

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL SOBRE LA  
RELAJACIÓN DE NÉEL EN ENSAMBLES DE  
PARTÍCULAS MAGNÉTICAS INTERACTUANTES**

GERMAN YOVANNY VELEZ CASTILLO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE CIENCIAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS (FÍSICA)  
SAN LUIS POTOSÍ, SLP, MÉXICO  
2019

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL SOBRE LA  
RELAJACIÓN DE NÉEL EN ENSAMBLES DE  
PARTÍCULAS MAGNÉTICAS INTERACTUANTES**

M Sc. GERMAN YOVANNY VELEZ CASTILLO

Trabajo de tesis presentado como requisito parcial para optar por el título  
de Doctor en Ciencias (Física)

Director: Ph. D. ARMANDO ENCINAS OROPESA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE CIENCIAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS (FÍSICA)  
SAN LUIS POTOSÍ, SLP, MÉXICO

2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE CIENCIAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS (FÍSICA)

GERMAN YOVANNY VELEZ CASTILLO, 1978

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL SOBRE LA  
RELAJACIÓN DE NÉEL EN ENSAMBLES DE  
PARTÍCULAS MAGNÉTICAS INTERACTUANTES**

Palabras claves:

- Relajación de Néel
- Interacción dipolar magnética
- Partículas interactuantes
- Nanopartículas de magnetita
- Superparamagnetismo
- Tiempo de intento
- Hipertermia magnética

*Dedicada a mí esposa Angélica quien no  
dudó ni un solo nanosegundo en emprender  
con nuestra familia esta nueva etapa.*

# AGRADECIMIENTOS

---

Esta investigación fue financiada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT) mediante la beca de doctorado No. 275620. También recibió parcialmente recursos económicos de la misma institución a través del proyecto CB-286626.

Además del apoyo financiero son muchas las personas que de una u otra manera han contribuido para que este trabajo haya finalizado exitosamente. Primero que todo le doy gracias mi esposa Angélica, mi madre Silvia y mis hijos Jhon, Natalia, Giovanni y Jeremy por su apoyo y motivación incondicional. Gracias al Dr. Armando Encinas Oropesa por haberme dado la oportunidad de realizar esta investigación con su equipo de trabajo al igual que por su disposición durante la orientación. También le doy gracias a la Dra. Dora Alicia Cortés Hernández del CINVESTAV unidad Saltillo quien me permitió realizar los experimentos de hipertermia magnética en su laboratorio. Agradezco la colaboración del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (LINAN-IPICYT) en los experimentos de microscopia de fuerza atómica y de difracción de rayos-x, y por supuesto muchas gracias a sus técnicos de laboratorio el Dr. Héctor Silva Pereyra, de la M. en C. Beatriz Rivera Escoto y de la Dra. Gladis Labrada Delgado. Los portamuestras utilizados en las medidas de hipertermia magnética fueron hechos en el Taller de Máquinas y Herramientas del Instituto de Física de la UASLP, gracias al Sr. Enrique Martínez Hernández por su excelente

trabajo. Agradezco a los Drs. José Elías Pérez López, Juan Martín Montejano Carrizales, Martín Chávez Páez y Sergio Díaz Castañon por haber aceptado evaluar este trabajo. Durante esta etapa he tenido la fortuna de conocer a grandes personas con quienes fue muy placentero realizar este recorrido, Giovanni Villabona, Dania Govea, Sebastian Duque, Elier Soto, Miguel Casillas, Cesar Maldonado, Isaac Mata y Elsie Araujo, gracias por su amistad.

# RESUMEN

---

En este trabajo se llevó a cabo el estudio teórico-experimental sobre los efectos de la interacción dipolar magnetostática en el tiempo de relajación de un ensamble de partículas magnéticas. Posteriormente se evaluaron las consecuencias de la interacción en el comportamiento superparamagnético del ensamble y en la eficiencia que tiene este para disipar energía.

La interacción fue considerada a través de un campo de interacción que fue calculado usando el modelo de campo medio. El tiempo de relajación de Néel puede ser escrito de dos maneras equivalentes, adicionando un término a la barrera de energía de la partícula libre o adicionando un término a la energía térmica. Con esta equivalencia fue posible determinar que el corrimiento en la temperatura de bloqueo es asociado con el tipo de interacción que predomina en el ensamble. La temperatura de bloqueo incrementa (decrece) si la interacción ferromagnética (antiferromagnética) es la interacción dominante. El tiempo de intento  $\tau_0$  también depende del tipo de interacción sin embargo se desarrolló un modelo que permite obtener experimentalmente  $\tau_0$ , excluyendo los efectos de la interacción.

Las propiedades disipativas del ensamble interactuante se estudiaron mediante experimentos de hipertermia magnética. Las medidas se realizaron en una dispersión de partículas de magnetita en agua desionizada. Las propiedades físicas del material magnético fueron investigadas mediante difracción de rayos-x, microscopia de

electrones de transmisión, espectroscopia de dispersión de energía de rayos-x y magnetometría dc. Los experimentos de hipertermia magnética se llevaron a cabo como función de la concentración del ferrofluido, como función de la relación de aspecto del portamuestras y como función del volumen de la muestra. La potencia emitida por el ferrofluido por unidad de masa decrece con la concentración y con la relación de aspecto, y es invariante ante el volumen de la muestra. Paralelamente se desarrolló un modelo teórico que permite conocer la potencia emitida por el ferrofluido como función de la concentración, los resultados teóricos satisfacen ampliamente los resultados experimentales y muestran que la potencia emitida es gobernada por la interacción antiferromagnética presente entre las cadenas que se forman durante el experimento.



