado en las medidas de la muestra SE2SI (ver figura 6.54) la fase de pre-fusión inicia a una temperatura mayor a la T_s . En estas medidas el cambio magnético es menor al 5 % para las medidas a 100 y 250 Oe (ver figura 6.54) y en el caso de la medida a 50 Oe el cambio magnético es nulo.

Además, se ha observado también que la magnetización máxima que se alcanza en el pico de fusión en el FCW es coincidente con el valor de magnetización en el inicio de la fase de pre-fusión en el FCW. Por ejemplo, en la figura 6.55 mostramos una medida ZF-FCW short en la que extrapolamos el momento máximo del pico de fusión FCW para encontrar la temperatura que le corresponde a dicho momento magnético, esta temperatura se encuentra alrededor de los 225 K en este caso. En la figura se observa, además, que esta temperatura de 225 K es la temperatura de inicio de la etapa de pre-fusión. Lo interesante de esta extrapolación, es que la temperatura que le corresponde al momento del máximo del pico de fusión FCW es la misma que la temperatura del inicio de la fase de pre-fusión de la medida ZFC. Esta característica se observa en la mayoría de medidas con una T_{onPRE} menor a T_s .

Si consideramos como ejemplo el conjunto de medidas ZFC-FCW-short de la medida SE3SI (ver gráfica 6.56-a), normalizamos la medida por el momento a la temperatura de sobreenfriado T_s (ver gráfica 6.56-b) y realizamos la extrapolación

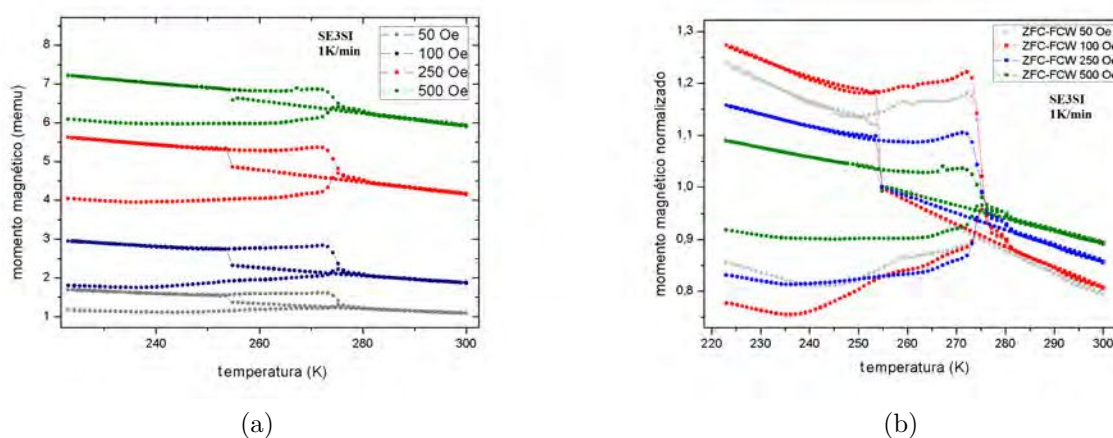


Figura 6.56: Comparación del aumento de la magnetización en la etapa de pre-fusión en el conjunto de medidas ZFC-FCW short de la muestra SE3SI. a. Medidas de la muestra ZFC-FCW short SE3SI medidas a 1K/min. b. Normalización de las medidas FCW del FF SE3SI utilizando el momento magnético de la Ts.

del momento magnético máximo del pico FCW se observa que la temperatura asociada a este valor del momento magnético coincide con el inicio de la fase de pre-fusión. Para las medidas a 50-100 y 250 Oe el momento máximo del pico corresponde a una temperatura de inicio de pre-fusión menor que la T_s y en el caso de la medida a 500 Oe para una temperatura de inicio de pre-fusión igual o mayor a la T_s de la medida.

Cuando las NP del ferrofluido son pequeñas, la etapa de pre-fusión casi no se distingue, sólo encontramos un ligero aumento del momento magnético antes de la fusión. Las medidas del ferrofluido SE2SI (ver figura 6.54) avalan este resultado. Creemos que esto se debe a que las NP muy pequeñas (de 4 a 6 nm) no pueden promover el descongelamiento⁷. Además, tampoco se distingue el CM del FCW.

Basándonos en los resultados anteriores concluimos que la magnitud del cambio magnético del FCW y la posición del inicio de la etapa de pre-fusión se encuentran correlacionados. Una de las hipótesis es que la misma fracción de NP podría ser la responsable de ambos cambios magnéticos.

Concluimos hasta aquí el estudio de las características de la etapa de pre-fusión, dejando abierta la discusión del origen de las correlaciones encontradas entre el FCW y esta etapa del ZFC (ver figura 6.55) a fin de retomarla en posteriores estudios.

Propuesta de la determinación del cambio magnético observado en la etapa de pre-fusión y comparación con el cambio magnético FCW y ZFC

Dado que la pre-fusión se caracteriza por un aumento en el momento magnético, se propone determinar la magnitud del cambio magnético entre el inicio y final de la etapa de pre-fusión y comparar la magnitud y dependencia de este cambio magnético con el campo magnético aplicado. Además comparar estos resultados con las gráficas

⁷Un sistema de NP pequeñas no presentará un cambio magnético de magnitud notable debido a que las NP pequeñas relajan siempre por el mecanismo de relajación de Néel y por lo tanto no presentarán un cambio al transicionar de líquido a sólido.

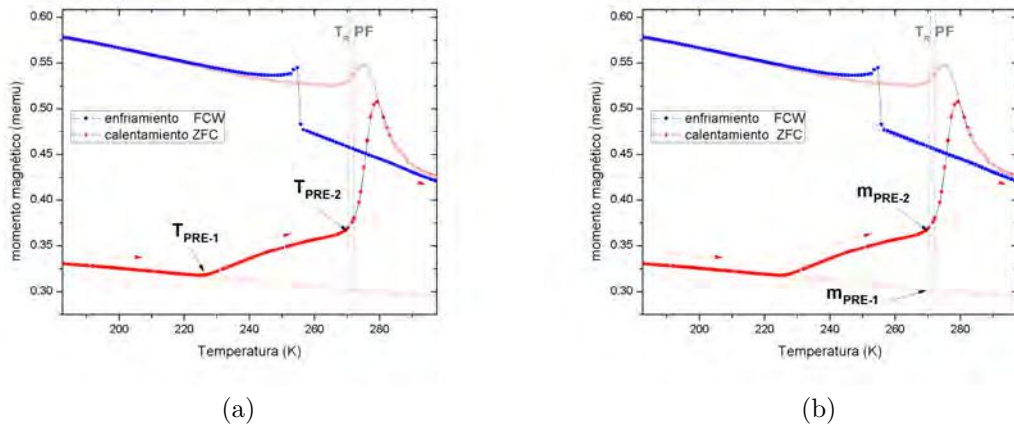


Figura 6.57: Criterio de determinación del CM en la pre-fusión. a. Temperaturas de inicio (FF en líquido) y final (FF en sólido) de la etapa de pre-fusión y la temperatura de referencia T_{RPF} para la determinación del CM. b. Extrapolación del momento magnético de un FF congelado a la T_{RPF} .

análogas del cambio magnético FCW y ZFC de algunas de nuestras muestras.

Iniciamos proponiendo una temperatura de referencia T_{RPF} (temperatura de referencia de la pre-fusión) a la cual calcularemos el cambio magnético de la pre-fusión. Se propone que esta temperatura sea la temperatura T_{on} del pico ZFC, temperatura que indica la finalización de la pre-fusión y el inicio de la fusión de la muestra.

El segundo paso es extrapolar linealmente el momento del ferrofluido en estado sólido a la temperatura de referencia. En la figura 6.57-b podemos observar la propuesta. Denominados m_{PRE-1} al momento magnético del ferrofluido en estado sólido a la temperatura de referencia, y m_{PRE-2} al momento magnético del ferrofluido con una fracción descongelada, como consecuencia de la etapa de pre-fusión.

Finalmente calculamos el cambio magnético relativo como sigue:

$$CM_{PRE} = \frac{m_{PRE-2} - m_{PRE-1}}{m_{PRE-2}}$$

8

Con base en la propuesta anterior, podemos calcular el cambio magnético relativo en función al campo magnético para el conjunto de medidas ZFC que tienen también medidas FCW. En las figuras 6.58-a, 6.58-b, 6.59 se comparan los resultados del cambio magnético en función del campo aplicado de las medidas ZFC, FCW y la etapa de pre-fusión de los ferrofluidos S5SI, SE2SI y S2SC. Se observa que los tres conjuntos de resultados del mismo ferrofluido presentan un comportamiento similar.

Incluimos también en esta sección los resultados análogos del ZFC y FCW del ferrofluido S5PIAq (ver figura 6.60). Este ferrofluido se caracteriza por tener un

⁸No se utilizó los sufijos C y L que se utilizan para denotar el estado sólido y líquido del ferrofluido debido a que el ferrofluido al finalizar la etapa de pre-fusión se encuentra en un estado mixto, preferimos utilizar una nomenclatura que no se relaciona con el estado del ferrofluido para este caso particular.

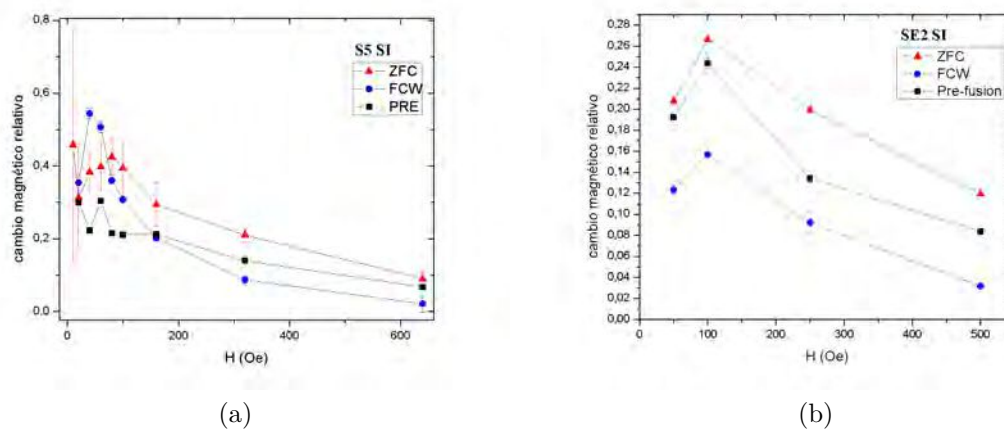


Figura 6.58: Cambio magnético en función del campo en las medidas ZFC, FCW y pre-fusión del FF S5SI y SE2SI. a.Cambio magnético en función del campo en las medidas ZFC, FCW y pre-fusión del ferrofluido S5SI. b.Cambio magnético en función del campo en las medidas ZFC, FCW y pre-fusión del ferrofluido SE2SI.

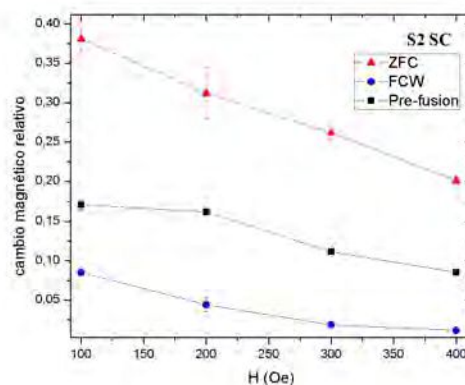


Figura 6.59: Cambio magnético en función del campo en las medidas ZFC, FCW y pre-fusión del ferrofluido S2SC

cambio magnético negativo en el FCW, por lo tanto no existe un estado de pre-fusión.

El cambio magnético ZFC encierra información de la variación del momento magnético de toda la muestra en la transición de sólido a líquido, mientras el CM de la pre-fusión calcula el aumento del momento magnético de la muestra como consecuencia de la liberación de una fracción de muestra del ferrofluido en estado sólido. Por otro lado, el CM del FCW podría estar relacionado sólo con una fracción de NP en el cambio de fase. La coincidencia entre las curvas de CM vs H en las medidas ZFC y FCW no ha podido explicarse, pero la similitud entre las curvas del CM vs H en las medidas FCW y pre-fusión podría deberse a que la misma fracción de NP es la responsable de los dos cambios magnéticos.

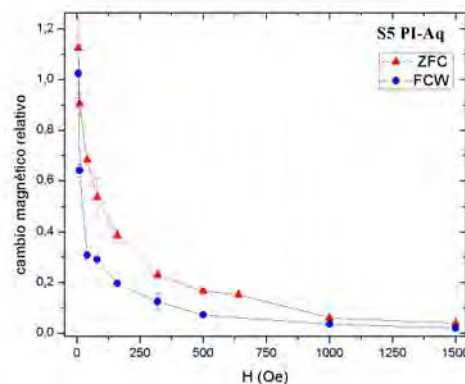


Figura 6.60: Cambio magnético en función del campo en las medidas ZFC, FCW y pre-fusión del ferrofluido S5PI-Aq

6.4. Conclusiones

- Las características principales en las medidas de momento magnético en función de la temperatura ocasionadas por la transición de fase son: cambio magnético alrededor de la transición de fase en las medidas ZFC y FCW, patrones característicos en la zona de transición, y el fenómeno de sobreenfriado.
- Se distinguen dos grupos de ferrofluidos según el tipo de cambio magnético que presentan en las medidas magnéticas FCW: ferrofluidos con cambio magnético positivo que aumentan su momento magnético al transicionar de líquido a sólido, y ferrofluidos con cambio magnético negativo que disminuyen su momento magnético al transicionar del estado líquido al sólido.
- Cada uno de nuestros ferrofluidos posee un único tipo de cambio magnético. Los ferrofluidos que son el producto final de la síntesis de coprecipitación, así como los ferrofluidos obtenidos del sobrenadante de las diferentes separaciones físicas (fuerza magnética o centrífuga) presentan cambio magnético positivo. Los ferrofluidos que son producto de la resuspensión en agua destilada del pellet de la decantación presentan cambio magnético negativo.
- Tanto en el ZFC como en el FCW se distinguen tres etapas en las medidas sobre FF con cambio magnético positivo: sólido, pre-fusión y líquido.
- El cambio magnético asociado a la transición de fase de líquido a sólido se inicia con la ruptura del sobreenfriado.
- En todo el rango de temperatura de la medida existe una leve diferencia entre la temperatura medida por el SQUID y la temperatura de la muestra. Esta diferencia toma valores distintos si el ferrofluido se encuentra en estado líquido o congelado.

- En las medidas de momento magnético en función de la temperatura, podemos distinguir dos temperaturas: la temperatura de la muestra y la temperatura medida por el equipo. Durante el proceso de congelamiento estas dos temperaturas difieren drásticamente (más de 20 grados). La dependencia del momento versus temperatura registrada por los magnetómetros muestra un cambio abrupto de momento magnético a la temperatura de sobreenfriado. Mientras que la curva respecto a la temperatura real sería diferente (a partir de la ruptura del sobreenfriado) pasando por un rango de temperaturas que involucra la temperatura de mezcla de fase.
- Distinguimos dos etapas en el proceso de congelamiento de ferrofluidos. En la primera etapa (independientemente del tipo de cambio magnético que presente el FF) al iniciar la congelación el momento magnético disminuye hasta alcanzar el valor del momento magnético a 273 K. La variación del momento magnético en esta etapa es de 1 %. Mientras que en la segunda etapa el momento magnético aumenta (para FF con cambio magnético positivo) o disminuye (para FF con cambio magnético negativo) de 10 % a 60 %. Ambos cambios porcentuales son calculados respecto a la magnetización en estado líquido antes de iniciar la solidificación.
- La primera etapa del congelamiento en las medidas FCW caracterizada por una disminución de la temperatura a 273 K se evidencia en las medidas de FF con CM negativo por una perturbación cuando el momento atraviesa el valor que tiene el FF a 273K. Mientras en las medidas de FF con CM positivo ocurre una disminución del momento (antes del aumento abrupto) hasta un valor cercano al que tiene el FF a 273 K.
- El proceso de fusión de las medidas FCW y ZFC de una misma muestra (bajo las mismas condiciones de velocidad de cambio de temperatura y campo aplicado) presentan las mismas regiones y temperaturas características. Se destaca que el inicio de la etapa de pre-fusión en las medidas ZFC y FCW en la misma muestra ocurren a temperaturas similares.
- El inicio de la etapa de pre-fusión, la forma de los picos de fusión de la medida y otras características asociadas a los procesos de la zona de transición (exceptuando la temperatura de sobreenfriado) son susceptibles a la variación de la velocidad de cambio de temperatura seleccionado en la medida.
- Las medidas con CM positivo presentan mayor repetibilidad que las medidas con CM negativo. No sólo en medidas que se han realizado consecutivamente sino también en muestras que se han medido en diferentes encapsulados.
- Todos nuestros ferrofluidos independientemente del tipo de cambio magnético que posean, presentan histéresis térmica aparente debido al sobreenfriado en el enfriamiento. Utilizamos la palabra histéresis ya que el cambio de líquido a sólido inicia a 250 K (muy por debajo de la temperatura esperada de 273 K), mientras el proceso de fusión se encuentra asociado a temperaturas cercanas a los 260 K.

- Del análisis de las medidas de paladio en agua hemos aprendido sobre el proceso de sensado de temperatura en el magnetómetro SQUID. Se caracterizó la existencia de una diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura medida por el equipo, y finalmente se ha propuesto un criterio para la corrección de este retraso.
- El cambio magnético en las medidas FCW enfriadas con campos magnéticos aplicados muy altos es casi nulo (700-1000 Oe). Esta misma característica se presenta también cuando se ha enfriado la muestra con campos magnéticos muy bajos (hasta 50 Oe).
- En medidas realizadas con campos magnéticos altos (cerca de 1000 Oe) las medidas FCW (tanto de cambio magnético positivo como negativo) presentan un comportamiento similar al de la muestra paramagnética (mirar pág. 167).
- El cambio magnético relativo máximo ocurre alrededor de un campo magnético entre 50 y 100 Oe para las muestras con cambio magnético positivo. Mientras que en el caso de los FF con cambio magnético negativo, no se observa un máximo en la dependencia del cambio magnético relativo con el campo aplicado. Esta dependencia resulta monótonamente decreciente (mirar pag. 182) .
- La dependencia del cambio magnético absoluto tiene un máximo entre 100 y 200 Oe independientemente del tipo de muestra (mirar pág. 185).
- El CMR de las medidas ZFC tiene un máximo alrededor de 200 Oe (independientemente del tipo de FF) CM ZFC relativo. Mientras que el cambio magnético absoluto no muestra un máximo común a todas las medidas, los máximos se encuentran en un rango de 200 a 400 Oe (mirar págs. 185).
- Las medidas con cambio magnético negativo no tienen un único patrón definido, ni repetibilidad observada. La mayoría, no presentan los picos característicos en la fusión y solidificación, los que sí están presentes en medidas de FF con CM positivo (mirar págs.164, 166).
- Se ha observado en varios conjuntos de medidas FCW que existe una coincidencia entre el momento magnético en el inicio del estado de pre-fusión (del ZFC y FCW que por lo general coincide) y en el pico de fusión FCW. Los ferrofluidos cuyo máximo del pico de fusión FCW corresponden a un momento magnético asociado a la temperatura del inicio pre-fusión FCW (o menor a esta) presentan cambios magnéticos grandes. Aquellos ferrofluidos que inician la pre-fusión del ZFC por encima de la T_s presentan cambios magnéticos muy pequeños (mirar pág.188).
- El comportamiento del cambio magnético relativo en función al campo aplicado para el FCW, el ZFC y la etapa de pre-fusión del ZFC es muy similar. Se concluye que para las muestras con cambio magnético positivo, el origen de la etapa de pre-fusión se encuentra fuertemente correlacionada con el tipo de cambio magnético (mirar pág.190).

6.5. Resumen de los nombres de las temperaturas características en la transición de fase

- **Ts.** Es la temperatura de inicio del congelamiento de la medida FCW que coincide con el final de la etapa de sobreenfriado, de allí Ts, debido a temperatura de sobreenfriado.
- **Tmax pico de congelamiento FCW.** Es la temperatura que coincide con el máximo del pico de congelamiento de la medida FCW.
- **Toff pico de congelamiento FCW.** Es la temperatura de finalización del pico de congelamiento de la medida FCW.
- **Ton pico de fusión FCW.** Es la temperatura de inicio del pico de congelamiento de la medida FCW.
- **Tmax pico de fusión FCW.** Es la temperatura que coincide con el máximo del pico de congelamiento de la medida FCW.
- **Toff pico de fusión FCW.** Es la temperatura de finalización del pico de fusión de la medida FCW. Coincide con la temperatura Toff pico de fusión ZFC.
- **Ton pico de fusión ZFC.** Es la temperatura de inicio del pico de fusión de la medida ZFC que coincide con la finalización del proceso de pre-fusión.
- **Tmax pico de fusión ZFC.** Es la temperatura que coincide con el máximo del pico de congelamiento de la medida ZFC.
- **Toff pico de fusión ZFC.** Es la temperatura de finalización del pico de fusión de la medida FCW.
- **T_{ZFC-FCW}.** Es la temperatura a la que durante la fusión, la medida ZFC tiene, por primera vez, el mismo momento magnetico que el pico de fusion FCW. A partir de esta temperatura la medida ZFC y FCW presentan el mismo momento magnetico e inician el proceso de retorno al equilibrio.
- **T*** Es la temperatura a la que el momento magnético de la medida del calentamiento no coincide con la medida del enfriamiento. A esta temperatura el FF se encuentra congelado y suponemos que a partir de esta temperatura el FF no se encuentra más en equilibrio, de allí que separa la zona de transición de la de equilibrio.
- **TonPRE.** Es la temperatura a la que inicia la etapa de pre-fusión. Se caracteriza por un aumento del momento en la curva de calentamiento ZFC casi 40 grados debajo de la temperatura de fusión.
- **ToffPRE.** Es la temperatura a la que finaliza la etapa de pre-fusión. Coincide con el inicio del pico de fusión ZFC.

Bibliografía

- [1] IJ Bruvera, P Mendoza Zélis, M Pilar Calatayud, Gerardo Fabián Goya, and Francisco Homero Sánchez. Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *Journal of Applied Physics*, 118(18):184304, 2015.
- [2] FE Hoare and JC Matthews. The magnetic susceptibilities of platinum, rhodium and palladium from 20 to 290 k. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 212(1108):137–148, 1952.
- [3] Jinlong Zhang, C Boyd, and Weili Luo. Two mechanisms and a scaling relation for dynamics in ferrofluids. *Physical review letters*, 77(2):390, 1996.
- [4] YU. V. Ergin and L. Kostrova. magnetic susceptibility of water as function of temperature. *Strukturnoi Khimii*, 11(1):8–11, 1970.
- [5] Sih-Li Chen, Pong-Ping Wang, and Tzong-Shing Lee. An experimental investigation of nucleation probability of supercooled water inside cylindrical capsules. *Experimental thermal and fluid science*, 18(4):299–306, 1998.
- [6] Song Ping Mo, Ying Chen, Jie Ying Yang, and Xiang Long Luo. Experimental study on solidification behavior of carbon nanotube nanofluid. In *Advanced Materials Research*, volume 171, pages 333–336. Trans Tech Publ, 2011.
- [7] Shuying Wu, Dongsheng Zhu, Xinfang Li, Hua Li, and Junxi Lei. Thermal energy storage behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ nanofluids. *Thermochimica Acta*, 483(1-2):73–77, 2009.
- [8] Tianlong Wen, Wenkel Liang, and Kannan M Krishnan. Coupling of blocking and melting in cobalt ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, 107(9):09B501, 2010.
- [9] MB Morales, MH Phan, S Pal, NA Frey, and H Srikanth. Particle blocking and carrier fluid freezing effects on the magnetic properties of Fe₃O₄-based ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, 105(7):07B511, 2009.
- [10] P De la Presa, Y Luengo, V Velasco, MP Morales, M Iglesias, S Veintemillas-Verdaguer, P Crespo, and A Hernando. Particle interactions in liquid magnetic colloids by zero field cooled measurements: Effects on heating efficiency. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(20):11022–11030, 2015.

- [11] Marienette B Morales. Magnetization dynamics and interparticle interactions in ferrofluids and nanostructures. 2009.

Capítulo 7

Modelado del comportamiento de ferrofluidos en la transición de fase

7.1. Sistemas de nanopartículas no interactuantes

En un sistema de partículas monodominio cada partícula se caracteriza por responder como un paramagneto de magnetización uniforme que rota al unísono en respuesta a un campo aplicado [1–3]. Una partícula es monodominio si su tamaño se encuentra por debajo de un tamaño crítico. Este tamaño crítico depende del material, pero en general las NP de menos de 100 nm son monodominio [3, 4].

Si necesitamos calcular la magnetización de un sistema de nanopartículas de volumen V , momento $\vec{\mu}$, y anisotropía $\vec{K}$, debemos de calcular inicialmente la energía magnética y anisotrópica de la NP. Proponemos el caso más general que considera que la magnetización tiene una dirección distinta al campo magnético aplicado y al eje fácil.

En la figura 7.1 (extraída del trabajo de Yasumori de 1963 [5]) se definen los nombres que les daremos a los respectivos ángulos entre los diferentes vectores, θ es el ángulo entre el momento $\vec{\mu}$ y el campo magnético aplicado $\vec{H}$, y ψ es el ángulo entre el momento $\vec{\mu}$ y el eje fácil $\vec{K}$. Bajo estas definiciones la energía magnética de la partícula queda dada por [6–8],

$$E(\theta, \psi) = -\mu_0 \mu H \cos(\theta) + KV \sin^2(\psi) \quad (7.1)$$

donde el primer y segundo término son la energía de Zeeman y la energía anisotrópica respectivamente.

La magnetización de equilibrio de un conjunto de NP sometidas a un campo magnético $\vec{H}$ y anisotropías magnéticas uniaxiales [9, 10] puede ser obtenida mediante la distribución de Boltzmann. El promedio térmico por partícula de la proyección del momento en la dirección del campo aplicado (eje Z) se calcula a partir de,

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{Z} \int_{E_0}^{E_f} \mu_z e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (7.2)$$

donde Z es la función de partición del sistema,

$$Z = \int_{E_0}^{E_f} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (7.3)$$

Reescribiendo $\mu_z = \mu \cos(\theta)$ en la ecuación 7.1 obtenemos la siguiente expresión para el valor medio de los $\cos(\theta)$,

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} = \frac{1}{Z} \int_{E_0}^{E_f} \cos(\theta) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (7.4)$$

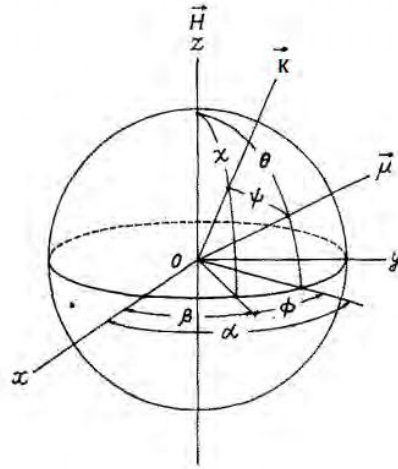


Figura 7.1: Definición de los ángulos entre los vectores $\vec{H}$, $\vec{K}$, $\vec{\mu}$ y los ejes coordenados. $\vec{K}$, eje de fácil magnetización; θ es el ángulo entre $\vec{H}$ y $\vec{\mu}$, χ es el ángulo entre $\vec{H}$ y $\vec{K}$; ψ , ángulo entre $\vec{K}$ y $\vec{\mu}$; α , ángulo entre el eje x y la proyección de $\vec{\mu}$ dentro del plano xy ; β , es el ángulo entre el eje x y la proyección de $\vec{K}$ dentro del plano xy ; y ϕ es el ángulo entre las proyecciones de $\vec{\mu}$ y $\vec{K}$. *Extraída del trabajo de Yasumori et all [5].*

7.1.1. Sistemas de nanopartículas con libertad de rotación en equilibrio termodinámico

En un ferrofluido en estado líquido, las nanopartículas tienen libertad de rotación. En estos sistemas la interacción del momento magnético de las nanopartículas con el campo tienen dos mecanismos de relajación posibles, el de Néel y el de Brown. El primero es el que predomina para las NP de menor tamaño, partículas suficientemente pequeñas (por ejemplo un coloide de NP monodispersas de magnetita de tamaño de 6 nm [11] en un fluido portador al 70 vol % de glicerol) pueden llegar a relajar sólo por Néel independientemente de encontrarse en un medio líquido o sólido, sin embargo para los sistemas de NP polidispersos de tamaños (como los que se describen en la presente tesis) se pueden alcanzar tamaños de NP suficientemente grandes en los que la competencia de ambos mecanismos de relajación depende del volumen de la partícula. Para el rango de tamaños de NP que tenemos (de 10 a 100 nm aproximadamente) el mecanismo de relajación predominante es el de Brown.

El tiempo de relajación de Brown a partir del volumen hidrodinámico de la partícula V_H y la viscosidad del fluido portador ν es [12],

$$\tau_B = \frac{3\nu V_H}{k_B T} \quad (7.5)$$

Para una partícula de magnetita de 10 nm en un fluido portador de agua destilada el tiempo de relajación de Brown es de $\sim 4 \times 10^{-7}$ s, y para una partícula de 100 nm de $\sim 4 \times 10^{-4}$ s. Por lo tanto para un sistema de partículas en este rango de dimensiones se tiene que el tiempo de relajación de Brown es menor al tiempo de ventana temporal (a 273 K) del magnetómetro SQUID o VSM¹. En consecuencia el sistema se encontrará desbloqueado, ya que aún para una NP de 100 nm el tiempo de relajación (de Brown) es casi dos órdenes de magnitud menor que el tiempo experimental (dependiendo de la técnica de medida).

Sistema monodisperso

En un sistema con NP que tienen libertad de rotación, los ejes de anisotropía pueden orientarse en cualquier dirección. En el equilibrio termodinámico, las orientaciones tanto de los momentos magnéticos como de los ejes de anisotropía están dadas por la distribución de Boltzmann [5, 8]. La función de partición de un sistema de nanopartículas donde los ejes de anisotropía pueden rotar libremente es [5]

$$Z = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \cos(\theta) - \frac{KV}{k_B T} \sin^2(\psi)} \sin(\theta) \sin(\chi) d\theta d\chi d\alpha d\beta \quad (7.6)$$

En esta expresión el ángulo ψ depende θ , χ , α y β . En efecto, las diferentes configuraciones se dan a través de los ángulo θ y α para indicar las direcciones de $\vec{\mu}$ y los ángulos χ y β para indicar las direcciones del eje de anisotropía. En verdad los ángulos polares β y α pueden ser reducidos a uno solo dado que el número de estados disponibles es el mismo mientras que $\phi = \alpha - \beta$ sea constante. La dependencia del ángulo ψ con los otros ángulos esta dada por,

$$\cos(\psi) = \cos(\theta) \cos(\chi) + \sin(\theta) \sin(\chi) \sin(\phi) \quad (7.7)$$

En la función de partición utilizamos por comodidad los parámetros reducidos $\rho = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$ y $\lambda = \frac{KV}{k_B T}$ y escribimos,

$$Z(\rho, \lambda) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) - \lambda \sin^2(\psi)} \sin(\theta) \sin(\chi) d\theta d\chi d\alpha d\beta \quad (7.8)$$

Haciendo $\phi = \alpha - \beta$ (como se acaba de mencionar) se elimina una de las integrales,

$$Z(\rho, \lambda) = 2\pi \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta)} \sin(\theta) \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\lambda \sin^2(\psi)} \sin(\chi) d\chi d\phi \right] d\theta \quad (7.9)$$

La integral entre corchetes es una integral sobre χ y ϕ , ángulos que definen la orientación del vector de anisotropía. Esta integral coincide con la función de partición que se obtiene al considerar las posibles orientaciones de los ejes de anisotropía ($\vec{K}$) respecto al momento magnético ($\vec{\mu}$) cuando se tiene en cuenta que la energía de cada una de estas configuraciones está dada por la energía de anisotropía $E(\psi) = KV \sin^2(\psi)$ [2, 13]. Por lo tanto, esta función de partición es independiente

¹El estado bloqueado o desbloqueado de una partícula no es una propiedad intrínseca de la partícula, depende de la ventana temporal del equipo con la que se realice la medida

del ángulo θ (que hace el momento magnético respecto al eje z). A esta misma conclusión llega Yasumori en su trabajo [5] donde además de presentar esta discusión demuestra formalmente esa independencia. Por lo tanto la expresión en el corchete puede salir fuera de la integral en θ y el valor medio de los $\cos(\theta)$ (ecuación 7.2) es,

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho \cos(\theta)} \sin(\theta) [\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\lambda \sin^2(\psi)} \sin(\chi) d\chi d\phi] d\theta}{\int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta)} \sin(\theta) [\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\lambda \sin^2(\psi)} \sin(\chi) d\chi d\phi] d\theta} \quad (7.10)$$

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\lambda \sin^2(\psi)} \sin(\chi) d\chi d\phi \int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\lambda \sin^2(\psi)} \sin(\chi) d\chi d\phi \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta} \quad (7.11)$$

la expresión independiente de θ se encuentra tanto en el numerador como en el denominador y se cancela,

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta} = \coth(\rho) - \frac{1}{\rho} \quad (7.12)$$

$$\coth(\rho) - \frac{1}{\rho} = L(\rho) \quad (7.13)$$

donde $L(\rho)$ es la función de Langevin [1, 8, 14] en términos de ρ . Se concluye por lo tanto que el momento medio (en z) de un sistema de nanopartículas con libertad de rotación es,

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \langle \cos(\theta) \rangle = \mu L(\rho) \quad (7.14)$$

expresión que sólo depende de $\rho = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$, y no de la constante de anisotropía.

El desarrollo anterior es la prueba formal de que un ferrofluido en equilibrio y en estado líquido tiene una repuesta magnética como tipo superparamagnética.

Finalmente, si se propone que N es el número de partículas de un sistema de partículas de tamaño monodisperso, el momento neto del sistema en función de la temperatura y el campo magnético H es,

$$m_L = N \mu L(\rho) \quad (7.15)$$

Llamamos al momento neto m_L , utilizando este subíndice como referencia de que es el momento magnético de ferrofluido en líquido. Como mencionamos antes, un sistema con libertad de rotación puede ser utilizado como un sistema de NP en un fluido acuoso.

Sistema polidisperso

Nuestros ferrofluidos se componen por coloides de nanopartículas con distribución de tamaños. Teniendo en cuenta que el volumen de las partículas y el momento magnético están vinculados a través de la magnetización de las partículas ($\mu = Ms/V$), esta polidispersividad de tamaños resulta en una polidispersidad de momento magnéticos. Esta consideración es válida teniendo en cuenta que todas las NP tienen la misma magnetización de saturación M_s , la cual es independiente del

volumen. Basándonos en esta consideración el σ de una distribución de volúmenes es el mismo que el de una distribución de momentos. Si $f_N(\mu)d\mu$ es la fracción en número de partículas con momento magnético entre μ y $\mu + d\mu$, el momento medio del conjunto de partículas estará dado por [6, 15, 16],

$$\langle \mu_z \rangle = \int_0^\infty \mu f_N(\mu) L\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\mu \quad (7.16)$$

notar que el concepto de valor medio aquí (a diferencia de cómo se venía dando) es tanto térmico como en número de partículas. Si N es el número de nanopartículas en el sistema, entonces el momento neto (m_L) dependiente del campo y la temperatura será,

$$m_L^P = N \langle \mu_z \rangle = N \int_0^\infty \mu f_N(\mu) L\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\mu \quad (7.17)$$

7.1.2. Sistemas con distribución de anisotropías fijas en equilibrio termodinámico

En esta sección nuestro objetivo es proponer una función para el momento magnético de un conjunto de partículas con distribución de anisotropías fijas.

En ese sentido, inicialmente nos interesa saber como son las orientaciones de momento magnético de un sistema que tiene el eje de anisotropía de todas las partículas fijo en una misma dirección.

Consideremos para eso, nuevamente el esquema de la figura 7.1, pero con eje de anisotropía fijo, es decir con ángulos χ y β dados. La función de partición para este sistema, definida por las posibles orientaciones del momento magnético y la energía que le corresponde a cada una de esas orientaciones, esta dada por la siguiente expresión:

$$Z(\rho, \lambda) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) - \lambda \sin^2(\psi)} \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (7.18)$$

Reescribimos $\sin^2(\psi)$ como $1 - \cos^2(\psi)$,

$$Z(\rho, \lambda) = e^{-\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) + \lambda \cos^2(\psi)} \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (7.19)$$

Para este sistema el $\langle \cos(\theta) \rangle$ resulta,

$$\langle \cos(\theta) \rangle = D(\rho, \lambda, \chi) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho \cos(\theta) + \lambda \cos^2(\psi)} \sin(\theta) d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) + \lambda \cos^2(\psi)} \sin(\theta) d\theta d\phi} \quad (7.20)$$

Aquí acabamos de definir la función D , que es el valor medio de los cosenos directores de los momentos magnéticos en la dirección del campo aplicado para un sistema de partículas con sus ejes de anisotropía igualmente orientados. Notar que solo depende del ángulo χ y no del ángulo polar β . En consecuencia, esta función representa también el caso de partículas orientadas en cualquier β para un ángulo χ definido. Por ejemplo, el caso de un sistema de varias partículas con sus anisotropías

distribuidas uniformemente en β pero con ángulo χ determinado (igual para todas las partículas). En esta situación el conjunto de vectores de anisotropía $\vec{K}$ definen un cono de ángulo interior χ (entre la superficie del cono y el eje del cono) y el promedio de los cosenos directores también está dado por la función $D(\rho, \lambda, \chi)$ recién presentada.

El momento medio en la dirección del campo aplicado se calcula mediante,

$$\mu_z = \mu \langle \cos(\theta) \rangle = \mu D(\rho, \lambda, \chi) \quad (7.21)$$

En la figura 7.2 se presentan el momento medio relativo ($D = \cos(\theta)$) en función de ρ y se estudian diferentes distribuciones tipo “cono” con χ desde cero (ejes paralelos al campo aplicado) hasta $\chi = \pi/2$. Este estudio se realiza para tres diferentes valores de barrera de anisotropía ($KV \gg K_B T$, $KV = K_B T$ y $KV \ll K_B T$). De aquí se concluye que para un sistema con una barrera de anisotropía mucho menor que la energía térmica del sistema ($\lambda \ll 1$) el sistema responde como una función de Langevin independientemente de la orientación del eje de anisotropía (ángulo χ), mientras que para $\lambda \approx 1$ y $\lambda > 1$ el momento medio relativo del sistema si depende del ángulo χ . Con otro enfoque, en la figura 7.3 se estudia con más detalle el momento relativo del sistema para una serie de valores de barreras de anisotropía (diferentes valores de λ) para dos casos particulares: $\chi = \frac{\pi}{2}$ y $\chi = \frac{\pi}{4}$.