# CONTENIDO

---

Resumen	7
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>11</b>
<b>2. MECANISMOS DE RELAJACIÓN EN UN ENSAMBLE DE PARTÍCULAS NO INTERACTUANTES</b>	<b>16</b>
2.1 RELAJACIÓN DE NÉEL Y BROWN	16
2.2 SUPERPARAMAGNETISMO	22
2.3 DISIPACIÓN DE ENERGÍA DEBIDO A MECANISMOS DE RELAJACIÓN	25
<b>3. HIPERtermia Magnética</b>	<b>29</b>
<b>4. ANISOTROPÍA DE FORMA EN ENSAMBLES DE PARTÍCULAS</b>	<b>37</b>
4.1 EL CAMPO MAGNÉTICO DESMAGNETIZANTE	37
4.2 FACTORES DESMAGNETIZANTES	39
4.3 ANISOTROPÍA DE FORMA	42
4.3.1 Modelo de anidación de orden múltiple	43

<b>5. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL</b>	48
5.1 ELABORACIÓN DEL FERROFLUIDO	48
5.2 CARACTERIZACIÓN	50
5.3 EXPERIMENTOS DE HIPERTERMIA MAGNÉTICA	52
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	56
6.1 RELAJACIÓN DE NÉEL EN ENSAMBLES DE PARTÍCULAS INTERACTUANTES	56
6.2 SUPERPARAMAGNETISMO EN ENSAMBLES DE PARTÍCULAS INTERACTUANTES	60
6.3 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE INTENTO $\tau_0$	65
6.4 EXPERIMENTOS DE HIPERTERMIA MAGNÉTICA	66
6.4.1 Propiedades magnéticas del ferrofluido	66
6.4.2 Anisotropía de forma de un ferrofluido sometido a un campo magnético	71
6.4.3 Dependencia de SAR con la concentración	74
6.4.4 Dependencia de SAR con la relación de aspecto y volumen de la muestra	81
<b>CONCLUSIONES</b>	86
<b>APENDICE A: Nomenclatura</b>	88

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

---

Los materiales superparamagnéticos (SP) exhiben especial interés en la ciencia de nuevos materiales debido a la gran variedad de aplicaciones que se derivan de sus propiedades magnéticas, entre ellas, alta sensibilidad a campos magnéticos externos y cero coercitividad. Los ensambles de partículas SP son utilizados en la elaboración de sensores magnéticos así como en la producción de nuevos dispositivos en la industria del almacenamiento y la refrigeración magnética [1.1-1.3]. Importantes avances en el campo de la física médica también han sido logrados con el desarrollo de estos materiales, por ejemplo, en imágenes de resonancia magnética, en terapias de hipertermia y en la deposición de fármacos [1.4-1.7].

El superparamagnetismo es una consecuencia de las fluctuaciones térmicas del momento magnético de las partículas, las cuales se incrementan drásticamente a medida que disminuye el tamaño de partícula. La relajación en el momento magnético, está caracterizada por un tiempo de relajación definido como el tiempo que tarda el momento magnético en cambiar de dirección y retornar a su estado inicial. Existen dos mecanismos mediante los cuales la relajación se lleva a cabo, estos son la relajación de Brown y la relajación de Néel [1.2, 1.8]. En la relajación de Brown la fluctuación del momento magnético se debe solo a la rotación de la partícula, mientras en la relajación de Néel el momento magnético fluctúa y la partícula permanece estática. Ambos

fenómenos pueden coexistir, así que existe un tiempo de relación efectivo que depende de cuál de los dos mecanismos es el dominante.

La interacción magnética entre partículas no altera el tiempo de relajación de Brown, entonces es posible comprender el comportamiento SP en ensambles interactuantes si se conoce el efecto de la interacción sobre la relajación de Néel. Para la partícula libre, el tiempo de relajación de Néel depende de la simetría de la estructura cristalina del material y generalmente es una función del factor  $\sigma = KV/K_B T$  (la razón entre la barrera de energía que debe vencer la partícula para revertir su momento magnético y la energía térmica), no definida cuando  $\sigma \approx 1$  [1.2, 1.9]. La principal interacción entre partículas es la interacción dipolar magnetostática y su efecto es modificar la barrera de energía de la partícula aislada. Esta problemática ha sido abordada de dos maneras diferentes, considerando que la interacción de la partícula con su entorno es igual en todas las partículas (modelo de campo medio) [1.10, 1.11], o por medio de técnicas de simulación tomando en cuenta la interacción de todas las partículas [1.12-1.14]. Algunos estudios experimentales han mostrado que la temperatura de bloqueo se incrementa con la interacción [1.15-1.17], mientras otras investigaciones han mostrado un comportamiento opuesto [1.18-1.19]. Bajo qué condiciones crece o decrece la temperatura de bloqueo? La respuesta aun no es clara y es necesario solucionar este problema debido al amplio rango de aplicaciones que tienen los materiales SP [1.1-1.7].

Las terapias de hipertermia magnética (HM) son un claro ejemplo del potencial de los materiales SP en campos multidisciplinarios de la física. Este tipo de terapias consiste en destruir las células cancerígenas con el calor liberado por un ferrofluido, cuando este es sometido a un campo magnético alterno [1.5, 1.6, 1.20-1.22]. Los experimentos de HM son un tema de gran interés científico desde finales del siglo pasado, tanto así que el número de publicaciones durante los últimos años ha crecido de forma exponencial [1.20]. La disipación de energía en un ferrofluido debido a mecanismos de relajación depende de algunos factores externos relacionados con las condiciones experimentales,

así como de las propiedades del material magnético que lo conforma, por ejemplo, la amplitud y frecuencia del campo magnético, la viscosidad del solvente, el tamaño de partícula, tipo de material, interacción entre partículas, etc. [1.22]. Hasta el momento han sido numerosos los estudios realizados con el objetivo de determinar el efecto de cada una de estas variables sobre la potencia del ensamble, un buen resumen del estado del arte de esta problemática es realizado por Deatsch et al [1.6]. Se puede decir que el fenómeno de la disipación se comprende en un alto porcentaje, sin embargo muchos reportes muestran resultados experimentales contradictorios a la hora de evaluar el efecto de la interacción entre partículas. El modelo que expresa la potencia emitida por un ferrofluido debido a mecanismos de relajación depende explícitamente del tiempo de relajación del ensamble [1.22], por lo tanto el problema de la interacción en experimentos de HM también se resuelve conociendo como la relajación de Néel es afectada por la interacción dipolar.

El objetivo principal de esta investigación es estudiar el efecto de la interacción dipolar magnetostática sobre la relajación de Néel en un ensamble de partículas y a partir de los resultados comprender como se modifican sus propiedades SP's al igual que comprender el papel de la interacción en los experimentos de HM. La interacción entre partículas fue considerada introduciendo el concepto de campo magnético de interacción  $\mu_0 H_{int}$  [1.11], un campo magnético externo que interactúa de igual manera con cada partícula del ensamble y que modifica su barrera de energía.

Los aspectos teóricos necesarios para llevar a cabo la presente investigación y facilitar la comprensión de sus resultados se exponen en los capítulos del 2 al 4: Las generalidades relacionadas con los mecanismos de relajación en un ensamble de partículas no interactuantes, y las relacionadas con los experimentos de HM se discuten en los capítulos 2 y 3, respectivamente; En el capítulo 4 se expone un modelo que permite determinar la anisotropía de forma efectiva en ensambles de partículas como función de su concentración, resultados necesarios para conocer el campo de interacción de los ensambles utilizados en los experimentos de HM.

Experimentalmente se evalúa el efecto de la interacción sobre la disipación de energía en un ferrofluido de magnetita, la descripción de la síntesis, de la caracterización del material magnético y de los experimentos de HM se realiza en el capítulo 5. La exposición de los resultados y discusión se presenta en el capítulo 6. Inicialmente se realiza un estudio teórico en el que se evalúa el efecto de la interacción sobre el tiempo de relajación de Néel (sección 6.1) y luego se determina el efecto sobre la temperatura de bloqueo del ensamble (sección 6.2). En la sección 6.3 se desarrolla un método que permite obtener una expresión para determinar experimentalmente el tiempo de intento en sistemas interactuantes. Los resultados fueron obtenidos en ensambles con  $\sigma \geq 1$  y partículas con simetría uniaxial, sin embargo (excepto el resultado obtenido en 6.3) pueden ser extendidos a ensambles con  $\sigma \ll 1$  y partículas con diferente simetría. La componente experimental de esta investigación se presenta en la sección 6.5, primero se reportan los resultados de la caracterización del ferrofluido y el estudio se concluye evaluando el efecto de la interacción dipolar sobre la potencia disipada por el fluido magnético. Todas las expresiones se reportan en el sistema internacional.

## REFERENCIAS

- [1.1] A. Kostopoulou and A. Lappas, *Nanotechnol Rev.* **4** (2015) 595.
- [1.2] W. F. Coffey and Y. P. Kalmykov, *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 121301.
- [1.3] O. Petratic, *Superlatt. Microstruct.* **47** (2010) 569.
- [1.4] Q. A. Pankhurst, N. T. K. Thanh, S. K. Jones and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 224001.
- [1.5] E. A. Pérezgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola and F. J. Teran, *Appl. Phys. Rev.* **2** (2015) 041302.
- [1.6] Alison E. Deatsch and Benjamin A. Evans, *J. Magn. Magn. Mater.* **354** (2014) 163.
- [1.7] G. Y. Vélez, A. Encinas and M. Quintana. Immobilization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles on Graphene. In: V. Georgakilas editor. *Functionalization of Graphene*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH (2014) 219.
- [1.8] *The Kinetic Theory of Liquids*, Dover Publications, New York, NY United States, (1955).
- [1.9] J. L. Dormannm, D. Fiorani and E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* **98** (1997) 283.
- [1.10] G. T. Landi, *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 163908.
- [1.11] S. Shtrikman and E. P. Wohlfarth, *Phys. Lett.* **85 A** (1981) 467.
- [1.12] M. Cacciola and A. Berdie, *Act. Phys. Pol. A.* 129 (2016) 88.
- [1.13] L. C. Branquinho, M. S. Carriao, A. S. Costa, N. Zufelato, M. H. Sousa, R. Miotto, R. Ivkov and A. F. Bakuzis. *Sci. Rep.* **3** (2013) 2287.
- [1.14] D. Kechrakos and K. N. Trohidou. *Phys. Rev. B* **58** (1998) 12169.
- [1.15] D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, A. Ardu, F. Orru, D. Fiorani, S. Laureti, D. Rinaldi, G. Muscas, G. Concas and G. Piccaluga, *Chem. Mat.* **25** (2013) 2005.
- [1.16] J. A. De Toro, P. S. Normile, S. S. Lee, D. Salazar, J. J. Cheong, P. Muñoz, J. M. Riveiro, M. Hillenkamp, F. Tournus, A. Tamion and P. Nordblad, *J. Phys. Chem.* **117** (2013) 10213.
- [1.17] S. H. Masunaga, R. F. Jardim and J. Rivas, *J. App. Phys.* **109** (2011) 07B521.
- [1.18] A. Urtizberea, E. Natividad, A. Arizaga, M. Castro and A. Mediano, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 4916.
- [1.19] P. H. Linh, P. V. Trach, N. A. Tuan, N. C. Thuan, D. H. Manh, N. X. Phuc and L. V. Hong, *J. Phys: Confer. Ser.* **187** (2009) 012069.
- [1.20] A. B. Salunkhe, V. M. Khot and S. H. Pawar, *Curr. Top. Med. Chem.* **14** (2014) 572.
- [1.21] M. Bañobre-López, A. Teijeiro and J. Rivas, *Rep. Pract. Oncol. Radiother.* **18** (2013) 397.
- [1.22] R. E. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.* **252** (2002) 370.