Caso particular: anisotropías paralelas al campo aplicado, $\chi = 0$

El caso particular de $\chi = 0$ tiene expresión analítica para la función,

$$D(\rho, \lambda, \chi = 0)$$

Este es el caso en que los ejes de anisotropía están todos orientados en la misma dirección que el campo aplicado. En esta situación los ángulos ψ y θ coinciden. A partir de la ecuación 7.8 podemos construir la función de partición para este sistema de anisotropías paralelas al campo:

$$Z(\rho, \lambda) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) - \lambda \sin^2(\theta)} \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (7.22)$$

Planteando el calculo del valor medio de los cosenos directores y por simple integración, se llega a que,

$$\langle \cos(\theta) \rangle = D(\rho, \lambda, 0) = \frac{-\rho}{2\lambda} + \frac{e^{b^2} - e^{a^2}}{2\sqrt{\lambda} \int_a^b e^{v^2} dv} = \frac{-\rho}{2\lambda} + \frac{e^{b^2} - e^{a^2}}{\sqrt{\lambda\pi}(\text{erfi}(b) - \text{erfi}(a))} \quad (7.23)$$

donde:

$$a = \frac{\rho}{2\sqrt{\lambda}} - \sqrt{\lambda}$$

$$b = \frac{\rho}{2\sqrt{\lambda}} + \sqrt{\lambda}$$

En la figura 7.4 se representa el $\langle \cos(\theta) \rangle$ como función de ρ para este tipo de configuración ($\chi = 0$). Cada una de las curvas de la gráfica representa un sistema con un valor diferente de barrera de anisotropía KV (diferentes valores de λ). De aquí se concluye

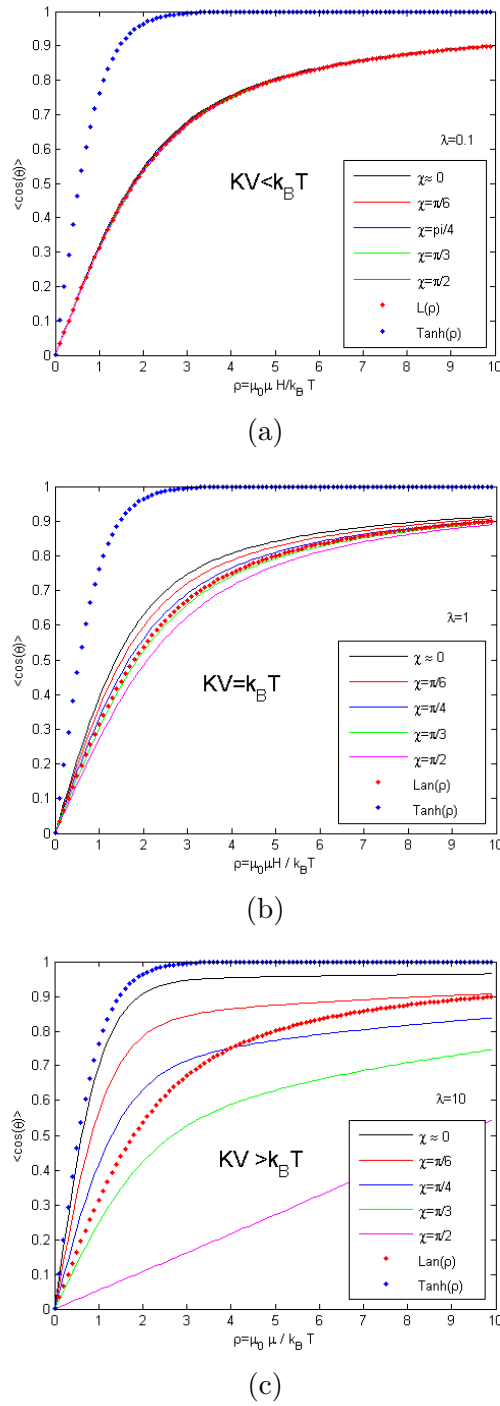


Figura 7.2: Valor medio de los cosenos directores ($\langle \cos(\theta) \rangle$) en función de ρ para un sistema de NP de anisotropías ordenadas manteniendo un ángulo χ respecto a la dirección del campo aplicado.

que para sistemas con una barrera de anisotropía grande ($\lambda = 100$ por ejemplo) el sistema se comporta como una $\text{tanh}(\rho)$ [17, 18], mientras que para sistemas con una barrera de anisotropía equivalente o menor al valor de la energía térmica ($\lambda \leq 1$ con $KV \leq k_B T$) se presenta un comportamiento similar a una $L(\rho)$ [14].

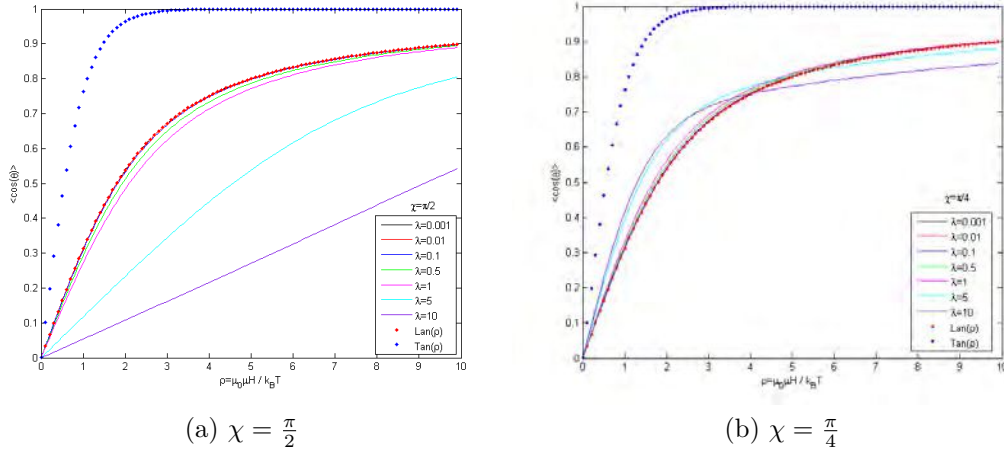


Figura 7.3: Valor medio de los cosenos directores en función de ρ para un sistema ordenado con ejes de anisotropía a ángulo χ . a) $\chi = \frac{\pi}{2}$ y b) $\chi = \frac{\pi}{4}$. Ambos casos para diferentes valores de valores $\lambda = \frac{KV}{k_B T}$

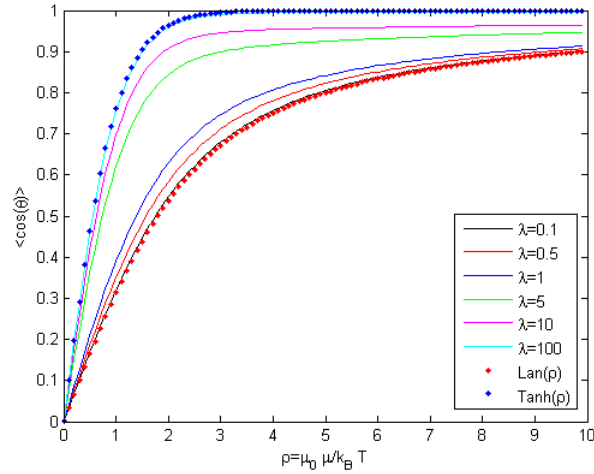


Figura 7.4: Valor medio de los cosenos directores ($\langle \cos(\theta) \rangle$) en función de ρ para un sistema con anisotropías paralelas al campo magnético H

Utilizando la expresión anterior escribimos el momento neto de un sistema monodisperso de N partículas con una distribución de anisotropías paralelas $m_{||}$.

$$m_{||}(\rho, \lambda) = N\mu D(\rho, \lambda, 0) \quad (7.24)$$

Si el sistema es polidisperso, el momento neto $m_{||}^P$ debe de calcularse utilizando una integral.

$$m_{||}^P(\rho, \lambda) = N \int_0^\infty \mu f_N(\mu) D(\rho, \lambda, 0) d\mu \quad (7.25)$$

donde $f(\mu)d(\mu)$ es la fracción en número de NP con momento magnético entre μ y $\mu + d\mu$.

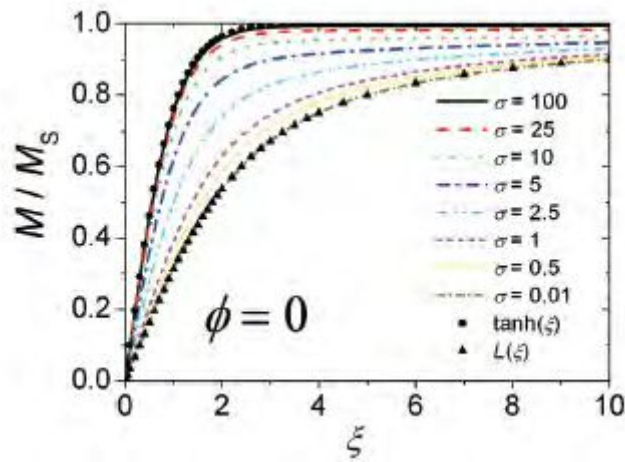


Figura 7.5: Resultados de las simulaciones numéricas realizadas en el trabajo de Carrey *et al.* para el cálculo del ciclo de histéresis de un sistema de NP en equilibrio térmico donde el eje de anisotropía se encuentra alineado con el campo aplicado (condición de $\phi = 0$ en la figura). Las variables ξ y σ utilizados en la nomenclatura de Carrey, son equivalentes a los parámetros ρ y λ utilizados en este capítulo. Además se muestra la comparación para los casos extremos de libertad de rotación ($L(\xi)$) y sistemas con constante de anisotropía grande ($\tanh(\xi)$)

Distribución de orientaciones de ejes de anisotropía magnética con simetría cilíndrica

Ahora, abordemos el caso de un sistema con una distribución simetría cilíndrica de orientaciones de ejes de anisotropía entorno al eje z . Caracterizaremos la distribución de orientaciones mediante la función $g(\chi)$ de manera que $g(\chi)\sin(\chi)d\chi$ sea la fracción en número de partículas con eje de anisotropía orientado haciendo un ángulo respecto al eje z entre χ y $\chi + d\chi$. Bajo esta definición $g(\chi)$ satisface,

$$\int_0^\pi g(\chi) \sin(\chi) d\chi = 1 \quad (7.26)$$

El subconjunto de esas partículas con un dado ángulo χ tendrá un $\langle \cos(\theta) \rangle$ dado por la función $D(\rho, \lambda, \chi)$ (ver ec. 7.20). De aquí que el coseno director medio del conjunto completo de partículas estará dado por,

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \int_0^\pi D(\rho, \lambda, \chi) g(\chi) \sin(\chi) d\chi \quad (7.27)$$

Notar (nuevamente) que el valor medio $\langle \cos(\theta) \rangle$ ahora es un promedio tanto térmico como poblacional. De lo último decimos que para este sistema la componente en z del momento magnético medio resulta,

$$\mu_z = \mu \int_0^\pi D(\rho, \lambda, \chi) g(\chi) \sin(\chi) d\chi \quad (7.28)$$

y si el sistema tiene N partículas, el momento neto en la dirección del campo aplicado sera,

$$m(\rho, \lambda) = N\mu \int_0^\pi D(\rho, \lambda, \chi) g(\chi) \sin(\chi) d\chi \quad (7.29)$$

Distribución aleatoria de orientación de ejes de anisotropía magnética

A lo largo de la presente tesis se ha mencionado que uno de los objetivos centrales es estudiar y modelar el cambio magnético alrededor de la transición de fase de nuestros ferrofluidos con y sin campo magnético aplicado. Con este fin, el modelado de un sistema con ordenamiento de anisotropías fijas aleatoriamente distribuídas tiene particular importancia, debido a que los coloides congelados en ausencia de campo magnético (medidas ZFC) tienen esta distribución de anisotropías.

Utilizando la ecuación 7.29 modelamos un sistema con una distribución aleatoria de orientación de anisotropías. En estos sistemas la densidad de probabilidad de encontrar una partícula con eje de anisotropía orientado a un ángulo χ (o sea, $g(\chi) \sin(\chi)$), es proporcional a $\sin(\chi)$, por lo tanto $g(\chi)$ debe ser constante. Teniendo en cuenta la condición de normalización (ec. 7.26) resulta $g(\chi) = 1/2$. Entonces encontramos que el $\langle \cos(\theta) \rangle$ para un sistema de distribución aleatoria de orientaciones está dado por,

$$\eta_R^{NB}(\rho, \lambda) = \langle \cos(\theta) \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi D(\rho, \lambda, \chi) \sin(\chi) d\chi \quad (7.30)$$

Aquí definimos al promedio de los $\cos(\theta)$ para este caso particular de orientaciones con la función $\eta_R^{NB}(\rho, \lambda)$ la cual será utilizada frecuentemente en lo sucesivo. La elección de la letra R hace alusión a la palabra en inglés **random** y el supraíndice NB es la abreviatura de **no bloqueado**. En la figura 7.6 se muestran varias curvas de $\eta_R^{NB}(\rho, \lambda)$ en función de ρ para diferentes valores de λ . Cada una de las curvas puede ser interpretada como el momento magnético medio a temperatura constante en función del campo aplicado, para un determinado valor de la barrera de anisotropía KV.

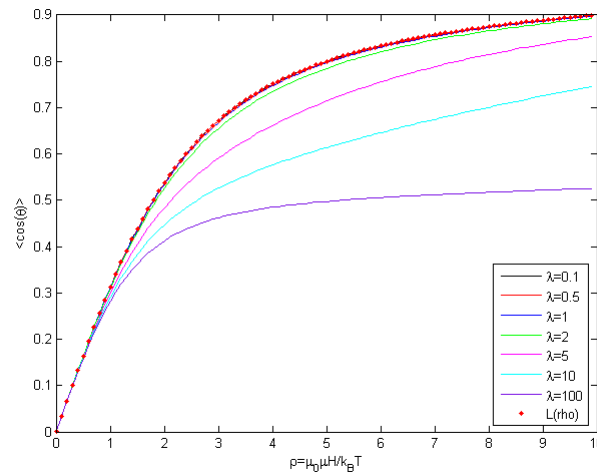


Figura 7.6: Valor medio de los cosenos directores $\langle \cos(\theta) \rangle$ en función de ρ para un sistema con distribución de anisotropías orientadas aleatoriamente

El valor límite de todas las curvas es 1 cuando ρ aumenta, indicando que el sistema se acerca a la saturación (los momentos magnéticos se hacen paralelos con $\theta = 0$). Se observa que mientras más grande es la energía de anisotropía respecto a la energía térmica (esto es, a medida que λ aumenta) la tendencia es más lenta al valor de saturación. Sin embargo, a medida que λ se acerca a cero el comportamiento se asemeja al de la función de Langevin $L(\rho)$ [14].

Para este caso la proyección media del momento magnético en la dirección del campo aplicado, resulta:

$$\tilde{m}_R^{NB}(\rho, \lambda) = \langle \mu_z \rangle = \mu \eta_R^{NB}(\rho, \lambda) \quad (7.31)$$

Notar, la similitud que se induce en la notación entre el caso aleatorio (utilizando la función $\tilde{m}_R^{NB}(\rho, \lambda)$) y el caso en que las partículas tienen libertad de rotación (utilizando la función de Langevin, $L(\rho)$, ver ec. 7.14).

Si el sistema monodisperso tiene N partículas, entonces el momento neto en la dirección del campo aplicado estará dado por,

$$m_R^{NB}(\rho, \lambda) = N \langle \mu_z \rangle \quad (7.32)$$

Sistema polidisperso Si el sistema está constituido por un conjunto de partículas con una distribución polidispersa de tamaños ($f_N(\mu)$, distribución número de partículas, definida en la sección 7.1.1), entonces el momento medio (térmico y poblacional) en la dirección del campo aplicado estará dado por,

$$\tilde{m}_R^{NB}(\rho, \lambda) = \langle \mu_z \rangle = \int_0^\infty \mu f_N(\mu) \eta_R^{NB}(\rho(\mu), \lambda(\mu)) d\mu \quad (7.33)$$

Si el sistema tiene N partículas, entonces el momento neto en la dirección del campo aplicado estará dado por,

$$m_R^{P,NB}(\rho, \lambda) = N \langle \mu_z \rangle \quad (7.34)$$

Distribución de orientación de ejes de anisotropía idéntica a la que adquiere el sistema con libertad de rotación a un dado campo y temperatura.

En esta sección vamos a estudiar una distribución de orientaciones de anisotropías, $g(\chi) \sin(\chi)$, de interés en el marco de esta tesis. Se trata de una distribución de orientaciones de anisotropías coincidente con la que tiene un conjunto de partículas independientes y libres de rotar en presencia de un campo aplicado a una dada temperatura.

Esta sería la distribución que adquiere un conjunto de partículas libres de rotar si se inmovilizan abruptamente. Podemos pensar esta distribución de anisotropías como la registrada en una fotografía instantánea de las partículas en el medio libre de rotación.

Esta distribución depende de la temperatura (T_c) y el campo magnético fijo (H_c) al cual se congela² el movimiento de las partículas.

Para encontrar esta distribución consideremos inicialmente la probabilidad de encontrar una partícula en una dada configuración de $\vec{\mu}$ y $\vec{K}$. A partir de la función de partición para el sistema con libertad de rotación (ec. 7.9) se deduce que la densidad de probabilidad de encontrar una partícula con ángulos θ , ϕ y χ es,

$$p(\theta, \phi, \chi) = \frac{e^{\rho \cos(\theta) - \lambda \sin^2(\psi)} \sin \theta \sin \chi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) - \lambda \sin^2(\psi)} \sin(\theta) \sin(\chi) d\phi d\theta d\chi} \quad (7.35)$$

Por lo tanto la densidad de probabilidad de encontrar una partícula con su eje de anisotropía orientado en χ (independientemente de la orientación de $\vec{\mu}$) resulta,

$$g(\rho, \lambda, \chi) \sin(\chi) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) - \lambda \sin^2(\psi)} \sin \theta \sin \chi d\phi d\theta}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) - \lambda \sin^2(\psi)} \sin(\theta) \sin(\chi) d\phi d\theta d\chi} \quad (7.36)$$

²El subíndice c proviene del concepto de congelamiento abrupto.

como χ es independiente de los ángulos de integración en el numerador, se deduce,

$$g(\rho, \lambda, \chi) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) + \lambda \cos^2(\psi)} \sin(\theta) d\theta d\phi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) + \lambda \cos^2(\psi)} \sin(\theta) \sin(\chi) d\theta d\phi d\chi} \quad (7.37)$$

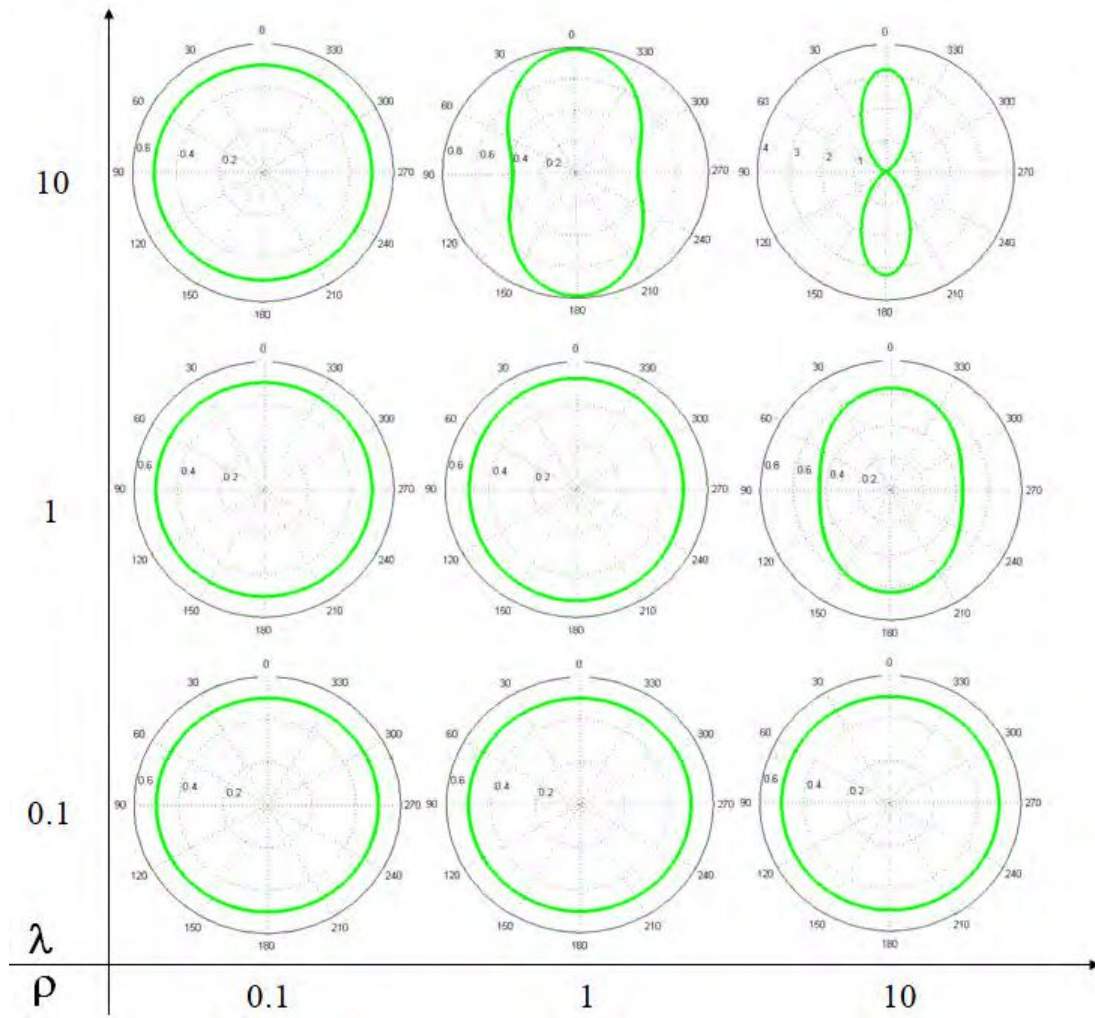


Figura 7.7: Gráficas modelo del comportamiento de la función $g(\chi)$ a partir de la variación de ρ y λ .

Si proponemos además que las anisotropías se fijan a determinadas condiciones de campo magnético y temperatura, los parámetros ρ y λ son únicos para estas condiciones y la función $g(\chi)$ se reescribe en función a los parámetros

$$\rho_c = \frac{\mu_0 \mu H_c}{k_B T_c}, \lambda_c = \frac{KV}{k_B T_c}$$

que dependen de una temperatura congelamiento T_c y campo fijo H .

$$g_F(\rho_c, \lambda_c, \chi) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta) + \lambda_c \cos^2(\psi)} \sin(\theta) d\theta d\phi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta) + \lambda_c \cos^2(\psi)} \sin(\theta) \sin(\chi) d\theta d\phi d\chi} \quad (7.38)$$

Renombraremos a la función anterior como $g_F(\chi)$, el subíndice F proviene de la palabra **foto** ya que el modelo de distribución de orientaciones de anisotropías se basa en adquirir una distribución equivalente a la distribución en estado líquido asociada a una temperatura de congelamiento T_c . Basándonos en la ecuación 7.29 y la distribución de anisotropías fijas $g_F(\chi\rho_c, \lambda_c)$ escribimos el momento magnético neto,

$$m_F(\rho, \lambda; \rho_c, \lambda_c) = N\mu \int_0^\pi D(\rho, \lambda, \chi) g_F(\rho_c, \lambda_c, \chi) \sin(\chi) d\chi \quad (7.39)$$

De la expresión anterior concluimos que el momento neto del sistema depende de los valores de ρ_c y λ_c que definen la distribución de anisotropías del sistema. En la figura 7.7 estudiamos como varía la distribución de las orientaciones de los ejes de anisotropía en función a los parámetros ρ y λ . La variación del parámetro ρ para cada distribución nos habla del cambio de la magnitud del campo aplicado de congelamiento y la variación de λ de como depende la distribución de la constante de anisotropía del sistema de NP.

Se modela en la figura la distribución $g(\chi)$ para valores de λ de 0.1, 1 y 10 y así mismo cada uno de estos casos se evalúa para valores de ρ de 0.1, 1 y 10. La elección de estos tres valores para λ tiene como objetivo estudiar el comportamiento de tres sistemas de NP con diferentes barreras de anisotropía KV . Para lo cual se propone en estos tres casos que la barrera KV sea menor, equivalente y mayor que la energía térmica.

Para el caso de $KV \ll k_B T$ ($\lambda = 0,1$) la constante de anisotropía es muy pequeña, existe igual probabilidad de orientación en cualquier dirección debido a que el eje fácil no condiciona la orientación del momento magnético y por lo tanto la distribución de ejes de anisotropía es uniforme. Independientemente del valor de campo (diferentes valores de ρ) la distribución de ejes de anisotropía magnética sigue siendo uniforme, comportamiento que es igual a una distribución aleatoria de ejes de anisotropía.

En el segundo caso en que $KV = k_B T$ ($\lambda = 1$) el sistema tiene la energía necesaria para superar la barrera de anisotropía y la probabilidad de distribución de las anisotropías si depende de ρ . La distribución de los ejes de anisotropía se encuentran ligados a la distribución de los momentos magnéticos y para valores de campo magnético grande como es el caso de $\rho = 10$ tenemos un sistema con mayor probabilidad de distribución en torno a la dirección paralela y antiparalela del campo aplicado.

Por último para el caso de $KV \gg k_B T$ ($\lambda = 10$) el sistema tiene una constante de anisotropía grande y la distribución de anisotropías se encuentra fuertemente ligada a la distribución de momentos magnéticos. Es por ello que podemos ver en la figura que conforme el campo magnético va aumentando la distribución de anisotropías se orienta entorno al eje de campo aplicado. Para $\rho = 10$ las anisotropías se encuentran totalmente distribuidas entorno al eje Z.

Momento magnético neto a la T_c y H_c de un sistema con distribución de orientaciones equivalente a la del sistema en estado líquido

En la sección anterior modelamos el momento neto de un sistema con distribución de anisotropías fijas con probabilidad $g(\chi) \sin(\chi)$ asociada a un campo y temperatura. Si comparamos el momento neto de este sistema de partículas con anisotropías fijas utilizando la distribución anterior y el momento neto asociado a la misma temperatura y campo fijo del mismo sistema de partículas pero con libertad de rotación, se concluye que el momento magnético es el mismo en ambos casos. Lo último puede deducirse de calcular utilizando la ecuación 7.39 el momento neto para ρ y λ asociados al campo y temperatura que definen

la distribución $g(\chi)$, es decir calculamos el momento neto para ρ_c y λ_c asociado a una distribución $g(\rho_c, \lambda_c, \chi)$. Es así que utilizando las expresiones 7.39, 7.38 y 7.20 escribimos,

$$m_F(\rho, \lambda, \rho_c, \lambda_c) =$$

$$N\mu \int_0^\pi \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho \cos(\theta) + \lambda \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\theta) d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) + \lambda \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\theta) d\theta d\phi} \times$$

$$\frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta) + \lambda_c \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\theta) d\theta d\phi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta) + \lambda_c \cos^2(\psi(\chi'))} \sin(\theta) \sin(\chi') d\theta d\phi d\chi'} \sin(\chi) d\chi$$

Por lo tanto el momento magnético neto a la temperatura y campo de congelamiento está dado por,

$$m_F(\rho_c, \lambda_c, \rho_c, \lambda_c) =$$

$$N\mu \int_0^\pi \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho_c \cos(\theta) + \lambda_c \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\theta) d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta) + \lambda_c \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\theta) d\theta d\phi} \times$$

$$\frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta) + \lambda_c \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\theta) d\theta d\phi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta) + \lambda_c \cos^2(\psi(\chi'))} \sin(\theta) \sin(\chi') d\theta d\phi d\chi'} \sin(\chi) d\chi$$

Notar que el denominador del primer factor y el numerador del segundo factor son iguales y por lo tanto se simplifican

$$m_F(\rho_c, \lambda_c, \rho_c, \lambda_c) =$$

$$N\mu \int_0^\pi \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho_c \cos(\theta) + \lambda_c \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\theta) d\theta d\phi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta) + \lambda_c \cos^2(\psi(\chi'))} \sin(\theta) \sin(\chi') d\theta d\phi d\chi'} \sin(\chi) d\chi$$

Reordenamos las variables de integración y separamos el índice del exponencial en dos términos que dependen de θ y ψ

$$m_F(\rho_c, \lambda_c, \rho_c, \lambda_c) = N\mu \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho_c \cos(\theta)} e^{\lambda_c \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\theta) \sin(\chi) d\chi d\phi d\theta}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta)} e^{\lambda_c \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\theta) \sin(\chi') d\chi' d\phi d\theta}$$

Separamos la integral para que sólo dependa de θ

$$m_F(\rho_c, \lambda_c, \rho_c, \lambda_c) = N\mu \frac{\int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho_c \cos(\theta)} \sin(\theta) \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\lambda_c \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\chi) d\chi d\phi \right] d\theta}{\int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta)} \sin(\theta) \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\lambda_c \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\chi') d\chi' d\phi \right] d\theta}$$

Factorizamos la integral que depende de θ :

$$m_F(\rho_c, \lambda_c, \rho_c, \lambda_c) = N\mu \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\lambda_c \cos^2(\psi(\chi))} \sin(\chi) d\phi d\chi \int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho_c \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\lambda_c \cos^2(\psi(\chi'))} \sin(\chi') d\phi' d\chi' \int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta}$$

Simplificamos las integrales que son de la misma función,

$$m_F(\rho_c, \lambda_c, \rho_c, \lambda_c) = N\mu \frac{\int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho_c \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta}$$

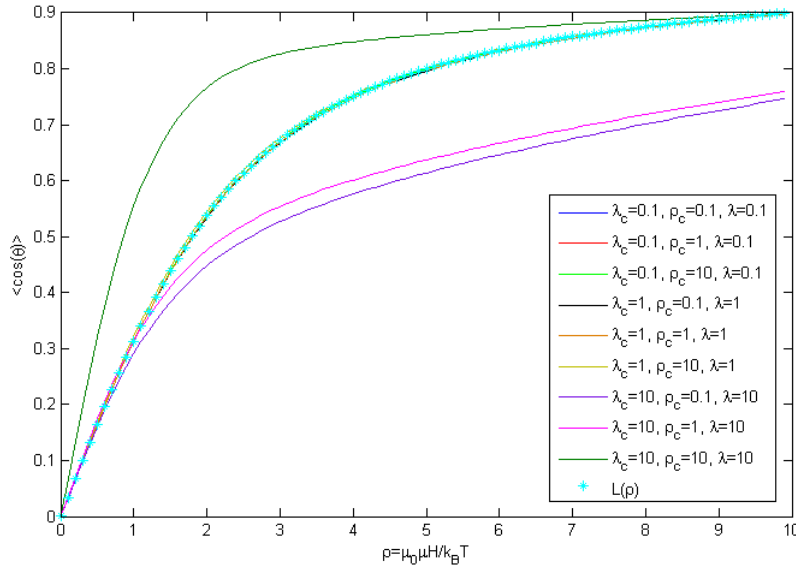


Figura 7.8: Promedio de los cosenos directores ($\langle \cos(\theta) \rangle$) en función de ρ para un sistema con distribución de orientaciones de ejes de anisotropía equivalente a la del mismo sistema en estado líquido

$$m_F(\rho_c, \lambda_c, \rho_c, \lambda_c) = \frac{N\mu \int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho_c \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi e^{\rho_c \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta} \quad (7.40)$$

$$= N\mu \left[\coth(\rho_c) - \frac{1}{\rho_c} \right] = N\mu L(\rho_c)$$

Finalmente se concluye que el momento magnético neto medido a una temperatura de congelamiento T_c de un sistema con una distribución de anisotropías fijas es igual al momento magnético del mismo sistema en estado líquido y medido a la misma temperatura T_c . No existe diferencia entre el momento magnético del sistema con anisotropías fijas o con libertad de rotación, si el sistema es medido a la misma temperatura a la cual se define la distribución de anisotropías magnéticas por lo tanto **no existe cambio magnético para un sistema con esta distribución de ejes de anisotropías magnética al cambiar de líquido a sólido.**

Si el momento magnético del sistema con anisotropías fijas se mide a una temperatura T y la distribución de ejes de anisotropía se encuentra determinada a una temperatura

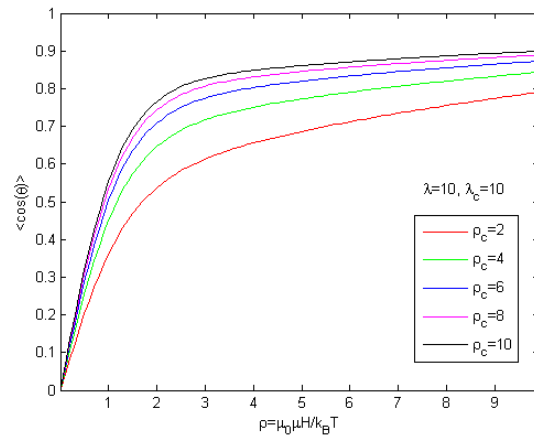
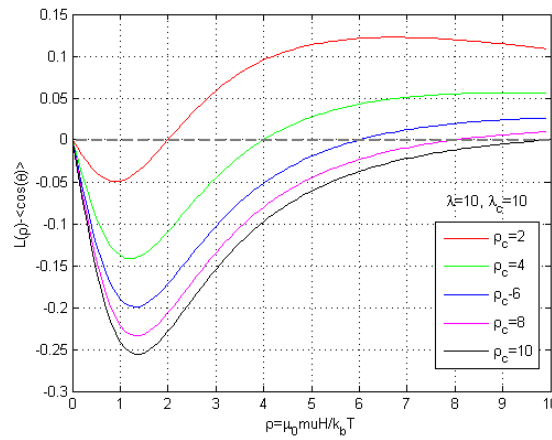
(a) $\langle \cos(\theta) \rangle$ vs ρ (b) $L(\rho) - \langle \cos(\theta) \rangle$ vs ρ

Figura 7.9: Sistema con $\lambda = \lambda_c = 10$ donde se estudia el comportamiento de los cosenos directores en función de ρ (a) y la diferencia con respecto a un sistema con libertad de rotación en función de ρ

de congelamiento T_c diferente de T , entonces a la temperatura T el momento del sistema congelado (anisotropías fijas) y líquido (anisotropías con libertad de rotación) no es igual.

Para explicar esta situación modelamos en la figura 7.9 un sistema con $\lambda = \lambda_c = 10$ asociado a diferentes valores de ρ_c (la distribución de anisotropías es la de la figura 7.9-a). Si estudiamos la diferencia entre el momento magnético medio del sistema de anisotropías fijas (modelo de la foto) y el del sistema con libertad de rotación, tenemos que para cada ρ_c dado se cumple que para valores de $\rho < \rho_c$ el sistema de anisotropías fijas tiene un mayor momento magnético medio que el sistema con libertad de rotación. Sin embargo para $\rho > \rho_c$ el sistema en estado líquido tiene mayor momento magnético que el sistema de anisotropías fijas. Además el único valor para el que el sistema de anisotropías fijas tiene igual momento que el sistema en líquido es para $\rho = \rho_c$.

Si suponemos que tenemos un sistema monodisperso de momento μ y campo magnético fijo H , la variación de ρ representa la variación de la temperatura. Entonces para valores de temperatura menores a la temperatura de congelamiento T_c (que define a ρ_c) el sistema al cambiar de líquido a sólido aumenta su momento magnético. Sin embargo para valores

mayores a T_c la respuesta magnética del sistema en estado líquido es mayor que la del sistema de anisotropías fijas.

En el capítulo anterior se han expuesto las diferentes medidas de momento magnético en función de la temperatura. Con base en estas medidas sabemos que el cambio de fase ocurre a 273 K y también que el congelamiento inicia alrededor de 250 K, temperatura a la cual el sistema finaliza su etapa de sobreenfriamiento. Por lo tanto una propuesta de modelado para nuestros ferrofluidos consiste en proponer un sistema de NP que ha sido enfriado desde temperatura ambiente con un campo aplicado H y se congela con este campo aplicado a una temperatura $T_c=273$ K, por lo tanto tiene una distribución de ejes de anisotropías que se encuentra asociada a 273 K y la temperatura T a la cual se realiza la comparación entre el momento magnético de los dos sistemas es de 250 K. De la figura 7.9 podemos predecir que dado que la temperatura de congelamiento T_c es mayor a la temperatura de medida T , en nuestro ejemplo representaría la parte de la gráfica en la que $\rho > \rho_c$, el momento magnético del sistema con libertad de rotación (liquido) es mayor al momento magnético del sistema con anisotropías fijas. Por lo tanto se vislumbra que existe un cambio magnético negativo. Esta propuesta será desarrollada más adelante en el siguiente capítulo.

7.1.3. Sistemas fuera del equilibrio termodinámico con distribución de anisotropías fijas

En esta sección iniciaremos el estudio de un sistema compuesto por partículas que se encuentren bloqueadas. Como ya se mencionó, el carácter bloqueado o no bloqueado lo define la capacidad de invertir el momento magnético en un tiempo dentro de la ventana temporal del dispositivo sensante. Si el tiempo de inversión (tiempo de relajación) es mayor que la ventana temporal del dispositivo de medida, entonces la medida presentará un estado bloqueado.

El comportamiento de un sistema de partículas idénticas no interactuantes y de momento μ es de tipo equilibrio o no, dependiendo del campo y la temperatura. En ausencia de campo, el sistema se encuentra en equilibrio térmico cuando la temperatura del sistema es mayor que la temperatura de bloqueo, y se encuentra fuera de ese régimen si es menor. La temperatura de bloqueo queda definida por los tiempos de relajación intrínsecos de la partícula y depende de la técnica de observación, para ser más precisos depende de la ventana temporal del método de medida (τ_{exp}). Si el mecanismo de relajación magnética es tipo Néel [19] entonces, calculamos la temperatura de bloqueo del sistema a partir de la expresión $\tau_N = \tau_0 e^{\frac{KV}{kT}}$ para la temperatura en que $\tau_{exp} = \tau_N$,

$$T_B = \frac{KV}{\ln(\tau_{exp}/\tau_0)k_B} \quad (7.41)$$

Entonces, la magnetización de nuestro sistema de partículas propuesta dependerá si las partículas se encuentran o no bloqueadas (una partícula bloqueada no es capaz de invertir su momento magnético durante el tiempo de la ventana experimental). La magnetización de un sistema de partículas con sus momentos bloqueados depende, no solo de la distribución de orientación de anisotropías, sino también de los procesos previos a los cuales fue sometido el sistema de partículas. Es decir, depende de la historia.

Vamos a considerar inicialmente el caso particular de un sistema monodisperso de partículas con sus anisotropías orientadas aleatoriamente, al cual se le realiza una medida siguiendo el protocolo ZFC (*Zero Field Cooling*).

Al enfriar en ausencia de campo, a partir de una temperatura suficientemente alta para asegurar que el sistema se encuentre en régimen desbloqueado (se explicó en secciones anteriores la importancia de este requisito para borrar la historia del sistema), los momentos magnéticos de las partículas se encuentran uniformemente distribuidos posterior al congelamiento, en consecuencia, el sistema adquiere una distribución de orientaciones de ejes de anisotropía uniforme.

A partir del modelo de Stoner Wohlfarth [20] para el caso de una distribución de anisotropías aleatoriamente distribuidas (explicado en detalle en el apéndice B) proponemos que, el momento magnético para una partícula de momento μ , volumen V y magnetización de saturación M_s (en donde $\mu = VM_s$) a una temperatura menor que la temperatura de bloqueo sea $\tilde{m}_R^{Bl}(H)$, que se reduce a $\frac{M_s \mu H}{3K}$ para campos magnéticos bajos³. Con el objetivo de modificar el modelo de Stoner-Wohlfarth para que sea válido para cualquiera que sea el valor del campo magnético es necesario encontrar la dependencia del ciclo de histéresis con la temperatura (la propuesta anterior es independiente de la temperatura). Proponemos una expresión para el momento magnético de un sistema monodisperso de NP bloqueadas, $m_R^{Bl}(H, T)$, a partir de la modificación del ciclo de Stoner Wolfarth para distribución de anisotropías aleatorias, modificando el H_c como sigue,

$$H_c(T) = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^2 \right] \quad (7.42)$$

El detalle de la propuesta y cálculo de la modificación de la curva histerética también es explicado en el apéndice B.

Sistema polidisperso Si proponemos un sistema polidisperso de N partículas, entonces el momento neto en la dirección del campo aplicado estará dado por,

$$m_R^{P,Bl} = N \int_0^\infty f_N(\mu) \tilde{m}_R^{Bl}(\rho(\mu), \lambda(\mu)) d\mu \quad (7.43)$$

7.1.4. Sistemas con distribución de anisotropías fijas compuestos por una fracción de NP en equilibrio y otra fuera del equilibrio termodinámico (Sistemas Mixtos)

En la sección anterior se explicó que dependiendo de la temperatura del sistema, las partículas pueden encontrarse en equilibrio termodinámico o fuera de él. Iniciamos proponiendo modelar el calentamiento de un sistema de NP que ha sido congelado en ausencia de campo magnético aplicado. Una partícula a una temperatura T tiene un momento de $\tilde{m}_R^{Bl}(H)$ para una temperatura menor a la temperatura de bloqueo del sistema. En cambio si alcanza T_B , se desbloquea y el momento se encuentra dado por $\tilde{m}_R^{NB}(H)$ 7.31.

Entonces si queremos modelar el momento magnético de una partícula de momento μ en función de la temperatura durante el calentamiento de una medida ZFC [6,22] tenemos,

$$\tilde{m}_R(T, H) = \begin{cases} \tilde{m}_R^{NB}(T, H), & \text{si } T \geq T_B \\ \tilde{m}_R^{Bl}(T, H), & \text{si } T < T_B \end{cases} \quad (7.44)$$

³Proponemos una magnetización que se deduce de la susceptibilidad del ciclo de histéresis de un sistema de partículas con anisotropías ordenadas aleatoriamente propuesto por Stoner Wohlfarth en su modelo de 1948 [6, 20–22]

Por lo tanto, el momento magnético neto de un sistema monodisperso de N partículas es,

$$m_R(T, H) = N\tilde{m}_R(T, H) \quad (7.45)$$

Si ahora, se propone modelar el momento magnético neto en función de la temperatura durante un calentamiento, para un sistema que es enfriado en presencia de campo magnético desde una temperatura superior a la temperatura de bloqueo. El momento magnético del sistema tiene dos comportamientos diferentes limitados por la T_B . Por encima de T_B el momento magnético de una NP se modela de manera análoga que en el caso de una distribución de ejes de anisotropía fijos aleatoriamente distribuidos (siguiendo la ley de Curie), sin embargo al alcanzar la T_B el sistema bloqueado y la partícula tiene un momento magnético de $\tilde{m}_R^{NB}(H, T_B)$, que a bajos campos se reduce a $\frac{\mu^2 H}{3k_B T_B}$. El momento magnético neto de un sistema enfriado en estas condiciones se denomina $\tilde{m}_{FC}$, las siglas FC hacen mención al congelamiento de la distribución de anisotropías en presencia de un campo magnético fijo.

$$\tilde{m}_{FC}(T, H) = \begin{cases} \tilde{m}_R^{NB}(H, T), & \text{si } T \geq T_B \\ \tilde{m}_R^{NB}(H, T_B), & \text{si } T < T_B \end{cases} \quad (7.46)$$

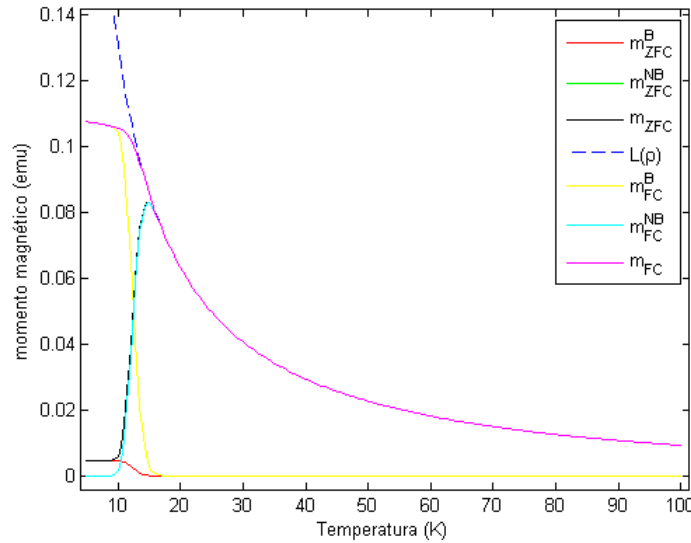


Figura 7.10: Gráfica modelo del comportamiento del momento magnético neto en función de la temperatura en una medida ZFC-FC. La simulación considera un sistema monodisperso de $D=10$ nm, $M_0=60$ emu/g, $N = 1,8 \times 10^{17}$ partículas, una M_s dependiente de la temperatura y un campo aplicado de $H=100$ Oe.

A manera de ejemplo proponemos una simulación que nos permita estudiar el comportamiento del momento magnético en función de la temperatura para un sistema que ha sido enfriado en ausencia de campo, se le ha aplicado un campo H a baja temperatura y después se le ha medido el calentamiento hasta RT con el mismo campo aplicado (protocolo ZFC) seguido de un enfriamiento manteniendo el mismo campo aplicado (protocolo FC). En la figura 7.10 se gráfica los resultados de la simulación para un sistema monodisperso con una T_B de 50 K. En la gráfica se puede distinguir el comportamiento

de la contribución bloqueada m_{ZFC}^{Bl} y la componente no bloqueada m_{ZFC}^{NB} del momento neto medido siguiendo el protocolo ZFC, m_R . Además las contribuciones m_{FC}^B y m_{FC}^{NB} del momento magnético del enfriamiento en presencia de campo (protocolo FC) y la respuesta del mismo sistema cuando posee libertad de rotación $L(\rho)$. Nótese que para un sistema monodisperso el sistema a la T_B se desbloquea y para $T > T_B$ tiene un comportamiento tipo Curie al desbloquearse y esta respuesta magnética es equivalente a la del sistema con libertad de rotación.

Sistema polidisperso

Hasta aquí se ha definido la respuesta magnética de un sistema monodisperso, que puede o no encontrarse bloqueado. En nuestros ferrofluidos los sistemas son polidispersos de tamaños, y se sabe que el volumen de las partículas que componen un sistema definen la temperatura de bloqueo, entonces en lugar de tener una única temperatura de bloqueo se tiene una distribución de temperaturas de bloqueo. Es decir el sistema polidisperso de partículas se desbloquea paulativamente en función al tamaño de las partículas. Existe entonces un volumen de bloqueo V_B único para cada temperatura. Dado que el volumen y el momento magnético de cada partícula son proporcionales, de la relación $V = \frac{\mu}{M_s}$ podemos deducir que cada sistema polidisperso de NP tiene un volumen de bloqueo V_B y un momento magnético de bloqueo μ_{Bl} que se puede calcular utilizando el volumen de bloqueo. Por lo tanto, a una temperatura arbitraria T las partículas con momento menor al μ_{Bl} se encuentran desbloqueadas a esta temperatura, y las partículas con momento magnético igual o mayor al μ_{Bl} se encuentran aún en un régimen bloqueado.

Si reescribimos la temperatura de bloqueo en función del momento de partícula μ tenemos,

$$T_B(\mu) = \frac{K\mu}{M_s \ln(\tau_{exp}/\tau_0) k_B}$$

de lo último, se propone la siguiente expresión para el momento magnético de bloqueo $\mu_{Bl}(T)$, que depende del tiempo de relajación de la partícula (relación entre el tiempo propio τ_0 y el tiempo del equipo τ_{exp}), la constante de anisotropía magnética K y la magnetización del sistema en la saturación M_s ,

$$\mu_{Bl}(T) = \frac{M_s T k_B \ln(\tau_{exp}/\tau_0)}{K} \quad (7.47)$$

Reescribimos entonces la respuesta del sistema monodisperso de NP en términos del momento magnético μ de partícula, para una temperatura fija y un campo magnético muy bajo tenemos,

$$\tilde{m}_R(T, \mu) = \begin{cases} \tilde{m}_R^{Bl}(T, H), & \text{si } \mu > \mu_{Bl}(T) \\ \tilde{m}_R^{NB}(T, H), & \text{si } \mu \leq \mu_{Bl}(T) \end{cases} \quad (7.48)$$

Dado que nuestros ferrofluidos se componen por coloides de nanopartículas con distribución polidispersa de tamaños. Si $f_N(\mu)d\mu$ es la fracción en número de partículas con momento magnético entre μ y $\mu + d\mu$, el momento magnético medio del conjunto de partículas para una medida realizada siguiendo el protocolo ZFC estará dado por,

$$\tilde{m}_R^P(T, \mu) = \langle \mu_z \rangle = \int_0^\infty f_N(\mu) \tilde{m}_R(T, \mu) d\mu \quad (7.49)$$

recordemos que el concepto de valor medio aquí es tanto térmico como en número de partículas. Si N es el número de nanopartículas en el sistema, entonces el momento neto (m) dependiente del campo y la temperatura será,

$$m_R^P = N \langle \mu_z \rangle = N \int_0^\infty f_N(\mu) \tilde{m}_{ZFC}(T, \mu) d\mu \quad (7.50)$$

El momento magnético de un sistema polidisperso m_R^P se encuentra compuesto de dos contribuciones, una contribución bloqueada con momento $\tilde{m}_R^{Bl}$ de la fracción de partículas con momento magnético mayor a μ_{Bl} y una contribución desbloqueada con momento magnético $\tilde{m}_R^{NB}$ de la fracción de partículas menor a μ_{Bl} que se encuentran en régimen desbloqueado y responden magnéticamente siguiendo la ley de Curie.

$$m_R^P = N \int_0^{\mu_B} \tilde{m}_R^{NB}(\mu) f(\mu) d\mu + N \int_{\mu_B}^\infty \tilde{m}_R^{Bl}(\mu) f(\mu) d\mu \quad (7.51)$$

Si queremos modelar el momento magnético neto de un sistema de NP polidisperso de tamaños que es enfriado con campo (m_{FC}) desde una temperatura superior a la temperatura de bloqueo, análogamente al caso anterior decimos que para cada temperatura existe un único momento magnético de bloqueo μ_B . Si modelamos el momento magnético del sistema a una temperatura dada, la respuesta del sistema se divide en dos partes. Las partículas con momento magnético menor a μ_{Bl} que durante el enfriamiento responden siguiendo la Ley de Curie ya que se encuentran en un régimen desbloqueado, y las partículas que a esta misma temperatura se encuentran en el régimen bloqueado y que su respuesta depende de la T_B (se reduce a $\frac{\mu^2 \ln(\tau_{exp}/\tau_0)H}{3K}$ para bajos campos),

$$\tilde{m}_{FC}(T, \mu) = \begin{cases} \tilde{m}_R^{NB}(H, T_B), & \text{si } \mu > \mu_{Bl}(T) \\ \tilde{m}_R^{NB}(H, T), & \text{si } \mu \leq \mu_{Bl}(T) \end{cases} \quad (7.52)$$

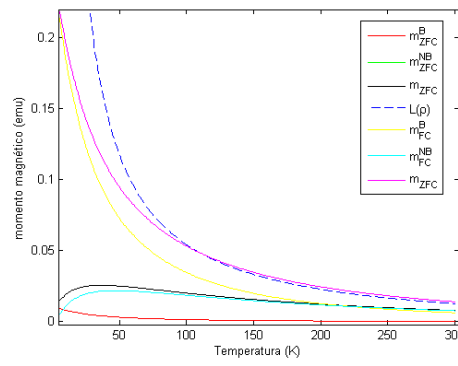
Análogamente, para el sistema polidisperso.

$$m_{FC}^P = N \langle \mu_z \rangle = N \int_0^\infty f_N(\mu) \tilde{m}_{FC}(T, \mu) d\mu \quad (7.53)$$

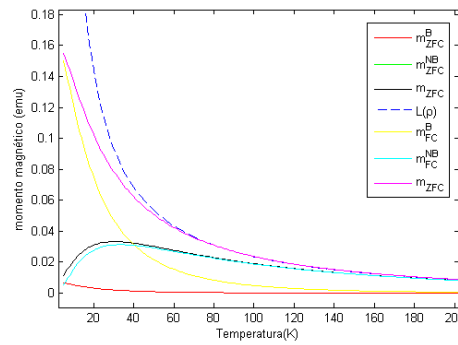
$$m_{FC}^P = N \int_0^{\mu_B} \tilde{m}_{FC}^{NB}(\mu) f(\mu) d\mu + N \int_{\mu_B}^\infty \tilde{m}_{FC}^{Bl}(\mu) f(\mu) d\mu \quad (7.54)$$

El momento magnético que podemos obtener de cada muestra depende de la polidispersidad de la función de probabilidad. En la figura 7.11 se realiza una simulación de una medida ZFC-FC ($H=100$ Oe) donde se presentan tres diferentes casos a partir de la simulación de un sistema de $\langle \mu \rangle = 10000 \mu_B$, $N = 7 \times 10^{17}$ y valores de σ de 1.25 (a), 0.9 (b) y 0.5 (c) y una M_s que depende de la temperatura ($M_s=60$ emu/g a RT). La simulación se realizó a partir de integrales similares a las 7.53 y 7.54, pero se propuso como variable de integración el volumen V , debido a que permitía incluir con mayor facilidad la dependencia de la M_s con la temperatura. Se propuso que la distribución de volúmenes $f(V)dV$ de las partículas puede ser modelado por una distribución lognormal de tipo número que depende del $\langle \mu \rangle$ y σ del sistema, donde el parámetro σ encierra información de la dispersión de tamaños de las partículas (el aumento del valor de σ para sistemas con el mismo valor de $\langle \mu \rangle$ se traduce en aumento del índice de polidispersidad).

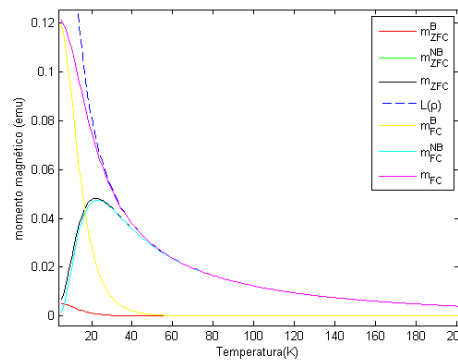
En función a este resultado podemos decir que al aumentar la polidispersidad el comportamiento de la respuesta del sistema ZFC va tomando forma de meseta, es decir la



(a)



(b)



(c)

Figura 7.11: Simulación del momento magnético neto en función de la temperatura de una medida ZFC-FC considerando un sistema polidisperso de $\langle \mu \rangle = 10000 \mu_B$, $N = 7 \times 10^{17}$ partículas, valores de σ de 1.25, 0.9 y 0.5, campo aplicado de 100 Oe y M_s dependiente de la temperatura ($M_s = 60$ emu/g a RT)

definición de máximo se pierde. El aumento de la polidispersidad del tamaño de las partículas se traduce en un aumento de la contribución bloqueada del sistema (existe un mayor número de partículas con volumen superior a V_B y momento mayor a μ_{Bl}) y por lo tanto el momento magnético neto del sistema se aparta del comportamiento tipo Curie.

Por último, es importante mencionar que el cálculo de estas simulaciones implica la resolución de las integrales numéricas de los momentos magnéticos netos ZFC y FC para

un sistema polidisperso. Esta tarea pudo calcularse más eficazmente mediante la propuesta de una **tabla de valores (lookup table)** para calcular el momento de un conjunto de NP en equilibrio (ver apéndices A y C). Las expresiones del m_{ZFC} y m_{FC} dependen de las variables ρ y λ , que a su vez dependen de μ . Para cada partícula de momento μ se definen estas dos variables que permiten calcular la integral numérica. Pero si tenemos un sistema polidisperso con N tamaños de NP, esto implica que se calcule N veces el momento magnético (el calculo se realizaría para cada tamaño de NP que conforma el sistema). A manera de agilizar el calculo se propone el uso de una tabla de valores que contiene el valor del momento magnético medio de un sistema en equilibrio para un dado valor de ρ y λ . Es así que definimos estos dos parámetros para cada valor de μ de nuestro sistema polidisperso e interpolamos el valor del momento magnético correspondiente. La tabla de valores utilizada fue calculada por nosotros con el objetivo de que tener una herramienta disponible para agilizar todas las simulaciones que impliquen un sistema en equilibrio con distribución random.

Análogamente la curva de histéresis propuesta a partir del ciclo de histéresis ramdomizado de Stoner-Wolfarht también se utiliza como tabla de valores (ver apéndice B) para la interpolación del momento magnético de un conjunto de NP bloqueadas.

En base a esta estrategia es posible calcular las simulaciones del momento magnético de un sistema polidisperso en equilibrio, fuera del equilibrio, y mixto (contribución de NP bloqueadas y desbloqueadas).

7.2. Clusters: Sistemas de nanopartículas interactuantes

En la presente sección consideraremos que las NP de nuestro sistema son capaces de formar estructuras agregadas. A estos agregados los denominaremos en ocasiones como clusters, debido al término en inglés con el que se los suele denominar actualmente. Supondremos para este análisis que las nanopartículas se encuentran aleatoriamente orientadas dentro de los clusters y que los clusters no interactúan entre sí. Recordar que las concentraciones de los ferrofluidos utilizados en esta tesis son muy bajas como para que las interacciones dipolares sean importantes. Suponemos que al agregarse esta cualidad se preserva entre clusters (no así en el interior de los clusters donde la distancia entre partículas disminuye).

La magnetización en el interior de un cluster estará dada por el campo aplicado $\mathbf{H}$ y por el campo desmagnetizante generado por los dipolos magnéticos del propio cluster, $\mathbf{H}_D = -\mathbf{N}\mathbf{M}$. Este campo desmagnetizante depende de la magnetización del propio cluster a través de un tensor denominado tensor desmagnetizante $\mathbf{N}$, resultando en sentido contrario al campo aplicado y por lo tanto promoviendo una desmagnetización (de ahí su nombre). Este tensor tiene una traza igual a la concentración volumétrica de nanopartículas, resultando igual a 1 si el interior del cluster resulta homogéneo. En la mayoría de los textos donde se aborda el concepto de tensor desmagnetizante se contempla el caso homogéneo, indicando que la traza es igual a 1 [23]. Sin embargo en un sistema heterogéneo de partículas dispersas en un cluster, si estas se encuentran homogéneamente distribuidas, el tensor desmagnetizante es tal que la traza del mismo coincide con la concentración volumétrica de partículas dentro del clúster (x_V) [24],

$$\sum_{i=1} N_{ii} = x_V \quad (7.55)$$

El tensor desmagnetizante depende de la forma de la muestra y es inhomogéneo (depende de la posición en el interior de la muestra). Para el caso particular de sólidos limitados por superficies de segundo orden (como los elipsoides) este tensor resulta homogéneo. Además, en este caso, existe un sistema de ejes (sistema principal) sobre los cuales el tensor se vuelve diagonal. En el caso de muestras elipsoidales los ejes principales coinciden con los de simetría del elipsoide. Es así que para un elipsoide de revolución, homogéneo, el tensor desmagnetizante tiene la siguiente forma en el sistema de ejes principales:

$$[\mathbf{N}]_P = x_V \begin{pmatrix} \frac{1-N}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1-N}{2} & 0 \\ 0 & 0 & N \end{pmatrix} \quad (7.56)$$

queda definido por un único número N que se conoce como factor desmagnetizante. Este valor N tiende a 0 cuando el sistema se alarga sobre el eje z y tiende a uno cuando el elipsoide se vuelve prolato (tiende a un plato en el plano $x - y$). Si el cluster es esférico el valor de N es $\frac{1}{3}$. El factor desmagnetizante sirve como un indicador de la forma del elipsoide. La magnetización del cluster está dada por la ecuación trascendente⁴

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{H} - \mathbf{NM}) \quad (7.57)$$

A bajos campos, donde la respuesta es lineal, la magnetización es proporcional al campo local, siendo el factor de proporcionalidad la susceptibilidad magnética, que también resulta un tensor de segundo orden. En estas condiciones la expresión anterior queda⁵

$$\mathbf{M} = \mathbf{X}(\mathbf{H} - \mathbf{NM}) \quad (7.58)$$

Donde $\mathbf{X}$ es la susceptibilidad del cluster en su expresión tensorial. Corresponde a una matriz de 3×3 . Esta susceptibilidad es la que tendría el sistema en ausencia de interacciones dipolares.

Considerando un conjunto de partículas idénticas no interactuantes y orientadas aleatoriamente y que las partículas se encuentran en equilibrio termodinámico, es decir, desbloqueadas. Resulta que la susceptibilidad está dada por

$$\mathbf{X} = \alpha \mathbf{I} = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kTV_{np}} \mathbf{I} \quad (7.59)$$

donde $\mathbf{I}$ es la matriz unidad y la susceptibilidad del conjunto de partículas en ausencia de interacciones está dado por $\alpha = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kTV_{np}}$. El tensor de susceptibilidad tiene la siguiente representación matricial,

$$[\mathbf{X}]_P = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \quad (7.60)$$

Volviendo sobre la magnetización que adquiere el sistema a bajo campo, es conveniente introducir la susceptibilidad aparente $\mathbf{K}$, la cual es el tensor de proporcionalidad entre el **campo aplicado** y la magnetización resultante

$$\mathbf{M} = \mathbf{K} \mathbf{H} \quad (7.61)$$

⁴aquí el paréntesis indica el carácter funcional de la magnetización. El lado derecho de la ecuación se lee: el valor de la magnetización $\mathbf{M}$ evaluada en un campo igual a $\mathbf{H} - \mathbf{NM}$.

⁵aquí el paréntesis es algebraico, el lado derecho de la ecuación se lee, $\mathbf{X}$ multiplicado por $\mathbf{H} - \mathbf{NM}$.

conocida esta susceptibilidad aparente se tiene conocimiento directo de la magnetización adquirida en función del campo aplicado. La relación entre $\mathbf{K}$ y $\mathbf{X}$ puede deducirse a partir de las expresiones (ec. 7.58 y ec.7.61) y resulta,

$$\mathbf{K} = \mathbf{X}(1 + \mathbf{N} \mathbf{X})^{-1}. \quad (7.62)$$

Entonces en el sistema de referencia principal (donde $\mathbf{N}$ diagonal), la representación matricial para $\mathbf{K}$ resulta,

$$[\mathbf{K}]_P = [\mathbf{X}]_P [\mathbf{I} + \mathbf{N} \mathbf{X}]_P^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha}{1 + \alpha x_V (\frac{1-N}{2})} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\alpha}{1 + \alpha x_V (\frac{1-N}{2})} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\alpha}{1 + \alpha x_V N} \end{pmatrix} \quad (7.63)$$

Para calcular la magnetización en el sistema de referencia del laboratorio debemos utilizar la matriz de rotación que relaciona ambos sistemas. Consideremos que el campo se aplica en la dirección z ,

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ H_z \end{bmatrix} \quad (7.64)$$

y el cluster se encuentra con su eje principal haciendo un ángulo θ respecto a esa dirección. Por simplicidad, consideraremos también que el eje del cluster se encuentra en el plano x - z . Bajo estas condiciones la matriz de rotación resulta:

$$[\mathbf{R}] = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & -\sin(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (7.65)$$

Entonces la susceptibilidad aparente $\mathbf{K}$ en el sistema del laboratorio se relaciona con la del sistema principal por

$$[\mathbf{K}]_L = [\mathbf{R}][\mathbf{K}]_P[\mathbf{R}]^{-1} \quad (7.66)$$

resultando

$$[\mathbf{K}]_L = \begin{bmatrix} (a \cos^2(\theta) + b \sin^2(\theta))\alpha & 0 & (b - a)\alpha \cos(\theta) \sin(\theta) \\ 0 & a\alpha & 0 \\ (b - a)\alpha \cos(\theta) \sin(\theta) & 0 & (a \sin^2(\theta) + b \cos^2(\theta))\alpha \end{bmatrix} \quad (7.67)$$

donde a y b son,

$$a = \frac{1}{1 + \alpha x_V \frac{1-N}{2}}$$

$$b = \frac{1}{1 + \alpha x_V N}$$

Notar, como comprobación que si $\theta = 0$ la forma de $[\mathbf{K}]_L$ se iguala a la de $[\mathbf{K}]_P$. Ahora, conociendo la susceptibilidad aparente en el sistema de referencia del Laboratorio, es posible calcular la magnetización que adquiere el cluster ante la presencia del campo aplicado.

$$\mathbf{M} = \mathbf{K} \mathbf{H} = \begin{bmatrix} (b - a) \cos(\theta) \sin(\theta) \alpha H_z \\ 0 \\ (b \cos^2(\theta) + a \sin^2(\theta)) \alpha H_z \end{bmatrix} \quad (7.68)$$

Las tres componentes de magnetización resultan,

$$M_x(\theta) = (b - a) \cos(\theta) \sin(\theta) \alpha H_z \quad (7.69)$$

$$M_y(\theta) = 0 \quad (7.70)$$

$$M_z(\theta) = (b \cos^2(\theta) + a \sin^2(\theta)) \alpha H_z \quad (7.71)$$

Teniendo en cuenta que esta magnetización es relativa al volumen neto de nanopartículas. Y considerando que el cluster esta constituido por n_{np} nanopartículas de volumen V_{np} , las componentes del momento magntico del cluster resutan,

$$m_x(\theta) = (b - a) \cos(\theta) \sin(\theta) \alpha H_z V_{np} n_{np} \quad (7.72)$$

$$m_y = 0 \quad (7.73)$$

$$m_z(\theta) = (b \cos^2(\theta) + a \sin^2(\theta)) \alpha H_z V_{np} n_{np} \quad (7.74)$$

Estamos en condicione de calcular la magnetización de un conjunto de clusters con orientaciones arbitrarias.

7.2.1. Clusters paralelos al campo

Comencemos por considerar el caso en que todos los clusters se encuentran paralelos al campo (o sea, paralelos al eje z). El sistema consiste en un conjunto de n_{nc} clusters paralelos al campo ($\theta = 0$). El momento neto del sistema tiene solo componente en z y resulta

$$m_z^{\parallel} = \alpha b V_{np} H n_{np} n_{nc} \quad (7.75)$$

7.2.2. Clusters aleatoriamente orientados

Si los clusters se encuentran aleatoriamente orientados, el momento magnético del sistema se calcula promediando la respuesta sobre las diferentes direcciones. En este caso solo es diferente de cero la componente en z ,

$$m_z^R = \frac{1}{2} \int_0^\pi m_z(\theta) \sin \theta d\theta \quad (7.76)$$

Resulta,

$$m_z^R = \alpha \frac{b + 2a}{3} V_{np} H n_{np} n_{nc} \quad (7.77)$$

7.2.3. Clusters con libertad de rotación

Para complementar el estudio es necesario conocer el momento magnético que adquieren los clustestr cuando se encuentran en un fluido y tienen libertad de rotación. Este cálculo no es tan directo como el de los dos casos anteriores. En equilibrio termodinámico la distribución de orientaciones de clusters está dada por la distribución de Boltzmann, y conocida esta distribución puede calcularse el momento magnético del del sistema.

La energía magnetostática de un cluster en una dirección arbitraria en presencia del campo magnético está dada por,

$$E = \left(-\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} + \frac{\mu_0}{2} \mathbf{M} \cdot (\mathbf{N} \mathbf{M}) \right) V_{np} n_{np} \quad (7.78)$$

Esta expresión se simplifica en el sistema solidario a la partícula,

$$E = \frac{\mu_0}{2} \left(\frac{1-N}{2} (M_{x'}^2 + M_{y'}^2) + N M_{z'}^2 \right) x_V V_{np} n_{np} \quad (7.79)$$

donde $M_{i'}$ son las componentes de la magnetización en el sistema solidario al cluster, osea donde el eje z' coincide con el eje principal del cluster. Considerando la expresión del campo en el sistema de coordenadas principal, y teniendo en cuenta la de $\mathbf{K}_P$ (ecuación 7.63) en ese mismo sistema, las magnetizaciones quedan dadas por:

$$M'_x = -\alpha H a \sin(\theta) \quad (7.80)$$

$$M'_y = 0 \quad (7.81)$$

$$M'_z = \alpha H b \cos(\theta) \quad (7.82)$$

Utilizando estas expresiones en 7.79 obtenemos la siguiente expresión para la energía de un cluster, en presencia de un campo magnético, dependiente de la orientación θ del mismo:

$$E(\theta) = \left[\left(\frac{1}{2} N b \alpha x_V - 1 \right) b \cos^2(\theta) + \left(\frac{1}{2} \frac{(1-N)}{2} a \alpha x_V - 1 \right) a \sin^2(\theta) \right] \epsilon_v \quad (7.83)$$

donde,

$$\epsilon_v = \mu_0 \alpha H^2 V_{np} n_{np} \quad (7.84)$$

definimos también por conveniencia,

$$m_v = \alpha H V_{np} n_{np} \quad (7.85)$$

quedando ϵ_v también,

$$\epsilon_v = \mu_0 m_v H \quad (7.86)$$

La magnetización del sistema en equilibrio esta dada por la distribución de Boltzmann,

$$m_z^L = \frac{\int_0^{\pi/2} m_z(\theta) e^{-E(\theta)\beta} \sin(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi/2} e^{-E(\theta)\beta} \sin(\theta) d\theta} \quad (7.87)$$

donde $E(\theta)$ es la energía recién deducida, $m_z(\theta)$ es la componente z del momento magnético del cluster cuando este se encuentra haciendo un ángulo θ respecto a la dirección del campo aplicado (ec. 7.74) y $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Al remplazar las expresiones y realizar la integral, se llega a la siguiente expresión para la magnetización en z y un número de clusters n_{nc} .

$$m_z^L = \left[a + (b-a) \left(\frac{1}{2\delta} - \frac{1}{\sqrt{\pi|\delta|}} \frac{\text{signo}(\delta) e^{-\delta}}{\text{erfi}(\sqrt{|\delta|})} \right) \right] n_{nc} \quad (7.88)$$

donde,

$$\delta = (bF_b - aF_a) \epsilon_v \beta \quad (7.89)$$

siendo,

$$F_a = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1-N}{2} \right) a \alpha x_V - 1 \right) \quad (7.90)$$

$$F_b = \left(\frac{1}{2} N b \alpha x_V - 1 \right) \quad (7.91)$$

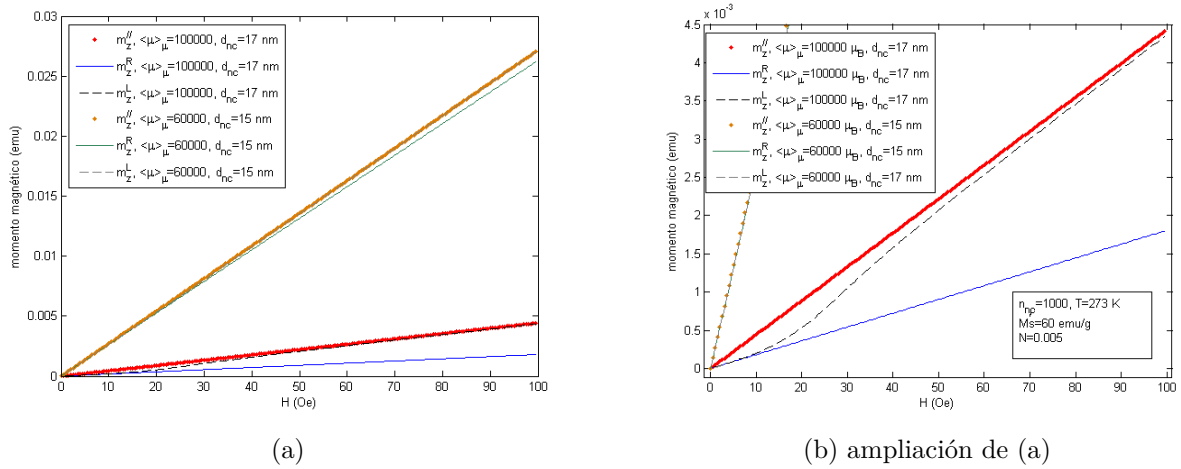


Figura 7.12: Ejemplo de la momento magnético de un sistema de clusters monodisperso en función de H para clusters ordenados aleatoriamente (m_z^R), paralelamente $m_z^||$ y en líquido m_z^L .

Para finalizar esta sección proponemos el cálculo del momento magnético de un sistema de clusters monodispersos de NP de magnetita ($M_s=60$ emu/g) para el caso en que se encuentran aleatoriamente y paralelamente distribuidos, y con libertad de rotación (líquido). En la figura 7.12 proponemos este cálculo para dos casos principales, el primero un sistema de $\langle \mu \rangle_\mu = 100000 \mu_B$, $d_{nc}=17$ nm y el segundo caso un sistema de $\langle \mu \rangle_\mu = 60000 \mu_B$, $d_{nc}=15$ nm. Se tiene en consideración que el cálculo es válido para bajos campos, que cada cluster esta formado por 1000 NP y que el factor desmagnetizante N es 0.005. Utilizamos en este ejemplo valores de μ y d_{nc} del orden de los caracterizados en nuestros FF. De la figura podemos observar que el momento en función a H tiene una respuesta lineal tanto para el sistema de clusters paralelos como el random, mientras el momento magnético del sistema en líquido inicia con una respuesta idéntica a la del sistema random y cambia al aumentar el campo magnético para tener la misma respuesta que el sistema si estuviera ordenado paralelamente a la dirección del campo magnético H . Esto sucede, ya que al parecer al aplicar el campo magnético a un sistema de clusters con libertad de rotación, el campo no es el suficiente para una orientación definida y la respuesta es similar a la del sistema random. Cuando el campo va aumentando el sistema se aleja de esa respuesta y en un momento en el que H es suficiente, los clusters se orientan de manera paralela.

A manera de estudiar si la propuesta de un sistema formado netamente por clusters logra modelar el CM en la transición de fase observado en nuestros ferrofluidos proponemos el cálculo del cambio magnético relativo en función al campo magnético. Las simulaciones se proponen para un FF formado por un sistema monodisperso de clusters NP de magnetita ($M_s=60$ emu/g), al igual que el caso anterior. Consideraremos 2 casos, el primero corresponde a un sistema de clusters que se alinea con el campo en una transición de líquido a sólido (congelamiento de una medida FCW). El segundo caso corresponde a un sistema de clusters que tienen sus anisotropías fijas aleatoriamente distribuidas y debido a la fusión del ferrofluido adquiere libertad de rotación (fusión de una medida ZFC). Utilizando las ecuaciones 7.75, 7.77 y 7.88 definimos el CMR_{ZFC} y el CMR_{FCW} como

sigue,

$$CMR_{ZFC} = \frac{m_z^L - m_z^R}{m_z^L} \quad (7.92)$$

$$CMR_{FCW} = \frac{m_z^{\parallel} - m_z^L}{m_z^L} \quad (7.93)$$

En la figura 7.13 calculamos el CMR_{ZFC} y CMR_{FCW} en función al campo de un sis-

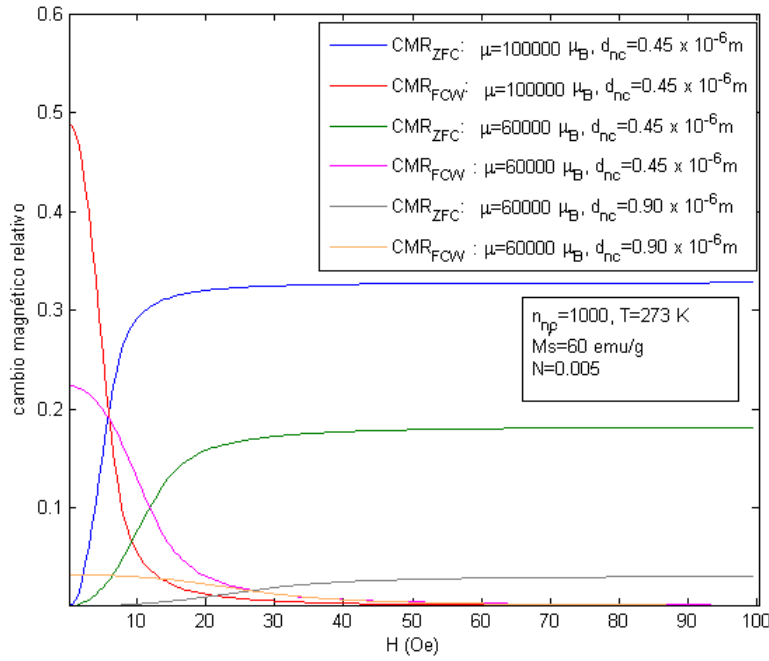


Figura 7.13: Simulaciones del CMR_{ZFC} y CMR_{FCW} en función al campo magnético para un sistema monodisperso de clusters formados de 1000 NP, con $N=0.05$ y $Ms=60$ emu/g.

tema monodisperso de n_{nc} clusters. Se proponen tres conjuntos de parámetros. El primer conjunto de parámetros considera que cada cluster se compone de NP de 0.45 micras de diámetro y el momento magnético del sistema es de $100000 \mu_B$. El CMR_{ZFC} no se parece a lo observado en nuestras medidas ya que inicia con un momento magnético nulo a $H=0$ Oe. Por otro lado el CMR_{FCW} de este mismo conjunto de parámetros alcanza el máximo a muy bajos campos y luego decae rápidamente. El segundo conjunto de parámetros evalúa clusters de NP de 0.45 micras de diámetro y el momento magnético del sistema es de $60000 \mu_B$. La magnitud de ambos CM es menor que en el caso anterior y el decaimiento de la curva del CMR_{FCW} decae para un mayor valor de campo, pero el comportamiento del ZFC es idéntico al caso anterior. Finalmente, el tercer caso evalúa clusters de NP de 0.9 micras de diámetro y el momento magnético del sistema es de $60000 \mu_B$. Para este caso la magnitud de ambos CM es menor al 5 %. Además, la curva correspondiente al FCW se anula a 80 Oe, mientras la curva del ZFC alcanza el máximo a 40 Oe. Concluimos, de este breve análisis, que el comportamiento del ZFC no es el de nuestras medidas experimentales. Aún con la variación del momento magnético del sistema y el aumento del tamaño de las NP que componen cada cluster podemos predecir que el modelo no logra modelar a las

curvas experimentales observadas. En el capítulo 8 se propondrá el modelado del CM en medidas ZFC y FCW, pero solo para sistemas de NP individuales, ya que aquí concluimos que la propuesta de modelado del sistema de NP agrupadas como clusters no modela las curvas experimentales de las medidas ZFC.