## CAPÍTULO 2

# MECANISMOS DE RELAJACIÓN EN UN ENSAMBLE DE PARTÍCULAS NO INTERACTUANTES

---

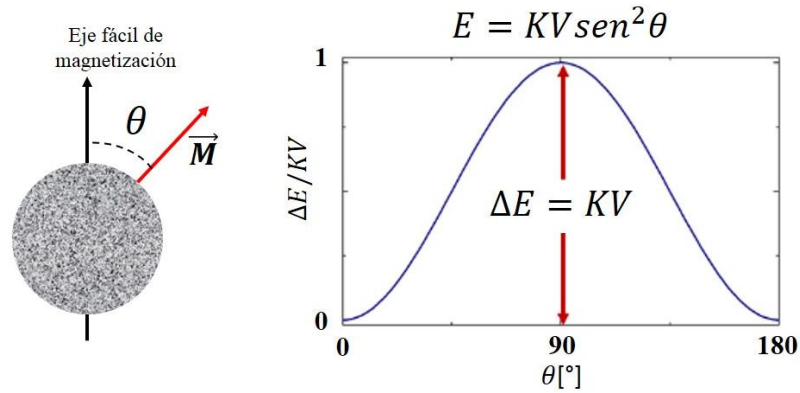
### 2.1 RELAJACIÓN DE NÉEL Y BROWN

Consideremos un ensamble de partículas magnéticas idénticas, mono-dominio y no interactuantes, con anisotropía uniaxial, es decir, partículas con un momento magnético neto  $\mu$ , en dirección de un solo eje llamado eje fácil de magnetización (o eje fácil de aquí en adelante). Sea  $V$  el volumen de la partícula y  $K$  su anisotropía efectiva, definida como la suma de todas las anisotropías que puedan aparecer en el material, por ejemplo, anisotropía magnetocristalina ( $K_{mc}$ ), magnetoelástica ( $K_{me}$ ), de forma ( $K_s$ ), etc. La energía de este tipo de ensamble debido a la anisotropía es:

$$E = KV \text{sen}^2 \theta, \tag{2.1}$$

donde  $\theta$  es el ángulo que forma el eje fácil y la magnetización del ensamble  $\mathbf{M}$ , y  $\Delta E = KV$  es la barrera de energía que debe vencer cada partícula para revertir su momento magnético (ver Fig. 2.1).





**Fig. 2.1.** Partícula magnética con simetría uniaxial y su energía correspondiente.  $\theta$  es el ángulo que forma el vector magnetización y el eje fácil.  $\Delta E$  es la barrera de energía que se debe vencer para revertir la dirección del momento magnético.

Supongamos que el ensamble tiene una magnetización inicial  $M_i$  diferente de cero, por ejemplo debido a la acción de un campo magnético el cual desaparece en  $t = 0$ . Para  $t > 0$  algunas partículas pueden contar con la energía térmica suficiente para revertir su momento magnético, por lo tanto la magnetización de la muestra  $M(t)$  decrece con el tiempo. En cualquier instante de tiempo la variación en la magnetización es proporcional a la magnetización del ensamble así como al factor de Boltzmann  $\exp(KV/K_B T)$  el cual da la probabilidad de que una partícula tenga una energía igual a  $KV$  [2.1].

$$-\frac{dM}{dt} = f_0 M \exp(-KV/K_B T). \quad (2.2)$$

La constante de proporcionalidad se conoce como el factor de frecuencia y toma valores cercanos a  $10^9$  Hz. Por otro lado, de acuerdo con la ecuación de relajación de Shliomis [2.2],

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{M}{\tau}, \quad (2.3)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación definido como el tiempo que tarda el momento magnético de una partícula en realizar un ciclo completo, es decir, en cambiar de dirección y volver a su estado inicial. Por lo tanto,

$$M(t) = M_i e^{-t/\tau}. \quad (2.4)$$

De la última expresión el tiempo de relajación se puede interpretar como el tiempo necesario para que la magnetización decrezca al 37% del valor inicial. A través de las ecuaciones (2.2) y (2.3), y definiendo  $\tau_0 = 1/f_0$ , es posible determinar el tiempo de relajación en términos de  $K$ ,  $V$  y  $T$ . Este resultado se conoce como la ley de Néel-Arrhenius [2.3]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp(\sigma), \quad (2.5)$$

siendo  $\sigma = KV/K_B T$  la razón entre la barrera de energía y la energía térmica.  $\tau_0$  es una constante característica de cada material, normalmente se le conoce como el tiempo de intento o factor pre-exponencial, y según resultados experimentales varía entre  $10^{-15}$  y  $10^{-8}$  s [2.4-2.8].