Bibliografía

- [1] CP Bean and undJ D Livingston. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, 30(4):S120–S129, 1959.
- [2] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [3] Marienette B Morales. *Magnetization Dynamics and Interparticle Interactions in Ferrofluids and Nanostructures*. PhD thesis, Poner aquí Universidad de La TESIS, 2009.
- [4] IJ Bruvera, P Mendoza Zélis, M Pilar Calatayud, Gerardo Fabián Goya, and Francisco Homero Sánchez. Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *Journal of Applied Physics*, 118(18):184304, 2015.
- [5] I Yasumori, D Reinen, and PW Selwood. Anisotropic behavior in superparamagnetic systems. *Journal of Applied Physics*, 34(12):3544–3549, 1963.
- [6] M Knobel, WC Nunes, LM Socolovsky, E De Biasi, JM Vargas, and JC Denardin. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 8(6):2836–2857, 2008.
- [7] Fernando Luis. El efecto túnel en magnetismo. *REAL ACADEMIA DE CIENCIAS*, page 35.
- [8] U Hartmann and HH Mende. The influence of anisotropy-controlled néel relaxation on magnetostatic properties of ferrofluids. *physica status solidi (a)*, 82(2):481–489, 1984.
- [9] Forrest G West. General superparamagnetic behavior of an aligned assembly of uniaxially anisotropic particles. *Journal of Applied Physics*, 32(3):S249–S250, 1961.
- [10] A Knappwost and G Rust. Anomalien des kollektivparamagnetismus und magnetische anisotropie. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 63(6):701–707, 1959.
- [11] J Landers, S Salamon, H Remmer, F Ludwig, and H Wende. Simultaneous study of brownian and néel relaxation phenomena in ferrofluids by mössbauer spectroscopy. *Nano letters*, 16(2):1150–1155, 2016.
- [12] William Fuller Brown Jr. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Physical Review*, 130(5):1677, 1963.

- [13] IS Jacob and CP Bean. Magnetism. 1963.
- [14] Julian Carrey, Boubker Mehdaoui, and Marc Respaud. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. *Journal of applied physics*, 109(8):083921, 2011.
- [15] Marines GM Miranda, GJ Bracho Rodríguez, Arlei B Antunes, Mario N Baibich, Edson F Ferrari, Fabio CS da Silva, and Marcelo Knobel. Transport and structure of co10cu90 heterogeneous ribbons during annealing. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 185(3):331–338, 1998.
- [16] EF Ferrari, FCS Da Silva, and M Knobel. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys. *Physical Review B*, 56(10):6086, 1997.
- [17] CP Bean. Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders. *Journal of Applied Physics*, 26(11):1381–1383, 1955.
- [18] O Michele, J Hesse, H Bremers, EK Polychroniadis, KG Efthimiadis, and H Ahlers. Magnetization experiments on frozen ferrofluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(3):427, 2004.
- [19] Rudolf Hergt, Silvio Dutz, and Matthias Zeisberger. Validity limits of the néel relaxation model of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *Nanotechnology*, 21(1):015706, 2009.
- [20] Edmund Clifton Stoner and EP Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 240(826):599–642, 1948.
- [21] S. Chikazumi. *Physics of Magnetism*. Wiley, New York, 1964.
- [22] JI Gittleman, B Abeles, and S Bozowski. Superparamagnetism and relaxation effects in granular ni-si o 2 and ni-al 2 o 3 films. *Physical review B*, 9(9):3891, 1974.
- [23] Amikam Aharoni et al. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, volume 109. Clarendon Press, 2000.
- [24] Francisco Homero Sánchez, P Mendoza Zélis, ML Arciniegas, Gustavo Alberto Pasquevich, and MB Fernández Van Raap. Dipolar interaction and demagnetizing effects in magnetic nanoparticle dispersions: Introducing the mean-field interacting superparamagnet model. *Physical Review B*, 95(13):134421, 2017.

Capítulo 8

Comparación entre los resultados experimentales y los diferentes modelos del cambio magnético ZFC y FCW

8.1. Introducción

Este capítulo tiene como objetivo estudiar el cambio magnético en medidas ZFC y FCW a partir de las funciones de magnetización construidas en el capítulo anterior, y comparar estos resultados con las medidas experimentales.

Cada uno de los modelos presentados evalúa una hipótesis diferente que podría ser la causa del cambio magnético (CM). En el caso del CM en el ZFC se sabe que la distribución de anisotropías antes de la fusión es aleatoria, pero se desconoce si el CM es consecuencia o no de la presencia de NP bloqueadas. En el CM FCW tampoco se sabe si el sistema o parte de él se encuentra bloqueado, y además, no conocemos la distribución de anisotropías que adquiere el sistema una vez congelado.

Con el fin de comparar nuestras hipótesis de la causa del cambio magnético con los resultados experimentales, realizaremos cálculos del CM, basados en nuestros modelos, en función del campo magnético. Estos cálculos evalúan las distintas propuestas de sistemas de NP bloqueadas y no bloqueadas para el CM ZFC y diferentes distribuciones de anisotropías para el caso del CM FCW. Además ajustamos la curva experimental con las diferentes propuestas de modelos, para evaluar la validez de cada modelo para otros parámetros diferentes a los obtenidos en el capítulo de caracterización.

El análisis de la propuesta de modelos para los resultados de cambios magnéticos relativos (CMR) y cambio magnético absoluto (CMAB) de los experimentos ZFC y FCW se hacen principalmente sobre los resultados del FF S5SI, debido a que es el que tiene mayor cantidad de puntos. En el caso del ZFC es el único con la cantidad de puntos suficiente, mientras que en el caso de los FCW hay otros FF (un par más), pero la que tiene mayor cantidad de puntos es la S5SI. El estudio de estas medidas se realizará mediante una propuesta de ajuste a partir de los modelos expuestos en el capítulo anterior, de allí la importancia de un mínimo número de puntos para el análisis. Esta selección se hace sobre las muestras de tipos sobrenadante (SI o SC), que son las más repetibles. En el caso de las muestras tipo PI los resultados de las medidas son muy variantes ante repeticiones

de los experimentos, por lo tanto no son series confiables para contrastar con modelos. Según el análisis de las curvas de histéresis a temperatura ambiente y las curvas de las medidas ZFC-FC, la muestra S5SI tiene dos caracterizaciones principales. Una primera propuesta con una función de distribución de tamaños a partir de 2 lognormal (la mejor) y una segunda propuesta con una lognormal. La primera propuesta tiene como parámetros $\langle \mu \rangle = 23900 \mu_B$, una STD de $28000 \mu_B$, $\langle \mu \rangle_\mu$ de $62000 \mu_B$ y $\sigma_{\log n}$ y la segunda se caracteriza por un $\langle \mu \rangle = 20000 \mu_B$, una STD de $33000 \mu_B$, $\langle \mu \rangle_\mu$ de $60000 \mu_B$ y $\sigma_{\log n}$ de 1.25 (ver pág. 98). Además, del análisis de las medidas ZFC-FC expuestas en el mismo capítulo estimamos que la $\langle T_B \rangle$ es cercana a 50 K, ya que todas los FF sobrenadantes tienen aproximadamente esa temperatura de bloqueo (ver pág. 103) Los diferentes ajustes son resumidos en gráficas y tablas, y el análisis de los resultados nos permite obtener una conclusión del modelo que mejor representa el cambio magnético presente en las medidas ZFC y FCW .

8.2. Resumen de las expresiones utilizadas para modelar las curvas experimentales

En esta sección se presentan todas las expresiones que se utilizan en las secciones precedentes para calcular el CMAB, el CMAB normalizado y el CMR.

8.2.1. ZFC: Sistema de NP desbloqueadas

CMAB

Sistema monodisperso

$$CMAB = m_L - m_R^{NB} \quad (8.1)$$

donde m_L es el momento magnético del sistema monodisperso de NP individuales con libertad de rotación presentado en la expresión 7.15 del capítulo anterior. Análogamente m_R^{NB} es el momento magnético del sistema monodisperso de NP desbloqueadas con anisotropías fijas ordenadas aleatoriamente, presentado en la expresión del 7.32 del capítulo 7.

Sistema polidisperso

$$CMAB = m_L^P - m_R^{P,NB} \quad (8.2)$$

donde m_L^P es el momento magnético del sistema polidisperso de NP individuales con libertad de rotación presentado en la expresión 7.17 del capítulo anterior. Análogamente $m_R^{P,NB}$ es el momento magnético del sistema polidisperso de NP desbloqueadas con anisotropías fijas ordenadas aleatoriamente, presentado en la expresión del 7.34 del capítulo 7.

CMR

Utilizando las expresiones antes presentadas definimos,

Sistema monodisperso

$$CMR = \frac{m_L - m_R^{NB}}{m_L} \quad (8.3)$$

Sistema polidisperso

$$CMR = \frac{m_L^P - m_R^{P,NB}}{m_L^P} \quad (8.4)$$

8.2.2. ZFC: Sistema de NP bloqueadas**CMAB****Sistema monodisperso**

$$CMAB = m_L - m_R^{Bl} \quad (8.5)$$

donde m_R^{Bl} es el momento magnético del sistema monodisperso de NP bloqueadas con anisotropías fijas ordenadas aleatoriamente, presentado en la pág. 214 del capítulo anterior y detallado en la ecuación B.5 del apéndice B.

Sistema polidisperso

$$CMAB = m_L^P - m_R^{P,Bl} \quad (8.6)$$

donde $m_R^{P,Bl}$ es el momento magnético del sistema polidisperso de NP bloqueadas con anisotropías fijas ordenadas aleatoriamente, presentado en la expresión 7.43 del capítulo anterior.

CMR

Análogamente,

Sistema monodisperso

$$CMR = \frac{m_L - m_R^{Bl}}{m_L} \quad (8.7)$$

Sistema polidisperso

$$CMR = \frac{m_L^P - m_R^{P,Bl}}{m_L^P} \quad (8.8)$$

8.3. ZFC: Sistema formado por una población de NP desbloqueada y otra bloqueada (sistema mixto)

$$CMAB = m_L^P - m_R^P \quad (8.9)$$

$$CMR = \frac{m_L^P - m_R^P}{m_L^P} \quad (8.10)$$

donde m_R^P es el momento magnético de un sistema polidisperso de N nanopartículas con 2 contribuciones, una bloqueada y otra no bloqueada. La expresión para el momento de este modelo fue presentada en la expresión 7.50 del capítulo anterior y es,

$$m_R^P = N \int_0^{\mu_{Bl}} \tilde{m}_R^{NB}(\mu) f(\mu) d\mu + N \int_{\mu_{Bl}}^{\infty} \tilde{m}_R^{Bl}(\mu) f(\mu) d\mu$$

con,

$$\mu_{Bl}(T) = \frac{M s T k_B \ln(\tau_{exp}/\tau_0)}{K}$$

8.3.1. FCW

CMAB

Sistema monodisperso

$$CMAB = m_{\parallel} - m_L \quad (8.11)$$

donde $m_{\parallel}$ es el momento magnético de un sistema monodisperso de NP que se ordena paralelamente al campo magnético y que fue presentada en la ecuación 7.24 del capítulo anterior y 7.15 es el momento magnético del sistema de NP individuales con libertad de rotación.

Sistema polidisperso

$$CMAB = m_{\parallel}^P - m_L^P \quad (8.12)$$

donde $m_{\parallel}^P$ es el momento magnético de un sistema monodisperso de NP que se ordena paralelamente al campo magnético y que fue presentada en la ecuación 7.25 del capítulo anterior y m_L^P es el momento magnético del sistema polidisperso de NP individuales con libertad de rotación presentado en la expresión 7.17.

CMAB normalizado

Sistema monodisperso

$$CMAB_{NORM} = \frac{m_{\parallel} - m_L}{m_{max}} \quad (8.13)$$

donde, m_{max} es el momento máximo de la curva de CMAB vs H. cada una de las curvas de CMAB se normaliza dividiendo entre su respectivo m_{max} con el objetivo de hacer posible la comparación entre diferentes curvas de CMAB con diferente magnitud de CM.

Sistema polidisperso

$$CMAB_{NORM} = \frac{m_{\parallel}^P - m_L^P}{m_{max}} \quad (8.14)$$

CMR

Análogamente,

Sistema monodisperso

$$CMR = \frac{m_{\parallel} - m_L}{m_L} \quad (8.15)$$

Sistema polidisperso

$$CMR = \frac{m_{\parallel}^P - m_L^P}{m_L^P} \quad (8.16)$$

8.4. Comparación de los resultados experimentales y el modelo del cambio magnético en medidas ZFC.

En el caso de los cambios magnéticos en las medidas del ZFC, se propone una serie de modelos basados en un sistema de partículas no interactuantes que pasa de una distribución aleatoria a una con libertad de rotación. Las partículas tienen todas la misma constante de anisotropía y la misma magnetización de saturación. La relación entre K y M_s queda definida por la temperatura de bloqueo media pesada por volumen (a la que denominamos simplemente T_B), que es la que se determina en medidas de ZFC-FC. Luego la distribución de momentos magnéticos se asume lognormal con un momento medio pesado por momento $\langle \mu \rangle_\mu$ y un σ (de la distribución lognormal). En esta sección presentaremos tres grandes propuestas de modelado. Los diferentes modelos se basan en considerar al conjunto de partículas bloqueado, desbloqueado o con ambas contribuciones. Recordar que en esta disertación el carácter bloqueada o no bloqueada de una partícula se asocia a la posibilidad de invertir el momento internamente durante el tiempo característico de medida (independientemente de si tiene libertad de rotación o no la tiene).

8.4.1. Sistema de NP desbloqueadas.

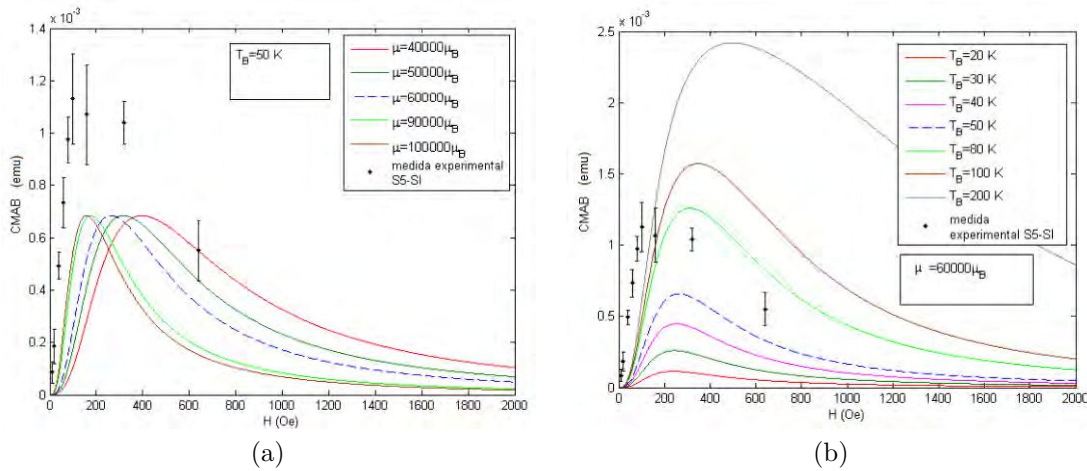


Figura 8.1: CMAB vs H para un sistema monodisperso de NP desbloqueadas. a. CMAB vs H para diferentes valores de μ . b. CMAB vs H para diferentes valores de T_B .

La propuesta de simulación se basa en el cambio de la respuesta de un sistema con sus anisotropías orientadas al azar (m_R) a una respuesta de un sistema con sus ejes de anisotropía con libertad de rotación (m_L), ambas en equilibrio termodinámico. El cambio magnético se calcula a una temperatura de 273 K. La distribución en tamaños de partículas se realiza con la propuesta del mismo K y mismo M_s para todas las partículas (como ya se mencionó). El CMR y el CMAB se calcula con 8.1 y 8.3 respectivamente. El primero depende de los parámetros $\langle \mu \rangle_\mu$, σ y T_B , mientras que el segundo incorpora el número de partículas N . Los estudios que se realizan a lo largo de este capítulo proponen que nuestros sistemas se modelan con parámetros de $\langle \mu \rangle_\mu = 60000 \mu_B$, $\sigma = 1.25$ y $T_B = 50$

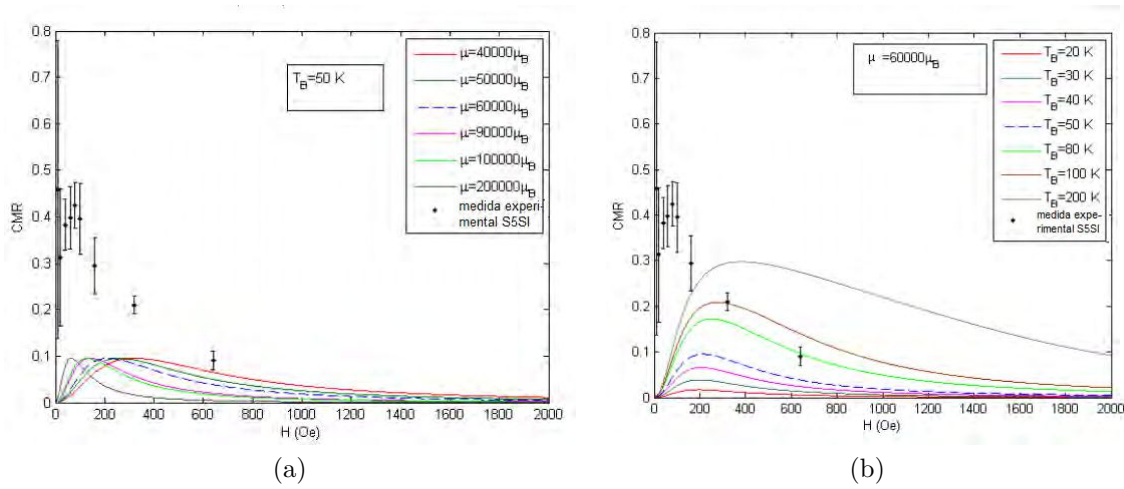


Figura 8.2: CMR vs H para un sistema monodisperso de NP desbloqueadas. a. CMR vs H para diferentes valores de μ . b. CMR vs H para diferentes valores de T_B .

K. Además del estudio de los modelos utilizando estos parámetros, completamos nuestros análisis variando los valores del momento magnético, T_B y σ , manteniendo en cada caso dos de estos parámetros fijos y el tercero será evaluado en un rango de valores posibles. En el caso del monodisperso se restringe esto último a un sólo valor fijo, ya que no analizamos σ .

En la figura 8.1 y 8.2 se grafica el CMAB y CMR en función del campo para un sistema monodisperso de NP. En ambos grupos de cálculos se estudia la dependencia del cambio magnético en función de H, para sistemas con diferentes valores de momento magnético (con $T_B = 50$ K) y con diferentes valores de T_B (con $\mu = 60000 \mu_B$).

En las gráficas del CMAB de un sistema monodisperso podemos observar que la variación del momento magnético no influye en la magnitud del cambio magnético, pero si la T_B . El momento magnético del sistema solo determina la posición del máximo de la gráfica. Se puede observar que el cálculo realizado utilizando los parámetros de la muestra S5SI (gráfica de línea cortada en azul) no coincide con la curva de resultados experimentales. El análisis del CMAB nos indica que la simulación (considerando un sistema monodisperso y desbloqueado) que modelaría los resultados experimentales se asocia a una T_B de 80 K aproximadamente y un momento magnético del orden de $100000 \mu_B$.

De los resultados del CMR también se concluye que el momento magnético determina la posición del máximo y la T_B la magnitud del CM. Pero la conclusión más importante es que la simulación utilizando los parámetros asociados a la muestra S5SI no modela el comportamiento de la curva del CMR del FF S5SI, al igual que en el caso del CMAB. Una magnitud similar a la del CMR de los resultados experimentales se obtendría con una T_B de más de 200 K y un $\mu = 200000 \mu_B$. Estos resultados son inconsistentes ya que el CMR y el CMABs modelaron el mismo sistema de NP (del FF S5SI) con diferentes valores de T_B y μ . De esta comparación concluimos que este modelo no puede modelar al sistema.

Consideramos un modelo similar al anterior, un sistema de NP desbloqueadas con anisotropías fijas ordenadas aleatoriamente, pero el sistema es polidisperso y la distribución de tamaños se puede modelar con una lognormal. El CMR y el CMAB se calculan con 8.2 y 8.4 respectivamente. Como es de esperar, este modelo al igual que el análogo monodisperso se caracteriza porque el momento magnético del sistema ($\langle \mu \rangle_\mu$) determina la posición del máximo y la temperatura de bloqueo (T_B) la magnitud del CM. Pero la polidisper-

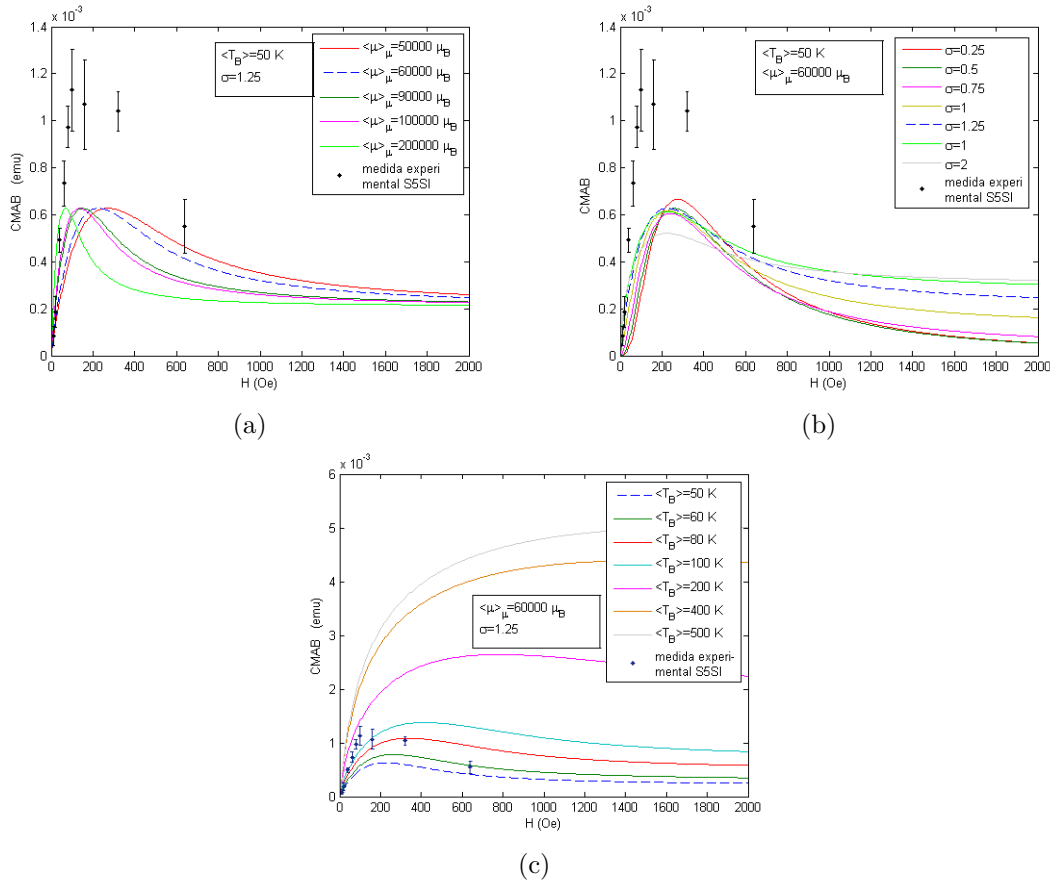


Figura 8.3: CMAB vs H para un sistema polidisperso de NP desbloqueadas. a. CMAB vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b. CMAB vs H para diferentes valores de σ . c. CMAB vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$.

sidad de tamaños diferencia a este modelo del anterior. Este factor podría permitir que un sistema con un $\langle \mu \rangle_\mu$ y una $\langle T_B \rangle$ del orden de los parámetros de caracterización modele la curva experimental en base a la propuesta de NP desbloqueadas.

En las figuras 8.3 y 8.4 se gráfica un sistema polidisperso, en ambas gráficas se analiza la variación del cambio magnético en función al campo para diferentes valores del $\langle \mu \rangle_\mu$, T_B y σ de la distribución lognormal. Además la simulación asociada a los parámetros que caracterizan el FF S5SI se encuentra en línea cortada azul. De las gráficas del CMAB se concluye que el sistema debería tener una T_B cerca de 100 K, un $\langle \mu \rangle_\mu$ del orden de $100000 \mu_B$ y un σ pequeño menor a 0.25 (acercándose al sistema monodisperso) para que la gráfica modele el comportamiento de la curva experimental. Al igual que en las gráficas del sistema monodisperso, el momento magnético medio del sistema determina la posición del máximo, la T_B la magnitud del CM (como ya dijimos) y el σ (es decir el ancho de la distribución) determina la caída y comportamiento de la curva. El CMR del sistema polidisperso por otro lado, no puede modelarse con ninguna de las curvas propuestas, podría modelarse considerándose un $\langle \mu \rangle_\mu$ de más de $100000 \mu_B$ pero no existe una T_B y σ que parezca a la magnitud y forma de la curva experimental al mismo tiempo. En conclusión, los resultados de las simulaciones nos dicen que no podemos modelar el CMR y el CMAB del ferrofluido S5SI considerando el conjunto de parámetros de su caracterización. Más importante aún, las simulaciones parecen indicar que no existe

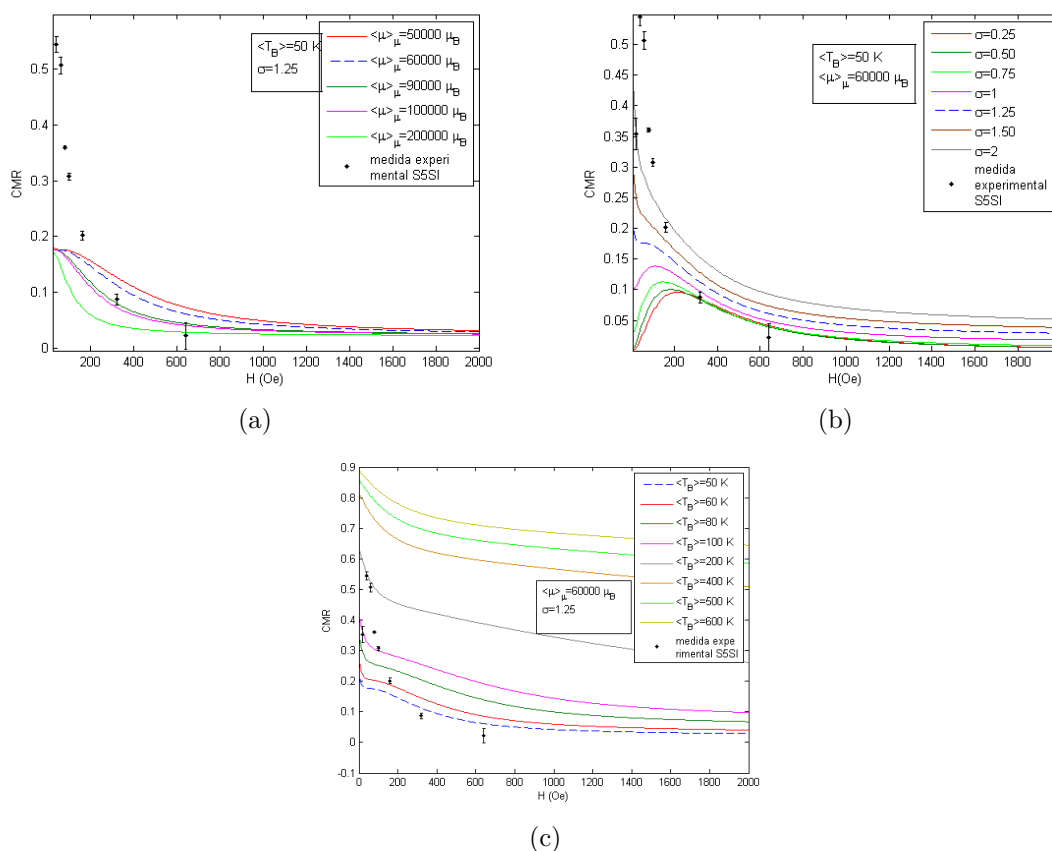


Figura 8.4: CMR vs H para un sistema polidisperso de NP desbloqueadas. a. CMR vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b. CMR vs H para diferentes valores de σ . c. CMR vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$.

un conjunto de parámetros que pueda modelar el CMR y el CMAB del mismo sistema, teniendo en cuenta un sistema de NP desbloqueadas.

A fin de comprobar definitivamente que este modelo no puede explicar el CM de la medida ZFC, proponemos una serie de ajustes para las medidas experimentales del CMR y CMAB del FF S5SI. En la figura 8.5 los dos de los mejores ajustes obtenidos de las muestras. Notar que los parámetros resultados de los ajustes no se parecen entre sí y que además la T_B del CMR se encuentra por encima de la temperatura de fusión (resultado que ya se podía predecir de las simulaciones), lo que corresponde a un sistema bloqueado y sería una contradicción a la hipótesis del modelo. Este resultado y otros ajustes que permitieron analizar el comportamiento del modelo se resumen en las tablas que presentaremos a continuación.

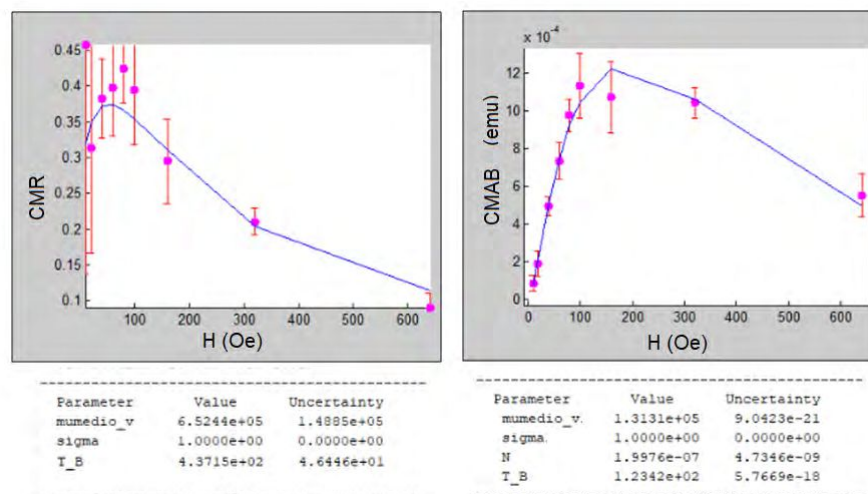


Figura 8.5: Ajustes de CMAB y CMR de las medidas del FF S5SI con el modelo de NP desbloqueadas. Los parámetros T_B , mumedio_v y σ representan $\langle T_B \rangle$, $\langle \mu \rangle_\mu$ y σ respectivamente.

Modelo	Ajuste CMR			
	$T_B(K)$	σ	$\langle \mu \rangle_\mu$ (μ_B)	χ^2
PS	440	1.70	614900	0.9083
PL	429	1.50	618000	0.8637
PS	437	1.00	653900	0.5375
PL	582	0.43	807000	0.2331 (0.192*)
ML	828	0	986000	0.3566

Tabla 8.1: CMR de un sistema de NP desbloqueadas

En la tabla 8.1 se dan los valores de los parámetros y el valor de χ^2 al ajustar los CMR de la muestra S5-SI. El valor χ^2 será utilizado para comparar la bondad de un ajuste, ya que a menor valor de este parámetro el modelo representara mejor el conjunto de datos experimentales. Se distinguen en la tabla los ajustes utilizando una propuesta de partículas de un solo tamaños (M de monodispersas) o un sistema polidisperso (P de polidispersas). Se distingue también si el ajuste tiene parámetros fijos (se resaltan en negrita) o no. El valor χ^2 depende directamente del número de parámetros, para que sea comparable entre ajustes monodisperso y polidisperso, con parámetros libres o alguno fijo se incluye entre paréntesis el valor del χ^2 normalizado al número de parámetros del conjunto de ajustes. Otro detalle importante de mencionar es que nombramos a los parámetros de temperatura de bloqueo y momento magnético pesado por volumen como $\langle T_B \rangle$ y $\langle \mu \rangle_\mu$, propios del ajuste polidisperso, aunque en las tablas que analizamos incluimos también los ajustes del modelo de un sistema monodisperso.

El ajuste del CMR resulta mejor a un valor de T_B por encima de la temperatura de fusión ($T_B = 582$ K, $\langle \mu \rangle_\mu = 807000 \mu_B$, $\sigma = 0.43$). Pero este valor de $\langle T_B \rangle$ no es consistente con el propio modelo que propone un sistema desbloqueado a 273 K

(temperatura utilizada para el cálculo). Por otra parte, el valor de momento magnético medio es muy grande en comparación con el que surge del análisis de los ciclos magnéticos.

Fijando y variando alguno de los parámetros se pueden obtener ajustes en la cercanía de la zona de convergencia que resultan en una calidad de ajuste similar al de todos los parámetros libres. A estas conjuntos de ajustes restringidos las llamamos familias, dentro de una familia distinguimos entre resultados con χ^2 parecidos (que difieren menos de 10 %) y no tan parecidos (que difieren más de un 10 %). Hay una correlación entre parámetros que mantiene una buena calidad de ajuste (ver tabla 8.1. Esta correlación es tal que al aumentar $\langle T_B \rangle$ disminuye σ y aumenta $\langle \mu \rangle_\mu$. La familia se obtiene manteniendo algún valor fijo en el procesos de ajuste. Sin embargo se obtienen siempre valores altos de $\langle \mu \rangle_\mu$ y particularmente $\langle T_B \rangle$ por encima de 273 K. Se concluye que los resultados no son consistentes con la propuesta de un sistema de partículas con todas las partículas desbloqueadas.

Modelo	Ajuste CMAB					
	$T_B(K)$	σ	$\langle \mu \rangle_\mu$ (μ_B)	N	$\%N$	χ^2
PS	7.49	1.70	12290	3.96e-4	48700 %	0.286(0.24*)
PL	19	1.5	28490	2.8e-5	8000 %	0.26
PS	123	1.00	131000	2.0e-7	353 %	0.30
PS	282	0.5	218000	2.6e-8	56 %	0.35
ML	311	0	236000	1.63e-8	38 %	0.65
PB	500	0.34	268400	1.3e-8	36 %	0.91
PB	582	0.27	278300	1.2e-8	36 %	0.93

Tabla 8.2: CMAB de un sistema de NP desbloqueadas

La situación es diferente al analizar los resultados del ajuste del CMAB (tabla 8.2). El resultado del ajuste completamente libre es $\langle T_B \rangle = 7.49$ K, $\langle \mu \rangle_\mu = 12290 \mu_B$, $\sigma = 1.70$. Asociado a este mínimo también hay una gran familia de ajustes equivalentes que se obtienen al mantener fijo un parámetro. Los resultados de estos ajustes tiene el mismo tipo de correlación entre σ y $\langle T_B \rangle$: al aumentar $\langle T_B \rangle$ disminuye σ y aumenta $\langle \mu \rangle_\mu$. Esta familia de resultados tiene T_B generalmente menores a (o del orden de) 273 K, en algunos casos muy bajas. En comparación con el valor de $\langle T_B \rangle$ de la muestra completa. Si se fuerza el $\langle T_B \rangle$ a tener valores similares a los obtenidos en el CMR (580 K) se obtienen ajustes aceptables (aunque no tan buenos como los primeros: con un χ^2 tres veces mayor que en el mínimo), aún así los valores de $\langle \mu \rangle_\mu$ y σ no coinciden con el resultado del CMR. El proceso inverso (intentar fijar en el CMR valores similares a los que mejor ajustaron en el CMAB) no fue posible, es decir, no se encontró otra familia sobre el CMR. Se comprueba la inconsistencia entre el CMR y el CMABs que ya se había observado en los cálculos de las secciones anteriores.

En conclusión, la propuesta de ajuste sobre los resultados experimentales del CMR y CMAB, utilizando partículas desbloqueadas sugiere valores de $\langle T_B \rangle$ muy altos, colocando a las partículas a 273 K en condición de bloqueadas, en contradicción con la propia propuesta del modelo.

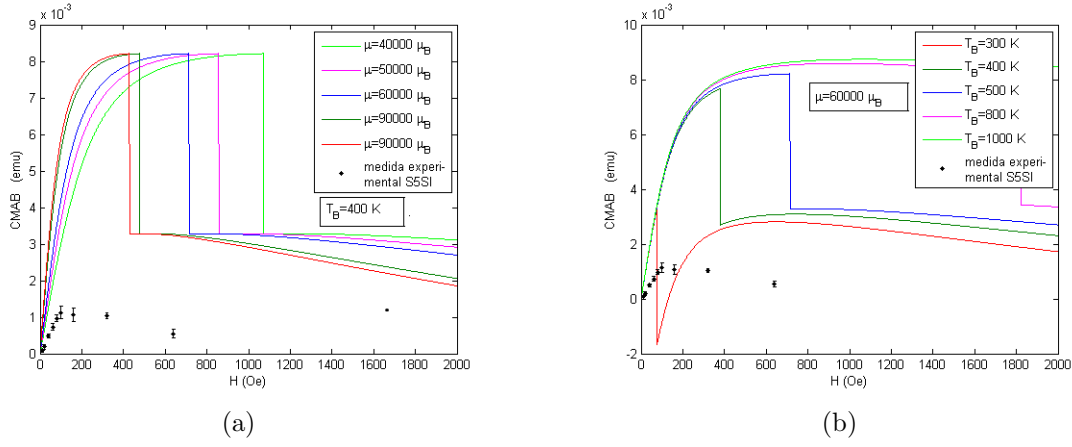


Figura 8.6: CMAB vs H para un sistema monodisperso de NP bloqueadas. a. CMAB vs H para diferentes valores de μ . b. CMAB vs H para diferentes valores de T_B .

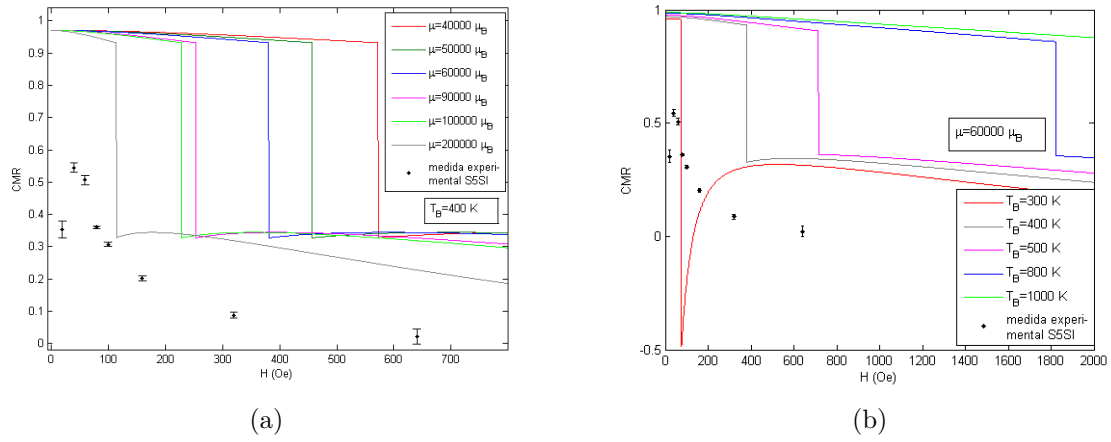


Figura 8.7: CMR vs H para un sistema monodisperso de NP bloqueadas. a. CMR vs H para diferentes valores de μ . b. CMR vs H para diferentes valores de T_B .