El tiempo de intento está dado por:

$$\tau_0 = \frac{\mu}{2\mu_0\gamma\beta KV}, \quad (2.6)$$

donde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  TA/m es la permeabilidad magnética del vacío,  $\gamma$  el radio giromagnético del electrón y  $\beta$  una constante de amortiguamiento adimensional. La expresión (2.6) es poco útil para determinar el tiempo de intento, debido a la dificultad de obtener la constante de amortiguamiento. Experimentalmente,  $\tau_0$  se obtiene mediante medidas de relajación, generalmente a través de la gráfica  $\ln(\tau)$  vs  $1/T$ , no obstante la incertidumbre del resultado puede ser grande debido a que: 1)  $\tau_0$  puede

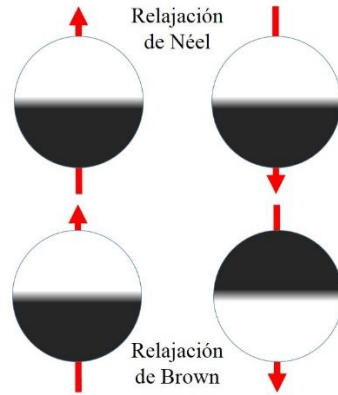
variar bajo las condiciones experimentales usadas, y 2) el tiempo de relajación toma diferentes formas dependiendo de la simetría de la estructura cristalina así como del valor de  $\sigma$  [2.9, 2.10].

En el año de 1963 Brown establece que la expresión (2.5) no tiene en cuenta el tiempo que tarda el momento magnético en cambiar de dirección, entonces, formula una ecuación diferencial para describir el movimiento del momento magnético de la partícula entre un mínimo de energía y otro, cuando  $\sigma \ll 1$  y  $\sigma \geq 1$  [2.11]. La solución de esta ecuación diferencial fue obtenida por Coffey en 1992 [2.12] y conduce al siguiente resultado:

$$\tau_N = \begin{cases} \frac{\pi^{1/2}}{2} \tau_0 \sigma^{-1/2} \exp(\sigma) & \sigma \geq 1 \\ \tau_0 \sigma & \sigma \ll 1 \end{cases} \quad (2.7)$$

Para otras simetrías el tiempo de relajación de Néel toma formas más complejas pero generalmente es una función del factor  $\sigma$  y no está definida cuando  $\sigma \approx 1$  [2.9, 2.10, 2.12].

En la relajación de Néel el momento magnético fluctúa y las partículas permanecen estáticas (Fig. 2.2), no es el único mecanismo de relajación, por esta razón se adicionó el subíndice  $N$  en el tiempo de relajación de la ecuación (2.5). El tiempo de relajación de Néel es altamente sensible a pequeños cambios en las variables  $K$ ,  $V$  y  $T$ , por ejemplo, para partículas de cobalto de 6.8 nm de diámetro el tiempo de relajación es de 0.1 s, por lo tanto  $M = 0$  en la mayoría de medidas experimentales; sin embargo, cuando el diámetro incrementa a tan solo 9.0 nm el tiempo de relajación aumenta en 10 órdenes de magnitud ( $\tau_N \approx 100$  años) y la magnetización de las partículas es invariante en el tiempo [2.1].



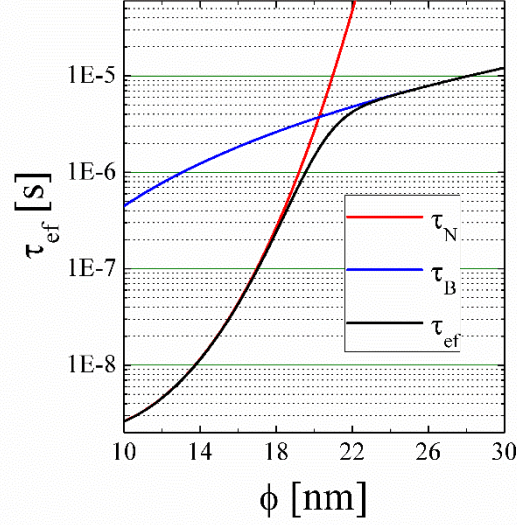
**Fig. 2.2.** Esquema representativo del mecanismo de relajación de Néel y Brown. En la relajación de Néel la partícula permanece inmóvil y el momento magnético fluctúa en la dirección del eje fácil, mientras que en la relajación de Brown la fluctuación del momento magnético se debe únicamente a la rotación de la partícula.

Otro mecanismo de relajación, la relajación de Brown, aparece cuando las partículas pueden rotar, por ejemplo cuando estas conforman un ferrofluido. En la relajación de Brown la fluctuación del momento magnético se debe únicamente a la rotación de la partícula (Fig. 2.2) y el tiempo de relajación está dado por [2.13]:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{K_B T}. \quad (2.8)$$

$\eta$  es el coeficiente de viscosidad del solvente y  $V_H$  el volumen hidrodinámico de la partícula, definido como el volumen efectivo de la partícula en el fluido.  $V_H > V$ , y generalmente se cumple:  $V_H = (1 + 2\delta/\phi)^3 V$ , siendo  $\phi$  el diámetro de la partícula magnética y  $\delta$  el espesor de la capa surfactante acumulada en su superficie.

En la práctica, la relajación de Néel y Brown pueden ocurrir simultáneamente y cada fenómeno está caracterizado por las frecuencias de relajación  $1/\tau_N$  y  $1/\tau_B$ , respectivamente, por lo tanto, el tiempo de relajación efectivo satisface la siguiente ecuación:



**Fig. 2.3.** Tiempo de relajación efectivo y sus componentes de Néel y Brown, como función del tamaño de partícula. La grafica fue elaborada de acuerdo con las ecuaciones (2.7), (2.8) y (2.9), teniendo como referencia un ferrofluido conformado por nanopartículas esféricas de magnetita ( $K_{mc} = 9 \text{ kJ/m}^3$  [2.14]). Se consideró un medio acuoso con  $\eta = 0.89 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  [2.15] a  $T = 300 \text{ K}$ . La relajación de Néel es el mecanismo predominante cuando el tamaño de partícula es inferior a 18 nm, mientras que la relajación de Brown lo es cuando el tamaño de partícula es superior a 22 nm. En la región entre 18 y 22 nm, ambos mecanismos de relajación aportan en el tiempo de relajación efectivo del ensamble.