8.4.2. Sistema de NP bloqueadas

Teniendo en cuenta que el análisis con partículas desbloqueadas tiene cierta consistencia cuando las T_B son mucho mayores a 273 K, y por lo tanto corresponde a un sistema con la mayoría de las partículas bloqueadas, se propone un análisis con un sistema de partículas bloqueadas.

Iniciamos proponiendo una serie de simulaciones similares al modelo anterior. Calculamos el CMR y el CMAB con 8.5 y 8.7. En las gráficas 8.6 y 8.7 se grafica el CMAB y el CMR de un sistema monodisperso de NP bloqueadas. En una de las figuras se mantiene $\mu = 60000$ μ_B y se estudian diferentes T_B , en la otra se mantiene $T_B = 400$ K y se varía μ . El valor de μ que se mantiene fijo es el $\langle \mu \rangle_\mu$ caracterizado en este tipo de muestras¹ (60000 μ_B). Mientras que el valor de T_B elegido difiere del obtenido en las caracterizaciones, para este estudio se elige un valor similar a los valores que devuelve el análisis del sistema desbloqueado en la sección anterior.

¹Ver las conclusiones de la pág. 98 del capítulo 5

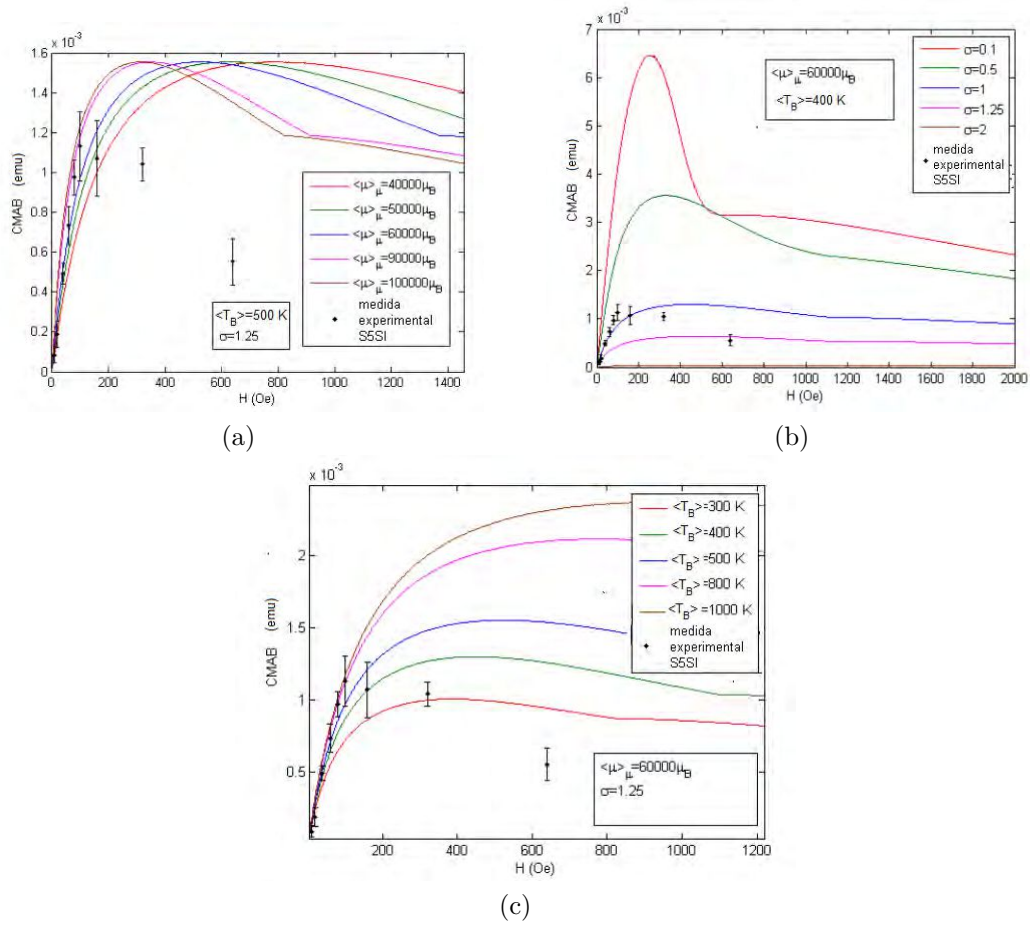


Figura 8.8: CMAB vs H para un sistema polidisperso de NP bloqueadas. a. CMAB vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b. CMAB vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$. c. CMAB vs H para diferentes valores de σ .

En las gráficas de CMAB (ver figura 8.8) podemos notar que a diferencia de lo que ocurría en el modelo desbloqueado existe un quiebre de la gráfica, este quiebre tiene una posición en campo que depende del momento del sistema μ y la temperatura de bloqueo, T_B . Se observa que al aumentar el momento magnético, el quiebre de la gráfica ocurre a campos menores. En las gráficas de CMAB en función del momento magnético, valores cercanos a los caracterizados para nuestras muestras, como $\langle \mu \rangle_\mu$ de 50000 o 60000 μ_B presentan campos de quiebre por encima de los 1000 Oe, lo cual no se observa en nuestras medidas. Por otro lado, si suponemos que este quiebre ocurre en nuestras medidas a bajos campos (por ejemplo a valores asociados al máximo de la curva experimental) en las gráficas en función T_B el quiebre ocurre ~ 80 Oe para una T_B de 300 K. Al aumentar la T_B el quiebre ocurre a campos magnéticos mayores. Esto nos lleva a concluir que para obtener un quiebre a bajos campos debemos de tener una T_B menor a 300 K. Esto es inconsistente con el modelo mismo, ya que se propone un sistema bloqueado.

La variación de la posición del quiebre en función a la variación de los parámetros de μ y T_B ocurre de manera análoga para el CMR. Tanto para el CMR como para el CMAB las gráficas de un modelo monodisperso no modelan los resultados experimentales. Sin embargo la variante polidispersa de este modelo podría hacerlo, dado que la forma de la gráfica cambia radicalmente y la variación en función a los parámetros de los cuales

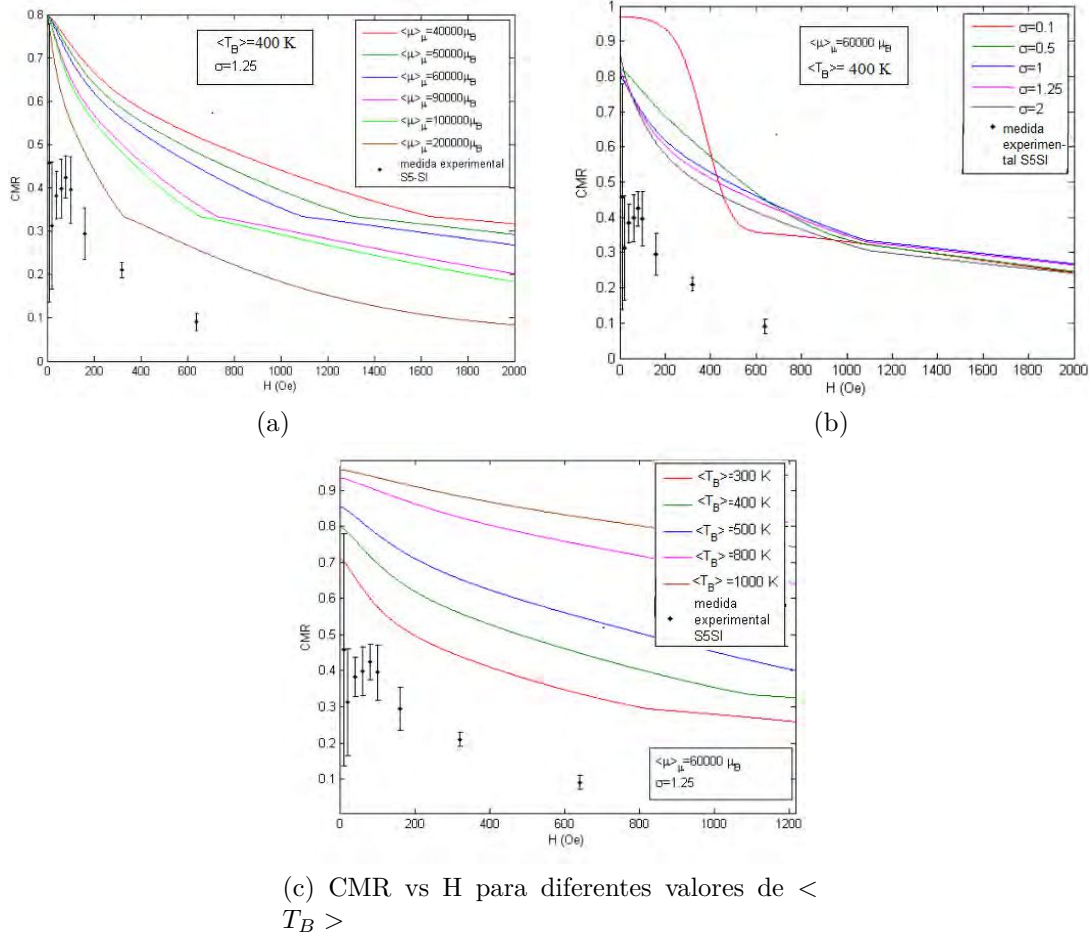


Figura 8.9: CMR vs H para un sistema polidisperso de NP bloqueadas. a.CMR vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b.CMR vs H para diferentes valores de σ .

depende también.

En las gráficas 8.8 se modela el CMAB de un sistema polidisperso de NP bloqueadas. El CMAB y CMR se calcula utilizando las expresiones 8.6 y 8.8. El CM en función del campo H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$ cambia su magnitud, a diferencia de lo que ocurre en el estudio monodisperso. Además la forma se asemeja mucho más a las que se deducen de los experimentos.

El CMAB para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$ al igual que en el caso desbloqueado presenta un corrimiento del máximo, cuando aumenta $\langle \mu \rangle_\mu$ el máximo se mueve a la zona de bajos campos. La T_B y el σ cambian la magnitud del CM, para valores de σ pequeños y $\langle T_B \rangle$ grandes el CM aumenta. La curva experimental podría asociarse a valores de $\langle \mu \rangle_\mu$ de más de $100000\ \mu_B$, $\langle T_B \rangle$ entre 400 y 500 K y σ del orden de 1. El CMR del sistema polidisperso presenta una gráfica similar a la forma de nuestras medidas experimentales. El $\langle \mu \rangle_\mu$ y la T_B modelan la magnitud del CM, y el σ la forma de la curva. Pero se presenta una gran contradicción en la comparación entre estos cálculos y las curva experimental, valores de T_B menores a 300 K modelan mejor la curva experimental. Este resultado es ilógico considerando que la hipótesis del modelo es que todas las partículas se encuentran bloqueadas.

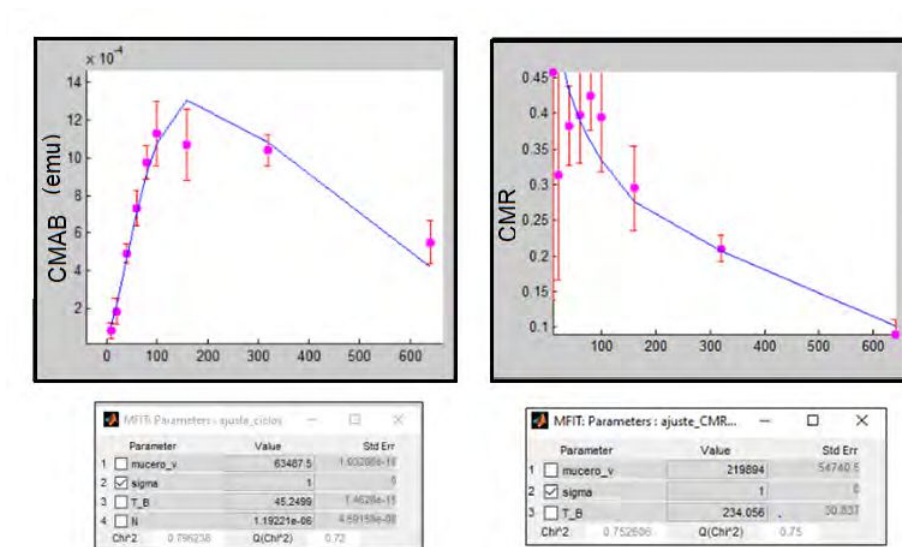


Figura 8.10: Ajustes de CMAB y CMR de las medidas del FF S5SI con el modelo de NP bloqueadas. Los parámetros T_B , mucero_v y sigma representan $\langle T_B \rangle$, $\langle \mu \rangle_\mu$ y σ respectivamente.

Modelo	Ajuste CMR			
	$T_B(K)$	σ	$\langle \mu \rangle_\mu$ (μ_B)	χ^2
PS	234	1.00	220000	0.75
PL	257	0.63	247000	0.60
PS	266	0.50	259000	0.62
PS	299	0.10	306300	1.31

Tabla 8.3: CMR de un sistema de NP bloqueadas. Familia de ajustes considerando un sistema polidisperso (de allí que todos los ajustes inicien su nombre con **P**). La segunda letra del nombre indica si todos los parámetros se dejaron libres (L) o el parámetro que se mantiene constante en el ajuste (S para sigma fijo por ejemplo).

Modelo	Ajuste CMAB					
	T_B	σ	$\langle \mu \rangle_\mu$ (μ_B)	N	% N	χ^2
PS	45	1.00	63400	1.2e-6	23.48 %	0.79
PS	142	0.50	148112	5.9e-8	115.43 %	0.46
PB	200	0.27	178500	3.0e-8	53.55 %	0.2235
PL	242	0.13	197000	2.3e-8	45.00 %	0.18 (0.15*)
PS	269	0.05	208000	2.0e-8	39.13 %	0.2167
PS	282	0.01	213200	1.9e-8	33.92 %	0.2804
ML	286	0	214300	1.9e-8	33.92 %	0.67

Tabla 8.4: CMAB de un sistema de NP bloqueadas. Familias de ajustes considerando un sistema polidisperso (P) o monodisperso (M). La segunda letra del nombre indica si todos los parámetros se dejaron libres (L) o el parámetro que se mantiene constante en el ajuste (S para sigma fijo por ejemplo). El conjunto de ajustes en celeste indican los mejores resultados cuyo χ^2 no varía más del 10 % del χ^2 del ajuste libre. El conjunto de ajustes en gris indica resultados de esta misma familia pero con valores de χ^2 mayores. El resultado en rosa indica otra familia de ajustes.

A fin de responder si el modelo es válido o no, se realizaron una serie de ajustes. Al igual que se hizo en la sección anterior, se identifican puntos de convergencia y familias de ajustes. Los resultados se muestran en las tablas 8.3 y 8.4.

Resulta de este análisis una situación (en parte) opuesta a la anterior. Los datos CMR son bien ajustados ahora con una T_B menor a 273 K, es decir con una fracción de partículas desbloqueadas (fracción porque una $\langle T_B \rangle$ menor a 273 K no descarta que haya partículas en el conjunto polidisperso con temperaturas mayores). En esta propuesta el conjunto total de partículas se considera bloqueado. Por lo tanto, como ocurrió en la propuesta de la sección anterior, se obtiene una inconsistencia. La temperatura $\langle T_B \rangle$ que devuelve el análisis no es consistente con la que se espera según la hipótesis del modelo. En el caso del CMAB, se obtienen ajustes buenos tanto con $\langle T_B \rangle$ mayores como menores que 273 K.

El análisis del CMR tiene una familia de resultados centrada en, $T_B = 257$ K, $\langle \mu \rangle_\mu = 247000 \mu_B$ y $\sigma = 0.63$. Hay una correlación entre los parámetros, igual que en el análisis desbloqueado. Al disminuir T_B disminuye σ y aumenta $\langle \mu \rangle_\mu$. En el CMAB, el ajuste con menor χ^2 cae en una familia que es consistente con la del CMR, con parámetros $T_B = 242$ K, $\langle \mu \rangle_\mu = 197000 \mu_B$ y $\sigma = 0.13$.

Nuevamente existen familias de resultados que se obtienen fijando uno de los parámetros. En este caso la coincidencia entre ambas propuestas es mejor (que en el análisis con el modelo desbloqueado). Indica que un ajuste múltiple sobre ambas curvas (CMR y CMAB) terminará con una $\langle T_B \rangle$ menor a 273 K (del orden de 250 K). Esto es una contradicción al modelo (ver gráfica 8.10 donde se muestran dos de los mejores ajustes obtenidos del CMAB y el CMR del conjunto de datos del FF S5SI).

8.4.3. Sistema MIXTO, contribución de partículas no bloqueadas y bloqueadas.

Siendo que una propuesta de partículas desbloqueadas necesita una T_B mayor a 273 K para satisfacer ambos conjuntos de datos (medidas experimentales del CMR y CMAB),

sugiriendo que las partículas quedan bloqueadas. Y ocurriendo lo contrario al proponer un ajuste con partículas bloqueadas: ambos tipos de CM se ajustan con T_B menores a 273 K, donde las partículas deberían estar desbloqueadas. Proponemos modelar el sistema como un sistema mixto, tanto con partículas bloqueadas como desbloqueadas.

La propuesta de modelado se basa en asignar un valor de μ_{Bl} (ecuación 8.3) que separa la distribución de momentos en dos: por encima de ese valor las partículas son bloqueadas y por debajo son desbloqueadas. Ese valor de μ_{Bl} queda determinado por la temperatura de bloqueo del sistema. Una descripción más detallada del modelo puede verse en la sección de modelos. En esta sección utilizamos las expresiones 8.9 y 8.10 para calcular el CMAB y CMR.

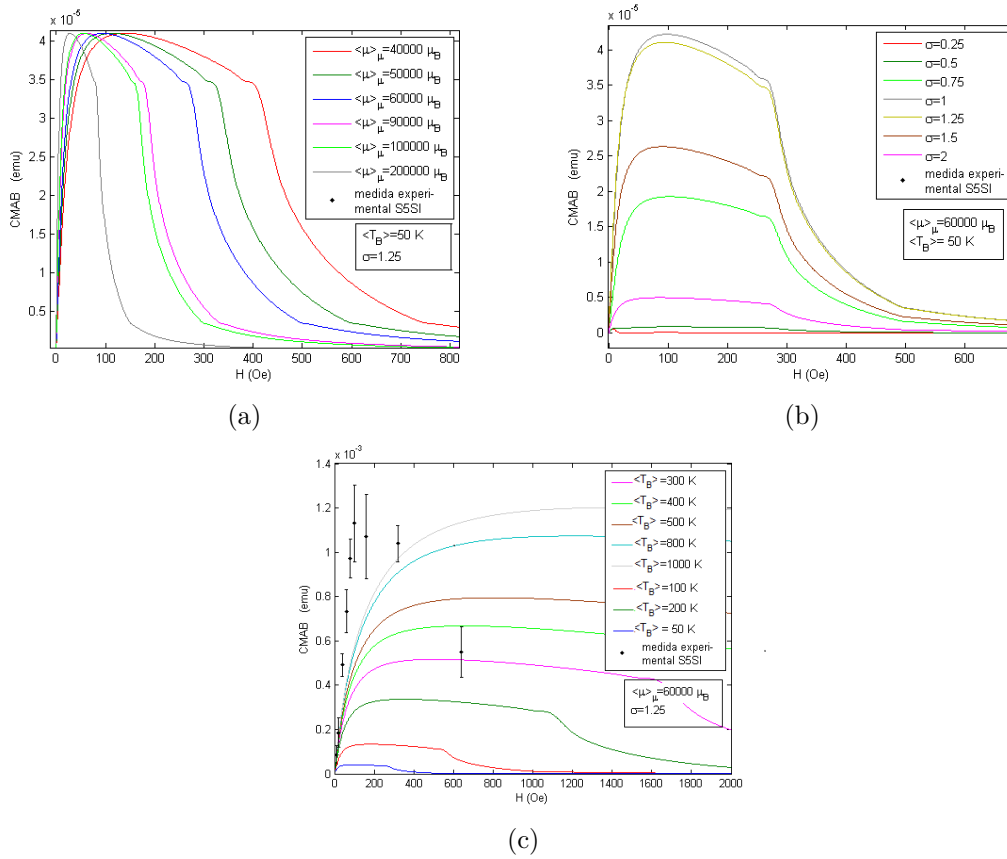


Figura 8.11: CMAB vs H para un sistema polidisperso formado una población de NP bloqueadas y otra desbloqueadas. a. CMAB vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b. CMAB vs H para diferentes valores de σ . c. CMAB vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$.

En las figuras 8.11 y 8.12 se grafica el CMAB y CMR en función del campo magnético, de un sistema polidisperso con una fracción de NP bloqueadas y otra desbloqueada. El CM depende de tres parámetros principalmente, al igual que en los cálculos anteriores, que son $\langle \mu \rangle_\mu$, σ y $\langle T_B \rangle$. Debido a la presencia de una población de NP bloqueadas las curvas presentan un quiebre en su forma (tanto las de CMR como las de CMAB), similar a lo que se observó en el modelo de un sistema polidisperso de NP bloqueadas. Al igual que en los anteriores modelos, el $\langle \mu \rangle_\mu$ define la posición del máximo de cada curva, el σ y la T_B la magnitud del CMR y el CMAB.

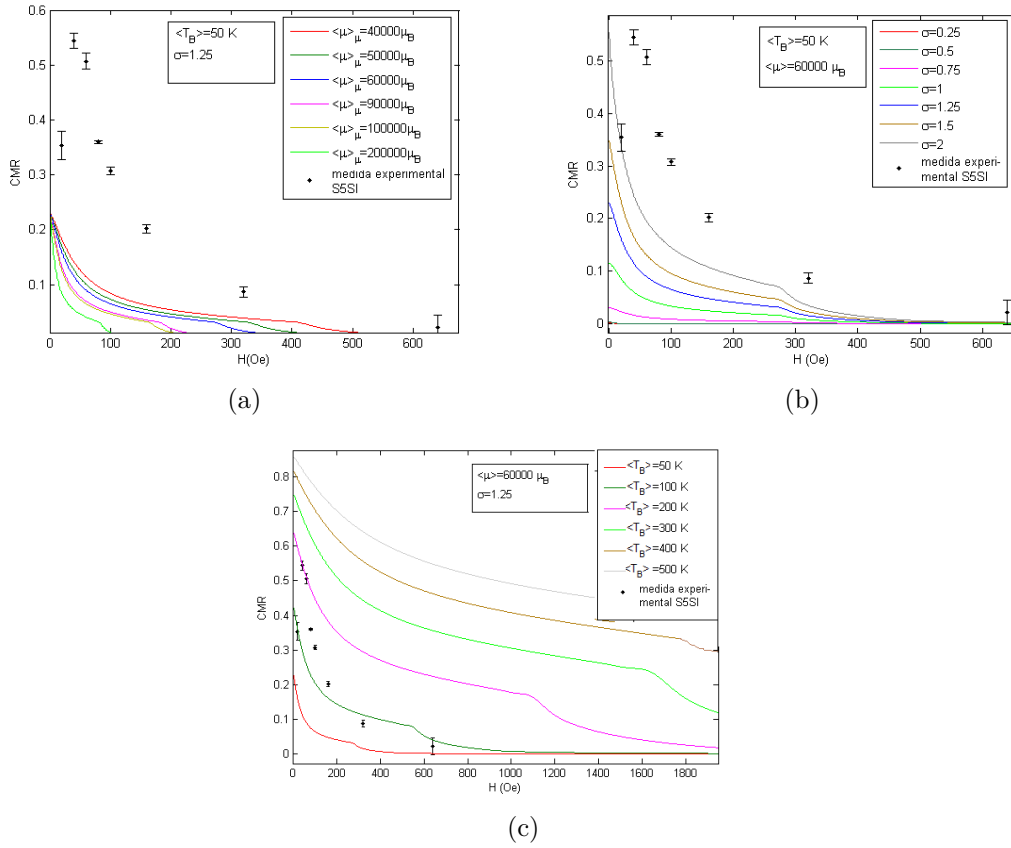


Figura 8.12: CMR vs H para un sistema polidisperso formado una población de NP bloqueadas y otra desbloqueadas. a. CMR vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b. CMR vs H para diferentes valores de σ . c. CMR vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$.

El CMAB para los valores de $\langle T_B \rangle = 50$ K fijo, no alcanza la magnitud del CMAB de la medida experimental, independientemente del $\langle \mu \rangle_\mu$ y σ . De la figura se concluye que para los valores de $\langle \mu \rangle_\mu = 60000 \mu_B$ y $\sigma = 1.25$ se necesitaría de una $\langle T_B \rangle$ del orden de 800 K para alcanzar la magnitud del CMAB. El CMR decrece monótonamente, sin presencia de un pico a bajos campos. Por otro lado el CMR podría acercarse al comportamiento de la medida experimental para una $\langle T_B \rangle$ entre 100 y 200 K, con un momento magnético medio mucho más grande. A diferencia de los otros modelos no encontramos contradicciones y a pesar que a simple vista el CMR y el CMAB parecen no poder ajustarse con los mismos parámetros en un ajuste múltiple, podría encontrarse un conjunto $\langle \mu \rangle_\mu$, σ y T_B que satisfaga a ambos. Proponemos al igual que en casos anteriores una función de ajuste basada en este modelo. En la tabla de datos además de resumir los parámetros que ya conocemos de los ajustes anteriores, también se incluye, en algunos ajustes, la f_v que es el porcentaje que representa la fracción de NP bloqueadas de la distribución de tamaños con respecto al total.

Modelo	Ajuste CMR			
	T_B	σ	$\langle \mu \rangle_\mu (\mu_B)$	χ^2
PS	134	1.10	20000	0.60
PS	168	1.00	32029	0.69
PS	175	0.90	29700	0.60
PS	188	0.80	31500	0.59
PL	189 (33)	0.78	31000 (fv 20 %)	0.69 (0.575*)
PB	200	0.74	35000 (fv 21 %)	0.61
PS	241	0.50	42810	0.90
PB	300	0.34	157500(fv 67 %)	2.40

Tabla 8.5: CMR de un sistema de NP conformado por una fracción bloqueada y otra desbloqueada. Familias de ajustes considerando un sistema polidiserso (P) o monodisperso (M). La segunda letra del nombre indica si todos los parámetros se dejaron libres (L) o el parámetro que se mantiene constante en el ajuste (S para sigma fijo por ejemplo). El conjunto de ajustes en celeste indican los mejores resultados cuyo χ no varía más del 10 % del χ^2 del ajuste libre. El conjunto de ajustes en azul indica resultados de esta misma familia pero con valores de χ mayores.

El ajuste de la curva del CMR (tabla 8.5) cuando todos los parámetros se dejan libres, converge a una situación de temperatura de bloqueo $\langle T_B \rangle = 189$ K, $\langle \mu \rangle_\mu = 31000 \mu_B$ y $\sigma = 0.78$. La correlación entre parámetros que mantienen una buena calidad de ajuste es similar a la encontrada en los casos anteriores. Al aumentar la $\langle T_B \rangle$, disminuye σ y aumenta $\langle \mu \rangle_\mu$.

El ajuste de los datos del CMAB (tabla 8.6) tiene una zona de múltiples convergencias entre $\langle T_B \rangle$ de 128 K y 300K. Por encima de 300 K tiene una convergencia a la solución monodispersa ya encontrada en el análisis bloqueado. Sin embargo se encuentra una buena comparación con el CMR en la zona de multiconvergencia. En esa zona se puede señalar la solución $\langle T_B \rangle = 250$ K, con $\sigma = 0.57$ y un $\langle \mu \rangle_\mu$ de $49300 \mu_B$ que tiene una semejanza considerable con alguno de los resultados del CMR ($T_B = 241$ K, $\sigma = 0.5$, $\langle \mu \rangle_\mu = 42810 \mu_B$). Y que por otra parte coincide con el ajuste libre. Esta solución (en el CMAB) tiene también la particularidad de que tiene un $m_s = N \langle \mu \rangle_\mu$ compatible con el momento total que registra la muestra en el ciclo M vs H. El momento neto de saturación definido por $\langle \mu \rangle_\mu$ y N resulta un 92 % del momento neto que registra la muestra en el ciclo magnético. En la presente propuesta de ajuste sobre el CMR se asume que el total de la muestra contribuye a la discontinuidad. Por lo tanto, un valor cercano al 100 % es el que se espera para asegurar la compatibilidad entre los resultados.

Modelo	Ajuste CMAB					
	T_B	σ	$\langle \mu \rangle_\mu$ (μ_B)	N	% N	χ^2
PB	100	0.91	20100	4.0e-6	800 %	2.028
PL	128	0.84	25400	1.83e-6	460 %	2.39(2.0*)
PB	150	0.81	30800	1.04e-6	398 %	1.94
PB	190	0.70	38500	4.75e-7	182 %	1.85
PB	200	0.70	41254	3.94e-7	162 %	1.84
PB	250	0.57	49300	1.87e-7	92 %	1.73
PL	250	0.57	49200	1.87e-7	92 %	2.09(1.74*)
PB	275	0.54	55500	1.29e-7	63.46 %	1.6
PB	300	0.47	59700	9.64e-8	48.72 %	1.6
PB	350	0.36	69800	5.14e-8	35 %	1.39
PB	400	0.15	77000	2.83e-8	19.27	0.98

Tabla 8.6: CMAB de un sistema de NP conformado por una fracción bloqueada y otra desbloqueada. Familias de ajustes considerando un sistema polidiserso (P) o monodisperso (M). La segunda letra del nombre indica si todos los parámetros se dejaron libres (L) o el parámetro que se mantiene constante en el ajuste (S para sigma fijo por ejemplo). El conjunto de ajustes en celeste indican los mejores resultados cuyo χ^2 no varía más del 10 % del χ^2 del ajuste libre. El conjunto de ajustes en azul y verde indican resultados de esta misma familia pero con valores de χ^2 mayores. El resultado en rosa indica otra familia de ajustes.

El análisis en conjunto de los CMAB y los CMR tiene como resultado un sistema con una $\langle T_B \rangle \sim 225$ K, $\langle \mu \rangle_\mu$ de 40000 μ_B y un σ de ~ 0.65 . En la figura 8.13 se grafican los resultados expuestos en las tablas, podemos ver que en la gráfica de T_B vs σ existe una única zona de convergencia alrededor de $\sigma=0.65$. Por otro lado, en la gráfica de μ vs σ la zona de convergencia es más grande (σ de 0.65 a 0.85 aproximadamente). De ambas gráficas se concluye que la zona de convergencia es la cercana a la de $\sigma=0.65$. Además, según el análisis sobre el CMAB, para este valor de σ se corresponde a un porcentaje de momento de saturación cercano al 100 %.

Por otra parte, es importante comentar que los valores son parcialmente cercanos a los obtenidos de los ciclos magnéticos y el ZFC-FC. La temperatura de bloqueo es mayor a la esperada, y el σ es menor.

El resultado de una temperatura de bloqueo mayor a la caracterizada, puede deberse a que el método de caracterización (explicado en detalle en el capítulo 5) pesa con mayor importancia las NP más pequeñas y que la población de NP más grandes no forma parte de la distribución de NP que se considera. Esto se debe al protocolo propuesto para el experimento. Además, debemos considerar que en la propuesta de modelo utilizamos una distribución de NP formada por una lognormal. En el capítulo de 5 se concluye que para la muestra S5SI la medida se modela mejor con una función de distribución formada por 2 lognormal. Estos dos factores podrían ser los responsables de las diferencias entre los parámetros que concluimos como resultado y los parámetros caracterizados para la S5SI en capítulos anteriores.

Finalmente, un detalle a mencionar es que los ajustes del CMR eran muy sensibles a la variación de parámetros, mientras los ajustes del CMAB muestran valores similares entre sí. Los resultados del CMR son el factor determinante para concluir el conjunto de parámetros que modela mejor la curva.

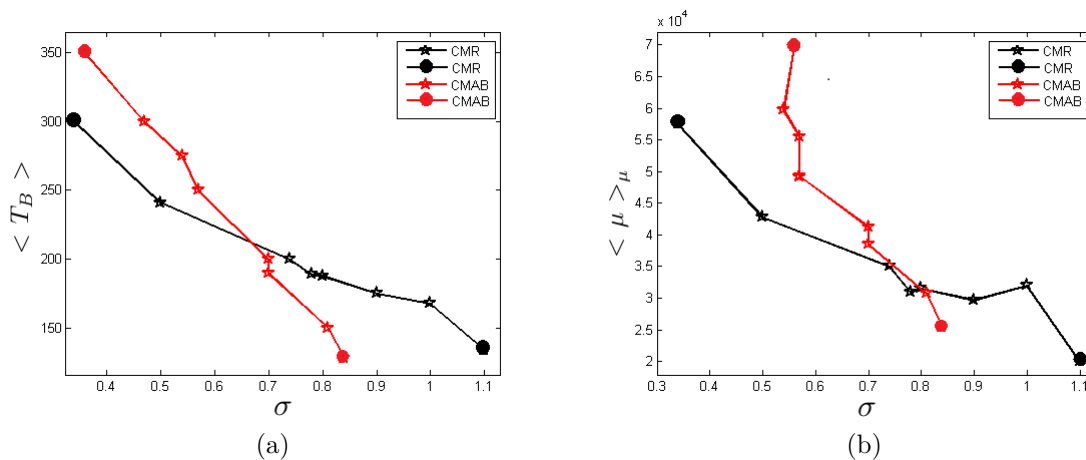


Figura 8.13: Resultados de ajustes del CMAB y CMR considerando un sistema de NP mixto. Los puntos de la curva con iconos de estrella son los valores de las tablas de CMAB y CMR sombreados en celeste mientras que los puntos en círculo representan los valores en azul que varían mas de un 10 % del χ^2 del ajuste libre. a. $\langle T_B \rangle$ vs σ . b. $\langle \mu_\mu \rangle$ vs σ .

8.5. Comparación entre los resultados experimentales con el modelo del cambio magnético en medidas FCW.

Al proponer un modelo para el cambio magnético en los FCW hay que proponer la distribución de anisotropías que adquiere el sistema al solidificar. Como ya hemos discutido en el capítulo 7 sección 7.1.2, la propuesta basada en que las anisotropías mantienen la posición que tenían antes de solidificar no genera cambio magnético. Por lo tanto, no describe el aumento en la magnetización del experimento.

La propuesta más sencilla para generar un aumento de la magnetización es una alineación de los momentos magnéticos, sin embargo no se ha encontrado ninguna hipótesis que fundamente esta alineación. ¿Qué podría hacer que los momentos se alineen en contra de la agitación térmica que tiende a desordenarlos?. Se contempla como una posible causa el aumento de la viscosidad del fluido portador mientras ocurre la transición de fase², aunque los cambios en la viscosidad afectan los tiempos de relajación pero no el valor de equilibrio. Independientemente de si puede ser justificada o no, aquí solo analizamos si la hipótesis de alineación es compatible con los CMAB y CMR registrados. Esta alineación con H puede ser solo de una fracción del conjunto de partículas.

Proponemos modelar el cambio magnético como el debido a una fracción del conjunto de partículas por variar su distribución de orientaciones entre la de un sistema con libertad de rotación y la de las anisotropías paralelas al campo. Considerando en ambos casos que el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico.

Es importante aclarar el diferente impacto que genera una contribución parcial de la muestra en los cálculos del FCW. Al calcular los CMR y CMAB debe contemplarse

²La transición de fase va acompañada del cambio de viscosidad magnética debido a las diferentes interacciones entre la vorticidad de la NP y la dirección del campo aplicado. Algunos efectos del cambio de viscosidad magnética en FF se presentan en la pág. 25.

si la contribución al CM es del total de la muestra o de una fracción de la misma. Si consideramos con el supraíndice 1 a la fracción de la muestra que modifica su orientación al solidificar y con supraíndice 2 la que no lo hace, resulta que el CMAB y el CMR estarán dados por,

$$CMAB = (m_{||}^1 - m_L^1) \quad (8.17)$$

$$CMR = \frac{(m_{||}^1 - m_L^1)}{(m_L^1 + m_L^2)} \quad (8.18)$$

respectivamente. Donde el subíndice $||$ indica un sistema con sus anisotropías paralelas al campo y el subíndice L con libertad de rotación. Mientras que si el cambio se debe al conjunto completo de la muestra, resultan,

$$CMAB = (m_{||} - m_L) \quad (8.19)$$

$$CMR = \frac{(m_{||} - m_L)}{m_L} \quad (8.20)$$

donde la ausencia de supraíndices 1 y 2 denota el total de la muestra. El resultado del CMAB puede ser interpretado como total o parcial, la interpretación está condicionada al propio resultado. Sin embargo el resultado del CMR no tiene esa ambigüedad en la interpretación, está condicionada a la expresión que se use en el cálculo.

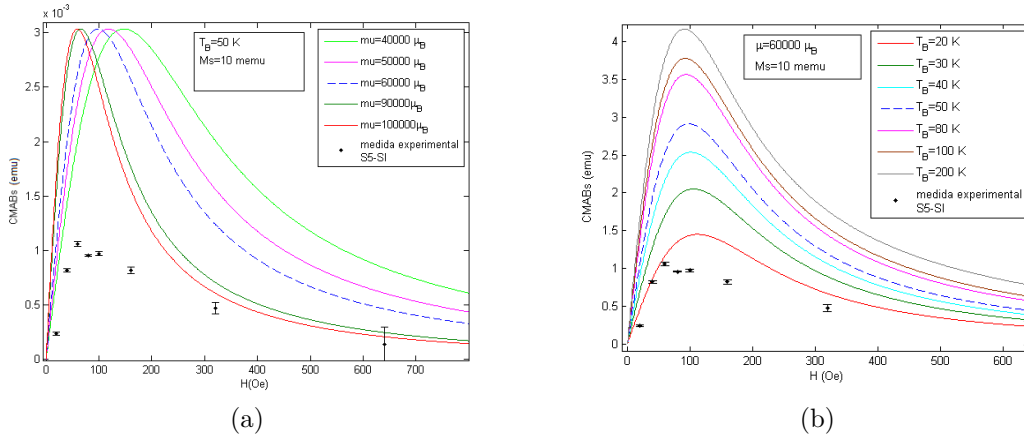


Figura 8.14: CMAB vs H para un sistema monodisperso formado por una población de NP desbloqueadas que se paralelizan en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. a. CMAB vs H para diferentes valores de μ . b. CMAB vs H para diferentes valores de T_B .

Iniciamos este estudio considerando que solo contribuyen al CM partículas de un mismo momento magnético, o sea, un sistema monodisperso. En las figuras 8.14, 8.15 y 8.16 se muestran respectivamente las comparaciones entre los cálculos y los resultados experimentales para el CMAB, el CMAB normalizado y el CMR en un sistema de NP monodisperso. Los CMAB, CMAB normalizado y CMR se calcularon usando las expresiones presentadas en las ecuaciones 8.11, 8.13 y 8.15. Notar que el CMR corresponde a un análisis de muestra completa. Cada figura está formada por dos subfiguras en las que analizamos el cambio del momento magnético (ya sea CMAB, CMAB normalizado o CMR) en función de los

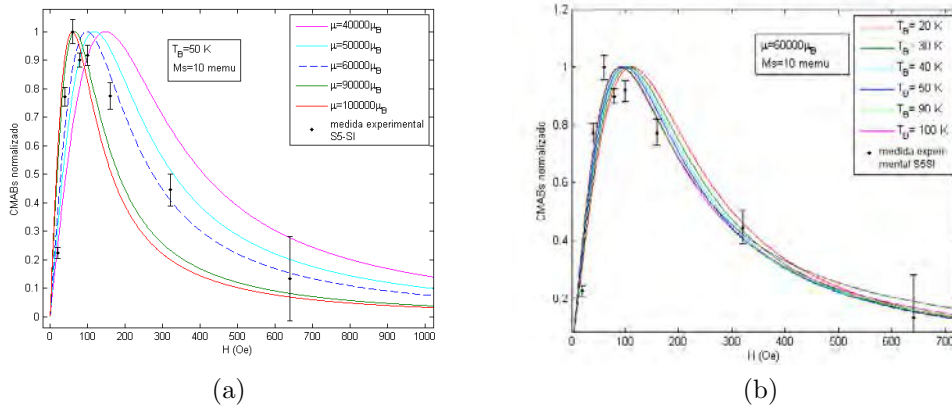


Figura 8.15: CMAB normalizado vs H para un sistema monodisperso formado por una población de NP desbloqueadas que se paralelizan en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. a. CMAB normalizado vs H para diferentes valores de μ . b. CMAB normalizado vs H para diferentes valores de T_B .

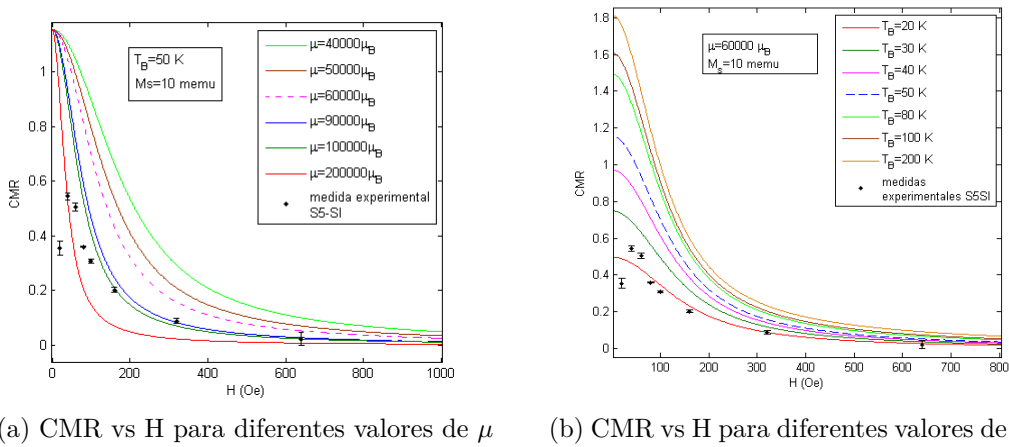


Figura 8.16: CMR vs H para un sistema monodisperso formado por una población de NP desbloqueadas que se paralelizan en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento.

parámetros T_B y momento magnético μ respectivamente. Se observa que la variación de la T_B determina la magnitud del cambio magnético (ver 8.14-b y 8.16-b) y la variación de μ la posición del máximo (ver 8.14-a, 8.15-a).

En el caso del CMAB se observa que la normalización permite una comparación más directa con el experimento. La magnitud del CMAB depende de la fracción de partículas involucradas en el CM y del total de partículas en la muestra. Al normalizar el estudio se independiza de esos factores. Podemos observar mejor que la posición del máximo del CM la define principalmente el μ de las partículas y que la T_B no afecta significativamente a esa posición. De las gráficas de CMR y CMAB (figura 8.16-b y figura 8.14-b) se concluye que a T_B bajas (~ 20 K) las curvas calculadas se asemejan mejor a las curvas experimentales. De la gráficas de CMAB normalizado se concluye que valores de $\mu \sim 100000 \mu_B$ (o mayores) definen curvas que aproximan mejor la posición del máximo de los datos experimentales.

Se puede observar que de las gráficas de CMR, CMAB y CMAB normalizado existe 1 conjunto de parámetros ($T_B=20$ K y $\mu=60000 \mu_B$) que logran una buena aproximación tanto para el CMR como para el CMAB.

Dado que el análisis polidisperso incluye al monodisperso, optamos por incorporar el carácter polidisperso para proseguir con el análisis. Proseguiremos con una propuesta de cálculo del CMR que considera el total de la muestra a fin de verificar la compatibilidad entre los cálculos polidisperso y monodisperso.

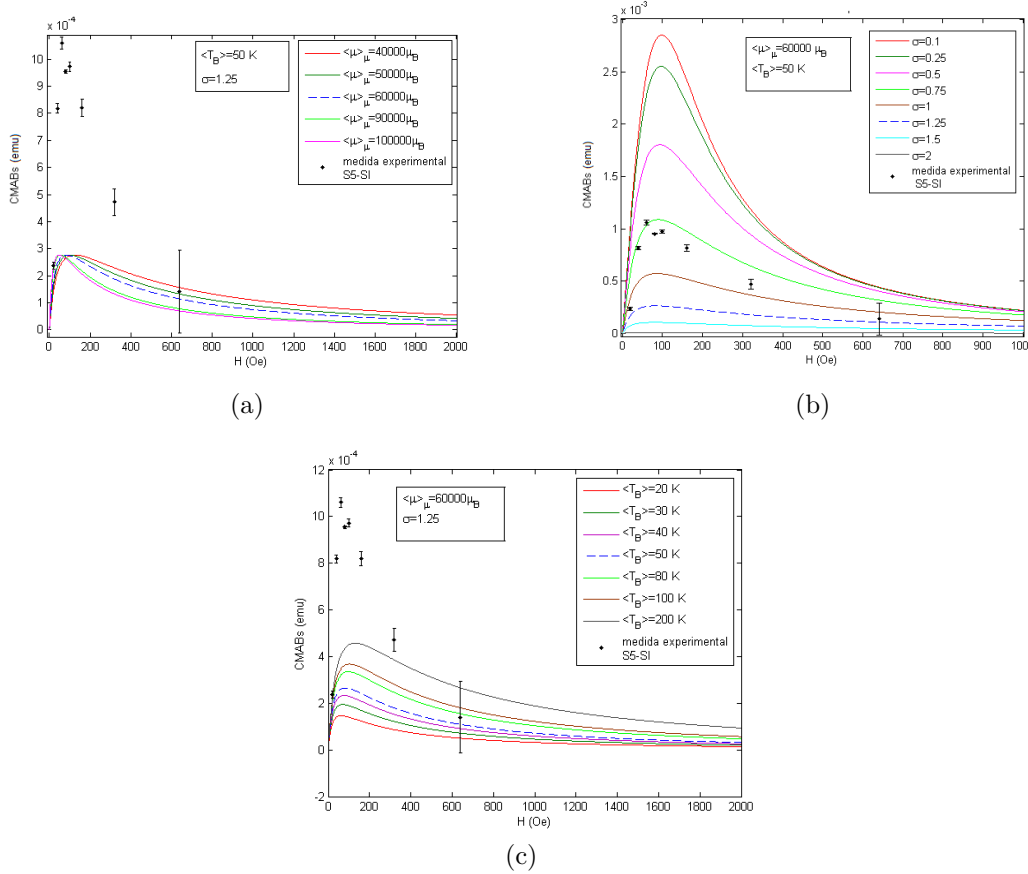


Figura 8.17: CMAB vs H para un sistema polidisperso formado por una población de NP desbloqueadas que se alinean en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. a. CMAB vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b. CMAB vs H para diferentes valores de σ . c. CMAB vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$.

En las figuras 8.17, 8.18 y 8.19 se presentan los cálculos del CMAB, CMAB normalizado y CMR para el sistema polidisperso utilizando las expresiones 8.12, 8.13, 8.16. Cada una de estas figuras se divide en subfiguras en las que estudiamos el comportamiento del CM en función de la $\langle T_B \rangle$, el $\langle \mu \rangle$ y el σ de la distribución lognormal de momentos magnéticos del sistema de NP. Los cálculos se hicieron variando uno de estos parámetros y dejando los otros dos coincidentes con los valores $\langle \mu \rangle$, T_B y σ determinados en la caracterización del ferrofluido.

En la figura 8.17 se presentan la comparación entre cálculos y resultados experimentales para el caso del CMAB. De estas gráficas se concluye que no solo la T_B determina la magnitud del CM sino también la polidispersidad del sistema (relacionada con el σ de la

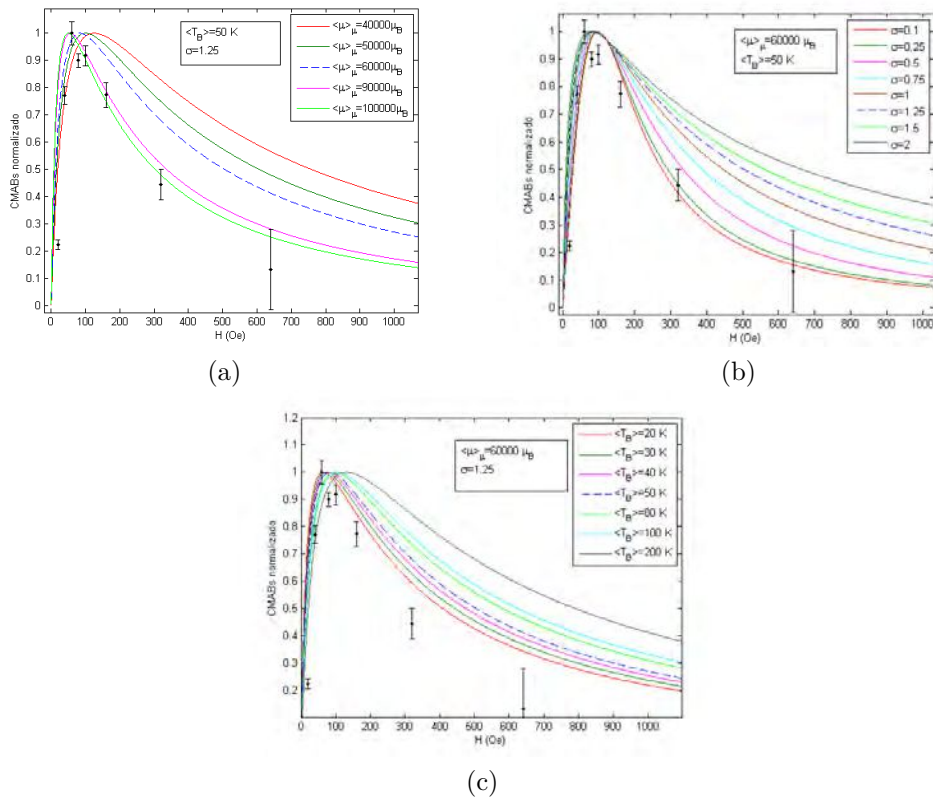


Figura 8.18: CMAB normalizado vs H para un sistema polidisperso formado una población de NP desbloqueadas que se alinean en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. a. CMAB normalizado vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b. CMAB normalizado vs H para diferentes valores de σ . c. CMAB normalizado vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$.

distribución lognormal). De la gráfica donde se estudia la dependencia de los CMAB con el σ se observa que el cálculo que se asemeja a los resultados experimentales tiene los valores de $\langle \mu \rangle_\mu$ y T_B de la caracterización de la muestra, pero con un σ de 0.75. Los cálculos con un σ de 1.25 (el cual representa a un σ muy polidisperso) no son compatibles aunque se varíe el $\langle \mu \rangle_\mu$ y la T_B (ver figuras 8.17-a y 8.17-c).

En las gráficas CMAB normalizado (figura 8.18) estudiamos la influencia de los parámetros, T_B , $\langle \mu \rangle_\mu$ y σ , en la posición del máximo. En estas gráficas se observa que se logra una buena representación de los datos experimentales para dos conjuntos de parámetros. Uno con T_B y $\langle \mu \rangle_\mu$ coincidentes con los establecidos en la caracterización, 50 K y 60000 μ_B , pero para un σ de 0.1 (ver figura 8.18-b), y otro para un $T_B = 50$ K y $\sigma = 1.25$ (cerca de los obtenidos en la caracterización del sistema) pero con un $\langle \mu \rangle_\mu$ de 100000 μ_B . (ver figura 8.18-a). Además, debemos agregar que se comprueba que para una $\langle T_B \rangle = 50$ K, $\langle \mu \rangle_\mu = 60000$ μ_B y $\sigma = 0.1$ (muy bajo) los resultados del modelo polidisperso (curva roja) son muy similares a los del modelo monodisperso con $\mu = 60000$ μ_B y $T_B = 50$ K (curva en azul punteada). Es importante notar que el modelo polidisperso puede reducirse al modelo monodisperso a bajos σ .

Hasta aquí analizamos la posibilidad de modelar al sistema como un conjunto de NP desbloqueado con una distribución polidispersa de tamaños, que considera que toda la

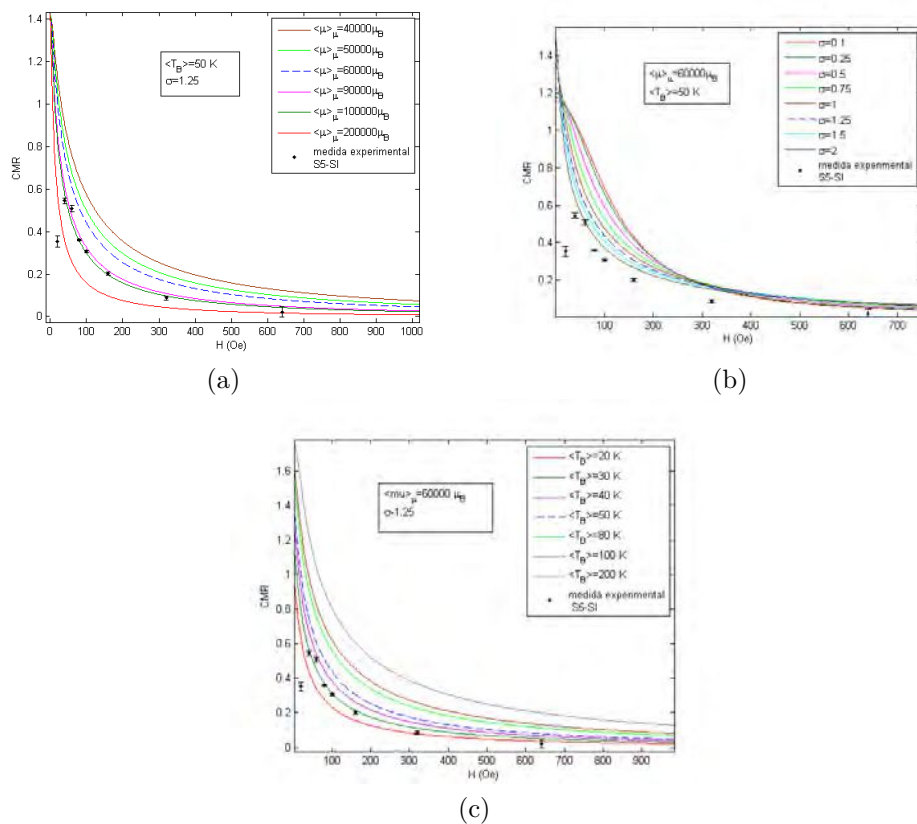


Figura 8.19: CMR vs H para un sistema polidisperso formado por una población de NP desbloqueadas que se alinean en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. a.CMR vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b.CMR vs H para diferentes valores de σ . c.CMR vs H para diferentes valores de T_B .

muestra se alinea con el campo. Con este modelo no logramos un conjunto de parámetros, dentro del rango estudiado, que se aproxime simultáneamente al CMR, CMAB y CMAB normalizado. En cambio en la propuesta de un sistema monodisperso en que toda la muestra se alinea con H existe al menos un conjunto de parámetros que tanto para el CMAB, CMAB normalizado y el CMR se acerca al resultado de la curva experimental. Pero la propuesta de un sistema desbloqueado, independientemente de ser monodisperso o polidisperso se contrapone a la conclusión del análisis del CM en las curvas ZFC, que indicaba que a la temperatura de fusión un 30 % del volumen de total de muestra se encontraba bloqueada.

Iniciamos un nuevo análisis con un modelo en el que solo una fracción del conjunto de partículas se alinea al solidificar, mientras que la fracción restante mantiene la distribución de anisotropías que tenía esa fracción en la matriz líquida (distribución foto). Siguiendo esta línea de hipótesis, incorporamos al modelo del CMR una constante lineal, ya que no toda la muestra participa de la alineación.

Proponemos un modelo con 2 poblaciones de NP. Unas que se reorientan al solidificar (las identificamos con el subíndice 1) y otras que retienen su orientación en ese momento (las identificamos con el subíndice 2). El primer conjunto de partículas lo consideramos polidisperso y desbloqueadas con una distribución de tamaño de momento magnético lognormal. Para este conjunto consideramos que tienen respuesta en estado líquido de

tipo Langevin y en estado sólido de momentos paralelos (en equilibrio termodinámico). La contribución que no modifica su orientación al solidificar también es polidispersa. La orientación de este conjunto de partículas retiene la orientación que define en el estado líquido, la cual consideramos tipo Langevin. Bajo estas consideraciones el CMAB y CMR está dado por las siguientes expresiones,

$$CMAB = m_1^S - m_1^L \quad (8.21)$$

$$CMR = \frac{m_1^S - m_1^L}{m_1^L + m_2^L} \quad (8.22)$$

Consideramos m_1^L como el momento de una población desbloqueada con libertad de rotación (7.17) cuya distribución de NP asumimos como una lognormal número con un momento medio pesado por momento, $\langle \mu \rangle_{\mu_1}$ y un σ de lognormal σ_1 . Análogamente m_1^S está dado por la expresión de anisotropías paralelas (7.25) con la misma distribución de partículas. Para calcular el CMR aún falta establecer la expresión de m_2^L . Para el cálculo del CMR esta contribución en el denominador puede ser aproximada a primer orden en H resultando la siguiente expresión,

$$CMR = \frac{m_1^S - m_1^L}{m_1^L + N_1 g H} \quad (8.23)$$

$$g = \frac{N_2 \mu_B \langle \mu^2 \rangle_2}{N_1 3 K_B T} \quad (8.24)$$

donde N_1 y N_2 son el número de partículas de la fracción que contribuye al CM y la que no respectivamente, y $\langle \mu^2 \rangle_2$ es el promedio de μ^2 del subsistema de partículas que no contribuyen al CM.

En la expresión 8.24 g es el factor de proporcionalidad entre la contribución al momento magnético neto de las las partículas que no modifican su orientación y el campo aplicado, a bajo campo. Este factor de proporcionalidad está vinculado a la susceptibilidad magnética de esas partículas a través del volumen. La constante g es la susceptibilidad magnética de ese subconjunto de partículas multiplicada por el volumen neto de ese conjunto de partículas, $g = \chi V$.

Bajo esta propuesta, el CMAB depende de $\langle \mu \rangle_{\mu_1}$, σ_1 , T_{B1} y N_1 , y el CMR depende de $\langle \mu \rangle_{\mu_1}$, σ_1 , T_{B1} y g . A pesar de ser N_1 y g dos parámetros independientes, pueden relacionarse si se utiliza información del conjunto completo de partículas. En efecto, utilizando el momento neto de saturación de la muestra completa, m_s , y del momento medio pesado por momento del mismo sistema $\langle \mu \rangle_{\mu_1}$, puede obtenerse las siguientes identidades,

$$CMAB \rightarrow \frac{m_{s1}}{m_s} = \frac{\langle \mu \rangle_{\mu}}{\frac{3KTg}{\mu_B \langle \mu \rangle_1} + \langle \mu \rangle_{\mu_1}} \quad (8.25)$$

$$CMR \rightarrow \frac{m_{s1}}{m_s} = \frac{N_1 \langle \mu \rangle_{\mu_1}}{m_s} \quad (8.26)$$

que permiten calcular la magnetización de saturación relativa de las partículas que se reorientan en relación al conjunto total de partículas.

$$f_{mag} = \frac{m_s}{m_{s1}} \quad (8.27)$$

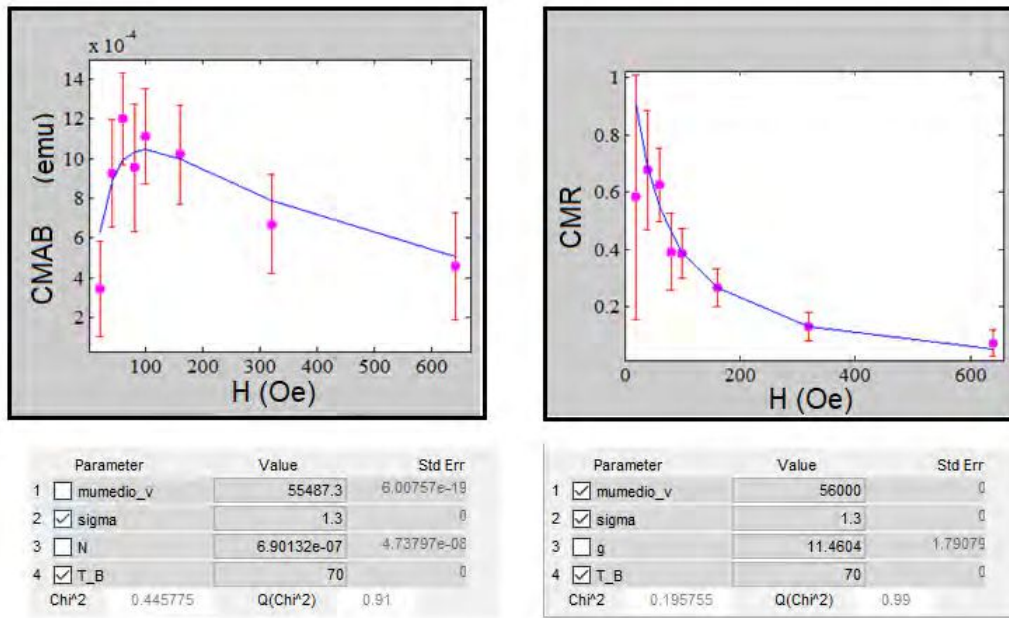


Figura 8.20: Ajustes de CMAB y CMR de las medidas del FF S5SI con el modelo de NP desbloqueadas que se alinean en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento.

$$ms_{REL} = f_{mag} \times 100 \quad (8.28)$$

Con el fin de controlar los resultados consideramos también estudios donde la distribución del subsistema de partículas 1 es monodispersa. Aún así de este análisis concluimos, que el CMR y el CMAB no muestran un conjunto de parámetros (T_B y μ) que logren un buen ajuste para ambos tipos de CM. Además, el CMAB obtiene el mejor ajuste para valores de una T_B mayor a la temperatura de fusión, lo cual contradice la condición de equilibrio de la fracción que se alinea. Concluyendo que una fracción de partículas del mismo tamaño no es suficiente para modelar las curvas determinadas experimentalmente.

Al incorporar la distribución de tamaños estas soluciones siguen siendo favorables. Pero para buscar una solución común al CMAB y CMR es necesario estudiar la dependencia del resultado del ajuste con alguno de los parámetros. Hacemos una serie de ajustes manteniendo σ constante o T_B constante, obteniendo diferentes familias de resultados. En la figura 8.21 se muestran los resultados de estos estudios. En rojo se muestran los resultados sobre los CMAB y en azul los correspondientes sobre los CMR. Buscando coincidencias en ambas propuestas entre las diferentes soluciones se distinguen dos regiones donde los resultados del ajuste en el CMR y en el CMAB son similares. Una es para $\sigma = 0.6$, $T_B = 24$ K, $\langle \mu \rangle_\mu = 51000 \mu_B$, fracción magnética (f_{mag}) = 1.25 y la otra para $\sigma = 1.3$, $T_B = 70$ K, $\langle \mu \rangle_\mu = 56000 \mu_B$, $f_{mag} = 0.7$. El primer conjunto de resultados es incompatible con la propuesta de que sólo una fracción de la muestra es la que se alinea con H , ya que la fracción que se alinea con el campo es mayor al 100 % de la muestra, esto representa que todo el sistema se encontraría desbloqueado, y tal como dijimos antes, del análisis del CM ZFC se concluyó que existe ~ 30 % de la muestra bloqueada. Aún si toda la muestra se alinea, como propone el ajuste, los parámetros como T_B , $\sigma < \mu \rangle_\mu$ no se acercan a los valores de la caracterización de muestra completa. En cambio la otra zona

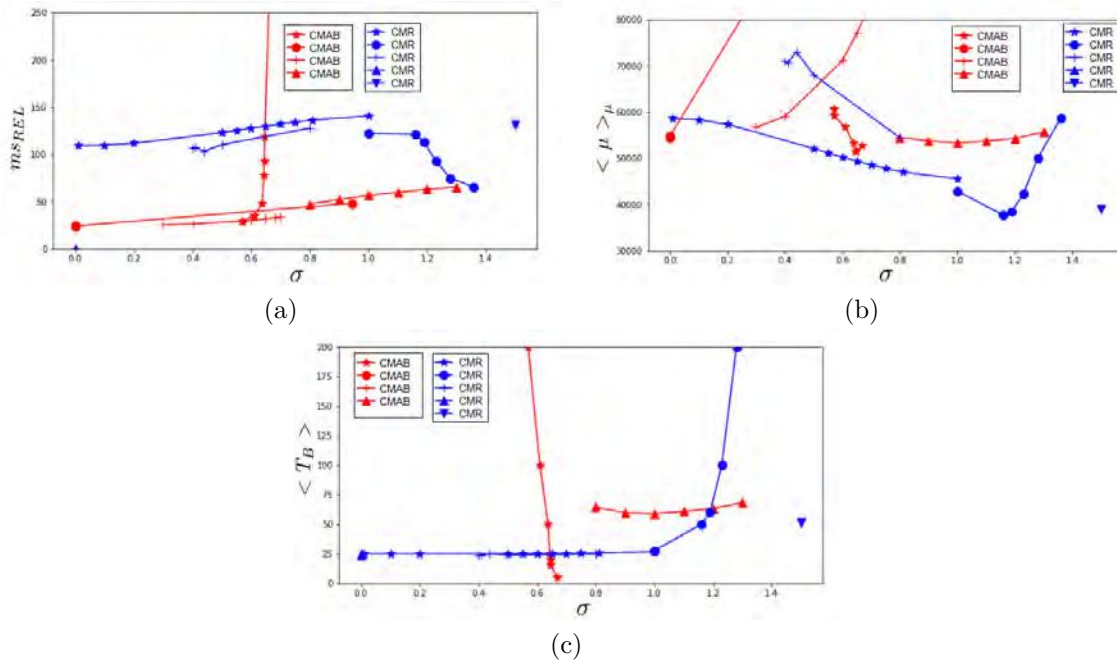


Figura 8.21: Resumen de los ajustes de la medida FCW de la muestra S5SI en base al modelo de un sistema de NP desbloqueadas que se alinean en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. Los diferentes iconos de los puntos de las curvas representan las diferentes familias de ajustes. a. ms_{REL} en función de σ , b. $\langle \mu \rangle$ en función de σ y c. $\langle T_B \rangle$ en función de σ en los ajustes de CMR y CMAB.

de coincidencia tiene una fracción menor, lo que mantiene la propuesta como compatible con la caracterización del FF completo.

Encontramos entonces que una solución compatible con los resultados observados es proponer una alineación de una fracción de la muestra (70 %), tendiendo esta fracción a un momento pesado por momento de $56000 \mu_B$, con σ de 1.3 y una temperatura de bloqueo de 70 K (ver figura 8.20). Esta temperatura de bloqueo es lo suficientemente menor como para asegurar que a 273 K la sub-fracción de partículas bloqueadas es pequeña. Indicando que la propuesta es autoconsistente.

Esto indicaría que una fracción del ferrofluido (que contribuye con un 70 % de la magnetización) es la que se alinea al solidificar la muestra.

Una característica que apoya la hipótesis de este modelo es que según este resultado aproximadamente el 30 % del ferrofluido no participa en el CM, cifra que coincide con la fracción que se congela inmediatamente (primer congelamiento) al finalizar el estado metaestable del sobreenfriado (ver pág. 173). La coincidencia entre estos valores apoya este modelo.

Es importante señalar que en el estudio desarrollado en esta sección solo se consideró la alineación de una fracción de las partículas desbloqueadas. A pesar de observarse una coherencia entre modelo y experimento quedan por estudiar otras hipótesis entre las que destaca considerar que las partículas que se alinean son una fracción de las partículas bloqueadas (mencionamos esta hipótesis en la página 104). Este enfoque será foco de un nuevo estudio.

También es importante señalar, que se pueden plantear otras hipótesis basadas en

otras reorientaciones de anisotropías al solidificar diferentes a la de alineación total.

Por ahora, concluimos este capítulo con un modelo que puede explicar el CM ZFC y otro para el FCW. Donde ambos modelos no se contradicen y el modelo de alineación de una fracción del sistema contempla la existencia de una pequeña fracción bloqueada lo cual es compatible con el modelo del CM ZFC.

8.6. Conclusiones

- El CM de las medidas ZFC resulta compatible con el modelo de un sistema de NP mixto conformado por una población de NP bloqueados y otra de no bloqueadas.
- El CM de las medidas FCW resulta compatible con el modelo de un sistema de NP desbloqueados, donde una fracción de las NP se alinea durante el congelamiento mientras la otra fracción permanece con la misma distribución de anisotropías que en el ferrofluido líquido.
- En el caso del modelo FCW la presente tesis no aborda la causa de la alineación de las NP.

Capítulo 9

Resumen y conclusión general

Los ferrofluidos estudiados en esta tesis se caracterizan por ser suspensiones de NP en un medio portador líquido de base acuosa. Estos presentan un cambio en su susceptibilidad magnética (CM) cuando el líquido portador se congela, al ser enfriado, en presencia de un campo magnético (medidas FCW). Algunos ferrofluidos presentan un aumento en la susceptibilidad (CM positivo) y otros una disminución (CM negativo).

En esta tesis presentamos una exhaustiva caracterización del comportamiento de estos ferrofluidos en medidas del momento magnético en función de la temperatura. Durante el desarrollo de esta tesis nos planteamos como uno de los principales objetivos desarrollar un modelo que describa el cambio del momento magnético frente a diferentes condiciones de medida, como son las medidas ZFC y FCW. Al finalizar esta tesis hemos logrado presentar una hipótesis consistente que explica el cambio magnético en los protocolos de medidas ZFC y FCW para los ferrofluidos con CM positivo.

Entre las conclusiones más relevantes tenemos que estos ferrofluidos presentarán un CM negativo o positivo en las medidas FCW dependiendo de la metodología de separación magnética utilizada sobre la muestra madre. El CM positivo es propio de ferrofluidos que se prepararon en base al sobrenadante o la muestra completa del ferrofluido resultante de la coprecipitación química y el CM negativo se asocia a los ferrofluidos preparados a partir del pellet o decantado de la muestra completa. Estos dos tipos de ferrofluidos no solo se distinguen por el tipo de CM, sino también en la presencia o no de la etapa de pre-fusión tanto en las medidas ZFC como FCW. Los ferrofluidos de CM positivo tienen una etapa de pre-fusión que es un estado mezcla donde coexisten el estado líquido y sólido, y se caracteriza por presentar un CM de menor magnitud que antecede al CM abrupto del cambio de fase. Además, en las medidas FCW, en ambos tipos de ferrofluidos se observa una histéresis térmica que se origina en la existencia del sobreenfriado y ruptura del mismo. Esta histéresis resulta aparente y se debe a la diferencia entre la temperatura registrada por el equipo de medida y la temperatura real de la muestra. En efecto, la transición de fase FCW en la solidificación ocurre a ≈ 273 K y no a la temperatura de sobreenfriado como induce la curva registrada experimentalmente.

Otra característica destacable es la repetibilidad de las medidas de los ferrofluidos con CM positivo. Todas las medidas con CM positivo presentan un patrón bien característico el cual se preserva ante repeticiones, aún entre medidas de diferentes alícuotas de un mismo ferrofluido o al medir en magnetómetros diferentes. Esto nos asegura que el fenómeno no sea particular de un solo ferrofluido. Es debido a esta repetibilidad en el patrón de comportamiento de las medidas con cambio magnético positivo que la tesis actual se ha centrado en estudiar y modelar el CM en estos ferrofluidos.

Se propusieron modelos para interpretar los cambios magnéticos en las curvas ZFC y FCW. El comportamiento del ferrofluido en estado líquido se modela con funciones de Langevin, pero el momento magnético del ferrofluido con medio portador solidificado, por tanto con anisotropías de partículas fijas, depende del protocolo de enfriamiento utilizado. En el caso del modelado de medidas ZFC, la distribución de anisotropías fijas en el ferrofluido en estado sólido es conocida. Las anisotropías presentan orientación aleatoria en un ferrofluido que ha sido congelado sin campo aplicado. Los modelos basados en esta hipótesis se diferencian en considerar o no una fracción bloqueada de NP. En el caso del CM en una medida FCW el grado de dificultad aumenta, ya que no se conoce la distribución de anisotropías en el estado sólido. Por esto se presentan una serie de modelos heurísticos con el propósito de fundamentar el CM positivo. Iniciamos considerando una distribución de anisotropías equivalente a la distribución que tiene el sistema en líquido (equivalente a pensar que la distribución del sistema permanece estática como una foto en el congelamiento) y posteriormente consideramos una distribución de anisotropías paralelas. Además, el carácter individual o de formación en conglomerados de las NP también juega un papel importante. La posibilidad de que la presencia de clusters pueda ser la responsable del CM positivo es parte de nuestro estudio y nos permitió avanzar en el modelado de estos sistemas para el caso de un sistema desbloqueado. Debido a que el comportamiento del momento magnético en un sistema de clusters ordenados al azar, como sería el caso de una medida ZFC, no se correspondía con los resultados experimentales, la hipótesis de NP individuales prevaleció como principal hipótesis.

De la comparación teórico-experimental se concluyó que existen dos modelos que podrían explicar el CM en estos ferrofluidos a partir de un sistema de NP independientes. En el caso del ZFC, la hipótesis de un sistema formado por dos poblaciones de NP funciona y en el caso del FCW la paralelización de una fracción de la población de NP es suficiente para justificar el CM en el cambio de fase. Ambos modelos no se contraponen y pueden ocurrir para el mismo sistema de NP. En el caso del FCW dentro de las propuestas estudiadas, la que mejor modela los resultados experimentales y que además guarda mayor coherencia con el análisis del cambio en el ZFC y la caracterización de los ferrofluidos, es la de un sistema en donde un fracción de partículas desbloqueadas se paraleliza con el campo al solidificar, mientras que el resto de las partículas incluyendo las bloqueadas no cambia de orientación en la solidificación.

Cerraremos la presente tesis mencionando algunos resultados que fueron producto de nuestra investigación pero que podrían aplicarse en otros estudios. Destaca la implementación de una matriz de valores como una herramienta de programación, **lookup table**, para el cálculo del CM en un sistema de anisotropías fijas ordenadas aleatoriamente. Además, tenemos las propuestas de experimentos complementarios. Tales como las medidas FCW de una pieza de Pd encapsulado con agua, que nos permitieron estudiar las propiedades térmicas encerradas en la medida magnética de un magnetómetro SQUID y distinguir las diferencias entre la temperatura de la muestra y el equipo. Además, tenemos la implementación de un arreglo sencillo calorimétrico que puede ser utilizado para estudiar algunas propiedades térmicas de coloides y el inicio del modelado de sistemas de NP interactuantes como son los clusters.

Apéndice A

Criterios para el cálculo del momento magnético de un sistema de NP desbloqueado polidisperso con anisotropías fijas ordenadas aleatoriamente

Introducción

La magnetización en equilibrio esta dada por las siguientes cantidades

$$\rho = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \quad (\text{A.1})$$

$$\lambda = \frac{KV}{k_B T} \quad (\text{A.2})$$

Si asumimos μ proporcional a V , y K independiente del volumen y de la temperatura, aceptamos que,

$$\lambda \propto \mu \quad \rho \propto \mu \quad (\text{A.3})$$

A.1. Sistemas polidispersos y estimación de λ y ρ

Una estimación de λ puede hacerse a partir de una curva ZFC. La temperatura de bloqueo T_B está relacionada con el promedio de KV pesada por volumen. A partir de las curvas ZFC-FC es posible obtener la temperatura de bloqueo media (pesada por volumen). Debemos aclarar que el promedio pesado por volumen es llamado en esta tesis muchas veces distribución pesada por momento, de allí por ejemplo que el momento pesado por volumen tiene la notación de $\langle \mu \rangle_\mu$, que es momento magnético medio pesado por momento. Esta temperatura de bloqueo esta relacionada con el promedio de la energía de barrera por,

$$T_B = \frac{\langle KV \rangle_V}{23k_B} \quad (\text{A.4})$$

Luego, **asumiendo que KV es independiente de la temperatura**, λ puede ser estimado de otras temperaturas,

$$\lambda(T) = 23 \frac{T_B}{T} \quad (\text{A.5})$$

Destacamos que este λ se relaciona más con el sistema polidisperso que con el sistema monodisperso. Esto se deduce de la ecuación A.2.

En los sistemas polidispersos ρ se puede relacionar con $\rho = \frac{\mu_0 \langle \mu \rangle_\mu H}{k_B T}$. Luego, a una temperatura T y campo magnético H , la relación de ρ/λ está dada por,

$$\frac{\lambda}{\rho} = 23 \frac{k_B T_B}{\mu_0 \langle \mu \rangle_\mu H} \quad (\text{A.6})$$

La caracterización de T_B y $\langle \mu \rangle_\mu$ hace posible caracterizar λ , ρ y obviamente λ/ρ .