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}. \quad (2.9)$$

Como se puede observar en la Fig. 2.3, el tiempo de relajación efectivo es muy sensible a pequeños cambios en el tamaño de partícula. A pesar de que ambos fenómenos coexisten, la relajación de Néel es el fenómeno que predomina cuando las partículas son pequeñas, mientras que la relajación de Brown predomina en el caso contrario. También existe una pequeña región en el tamaño de partícula para el cual ambos mecanismos de relación aportan significativamente al tiempo de relajación efectivo. Los parámetros utilizados en la construcción de la Fig. 2.3 corresponden a un ensamble de nanopartículas esféricas de magnetita, dispersas en agua a temperatura ambiente (Tabla 2.1). Para este caso particular, la relajación de Néel es dominante cuando el

**Tabla 2.1.** Parámetros utilizados en las ecuaciones (2.7), (2.8) y (2.9) para la construcción de la Fig. 2.2.

$K$ [kJ/m <sup>3</sup> ]	$\tau_0$ [ns]	$T$ [K]	$\eta$ [mPa.s]	$\delta$
9 [2.14]	1	300	0.89 [2.15]	0.1 $\phi$

tamaño de partícula es inferior a 18 nm y es despreciable cuando el tamaño de partícula es superior a 22 nm.

## 2.2 SUPERPARAMAGNETISMO

En la sección anterior se mostró que existe un mecanismo de relajación efectivo en el momento magnético de las partículas que conforman un ensamble, así como su dependencia con las variables  $K$ ,  $V$  y  $T$ . En la presente sección veremos cómo esta relajación afecta las propiedades magnéticas del ensamble y conlleva a un nuevo estado magnético, conocido como superparamagnetismo [2.16].

El hecho que las fluctuaciones del momento magnético de las partículas estén caracterizadas por un tiempo de relajación efectivo (denotado de aquí en adelante por simplicidad como  $\tau$ ), implica que el estado magnético del ensamble es relativo a la rapidez con la que se haga la observación. Definamos  $t_m$ , como el tiempo de medida, es decir, el tiempo necesario para medir algún observable que caracterice el estado magnetismo del ensamble, tal como el momento magnético neto, la susceptibilidad magnética, etc. Este tiempo es característico de la técnica experimental empleada, por ejemplo, en medidas Mössbauer  $t_m = 5 \times 10^{-9}$  s, mientras que en la mayoría de medidas magnéticas dc,  $t_m \approx 10^2$  s [2.4]. Si  $t_m < \tau$ , la medición se realiza antes de que el momento magnético realice ciclo completo, entonces la relajación del momento magnético de las partículas es bloqueada y el ensamble se comporta un material ferromagnético. Cuando  $t_m > \tau$ , el momento magnético de la partícula realiza más de una oscilación antes de que se lleve a cabo la medición, como resultado se obtiene un

momento magnético neto igual a cero tal como ocurre con un material paramagnético, sin embargo dada la gran diferencia entre el momento magnético neto de la partícula y el del átomo, se dice que el ensamble exhibe superparamagnetismo. Por ejemplo, una partícula de hierro de 10 nm de diámetro contiene aproximadamente  $4.4 \times 10^4$  átomos, así que el momento magnético de la partícula es del orden de  $10^4$  veces el momento magnético del átomo de hierro. La transición del estado SP al estado de bloqueo se presenta cuando se cumple la condición  $t_m = \tau$ .

Si  $K = 0$ , el momento magnético de las partículas puede apuntar en cualquier dirección, entonces la teoría clásica del paramagnetismo puede ser aplicada y la magnetización está dada por [2.1]:

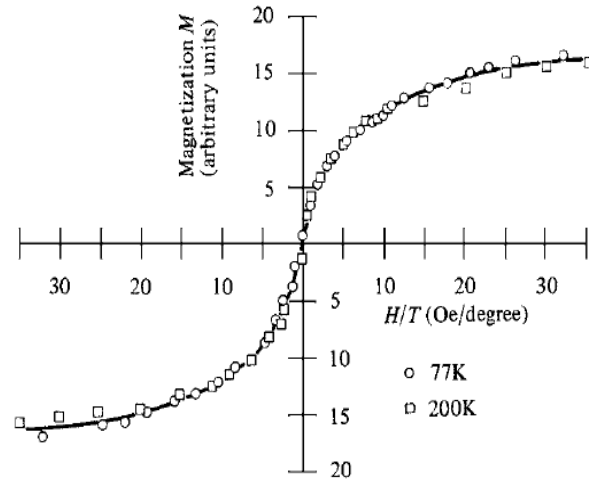
$$M = n\mu \cdot L(\xi), \tag{2.10}$$

donde  $n$  el número de partículas por unidad de volumen y  $L(\xi)$  la función de Langevin, la cual depende del parámetro adimensional  $\xi = \mu\mu_0 H / K_B T$ , siendo  $H$  la magnitud del campo magnético externo aplicado al ensamble.

Si  $K \neq 0$  pero existe anisotropía uniaxial, entonces el momento magnético está cuantizado y es posible aplicar la teoría cuántica del paramagnetismo [2.1]:

$$M = n\mu \cdot \tanh(\xi). \tag{2.11}$$

En el caso intermedio, partículas con momento magnético orientado aleatoriamente y con  $K \neq 0$ , ninguna de las teorías anteriores puede ser aplicada. Sin embargo, en el ciclo de histéresis aparecen dos particularidades, las cuales son una prueba experimental del comportamiento SP del ensamble (Fig. 2.4), estas son: la superposición de los ciclos cuando se grafica  $M$  vs  $H/T$ , y la ausencia de coercitividad [2.1].



**Fig. 2.4.** Curvas de magnetización en un ensamble de partículas de hierro de 4.4 nm de diámetro, a 77 y 200 K. La superposición en las curvas  $M$  vs  $H/T$  y el campo coercitivo igual a cero son una prueba experimental del comportamiento SP del ensamble. La imagen es tomada de la referencia [2.17].

Existe una temperatura crítica, conocida como temperatura de bloqueo ( $T_B$ ), para la cual se presenta la transición del estado SP al estado de bloqueo; así mismo, también existe un volumen crítico ( $V_c$ ) para el cual por debajo de este, a una temperatura dada, el ensamble exhibe comportamiento SP. Considerando el caso particular en el que las partículas del ensamble permanecen fijas y no pueden rotar (no existe la relajación de Brown), utilizando la aproximación (2.5), tales valores críticos de temperatura y volumen, respectivamente son:

$$T_B = \frac{KV}{K_B \ln(t_m/\tau_0)}. \quad (2.12a)$$

$$V_c = \frac{K_B T}{V} \ln(t_m/\tau_0). \quad (2.12b)$$



Si el ensamble es observado con medidas magnéticas dc y asumiendo que  $\tau_0 \approx 10^{-9}$  s, la transición SP se presenta cuando la barrera de energía  $KV$  es aproximadamente 25 veces la energía térmica  $K_B T$  [2.1].

### 2.3 DISIPACIÓN DE ENERGÍA DEBIDO A MECANISMOS DE RELAJACIÓN

Cuando un material magnético es sometido a un campo magnético externo  $H$ , la energía del campo se utiliza para alinear los momentos magnéticos atómicos en su dirección, entonces cualquier material magnético en un estado con magnetización diferente de cero, tiene cierta cantidad de energía almacenada en su interior. En el instante en el que el campo magnético desaparece, parte de esta energía es liberada en forma de calor a su entorno. Existen cuatro mecanismos diferentes mediante los cuales un material magnético puede liberar energía, cuando este es sometido a un campo magnético alterno, estos son: la relajación de Néel, la relajación de Brown, pérdidas por histéresis y las corrientes de Eddy [2.15].

Las corrientes de Eddy o corrientes parasitas aparecen en materiales en bulk, así que nos las tendríamos en el presente estudio. La potencia por unidad de volumen emitida por un material que exhibe ciclo de histéresis es:  $\bar{P} = Af$ , donde  $A$  es el área del ciclo  $B$  vs  $H$  y  $f$  es la frecuencia del campo magnético alterno. Las pérdidas de energía por relajación y por histéresis ocurren al mismo tiempo únicamente en el estado de bloqueo, así que las pérdidas por histéresis también carecen de importancia en el estado SP.

Consideremos un sistema cerrado tal que el cambio en su energía interna  $U$  se deba únicamente al trabajo magnético  $W$  realizado sobre el sistema, es decir,  $dU = \delta W = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$ , donde  $\mathbf{H}$  es el campo magnético externo aplicado al sistema y  $\mathbf{B}$  es la inducción magnética.  $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} = HdB$  dado que  $\mathbf{H}$  y  $\mathbf{B}$  son colineales. Teniendo en cuenta la relación  $B = \mu_0(H + M)$ , el incremento en la energía interna del sistema durante un ciclo es:

$$\Delta U = \oint H dB, \quad (2.13)$$

por lo tanto, para un campo oscilante con frecuencia angular  $\omega = 2\pi f$ , la potencia media por unidad de volumen emitida por el sistema es:

$$\bar{P} = f \oint H dB = \mu_0 f (\oint H dH + \oint H dM). \quad (2.14)$$

El primer término de (2.14) es cero debido a que es la suma de  $H$  durante un ciclo completo. El segundo término se puede resolver fácilmente si expresamos la susceptibilidad magnética del material en términos de sus componentes real e imaginaria,  $\chi = \chi' + i\chi''$ , y si suponemos un campo magnético periódico de la forma  $H(t) = \text{Re}[H_0 \exp(i\omega t)]$ , esto conlleva a:

$$M(t) = \text{Re}[\chi H_0 \exp(i\omega t)] = H_0 [\chi' \cos(\omega t) + i\chi'' \sin(\omega t)], \quad (2.15)$$

entonces,

$$\bar{P} = \mu_0 f H_0^2 \int_0^{2\pi} [\chi'' \cos^2(\omega t) - \chi' \sin(\omega t) \cos(\omega t)] d(\omega t). \quad (2.16)$$

La integral  $\sin(\omega t) \cos(\omega t)$  en un periodo completo es cero, mientras que la integral de  $\cos^2(\omega t)$  es igual a  $\pi$ , así que,

$$\bar{P} = \frac{1}{2} \mu_0 \chi'' \omega H_0^2, \quad (2.17)$$

la potencia media por unidad de volumen emitida por un material magnético sometido a un campo magnético ac, es proporcional a la componente imaginaria de la susceptibilidad magnética del material, así como a la frecuencia angular y al cuadrado de la amplitud del campo magnético oscilante.

La componente imaginaria de la susceptibilidad magnética es diferente de cero únicamente cuando los mecanismos de relajación no toman lugar, razón por la cual es la componente utilizada para obtener la temperatura de bloqueo en ensambles SPs, a partir del máximo de la curva  $\chi''$  vs  $T$ . La relación entre  $\chi''$  y  $\tau$  esta dada por:

$$\chi'' = \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \chi_0 \quad (2.18)$$

Donde  $\chi_0$  es la susceptibilidad magnética del material en equilibrio, es decir, la susceptibilidad obtenida mediante medidas magnéticas dc.