A.2. Distribución de momento magnético

La distribución de los momentos magnéticos, suponiendo una distribución número ¹ está dada por una distribución lognormal.

$$f_N(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma\mu}} e^{-\ln(\mu/x_0)^2/(2\sigma^2)} \quad (\text{A.7})$$

Una característica particular de la distribución lognormal es que las nuevas distribuciones construidas a partir de pesar una distribución lognormal con algún criterio (por ejemplo volumen), también son distribuciones lognormal. Así es que podemos calcular la distribución momento a partir de la distribución número,

$$f_\mu(\mu) = \frac{\mu f_N(\mu)}{\langle \mu \rangle_N} \quad (\text{A.8})$$

es también una lognormal,

$$f_\mu(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma\mu}} e^{-\ln(\mu/x_0^*)^2/(2\sigma^2)} \quad (\text{A.9})$$

con el mismo σ pero diferente x_0 , here $x_0^* = x_0 e^{\sigma^2}$

$$\langle \mu \rangle_N = x_0 e^{\sigma^2/2} \quad (\text{A.10})$$

$$\langle \mu \rangle_\mu = \langle \mu \rangle_N e^{\sigma^2} \quad (\text{A.11})$$

Si definimos $m_R(\rho, \lambda)$ ² como el momento magnético relativo de un sistema monodisperso de distribución de anisotropías fijas orientadas aleatoriamente, caracterizado por ρ y λ (ecuaciones A.1 y A.2) entonces para un sistema polidisperso el momento magnético medio esta dado por,

$$m(H, T) = \int_0^\infty \mu f_N(\mu) m_R(\rho(\mu), \lambda(\mu)) d\mu \quad (\text{A.12})$$

¹La fracción $f(x)dx$ es el número de partículas con momento magnético entre x y $x+dx$

²La letra R es de la palabra en inglés **random**

para calcular esta integral nosotros necesitamos conocer $\rho(\mu)$ y $\lambda(\mu)$. Si asumimos que las NP con momento magnético $\mu = \langle \mu \rangle_\mu$ y temperatura de bloqueo T_B tienen los siguientes λ y ρ (a una T y H fijos) a los que llamaremos λ_0 and ρ_0 ,

$$\lambda(\mu = \langle \mu \rangle_\mu) = 23 \frac{T_B}{T} = \lambda_0 \quad (\text{A.13})$$

$$\rho(\mu = \langle \mu \rangle_\mu) = \frac{\mu_0 \langle \mu \rangle_\mu H}{k_B T} = \rho_0 \quad (\text{A.14})$$

Donde λ_0 y ρ_0 solo dependen de T y de H . Con estos parámetros λ_0 and ρ_0 es posible conocer las correspondientes funciones $\lambda(\mu)$ and $\rho(\mu)$ para todos los valores de μ de nuestros sistema polidisperso. Es posible, entonces resolver la integral asumiendo la validez de la proporcionalidad.

$$\lambda(\mu) = \frac{\mu}{\langle \mu \rangle_\mu} \lambda_0 \quad (\text{A.15})$$

$$\rho(\mu) = \frac{\mu}{\langle \mu \rangle_\mu} \rho_0 \quad (\text{A.16})$$

Reescribiendo A.12,

$$m_R(\mu) = m_R(\rho(\mu), \lambda(\mu)) \quad (\text{A.17})$$

$$\int_0^\infty \mu f_N(\mu) m_R(\mu) d\mu \quad (\text{A.18})$$

A.2.1. Integral definida y cola de integral

Nuestro objetivo es resolver la integral A.18. Numéricamente podemos resolver parte de esta integral hasta un valor límite al que llamaremos μ_L . Reescribiendo la integral entonces,

$$\int_0^{\mu_L} \mu f_N(\mu) m_R(\mu) d\mu + \int_{\mu_L}^\infty \mu f_N(\mu) m_R(\mu) d\mu \quad (\text{A.19})$$

La primera integral es calculada mediante integración numérica. El detalle de esta integración se explicará en el apéndice B). La segunda integral (I_{tail}), la cual está relacionada con el límite en el infinito es la que es objeto de discusión aquí.

$$I_{\text{tail}} = \int_{\mu_L}^\infty \mu f_N(\mu) m_R(\mu) d\mu \quad (\text{A.20})$$

Primera aproximación, $m_R(\mu_L)$

Dado un μ_L , desde $m_R(\mu) > m_R(\mu_L)$ para todos $\mu > \mu_L$, luego $m_R(\mu) \rightarrow m_R(\mu_L)$ la aproximación da un valor subestimado de, $I_1 < I_{\text{tail}}$,

$$I_1 = \int_{\mu_L}^\infty \mu f_N(\mu) m_R(\mu_L) d\mu = m_R(\mu_L) \int_{\mu_L}^\infty \mu f_N(\mu) d\mu \quad (\text{A.21})$$

La última integral está relacionada con la distribución acumulativa F de la distribución lognormal ($LNorm(\mu, x_0, \sigma)$). Teniendo en cuenta que $f_\mu(\mu) = \frac{\mu f_N(\mu)}{\langle \mu \rangle_N}$, y que si $f_N(\mu) = LNorm(\mu, x_0, \sigma)$ luego, $f_\mu(\mu) = LNorm(\mu, x_0^*, \sigma)$, donde $x_0^* = x_0 e^{\sigma^2}$, luego

$$I_1 = m_R(\mu_L) < \mu >_N \int_{\mu_L}^{\infty} f_\mu(\mu) d\mu = m_R(\mu_L) < \mu >_N (1 - F_\mu(\mu_L, x_0^*, \sigma)) \quad (A.22)$$

donde $F(\mu_L, x_0, \sigma)$ es la función de distribución acumulativa de la función de distribución lognormal.

$$F(\mu_L; x_0, \sigma) = \int_0^{\mu_L} f(\mu; x_0, \sigma) d\mu = \Phi\left(\frac{\ln(\mu) - \ln(x_0)}{\sigma}\right) \quad (A.23)$$

donde Φ es la función de distribución acumulativa de la distribución normal estándar.

Error de la primer aproximación, $m_R(\mu_L)$

Esta aproximación a I_{tail} subestima el valor real. la diferencia entre la función real y la aproximación se encuentra dada por,

$$E = I_{tail} - I_1 = \int_{\mu_L}^{\infty} (m_R(\mu) - m_R(\mu_L)) \mu f_N(\mu) d\mu < \quad (A.24)$$

$$< (1 - m_R(\mu_L)) \int_{\mu_L}^{\infty} \mu f_N(\mu) d\mu = \quad (A.25)$$

$$= (1 - m_R(\mu_L)) < \mu >_N (1 - F_\mu(\mu, x_0^*, \sigma)) \quad (A.26)$$

Por lo tanto,

$$E < I_1 \frac{1 - m_R(\mu_L)}{m_R(\mu_L)} \quad (A.27)$$

y el error relativo está dado por,

$$\frac{E}{I_1} < \frac{1 - m_R(\mu_L)}{m_R(\mu_L)} \quad (A.28)$$

Apéndice B

Cálculo del momento magnético de un sistema de NP bloqueadas a partir de una propuesta de modificación del modelo de Stoner Wohlfarth

B.1. Modelo de Stoner-Wohlfarth: Inversión de momentos a temperatura cero

El modelo de Stoner-Wohlfarth (SW) fue presentado en su artículo de 1948 [4]. En su trabajo los autores resuelven la respuesta magnética de un sistema de NP monodominio, de volumen magnético V , con anisotropía uniaxial de constante K , magnetización M constante, espacialmente fijas y bajo un campo H de dirección constante. La magnetización está contenida en el plano definido por el campo H y el eje de anisotropía y no se consideran los efectos térmicos. Se contemplan dos términos de energía: la energía de anisotropía E_K que depende del ángulo χ entre el eje fácil y la magnetización M ,

$$E_K = KV \sin^2(\chi)$$

y la energía de Zeemann, donde θ es el ángulo entre el momento μ y H .

$$E_\theta = \mu H \cos(\theta)$$

La energía del sistema está dada por el término Zeeman y el de anisotropía magnética $E = E_K + E_\theta$. Al considerar el relativo a la energía térmica surgen los parámetros ρ y λ . Por otro lado, si se relativiza a $2KV$ surge el campo reducido (h) que introduce Stoner-Wohlfarth.

$$\frac{E}{k_B T} = \frac{\mu H}{k_B T} \cos(\theta) + \frac{KV}{k_B T} \sin^2(\chi) = \rho \cos(\theta) + \lambda \sin^2(\chi) \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{E}{2KV} = \frac{\mu H}{2KV} \cos(\theta) + \frac{KV}{2KV} \sin^2(\chi) = -h \cos(\theta) + \frac{1}{2} \sin^2(\chi) \quad (\text{B.2})$$

en donde M_s es la magnetización de saturación de las NP por lo que el producto con el volumen es igual al momento μ de cada partícula: $M_s V = \mu$. El mínimo (en verdad los puntos críticos) de energía siempre se encuentra en el plano que definen H y K (es decir $\alpha = 0$ o $\alpha = \pi$). Por lo tanto el análisis de Stoner-Wohlfarth de baja temperatura puede hacerse sólo en el plano H-K.

Existe una ambigüedad en los dominios de las variables que puede utilizarse al reducir el problema al plano H-K. Se puede optar por dos valores discretos para α , 0 y π , dependiendo de donde se encuentre el momento o mantener α en 0 y permitir a θ tomar los valores entre 0 a 2π . Si α se mantiene en cero, el ángulo χ puede llegar a tomar valores de hasta 2π .

La expresión para la energía en el plano H-K está dada por,

$$E = -h \cos(\theta) + \frac{1}{2} \sin^2(\theta - \phi) \quad (B.3)$$

El modelo de Stoner Wohlfarth propone que el momento magnético se encuentra anclado en un mínimo hasta que este deja de ser mínimo local. Esto permite que el sistema se encuentre eventualmente (dependiendo de la historia) en mínimos locales y no absolutos. Para aplicar el modelo solo se necesita el patrón de energía en el plano H-K ($\alpha = 0$).

Del análisis del problema surge el valor del campo de inversión dependiendo del ángulo ϕ entre K y H:

$$h_{inv} = \frac{(1 - t + t^4)^{1/2}}{(1 + t^2)}, t = tg(\phi)^{1/3} \quad (B.4)$$

de donde se puede deducir que las inversiones ocurren para h entre 0.5 y 1. (en el ciclo con h creciente). En $t = 0$ y $t = \infty$ $h_{inv} = 1$. El mínimo campo de inversión ocurre en $\phi = \pi/4$, y vale 0.5.

En el trabajo se describen los ciclos de magnetización para diferentes orientaciones de ϕ de las NP respecto al campo y finalmente para un sistema de NP con orientaciones aleatorias, encontrando numéricamente la posición de los mínimos de energía. En ausencia de agitación térmica, la posición de los mínimos define unívocamente el valor de la magnetización. En la figura B.1 se muestran los resultados de estos cálculos para diferentes valores de ϕ . Para $\phi = 0$ se observa un ciclo cuadrado que constituye el de máxima área para el sistema. En este caso, con las NP orientadas paralelas al campo h , al variar este, los mínimos de energía no cambian de posición. El pozo en la dirección del campo aumenta su profundidad mientras que el otro pozo la disminuye. Partiendo de un estado saturado i.e. con todas las NP magnetizadas en la dirección del campo, al invertirse este, la magnetización no sufrirá cambios hasta que el mínimo en $\phi = 0$ desaparezca cuando $h = -1$ (recordar que no se consideran efectos térmicos). En ese punto, la magnetización se invierte completa e instantáneamente. En el otro extremo, cuando $\phi = \pi/2$, la posición de los mínimos va cambiando junto con el campo. Partiendo de un estado saturado, las NP modifican la orientación de su magnetización de forma continua. Cuando el campo tiene valor nulo, los mínimos se encuentran en la dirección del eje fácil y la magnetización presenta una proyección nula en la dirección del campo. Esto resulta en un ciclo sin área con una magnetización que varía de forma lineal hasta alcanzar la saturación para $h = -1$.

Una vez obtenidos los ciclos puede obtenerse el ciclo de un sistema con anisotropías orientadas al azar: sumando correctamente las curvas obtenidas para ángulos ϕ desde 0 a $\pi/2$.

La curva inicial de magnetización (curva virgen) se puede obtener promediando las dos ramas del ciclo [4].

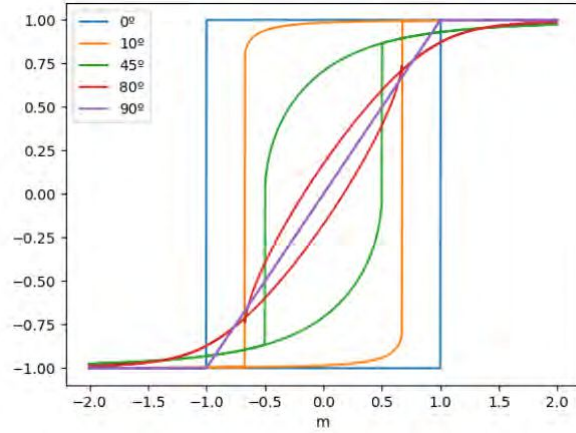


Figura B.1: Ciclos de magnetización de un sistema SW para diferentes valores de ϕ . Se observa como se pasa del ciclos de área máxima para $\phi = 0$ a un ciclo de área nula para $\phi = \pi/2$. Se indica en grados de arco ($^\circ$) el valor de ϕ para cada ciclo.

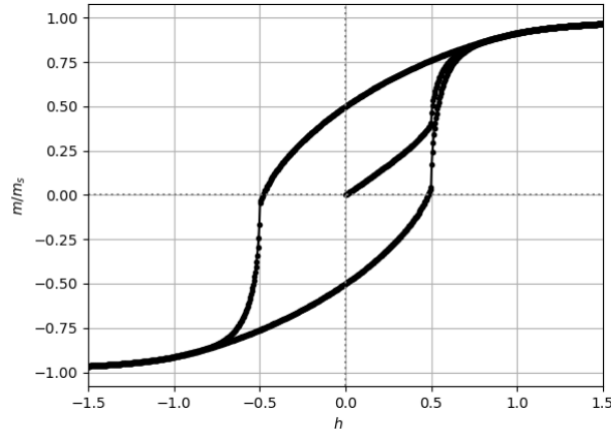


Figura B.2: Ciclo de magnetización de un sistema SW para NPM orientadas al azar.

B.2. Propuesta de cálculo

En la sección anterior se presentó brevemente el modelo de Stoner Wohlfarth (SW) [4] y el ciclo de histéresis para el caso de un sistema con NP orientadas al azar. En la figura B.2 presentamos un ciclo de histéresis (incluyendo la curva virgen que se obtiene promediando ambas ramas del ciclo de histéresis) que fue calculado a partir de este modelo. Con el objetivo de calcular el momento magnético en función de la temperatura de un sistema de NP bloqueadas con distribución de anisotropías aleatoria para cualquier valor de campo magnético aplicado, necesitamos incorporar los efectos de la temperatura al modelo de SW.

En la figura B.2 se grafica el momento magnético relativo en función al campo reducido h . Esta curva nos permite, mediante interpolación, calcular el momento magnético de un sistema de NP a baja temperatura con distribución de anisotropías random a un determinado campo magnético aplicado. Calculamos el $h = \frac{MsH}{2K}$ a partir del campo magnético aplicado y los parámetros del sistema (la magnetización de saturación Ms y la constante de anisotropía K), interpolamos y encontramos el momento magnético reduci-

do $\eta_R^{Bl} = m/m_s$. Donde, el momento magnético m_R^{Bl1} de un sistema monodisperso de N nanopartículas bloqueadas sería,

$$m_R^{Bl} = N \mu \eta_R^{Bl} \quad (B.5)$$

Los efectos de temperatura se han incorporado bajo ciertas aproximaciones en casos particulares. Si la temperatura es mayor que la temperatura de bloqueo, la respuesta es la de equilibrio. Sin embargo, si la temperatura es menor que la de bloqueo, la respuesta es histerética y el cálculo de la misma no es trivial. A muy baja temperatura la curva coincide con la de SW. Las curvas de histéresis que estamos buscando coinciden con la respuesta random de equilibrio a partir de que se supera el campo de anisotropía 2K/Ms ($h=1$). Esto se debe a que las partículas al ir desbloqueando caen sobre esa contribución.

Aquí se pretende tener una curva que reproduzca aproximadamente la curva inicial de magnetización con el fin de contrastar cualitativamente con los resultados experimentales.

Levingston y Bean [3] incorporan una primer discusión sobre los efectos del modelo de SW con la temperatura. En su propuesta, un sistema de partículas con sus anisotropías paralelas al campo, indican que un mecanismo de relajación activado térmicamente, modifica el campo de inversión (y por lo tanto el campo coercitivo del ciclo SW) y llegan a la dependencia de este campo coercitivo, H_c con T ,

$$H_c(T) = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}} \right] \quad (B.6)$$

donde T_B es la temperatura de bloqueo del sistema.

Por otro lado, J. García Otero, A.J. García-Bastida y J. Rivas [1] propusieron extender el modelo de SW en temperatura considerando un inicio de inversión definido por el tiempo de relajación de Néel. En esta propuesta la magnetización ocurre cuando el tiempo de relajación de Néel es coincidente con el tiempo de la medida experimental. Otra de las propuestas en el mismo artículo, es que la curva de magnetización (la curva superior) tiene una coincidencia apreciable con la curva del mismo sistema pero en equilibrio termodinámico. Garcia-Otero, dice que el sistema se acomoda rápidamente en la curva de SW. En particular coincide exactamente con el valor al cual tiende el equilibrio termodinámico si se hace tender la temperatura a 0.

Tanto Knobel *et al.* en su artículo del 2008 [2] y Garcia Otero *et al.* en el artículo de 1998 proponen una dependencia del campo de inversión con la temperatura, basada en que para iniciar la inversión la altura de la barrera debe ser igual a $25 k_B T$.

$$H_c(T) = 0,48 \frac{2K}{M_s} \left[1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}} \right] \quad (B.7)$$

En un sistema monodisperso ordenado random al cual se le aplica un campo H a una dada temperatura T podemos calcularle el momento magnético m del sistema. Si $H > H_c$ entonces el momento magnético es el del mismo sistema pero en equilibrio termodinámico. El momento magnético para este caso lo denominamos $\tilde{m}_R^{NB}$ (debido a que en realidad estamos modelando un sistema de NP desbloqueado) y puede calcularse de base a la matriz presentada en la sección siguiente. En cambio si $H < H_c$ el momento magnético es $\tilde{m}_R^{Bl}$ y se calcula mediante la curva virgen del ciclo de SW.

¹La letra R es de la palabra en inglés **random** y el superíndice Bl es la abreviatura de **bloqueado**.

Entonces el momento magnético de un sistema monodisperso de NP, congelado sin campo, al que se le aplica un campo magnético H es $\tilde{m}_R(T, H)$ es,

$$\tilde{m}_R(T, H) = \begin{cases} \tilde{m}_R^{NB}(T, H), & \text{si } H \geq H_c(T) \\ \tilde{m}_R^{Bl}(T, H), & \text{si } H < H_c(T) \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

donde $\tilde{m}_R^{Bl}$ se calcula a partir de la interpolación de la curva histerética de SW. La expresión B.8 nos permite calcular el momento magnético m de un sistema monodisperso para cualquier valor de campo, teniendo en cuenta los efectos de la temperatura. Es así que en la expresión $\tilde{m}_R^{Bl} = N \mu \eta_R^{Bl}$, el elemento η_R^{Bl} se interpola de la curva virgen para cuando el sistema está bloqueado y para el sistema desbloqueado de la curva en equilibrio del mismo ciclo. Numéricamente realizamos el cálculo del momento magnético en MATLAB y utilizamos para la interpolación la función **interp1**.

Por otro lado, para el caso polidisperso, consideramos una distribución de momentos dada por $f(\mu)$ y una temperatura de bloqueo promedio pesada por volumen $\langle T_B \rangle$ y definimos,

$$m_R^{P,Bl} = N \int_0^\infty \tilde{m}_R^{Bl}(\mu) f(\mu) d\mu \quad (\text{B.9})$$

En un sistema polidisperso existe un conjunto de partículas con un momento magnético μ_c para el cual las NP con $\mu > \mu_c$ se encuentran bloqueadas y las NP con $\mu \leq \mu_c$ se encuentran desbloqueadas. Este μ_c es el momento magnético de las NP con una TB que define un H_c igual a H ($H = H_c$).

$$\mu_c(H) = \frac{MsT_B(H)k_B \ln(\tau_{exp}/\tau_0)}{K} \quad (\text{B.10})$$

Entonces la integral anterior se reescribe como,

$$m_R^{P,Bl} = N \int_0^{\mu_c} \tilde{m}_R^{NB}(\mu) f(\mu) d\mu + N \int_{\mu_c}^\infty \tilde{m}_R^{Bl}(\mu) f(\mu) d\mu \quad (\text{B.11})$$

Si η_R^{Bl} es el momento magnético obtenido de la interpolación de la curva virgen de SW. Además, consideramos que numéricamente debemos establecer un límite superior para que la integral se aproxime al cálculo en el infinito y proponemos como límite $5 < \mu > \mu$, reescribimos lo anterior como,

$$m_R^{P,Bl} = N \int_0^{\mu_c} \tilde{m}_R^{NB}(\mu) f(\mu) d\mu + N \int_{\mu_c}^{5 < \mu > \mu} \mu \eta_R^{Bl} f(\mu) d\mu \quad (\text{B.12})$$

Numéricamente calculamos la integral reduciendo la integral a funciones de heaviside y utilizando para la interpolación la función de MATLAB **interp 1**.

En el capítulo 8 se presentan las gráficas de las simulaciones de cambio magnético relativo y absoluto en función del campo magnético aplicado, tanto para el caso monodisperso como para el polidisperso. Estas simulaciones presentan, en ambos casos un quiebre en la gráfica. En las simulaciones del sistema monodisperso el quiebre ocurre cuando se supera el H_c y para el sistema polidisperso la curva se encuentra suavizada por el carácter polidisperso, pero aún es visible el quiebre cuando $\mu \leq \mu_c$.

Bibliografía

- [1] GARCIA-OTERO, J., GARCIA-BASTIDA, A., AND RIVAS, J. Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles. *Journal of magnetism and magnetic materials* 189, 3 (1998), 377–383.
- [2] KNOBEL, M., NUNES, W., SOCOLOVSKY, L., DE BIASI, E., VARGAS, J., AND DENARDIN, J. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of nanoscience and nanotechnology* 8, 6 (2008), 2836–2857.
- [3] NÉEL, L. Thermoremanent magnetization of fine powders. *Reviews of Modern Physics* 25, 1 (1953), 293.
- [4] STONER, E. C., AND WOHLFARTH, E. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 240, 826 (1948), 599–642.

Apéndice C

Herramientas para el cálculo del momento magnético de un sistema de NP con anisotropías fijas ordenadas aleatoriamente: construcción de una matriz de valores

Introducción

En el capítulo 7 hemos utilizado una matriz de valores para obtener el momento magnético de un sistema de anisotropías ordenadas aleatoriamente. Aquí explicaremos cómo se calcularon los elementos de esta matriz y cómo implementamos el cálculo del momento magnético de un sistema monodisperso y polidisperso de NP.

En este capítulo se detalla cómo se modela el momento magnético de un sistema de orientaciones de anisotropías aleatorias para obtener la expresión 7.31 (presentada en el capítulo 7) como el momento magnético relativo del modelo. Las expresiones que utilizaremos para nuestro cálculo son,

$$D(\rho, \lambda, \chi) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos(\theta) e^{\rho \cos(\theta) + \lambda \cos^2(\psi)} \sin(\theta) d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\rho \cos(\theta) + \lambda \cos^2(\psi)} \sin(\theta) d\theta d\phi} \quad (C.1)$$

$$\eta_R^{NB}(\rho, \lambda) = \frac{1}{2} \int_0^\pi D(\rho, \lambda, \chi) \sin(\chi) d\chi \quad (C.2)$$

donde $\eta_R^{NB}(\rho, \lambda)^2$ es el momento magnético relativo de un sistema de NP individuales desbloqueado con anisotropías fijas ordenadas aleatoriamente.

Esta expresión depende de los parámetros ρ y λ que a su vez dependen de la constante de anisotropía K , del campo magnético H , el momento de la partícula μ y la temperatura

¹ecuación 7.20 del cap. 7

²La letra R es de la palabra en inglés **random** y el superíndice NB es la abreviatura de **no bloqueado**

T. Recordemos que

$$\rho = \frac{\mu H}{k_B T}$$

$$\lambda = \frac{KV}{k_B T}$$

Si quisiéramos calcular el momento magnético de un sistema de NP monodisperso de momento μ en función a la temperatura o al campo aplicado sería necesario calcular la expresión anterior para cada valor de H o de T (manteniendo constante los parámetros de momento magnético y constante de anisotropía). Elegimos realizar el cálculo utilizando las funciones de **integral2** para la expresión 7.31 y **quadgk** para la expresión C.1, ambas de MATLAB versión 2012. El cálculo de la integral 7.31 (que incluye el cálculo de la integral doble de la expresión C.1) demanda de 1 a 4 segundos. Pero si se quisiera realizar el cálculo de la variación del momento magnético de este sistema en función del campo magnético en un rango de 1 a 1000 Oe (cada 1 Oe) el cálculo podría demorar más de 1 hora (tiempo estimado en un computador con procesador de 2 núcleos y una frecuencia de 3 GHz). Estos tiempos son aceptables si el cálculo se realiza una sola vez, pero no en el caso de tener que simular respuestas de sistemas polidispersos con diferente distribución de tamaños o si el cálculo es parte de modelos para comparación con datos experimentales en ajustes por cuadrados mínimos. Es por ello que se propone realizar una matriz de valores que nos permita calcular el momento magnético de nuestros sistemas a través de la interpolación. Esta matriz tiene por indicadores de filas y columnas a valores de ρ y λ respectivamente. La variación de cualquiera de los parámetros (como campo magnético, volumen o momento magnético) se pueden traducir a cambios en los valores de ρ y λ y por lo tanto estimar el valor de η_R^{NB} a partir de una interpolación. Las funciones del MATLAB de **integral2** y **quadgk** calculan una integral doble y simple respectivamente, con los errores predeterminados por el sistema que son de 1×10^{-10} para el error absoluto y 1×10^{-6} para el error relativo.

La matriz se calculó para ρ entre 0 y 600 y para λ entre 0 y 100. Para valores más grandes de ρ y λ el cálculo de las integrales supera el máximo de los valores permitidos por el MATLAB versión 2012, con el cual se realizó la implementación de la matriz. Los valores de λ fueron uniformemente espaciados con un paso de 0.2. Para ρ se tomaron cuatro diferentes pasos: En el rango de 0 a 1 un paso de 0.2, de 1 a 100 un paso 0.5, de 100 a 400 un paso de 5 y de 400 a 600 un paso de 100. (figura C.1)

En la figura C.2 se presentan los valores de η_R^{NB} calculados. Se observa que el momento magnético relativo aumenta con el aumento de ρ . A modo ilustrativo se presenta también la diferencia entre los valores calculados, asociado a una distribución aleatoria de orientaciones de ejes de anisotropía, y los de una función de Langevin dependiente de ρ . (figura C.3). Se observa que la superficie definida por esta diferencia está caracterizada por una curva que separa zonas de bajos ρ y de altos ρ .

En esta tesis, uno de los principales objetivos es el modelado del cambio magnético en función del campo aplicado. La presente matriz C.2 es una herramienta para el cálculo de un sistema monodisperso así como de uno polidisperso. Para calcular el momento magnético de un sistema con N nanopartículas de momento magnético μ , constante de anisotropía K a una temperatura T y un campo magnético aplicado H utilizamos la función **interp2** de MATLAB que permite la interpolación en una grilla bidimensional. Interpolamos a los valores de $\rho = \frac{\mu H}{k_B T}$ y $\lambda = \frac{KV}{k_B T}$ el valor del momento relativo que le corresponde. Dado que no resolvemos la integral sino realizamos la interpolación en cada cálculo, las simulaciones del cambio magnético en función del campo magnético pueden

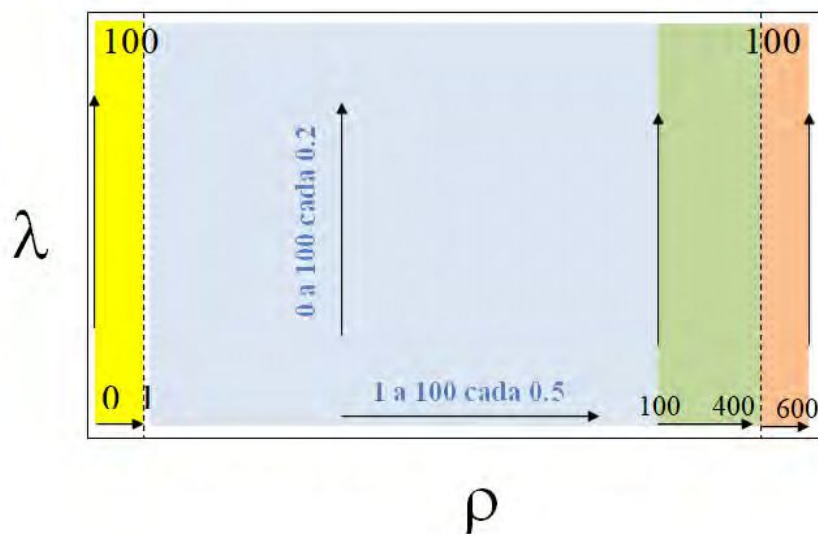


Figura C.1: Esquema de las particiones elegidas para el cálculo de la matriz en función de los parámetros de ρ y λ .

obtenerse en tiempos significativamente cortos en comparación con los que demanda al cálculo de las integrales numéricas. La interpolación utilizada en la matriz depende del valor de ρ de los parámetros a interpolar. Para los valores de ρ entre 0 y 1 utilizamos la interpolación lineal y para el resto de los valores de ρ el método de interpolación spline.

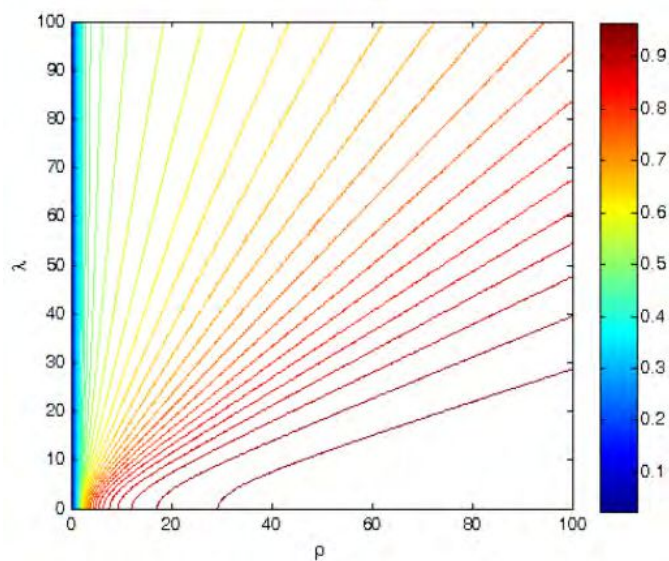


Figura C.2: Matriz de los valores del momento magnético relativo en función a ρ y λ .

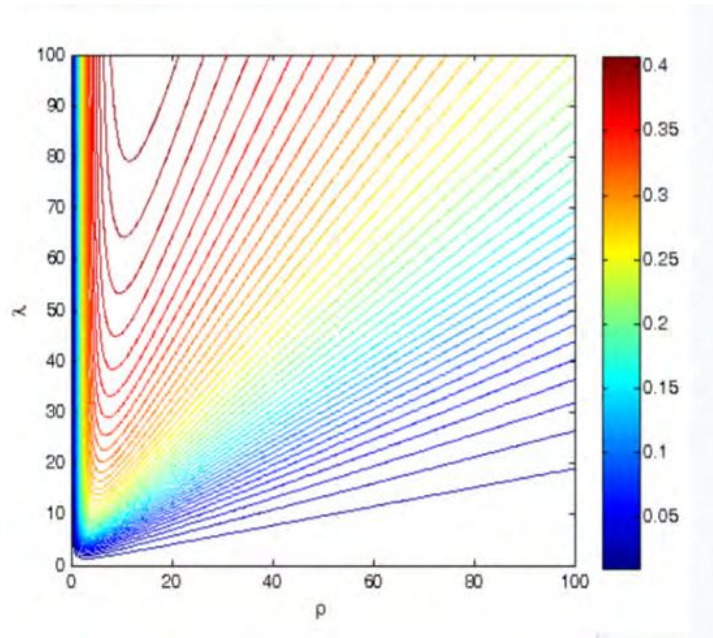


Figura C.3: Matriz del cambio magnético relativo en función a ρ y λ .

C.0.1. Cálculo del momento magnético de un sistema de partículas polidisperso y desbloqueado.

Nuestros ferrofluidos son sistemas polidispersos de NP, caracterizados por una función densidad de número de momento magnéticos $f(\mu)$. A continuación detallaremos la manera en que se obtiene el momento magnético de este sistema. Se construye una rutina en MATLAB que propone una función de distribución de momento magnético $f(\mu)$. Se arma un arreglo de valores de momentos magnéticos μ_i hasta un valor suficientemente grande. Para cada momento magnético μ_i de nuestro sistema se calculan los valores de ρ y λ , los cuales se interpolan de la matriz para obtener un valor del momento magnético relativo $\eta_R^{NB}(\rho, \lambda)$. Cada valor de $\eta_R^{NB}(\rho, \lambda)$ debe de multiplicarse por el momento magnético μ_i para obtener el momento magnético de la fracción de NP con ese momento magnético. Se desea calcular,

$$m_R^{P,NB} = N \int_0^\infty \eta_R^{NB} \mu f(\mu) d\mu \rightarrow N \int_0^{5 \langle \mu \rangle_\mu} \eta_R^{NB}(\rho, \lambda) \mu f(\mu) d\mu \quad (C.3)$$

La integral C.3 se realiza utilizando la función **trapz** la cual nos permite aproximar numéricamente el cálculo de la integral mediante la sumatoria de áreas de trapecios. Esto es posible ya que proponemos un vector de valores de momento magnético de partícula μ , para el cual calculamos un vector del momento magnético medio del sistema $m_R^{P,NB}$. La integral a realizar considera que la función se integra hasta valores muy grandes de μ , analíticamente integramos de 0 al infinito, pero numéricamente se propone el cálculo hasta $5 \langle \mu \rangle_\mu$.

La integral a calcular puede verse modificada si los valores de ρ y λ a interpolar sobrepasan los límites de la matriz. En este caso se utiliza la aproximación explicada en el apéndice A para los valores de μ mayores a los límites de la matriz. La integral a calcular (C.3) se modifica utilizando el método anterior hasta un valor de momento magnético al que llamaremos el μ_L . A partir de este valor se calcula una segunda integral utilizando

la aproximación para $\rho(\mu_L)$. Entonces, teniendo en cuenta el cambio en los límites de la integral y que $\mu\eta_R^{NB}(\rho, \lambda) = \tilde{m}_R^{NB}$ la integral anterior se modifica a la expresión,

$$m_R^{P,NB} = N \int_0^{\mu_L} \tilde{m}_R^{NB}(\mu) f(\mu) d\mu + N \int_{\mu_L}^{5<\mu>\mu} m_R(\mu_L) f(\mu) d\mu \quad (C.4)$$

donde, $m_R(\mu_L)$ es el momento magnético de una fracción de NP momento $\mu > \mu_L$. Esta expresión se presentó en la pág. 261 del apéndice A.

C.0.2. Cálculo de un sistema mixto utilizando la matriz para un sistema de NP desbloqueadas y la aproximación de SW para un sistema de NP bloqueadas

Un sistema mixto implica un sistema formado por una población de NP bloqueadas y desbloqueadas. Podemos calcular el momento magnético de un sistema con dos contribuciones utilizando la matriz anterior para la contribución desbloqueada y la curva de valores a partir del modelo de Stoner-Wohlfarth (SW) (apéndice B) para la contribución bloqueada. El momento magnético de una partícula desbloqueada es m_R^{NB} y el de una partícula bloqueada es m_R^{Bl} . Para calcular el momento de una fracción de NP bloqueadas se utilizará una tabla de valores calculados a partir del modelo de Stoner-Wohlfarth (SW). El momento magnético relativo que obtenemos de la interpolación de la curva del modelo de SW extendido a toda temperatura lo llamaremos $\eta_R^{Bl}(\rho, \lambda)$. Entonces, $\tilde{m}_R^{Bl}$ para una fracción de momento μ se calcula multiplicando el momento magnético relativo obtenido de la curva por el momento magnético μ , $\tilde{m}_R^{Bl} = \mu\eta_R^{Bl}(\rho, \lambda)$,

Como primer paso para el cálculo de un sistema mixto se calcula el momento magnético de bloqueo μ_{Bl} que es el momento magnético del volumen de bloqueo. Las NP con momento mayor a este momento se encuentran bloqueadas, y las que tienen su momento magnético menor se encuentran desbloqueadas. Basándonos en esto, la integral a calcular es,

$$m_R = N \int_0^{\mu_{Bl}} m_R^{NB}(\mu) f(\mu) d\mu + N \int_{\mu_{Bl}}^{\infty} m_R^{Bl}(\mu) f(\mu) d\mu \quad (C.5)$$

donde la integral del sistema de NP desbloqueadas, teniendo en cuenta el uso de la aproximación para los valores de ρ y λ superiores a los límites de la matriz.

$$m_R = N \int_0^{\mu_L} \tilde{m}_R^{NB}(\mu) f(\mu) d\mu + N \int_{\mu_L}^{\mu_{Bl}} \tilde{m}_R^{NB}(\mu) f(\mu) d\mu + N \int_{\mu_{Bl}}^{\infty} \tilde{m}_R^{Bl}(\mu) f(\mu) d\mu \quad (C.6)$$

Calculando la integral con las herramientas presentadas anteriormente,

$$m_R = I_1 + I_2 + I_3 \quad (C.7)$$

$$I_1 = N \int_0^{\mu_L} \tilde{m}_R^{NB}(\mu) f(\mu) d\mu = N \int_0^{\mu_L} \eta_R^{NB}(\rho, \lambda) \mu f(\mu) d\mu \quad (C.8)$$

$$I_2 = N \int_{\mu_L}^{\mu_{Bl}} \tilde{m}_R^{NB}(\mu) f(\mu) d\mu \approx N \eta_R^{NB}(\rho(\mu_L), \lambda(\mu_L)) \int_{\mu_L}^{\mu_{Bl}} \mu f(\mu) d\mu \quad (C.9)$$

$$I_3 = N \int_{\mu_{Bl}}^{\infty} \tilde{m}_R^{Bl}(\mu) f(\mu) d\mu \approx N \int_{\mu_{Bl}}^{5<\mu>\mu} \eta_R^{Bl}(\rho, \lambda) \mu f(\mu) d\mu \quad (C.10)$$

³ $m_R^{NB} = m_R(\mu_L)$ ya que $\mu > \mu_L$

donde $\eta_R^{Bl}(\rho, \lambda)$ es cada elemento del conjunto de valores calculados para el sistema bloqueado a partir del modelo de SW, $\eta^{NB}(\rho, \lambda)$ es cada elemento de la matriz de NP desbloqueada y $\eta_R^{Bl}(\rho_L, \lambda_L)$ es el momento magnético relativo obtenido de la aproximación para valores de $\rho(\mu_L)$ y $\lambda(\mu_L)$.

Índice de figuras

1.1.	a. Comparación de los trabajos publicados acerca de síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (hasta el 2015) extraída del trabajo de <i>Ahmed et al</i> [7]. b. Mapa conceptual de los principales métodos de síntesis de nanopartículas de óxido de hierro extraído del trabajo de <i>Hasany et al</i> [6].	2
1.2.	a. Respuesta magnética de un ferrofluido sintetizado para esta tesis, expuesto a un imán de 0.1 T. b. Respuesta magnética de otro ferrofluido de magnetita con un fluido portador orgánico para diferentes campos aplicados, figura extraída del trabajo de <i>Bian et al</i> [32]. c. Polvo de NP de magnetita en presencia de un campo magnético evidenciando las líneas de campo.	3
1.3.	Modelo del comportamiento de las medidas ZFC-FCW. Medida realizada a 2K/min con un campo de 100 Oe en un ferrofluido que se caracteriza por presentar un cambio magnético positivo al solidificar. En recuadros de marco gris las tres etapas que consideramos en nuestros ferrofluidos: sólido (anisotropías fijas), pre-fusión(descongelamiento parcial y anisotropías con libertad de rotación) y líquido(sistema con libertad de rotación y traslación).	6
1.4.	Esquema planteado por Klokkenburg basándose en medidas de la susceptibilidad de un grupo de ferrofluidos que incluyen sistemas de partículas individuales y sistemas de partículas que forman clusters alargados (cadenas). a.Partículas muy pequeñas que relajan por Néel, la partícula relaja por el mismo mecanismo en sólido y líquido. b.Rotación de las partículas individuales sumergidas en un ferrofluido congelado, como resultado del bajo punto de fusión de la capa orgánica del surfactante que rodea la NP. c.La rotación de extremo a extremo de una cadena formada por NP es altamente improbable en un ferrofluido congelado. Sin embargo,el movimiento local de las partículas individuales que conforman la cadena si es posible, <i>figura extraída del paper de Klokkenburg del 2005</i> [66]	11
1.5.	Las medidas ZFC de cada ferrofluido incluyen, la medida de las NP en polvo y dos medidas con fluidos portadores de hexano y dodecano. a.Medida ZFC-FC de una muestra de NP de ferrita de CoFe_3O_4 de $11(\pm 3)$ nm recubiertas con ácido oleico. b.Medida ZFC-FC de una muestra de NP de magnetita de $14(\pm 3)$ nm recubiertas con ácido oleico. c.Medida ZFC-FC de una muestra de NP de magnetita de $6(\pm 2)$ nm recubiertas con ácido oleico. Resultados reportados acerca del cambio magnético en medidas ZFC y FC en la tesis de <i>Morales del 2007</i> [31]	13

1.6.	Medidas de momento neto en función de la temperatura siguiendo un protocolo ZFC para ferrofluidos de sistemas monodispersos de NP de Cobalto de 10 nm. a. Medidas ZFC-FC de la muestra en polvo y de tres ferrofluidos, cada FF preparado a partir de una resuspension en un fluido portador diferente. b. Medida FCW a 500 Oe que muestra un FF con cambio magnético positivo en la magnetización (aumento de magnetización) al congelarse. Figura extraída del trabajo de <i>Wen et al. del 2010 [56]</i>	15
1.7.	Medidas ZFC del momento neto en función de la temperatura de ferrofluidos de NP de magnetita con diferentes concentraciones. a. Cambio magnético ZFC como función de la concentración del ferrofluido de NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 13 nm en hexano. b. Cambio magnético ZFC como función de la concentración del ferrofluido de NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 8 nm en hexano. c. Ferrofluido de NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 13 nm en hexano con una concentración de 10 mg/ml en A y 80 mg/ml en B. Figura extraída del trabajo de <i>Patricia de la Presa del 2015 [58]</i>	17
1.8.	a. Medida modelo del fenómeno del doble cambio magnético observado en la transición fase en medidas ZFC-FC. b. Magnetización en función de la temperatura del proceso de calentamiento de una muestra utilizando un protocolo ZFC (línea negra) y un protocolo FC (línea roja). Resultados reportados acerca del cambio magnético en medidas ZFC y FC en el trabajo de <i>Patricia de la Presa et al [58]</i>	19
1.9.	Experimento propuesto en el artículo de <i>Thurm del 2003 [80]</i> con el objetivo de separar un ferrofluido en dos poblaciones distintas de NP. Se separó magnéticamente un ferrofluido madre (original fluid) en un ferrofluido con una población de NP grandes (lower fraction) y otro con una población de NP pequeñas (upper fraction). a. Arreglo experimental. b. Número de NP que se agrupan formando cadenas en función del campo aplicado para cada uno de los tres ferrofluidos del artículo. c. Comparación del aumento de la viscosidad magnética en cada uno de los tres ferrofluidos. Figura extraída del artículo de <i>Thurm del 2003 [80]</i>	22
1.10.	Comparación de medidas FCW entre un ferrofluido que exhibe un cambio magnético negativo y un fluido megnetoreológico. a. Medida del momento magnético durante el calentamiento de un ferrofluido de NP de magnetita congelado con un campo de 0.03 T. b. Medida del momento magnético durante el calentamiento de un ferrofluido de NP de Co congelado con un campo de 0.1 T. c. Medida del momento magnético durante el calentamiento de un fluido megnetoreológico. Figura extraída del artículo de <i>Borin del 2009 [63]</i>	23
1.11.	Formación de cadenas en ferrofluidos debido a la exposición de un FF a un imán rotador. Resultado observado en el trabajo de <i>Sandoval et al. [88]</i>	26
2.1.	Medidas FCW de los fluidos portadores de nuestros ferrofluidos	37
2.2.	Esquema de la medida de una muestra en un magnetómetro VSM extraído del artículo de Niazi del 2000 [2]	39
2.3.	Medidas FCW de una serie de diluciones sucesivas de un ferrofluido con cambio magnético positivo	41

3.1. Esquema de las diferentes fases de óxido de hierro para diferentes condiciones de reacción: OH/Fe_T vs relación molar $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}+\text{Fe}^{+3}$. Figura extraída del trabajo de <i>Jolivet del 2006 [3]</i>	45
3.2. Montaje experimental para la elaboración de la síntesis de coprecipitación química	47
3.3. Comparación del ferrofluido recubierto con surfactante de ácido cítrico y sin recubrir (izquierda). Respuesta magnética de uno de nuestros ferrofluidos en respuesta a un imán de 0.1 mT (derecha).	49
3.4. Resumen de ferrofluidos sintetizados	52
4.1. Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)	62
4.2. Circuito de bobinas superconductoras y medida RSO. Figuras extraídas del <i>Manual del equipo MPMS de Quantum Design de 1994 [4]</i>	64
4.3. Elementos del control de temperatura del equipo MPMS de Quantum Design de 1994. Figuras extraídas del <i>Manual del equipo MPMS de Quantum Design de 1994 [4]</i>	65
4.4. Esquema del magnetómetro VSM y posición de un encapsulado de medida en el magnetómetro VSM Lake Shore.	68
4.5. Preparación de muestras para las medidas en magnetómetros VSM y SQUID	70
4.6. Estudio de la pérdida de masa de encapsulados de agua, etanol y tolueno en función al tiempo.	71
4.7. Diagrama del calorímetro DSC-50 escaneado del manual original.	72
4.8. Esquema a mano alzada de las transiciones de fase de primer orden en curvas de medidas DSC. Esquema extraído del libro de Barrón [3].	73
4.9. Curvas modelo de las transiciones de primer orden DSC. Nótese que en ambas figuras además del pico debido a la transición de fase se puede notar el cambio de la línea base debido al cambio de capacidad calorífica (en especial en la subfigura b).	73
4.10. Equipo DSC, interior del DSC y equipo de sellado de la muestra (crimped) para medida.	75
4.11. Descripción del arreglo experimental construido para medir el proceso de cambio de fase en función del tiempo de nuestros ferrofluidos	78
4.12. Medida ATG y de la descomposición gradual de monohidrato de oxalato de calcio acompañada de la derivada de la medida (DTG).	81
4.13. Representación de la distribución de tamaños de una mezcla de partículas de 10 y 100 nm en los modos número, volumen e intensidad.	82
4.14. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión extraído de la tesis de maestría de Roca del 2010 [5]	84
5.1. Ciclo de histéresis y ajuste del ferrofluido S5SI. Propuesta de ajuste con una lognormal teniendo en cuenta un peso uniforme para todos los puntos de medida. En las gráficas inferiores (izquierda y la derecha) se muestra el detalle de la zona a altos y bajos campos respectivamente.	89
5.2. Ciclo de histéresis y ajuste del ferrofluido S5SI. Propuesta de ajuste con una lognormal teniendo en cuenta un peso no uniforme para los puntos de medida. En las gráficas inferiores (izquierda y la derecha) se muestra el detalle de la zona a altos y bajos campos respectivamente.	90

5.3. Ciclo de histéresis y ajuste del ferrofluido S5SI. Propuesta de ajuste con dos lognormal teniendo en cuenta un peso uniforme para los puntos de medida. En las gráficas inferiores (izquierda y derecha) se muestra el detalle de la zona a bajos y altos campos respectivamente.	91
5.4. Ciclo de histéresis y ajuste del ferrofluido S5SI. Propuesta de ajuste con dos lognormal teniendo en cuenta un peso uniforme para los puntos de medida. En las gráficas inferiores (izquierda y derecha) se muestra el detalle de la zona a bajos y altos campos respectivamente.	92
5.5. Diferencia relativa entre la función de Langevin y la aproximación asintótica utilizada a altos campos.	94
5.6. Ciclo de histéresis y ajuste del ferrofluido S5PI. Propuesta de ajuste con una lognormal teniendo en cuenta un peso uniforme para los puntos de medida. En las gráficas inferiores (izquierda y derecha) se muestra el detalle de la zona a bajos y altos campos respectivamente. La zona denominada como error (diferencia entre la medida y el ajuste) comprueba que se obtiene un buen ajuste para esta propuesta.	96
5.7. Distribución de momentos magnéticos del FF S5PI modelada con una función $f(\mu)$ de 1 lognormal.	97
5.8. Ciclos de histéresis del FF S4SI a diferentes temperaturas.	99
5.9. Comparación de la magnitud del campo coercitivo (H_c) en los ciclos de histéresis medidos a diferentes temperaturas de la familia S4.	99
5.10. Comparación del campo coercitivo (H_c) en los ciclos de histéresis medidos a diferentes temperaturas.	100
5.11. Medidas modelo de los protocolos ZFC, FC-desmagnetización y FCW-short. La curva en azul es una medida ZFC seguida de un FC hasta 240 K. La medida en rojo es un ZFC-FCW-short medido desde RT hasta 200 K. Finalmente la medida en verde es un FC	104
5.12. Medidas modelo de los protocolos ZFC-FC, FC-desmagnetización y curvas de desmagnetización. La curva en rosada es una medida ZFC hasta 240 K. La curva en verde es un ZFC-FC hasta 220 K seguido de una medida de desmagnetización. La medida en rojo es un ZFC-FCW-short medido desde RT hasta 5 K seguido de una medida de desmagnetización.	105
5.13. Distribución de T_B de los FF S1SC y S2SC.	105
5.14. Histogramas de la familia S1	107
5.15. Ferrofluidos de la familia S1, donde se muestra las diferencias entre la muestra sobrenadante y la muestra completa.	107
5.16. Histogramas de la familia S2	108
5.17. Imágenes TEM de los ferrofluidos de la familia S2 donde se muestra las diferencias entre la muestra sobrenadante y la muestra completa.	108
5.18. Histogramas de la familia S4	109
5.19. Ferrofluidos de la familia S4, donde se muestra las diferencias entre la muestra sobrenadante y la muestra en base al pellet resuspendido. a. Fotografía del ferrofluido S4SI. b. Fotografías de los ferrofluidos S4PI-Aq	109
5.20. Histogramas de la familia S5.	110
5.21. Ferrofluidos de la familia S5, donde se muestra las diferencias entre la muestra sobrenadante y la muestra en base al pellet resuspendido.	110
5.22. Histogramas de la familia S4.	113

5.23. Ferrofluidos de la familia S4, donde se muestra las diferencias entre la muestra sobrenadante S4SI (figuras a. y b.) y la muestra preparada a partir de la resuspensión del pellet S4PI (figuras c. y d.).	114
5.24. Comparación de medidas en el microscopio óptico de los ferrofluido S5SI (a.) y S5PI (b.)	115
5.25. Fotografías e histogramas del ferrofluido S5SI.	116
5.26. Fotografías tomadas mediante un microscopio óptico cuando un imán de 0.01 T es acercado a los FF S5SI y S5PI. A, B y C son del ferrofluido tipo SI (población de NP pequeñas). D,E y F son fotografías de un ferrofluido tipo PI (población de NP grandes). Nótese que los ferrofluidos PI exhiben formación de cadenas mucho más grandes.	116
5.27. Medidas DLS de la muestra S4SI	117
5.28. Medidas DLS de la muestra S4PI. El conjunto de medidas en líneas negras se realizó a partir del FF sin preparación externa, el conjunto de medidas en líneas grises es del FF sonicado y el conjunto de medidas en líneas rojas es del FF filtrado.	118
5.29. Comparación de las medidas S4SI y S4PI.	119
5.30. Comparación de las medidas TGA de los ferrofluidos S5SI y S5PI.	120
5.31. Comparación de las medidas DSC del enfriamiento y calentamiento (ambas a 10 C/min) del agua destilada y el ferrofluido S4SI-2.	122
5.32. Comparación de las medidas DSC del calentamiento del agua destilada, una solución de ácido cítrico a 20 mg/ml y el ferrofluido S4SI-2 a 2 °C/min . . .	123
5.33. Comparación de las medidas de los ferrofluidos S4SI-1 y S4SI-2 a 2 °C. Se observa que en todos los casos el cambio de flujo de calor se observa a -60 °C.	123
5.34. Comparación de las medidas de los ferrofluidos S4SI-1 y S4SI-2 a 10 °C/min.	124
5.35. Comparación de las medidas magnéticas (VSM) y calorimétrica del ferrofluido S4SI2 a ~ 2 ° C/min.	124
5.36. Comparación de las medidas DSC del calentamiento (corregida) del ferrofluido S4SI-2 y la medida magnética del VSM (2° C/min).	125
5.37. Comparación de las medidas de ferrofluido y agua destilada a 2 C/min con el objetivo de calcular el cambio de masa en la etapa de pre-fusión.	125
5.38. ZFC-FCW short del FF S4SI-1 medido a 2 C/min. En la gráfica las líneas verdes señalan las extrapolaciones del momento magnético del FF antes de la fusión y congelamiento. La línea azul es la medida del calentamiento ZFC y el FC, mientras que la magenta es el FW.	126
5.39. Fracción de masa descongelada durante la fusión compara con el aumento relativo del momento magnético durante la misma etapa	127
6.1. Modelo de una medida ZFC-FCW de un ferrofluido que se caracteriza por un cambio magnético positivo. a. Medida modelo ZFC (verde) y FCW (naranja) de un ferrofluido con cambio magnético positivo. b.Detalle de la medida FCW de un ferrofluido con cambio magnético positivo. Las temperaturas características T_{m_i} y T_s determinan el inicio de la fusión y el congelamiento respectivamente.	130
6.2. Modelo de una medida ZFC-FCW de un ferrofluido que se caracteriza por un cambio magnético negativo. a.Medida modelo ZFC (verde) y FCW (naranja) de un ferrofluido con cambio magnético negativo. b.Detalle de la medida FCW de un ferrofluido con cambio magnético negativo.	131

- 6.3. Fotografía del encapsulado de un trozo de paladio encapsulado con agua destilada. Los extremos de rectángulo de muestra han sido perfectamente cerrados con las alas del termocontraible de manera que el trozo de paladio permanece inmóvil durante toda la medida. 136
- 6.4. Medidas FCW de una muestra de paladio en contacto con agua realizadas a diferentes velocidades de cambio de temperatura. La muestra fue enfriada con un campo magnético de 4000 Oe. 137
- 6.5. Comparación de las medidas de las muestras de un trozo de paramagneto (Pd)+termocontraible con y sin agua destilada 139
- 6.6. Etapas de congelamiento y fusión en la medida FCW de paladio a 1 K/min y 4000 Oe. a.Medida modelo FCW a 4000 Oe y 1K/min de la muestra de paladio encapsulada con agua. b.Etapas de congelamiento y fusión en la medida de paladio mostrada en la subfigura en a. 140
- 6.7. Dependencia de la temperatura en función del tiempo para la temperatura sensada por el sistema (T_{SQUID}) y la temperatura propia de la muestra (T_{Pd}) 141
- 6.8. Medidas del momento magnético de la muestra de Pd en función del tiempo. a.Propuesta de la determinación del tiempo de congelamiento del agua de la muestra encapsulada con Pd. b.Medidas a diferentes velocidades del momento magnético en función del tiempo. c.Determinacion del tiempo de retorno al equilibrio en las medidas a diferentes velocidades del momento magnético en función del tiempo. 142
- 6.9. Momento magnético en función del tiempo del proceso de fusión del encapsulado de Pd+agua realizadas a diferentes velocidades 143
- 6.10. Medidas del momento magnético en función del tiempo. a.Comparación del momento magnético asociado a los procesos de transición de fase del encapsulado de Pd con agua destilada. b.Determinación de la temperatura de inicio del proceso de fusión. 144
- 6.11. Corrimiento de la temperatura medida (T_{SQUID}) con respecto a la temperatura de la muestra 145
- 6.12. Temperatura de la muestra (Pd+agua) en función a la temperatura medida por el equipo. La gráfica muestra que ambos procesos de fusión y congelamiento del agua que rodea al Pd en el encapsulado ocurren a 273 K. . . . 146
- 6.13. Corrimiento de la medida del equipo con respecto a la medida de la muestra 146
- 6.14. Medidas FCW de una muestra de paladio en contacto con agua congeladas con diferentes campos magnéticos. La muestra fue medida a 5 K/min. . . . 147
- 6.15. Medidas de temperatura en función del tiempo realizadas con el arreglo experimental similar a un calorímetro sencillo. a.Comparación de las medidas de temperatura en función del tiempo del enfriamiento de un encapsulado de 50 μ l de un ferrofluido (tipo PI) y agua destilada. Enfriamiento, congelamiento y fusión de un ferrofluido. 149
- 6.16. Esquema de una medida ZFC-FCW-short y las temperaturas características de cada proceso. Las temperaturas en verde caracterizan al ZFC. Las que se encuentran en rojo y negro caracterizan el enfriamiento y calentamiento del FCW respectivamente. 151
- 6.17. Ejemplo de la caracterización de las temperaturas de la fusión ZFC en una medida ZFC-FCW-short. 153
- 6.18. Criterio para el análisis de las temperaturas de fusión ZFC en base a la 1ra y 2da derivada de una medida ZFC-FCW-short. a.Primer y segunda derivada de la medida ZFC. b. Figura a. ampliada. 154

6.19. Ejemplo de la caracterización de las temperaturas de la fusión FCW en una medida ZFC-FCW-short.	154
6.20. Criterio para el análisis de las temperaturas del fusión FCW en base a la 1ra y 2da derivada de una medida ZFC-FCW-short. a.Primer y segunda derivada de la medida de la fusión FCW. b. Figura a. ampliada.	155
6.21. Ejemplo de la caracterización de las temperaturas del congelamiento FCW en una medida ZFC-FCW-short.	155
6.22. Criterio para el análisis de las temperaturas del congelamiento FCW en base a la 1ra y 2da derivada de una medida ZFC-FCW-short. a.Primer y segunda derivada de la medida del congelamiento FCW. b.Figura a (ampliada)	156
6.23. Variación de la temperatura de sobreenfriado en función del campo aplicado en ferrofluidos con cambio magnético positivo (a) y negativo (b). Las medidas se realizaron a velocidades en un rango de 2 a 4 K/min.	160
163	
6.25. Medidas FCW del ferrofluido S5PI-Aq. a.FCW modelo del ferrofluido S5PI-Aq a 80 Oe y 3 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S5PI-Aq.	164
6.26. Medidas FCW del ferrofluido S4PI-Aq	165
6.27. Medidas FCW del ferrofluido SE1PI-Aq	165
6.28. Medidas FCW del ferrofluido S4PI2-Aq (I)	166
6.29. Medidas FCW del ferrofluido S4PI2 (II)	166
6.30. FCW modelo del ferrofluido S4PI-Ac a 300 K y 5 K/min.	167
6.31. Medidas FCW de 3 diferentes encapsulados (~ 50 mg) del ferrofluido S4SI medidas en el magnetómetro SQUID de la UBA (I), en el VSM del ICMA B (II) y en el VSM de la UNLP (III). Todas las medidas han sido realizadas a una velocidad de cambio de temperatura de 2 K/min.	168
6.32. Medidas FCW del ferrofluido S5SI. a.FCW modelo del ferrofluido S5SI a 100 Oe y 3 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S5SI.	169
6.33. FCW modelo del ferrofluido SE2SI (II) a 100 Oe y 0.5 K/min.	170
6.34. Medidas FCW del ferrofluido SE2SI (I). a.FCW modelo a 120 Oe y 1 K/min. b.Serie de medidas FCW a diferentes H. c.Detalle de las medidas realizadas a altos campos. d.Detalle de las medidas realizadas a bajos campos.	171
6.35. Medidas FCW del ferrofluido SE3SI. a.FCW modelo del ferrofluido SE3SI a 100 Oe y 1 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido SE3-SI.	172
6.36. Medidas FCW del ferrofluido S4COM. a.FCW modelo del ferrofluido S4COM a 100 Oe y 5 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S4COM de 50 a 600 Oe. c.Serie de medidas FCW del ferrofluido S4COM de 10 a 60 Oe.	172
6.37. Medidas FCW del ferrofluido S5COM. a.FCW modelo del ferrofluido S5COM a 100 Oe y 5 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S5COM.	173
6.38. Medidas FCW del ferrofluido SISC. a.FCW modelo del ferrofluido S1SC. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S1SC.	173
6.39. Medidas FCW del ferrofluido S2SC. a.FCW modelo del ferrofluido S2SC a 100 Oe y 5 K/min. b.Serie de medidas FCW del ferrofluido S2SC.	174
6.40. Medida FCW S5SC a 80 Oe y 3 K/min	174
6.41. Comparación de medidas FCW de diferentes ferrofluidos medidas a distintas velocidades de cambio de temperatura. Nótese que la magnitud del cambio magnético es susceptible a cambio debido a la variación de velocidad de cambio de temperatura.	175
6.42. Medida FCW S5SIc a 80 Oe y 3 K/min	176

- 6.43. Criterios para la determinación del CM relativo y absoluto en ferrofluidos con CM positivo. a.Determinación de la temperatura promedio durante el congelamiento de un ferrofluido con cambio magnético positivo. b.Determinación del momento magnético asociado al ferrofluido en líquido (mL) y el momento asociado al ferrofluido en estado sólido (mC). 177
- 6.44. Criterios para la determinación del CM relativo y absoluto en ferrofluidos con CM negativo. a.Determinación de la temperatura promedio en el congelamiento de un ferrofluido con cambio magnético negativo. b.Determinación del momento magnético asociado al ferrofluido en líquido (mL) y el momento asociado al ferrofluido en estado sólido (mC). 178
- 6.45. Cambio magnético absoluto en medidas FCW. a.Cambio magnético absoluto normalizado de los FF con cambio magnético positivo. b.Cambio magnético absoluto normalizado de los FF con cambio magnético negativo. 180
- 6.46. Ajustes del CMAB en medidas FCW de ferrofluidos con CM positivo. a.CMAB vs H en medidas FCW del FF SE2SI. b.CMAB vs H en medidas FCW del FF SE3SI. c.CMAB vs H en medidas FCW del FF S5SI. . . . 181
- 6.47. Ajustes del CMAB en medidas FCW de ferrofluidos con CM negativo. a.CMAB vs H en medidas FCW del FF S5PI. b.CMAB vs H en medidas FCW del FF S4PI. 181
- 6.48. Comparación del cambio magnético relativo de las medidas FCW. a.Comparación del cambio magnético en las medidas FCW con cambio magnético positivo. b.Comparación del cambio magnético en las medidas FCW con cambio magnético negativo. 182
- 6.49. Criterio de la determinación del momento magnético en líquido y sólido para la determinación del cambio magnético absoluto y relativo de una medida ZFC. a.Determinación de las temperaturas características para determinar el CM en medidas ZFC. b.Determinación del momento magnético en líquido y congelado para el cálculo del CM en medidas ZFC. 183
- 6.50. Cambio magnético absoluto normalizado en las medidas ZFC 184
- 6.51. Cambio magnético relativo en las medidas ZFC. a.Comparación del cambio magnético en las medidas ZFC. b.Comparación del cambio magnético en las medidas ZFC con cambio magnético positivo 184
- 6.52. Ajustes del CMAB en medidas ZFC. a.CMAB vs H en medidas ZFC del FF S2SC. b.CMAB vs H en medidas ZFC del FF SE3SI. c.CMAB vs H en medidas ZFC del FF S5SI. d.CMAB vs H en medidas ZFC del FF S5PI . . 185
- 6.53. Conjunto de medidas ZFC-FCW short de la muestra S2SC 186
- 6.54. Conjunto de medidas ZFC-FCW short de la muestra SE2SI 186
- 6.55. Modelo de la coincidencia entre el fenómeno de FCW y la etapa de pre-fusión en los ferrofluidos con cambio magnético positivo 187
- 6.56. Comparación del aumento de la magnetización en la etapa de pre-fusión en el conjunto de medidas ZFC-FCW short de la muestra SE3SI. a.Medidas de la muestra ZFC-FCW short SE3SI medidas a 1K/min. b.Normalización de las medidas FCW del FF SE3SI utilizando el momento magnético de la Ts. 188
- 6.57. Criterio de determinación del CM en la pre-fusión. a.Temperaturas de inicio (FF en líquido) y final (FF en sólido) de la etapa de pre-fusión y la temperatura de referencia T_{RPF} para la determinación del CM. b.Extrapolación del momento magnético de un FF congelado a la T_{RPF} 189

6.58. Cambio magnético en función del campo en las medidas ZFC, FCW y pre-fusión del FF S5SI y SE2SI. a. Cambio magnético en función del campo en las medidas ZFC, FCW y pre-fusión del ferrofluido S5SI. b. Cambio magnético en función del campo en las medidas ZFC, FCW y pre-fusión del ferrofluido SE2SI.	190
6.59. Cambio magnético en función del campo en las medidas ZFC, FCW y pre-fusión del ferrofluido S2SC	190
6.60. Cambio magnético en función del campo en las medidas ZFC, FCW y pre-fusión del ferrofluido S5PI-Aq	191
7.1. Definición de los ángulos entre los vectores $\vec{H}$, $\vec{K}$, $\vec{\mu}$ y los ejes coordenados. $\vec{K}$, eje de fácil magnetización; θ es el ángulo entre $\vec{H}$ y $\vec{\mu}$, χ es el ángulo entre $\vec{H}$ y $\vec{K}$; ψ , ángulo entre $\vec{K}$ y $\vec{\mu}$; α , ángulo entre el eje x y la proyección de $\vec{\mu}$ dentro del plano xy ; β , es el ángulo entre el eje x y la proyección de $\vec{K}$ dentro del plano xy ; y ϕ es el ángulo entre las proyecciones de $\vec{\mu}$ y $\vec{K}$. <i>Extraída del trabajo de Yasumori et all [5].</i>	198
7.2. Valor medio de los cosenos directores ($\langle \cos(\theta) \rangle$) en función de ρ para un sistema de NP de anisotropías ordenadas manteniendo un ángulo χ respecto a la dirección del campo aplicado.	203
7.3. Valor medio de los cosenos directores en función de ρ para un sistema ordenado con ejes de anisotropía a ángulo χ . a) $\chi = \frac{\pi}{2}$ y b) $\chi = \frac{\pi}{4}$. Ambos casos para diferentes valores de valores $\lambda = \frac{KV}{k_B T}$	204
7.4. Valor medio de los cosenos directores ($\langle \cos(\theta) \rangle$) en función de ρ para un sistema con anisotropías paralelas al campo magnético H	204
7.5. Resultados de las simulaciones numéricas realizadas en el trabajo de Carrey <i>et al.</i> para el cálculo del ciclo de histéresis de un sistema de NP en equilibrio térmico donde el eje de anisotropía se encuentra alineado con el campo aplicado (condición de $\phi = 0$ en la figura). Las variables ξ y σ utilizados en la nomenclatura de Carrey, son equivalentes a los parámetros ρ y λ utilizados en este capítulo. Además se muestra la comparación para los casos extremos de libertad de rotación ($L(\xi)$) y sistemas con constante de anisotropía grande ($\text{Tanh}(\xi)$)	205
7.6. Valor medio de los cosenos directores $\langle \cos(\theta) \rangle$ en función de ρ para un sistema con distribución de anisotropías orientadas aleatoriamente	206
7.7. Gráficas modelo del comportamiento de la función $g(\chi)$ a partir de la variación de ρ y λ	208
7.8. Promedio de los cosenos directores ($\langle \cos(\theta) \rangle$) en función de ρ para un sistema con distribución de orientaciones de ejes de anisotropía equivalente a la del mismo sistema en estado líquido	211
7.9. Sistema con $\lambda = \lambda_c = 10$ donde se estudia el comportamiento de los cosenos directores en función de ρ (a) y la diferencia con respecto a un sistema con libertad de rotación en función de ρ	212
7.10. Gráfica modelo del comportamiento del momento magnético neto en función de la temperatura en una medida ZFC-FC. La simulación considera un sistema monodisperso de $D=10$ nm, $M_0=60$ emu/g, $N = 1,8 \times 10^{17}$ partículas, una M_s dependiente de la temperatura y un campo aplicado de $H=100$ Oe.	215

- 7.11. Simulación del momento magnético neto en función de la temperatura de una medida ZFC-FC considerando un sistema polidisperso de $\langle \mu \rangle = 10000 \mu_B$, $N = 7 \times 10^{17}$ partículas, valores de σ de 1.25, 0.9 y 0.5, campo aplicado de 100 Oe y M_s dependiente de la temperatura ($M_s = 60$ emu/g a RT) . . . 218
- 7.12. Ejemplo de la momento magnético de un sistema de clusters monodisperso en función de H para clusters ordenados aleatoriamente (m_z^R), paralelamente $m_z^{\parallel}$ y en líquido m_z^L 224
- 7.13. Simulaciones del CMR_{ZFC} y CMR_{FCW} en función al campo magnético para un sistema monodisperso de clusters formados de 1000 NP, con $N=0.05$ y $M_s=60$ emu/g. 225
- 8.1. CMAB vs H para un sistema monodisperso de NP desbloqueadas. a.CMAB vs H para diferentes valores de μ . b.CMAB vs H para diferentes valores de T_B 232
- 8.2. CMR vs H para un sistema monodisperso de NP desbloqueadas. a.CMR vs H para diferentes valores de μ . b.CMR vs H para diferentes valores de T_B . . 233
- 8.3. CMAB vs H para un sistema polidisperso de NP desbloqueadas. a.CMAB vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_{\mu}$. b.CMAB vs H para diferentes valores de σ . c.CMAB vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$ 234
- 8.4. CMR vs H para un sistema polidisperso de NP desbloqueadas. a.CMR vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_{\mu}$. b.CMR vs H para diferentes valores de σ . c.CMR vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$ 235
- 8.5. Ajustes de CMAB y CMR de las medidas del FF S5SI con el modelo de NP desbloqueadas. Los parámetros T_B , μ_{medio_v} y sigma representan $\langle T_B \rangle$, $\langle \mu \rangle_{\mu}$ y σ respectivamente. 236
- 8.6. CMAB vs H para un sistema monodisperso de NP bloqueadas. a.CMAB vs H para diferentes valores de μ . b.CMAB vs H para diferentes valores de T_B . 238
- 8.7. CMR vs H para un sistema monodisperso de NP bloqueadas. a.CMR vs H para diferentes valores de μ . b.CMR vs H para diferentes valores de T_B . . . 238
- 8.8. CMAB vs H para un sistema polidisperso de NP bloqueadas. a.CMAB vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_{\mu}$. b.CMAB vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$. c.CMAB vs H para diferentes valores de σ 239
- 8.9. CMR vs H para un sistema polidisperso de NP bloqueadas. a.CMR vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_{\mu}$. b.CMR vs H para diferentes valores de σ . 240
- 8.10. Ajustes de CMAB y CMR de las medidas del FF S5SI con el modelo de NP bloqueadas. Los parámetros T_B , μ_{cero_v} y sigma representan $\langle T_B \rangle$, $\langle \mu \rangle_{\mu}$ y σ respectivamente. 241
- 8.11. CMAB vs H para un sistema polidisperso formado una población de NP bloqueadas y otra desbloqueadas. a.CMAB vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_{\mu}$. b.CMAB vs H para diferentes valores de σ . c.CMAB vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$ 243
- 8.12. CMR vs H para un sistema polidisperso formado una población de NP bloqueadas y otra desbloqueadas. a.CMR vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_{\mu}$. b.CMR vs H para diferentes valores de σ . c.CMR vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$ 244

8.13. Resultados de ajustes del CMAB y CMR considerando un sistema de NP mixto. Los puntos de la curva con iconos de estrella son los valores de las tablas de CMAB y CMR sombreados en celeste mientras que los puntos en círculo representan los valores en azul que varían mas de un 10 % del χ^2 del ajuste libre. a. $\langle T_B \rangle$ vs σ . b. $\langle \mu_\mu \rangle$ vs σ	247
8.14. CMAB vs H para un sistema monodisperso formado por una población de NP desbloqueadas que se paralelizan en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. a. CMAB vs H para diferentes valores de μ . b. CMAB vs H para diferentes valores de T_B	248
8.15. CMAB normalizado vs H para un sistema monodisperso formado por una población de NP desbloqueadas que se paralelizan en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. a. CMAB normalizado vs H para diferentes valores de μ . b. CMAB normalizado vs H para diferentes valores de T_B	249
8.16. CMR vs H para un sistema monodisperso formado por una población de NP desbloqueadas que se paralelizan en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento.	249
8.17. CMAB vs H para un sistema polidisperso formado por una población de NP desbloqueadas que se alinean en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. a. CMAB vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b. CMAB vs H para diferentes valores de σ . c. CMAB vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$	250
8.18. CMAB normalizado vs H para un sistema polidisperso formado una población de NP desbloqueadas que se alinean en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. a. CMAB normalizado vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b. CMAB normalizado vs H para diferentes valores de σ . c. CMAB normalizado vs H para diferentes valores de $\langle T_B \rangle$	251
8.19. CMR vs H para un sistema polidisperso formado por una población de NP desbloqueadas que se alinean en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. a. CMR vs H para diferentes valores de $\langle \mu \rangle_\mu$. b. CMR vs H para diferentes valores de σ . c. CMR vs H para diferentes valores de T_B	252
8.20. Ajustes de CMAB y CMR de las medidas del FF S5SI con el modelo de NP desbloqueadas que se alinean en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento.	254
8.21. Resumen de los ajustes de la medida FCW de la muestra S5SI en base al modelo de un sistema de NP desbloqueadas que se alinean en la dirección del campo aplicado durante el congelamiento. Los diferentes iconos de los puntos de las curvas representan las diferentes familias de ajustes. a. ms_{REL} en función de σ , b. $\langle \mu \rangle_\mu$ en función de σ y c. $\langle T_B \rangle$ en función de σ en los ajustes de CMR y CMAB.	255
B.1. Ciclos de magnetización de un sistema SW para diferentes valores de ϕ . Se observa como se pasa del ciclos de área máxima para $\phi = 0$ a un ciclo de área nula para $\phi = \pi/2$. Se indica en grados de arco ($^\circ$) el valor de ϕ para cada ciclo.	265
B.2. Ciclo de magnetización de un sistema SW para NPM orientadas al azar.	265
C.1. Esquema de las particiones elegidas para el cálculo de la matriz en función de los parámetros de ρ y λ	271

C.2. Matriz de los valores del momento magnético relativo en función a ρ y λ	271
C.3. Matriz del cambio magnético relativo en función a ρ y λ	272

Índice de cuadros

3.1. Muestras de ferrofluidos sintetizadas en el marco de la presente tesis	53
3.2. Tabla de resumen del pH de adsorción de ácido cítrico y pH del ferrofluido completo.	54
3.3. Resumen de algunos de los parámetros de los FF sintetizados por colaboradores.	55
3.4. Resumen de las concentraciones características de algunos de nuestros ferrofluidos.	57
4.1. Fluidos portadores y el porcentaje de evaporación	71
5.1. Resumen de los parámetros característicos del análisis de los ciclos de histéresis de algunos de nuestros ferrofluidos.	97
5.2. Resumen de los parámetros característicos del análisis de los ciclos de histéresis de algunos de nuestros ferrofluidos.	106
5.3. Resumen de los diámetros característicos de algunos de nuestros ferrofluidos obtenidos de medidas TEM	112
5.4. Resumen de los diámetros característicos de las dos familias de ferrofluidos S4 obtenidos de medidas TEM	114
5.5. Resumen de los diámetros característicos de las muestras S4SI y S4PI obtenidos por DLS.	119
6.1. Resumen de los temperaturas características de las medidas FCW.	157
6.2. Resumen de los temperaturas características de las medidas ZFC.	158
8.1. CMR de un sistema de NP desbloqueadas	236
8.2. CMAB de un sistema de NP desbloqueadas	237
8.3. CMR de un sistema de NP bloqueadas. Familia de ajustes considerando un sistema polidisperso (de allí que todos los ajustes inicien su nombre con P). La segunda letra del nombre indica si todos los parámetros se dejaron libres (L) o el parámetro que se mantiene constante en el ajuste (S para sigma fijo por ejemplo).	241
8.4. CMAB de un sistema de NP bloqueadas. Familias de ajustes considerando un sistema polidisperso (P) o monodisperso (M). La segunda letra del nombre indica si todos los parámetros se dejaron libres (L) o el parámetro que se mantiene constante en el ajuste (S para sigma fijo por ejemplo). El conjunto de ajustes en celeste indican los mejores resultados cuyo χ^2 no varía más del 10 % del χ^2 del ajuste libre. El conjunto de ajustes en gris indica resultados de esta misma familia pero con valores de χ^2 mayores. El resultado en rosa indica otra familia de ajustes.	242

- 8.5. CMR de un sistema de NP conformado por una fracción bloqueada y otra desbloqueada. Familias de ajustes considerando un sistema polidisperso (P) o monodisperso (M). La segunda letra del nombre indica si todos los parámetros se dejaron libres (L) o el parámetro que se mantiene constante en el ajuste (S para sigma fijo por ejemplo). El conjunto de ajustes en celeste indican los mejores resultados cuyo χ no varía más del 10 % del χ^2 del ajuste libre. El conjunto de ajustes en azul indica resultados de esta misma familia pero con valores de χ mayores. 245
- 8.6. CMAB de un sistema de NP conformado por una fracción bloqueada y otra desbloqueada. Familias de ajustes considerando un sistema polidisperso (P) o monodisperso (M). La segunda letra del nombre indica si todos los parámetros se dejaron libres (L) o el parámetro que se mantiene constante en el ajuste (S para sigma fijo por ejemplo). El conjunto de ajustes en celeste indican los mejores resultados cuyo χ^2 no varía más del 10 % del χ^2 del ajuste libre. El conjunto de ajustes en azul y verde indican resultados de esta misma familia pero con valores de χ^2 mayores. El resultado en rosa indica otra familia de ajustes. 246