Finalmente, la potencia media por unidad de volumen es:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} \mu_0 \chi_0 \omega H_0^2 \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}. \quad (2.19)$$

En la literatura este modelo es conocido como el modelo de Rosensweig, en honor a su autor [2.18]. Desde su publicación en el año 2002 ha jugado un papel importante en el desarrollo y comprensión de nuevas tecnologías en el campo de la física médica, por ejemplo, describe satisfactoriamente la potencia disipada por un ferrofluido en experimentos de HM [2.15, 2.19-2.21]. A la expresión final para  $\bar{P}$  se le adicionó una dependencia con la variable compuesta  $\omega\tau$ , esta variable es de vital importancia si se quiere maximizar la potencia emitida por un material magnético y es uno de los principales objetivos que tienen los tratamientos de HM, así que será uno de los temas a tratar en el siguiente capítulo.

## REFERENCIAS

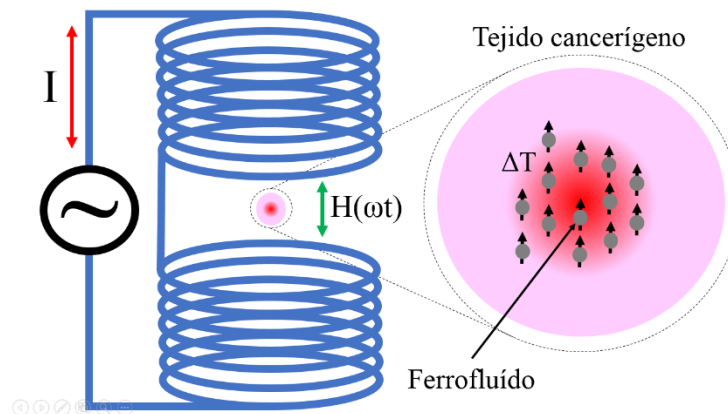
- [2.1] B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, 2nd Edition, IEEE-Wiley Press (2008).
- [2.2] M. Shliomis, Sov. Phys. Uspekhi (Engl. Transl.). **17** 2 (1974) 153.
- [2.3] L. Néel, Ann. Geophys. **5** (1949) 99.
- [2.4] D. P. E. Dickson, N. M. K. Reid, C. Hunt, H. D. Williams, M. El-Hilo and K. O'Grady, J. Magn. Magn. Mater. **125** (1993) 345.
- [2.5] S. H. Masunaga and R. F. Jardim, Phys. Rev. B **80** (2009) 184428.
- [2.6] K. L. Pisane, E. C. Despeaux and M. S. Seehra, J. Magn. Magn. Mater. **384** (2015) 148.
- [2.7] T. Berndt, A. R. Muxworthy and G. A. Paterson, J Geophys. Res. Solid Earth **120** (2015) 7322.
- [2.8] D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, A. Ardu, F. Orru, D. Fiorani, S. Laureti, D. Rinaldi, G. Muscas, G. Concas and G. Piccaluga, Chem. Mat. **25** (2013) 2005.
- [2.9] W. F. Coffey and Y. P. Kalmykov, J. Appl. Phys. **112** (2012) 121301.
- [2.10] J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, Adv. Chem. Phys. **98** (1997) 283.
- [2.11] W. F. Brown Jr, Phys. Rev. **130** (1963) 1677.
- [2.12] W. F. Coffey, Y. P. Kalmykov and P. J. Cregg, Adv. Chem. Phys. **83** (1992) 264.
- [2.13] The Kinetic Theory of Liquids, Dover Publications, New York, NY United States, (1955).
- [2.14] R. C. O'handley, Modern Magnetic Materials: Principles and Applications, Wiley, New York, NY United States, (2000).
- [2.15] Alison E. Deatsch and Benjamin A. Evans, J. Magn. Magn. Mater. **354** (2014) 163.
- [2.16] C. P. Bean and J. D. Livingston, J. Appl. Phys. **30** (1959) 120S.
- [2.17] I. C. Jacobs and P. Bean, Magnetism, Volume 3, G. T. Rado and H. Shul, eds., Academic Press (1966).
- [2.18] R. E. Rosensweig, J. Magn. Magn. Mater. **252** (2002) 370.
- [2.19] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola and F. J. Teran, Appl. Phys. Rev. **2** (2015) 041302.
- [2.20] A. B. Salunkhe, V. M. Khot and S. H. Pawar, Curr. Top. Med. Chem. **14** (2014) 572.
- [2.21] M. Bañobre-López, A. Teijeiro and J. Rivas, Rep. Pract. Oncol. Radiother. **18** (2013) 397.

## CAPÍTULO 3

# HIPERTERMIA MAGNÉTICA

---

En términos de medicina, la HM es un tratamiento médico utilizado para combatir el cáncer. El tratamiento consiste en destruir las células cancerígenas utilizando el calor disipado por un ferrofluido sometido a un campo magnético ac (Fig. 3.1) [3.1-3.3]. Las primeras investigaciones en HM datan de mediados del siglo pasado [3.4], sin embargo solo fue un tema de interés científico hasta finales de la década de los 90s, cuando se descubrió que pacientes con niveles elevados de fiebre mostraron una reducción en el número de células cancerígenas [3.2]. Desde entonces hasta la actualidad, el número



**Fig. 3.1.** Esquema representativo de un experimento de HM: El ferrofluido es depositado en la región donde existen células cancerígenas y luego todo el conjunto es sometido a un campo magnético oscilante  $H(t)$ , generalmente en la dirección  $z$ . Las células cancerígenas son destruidas con el calor que liberan las partículas magnéticas debido a la excitación producida por el campo ac.

de publicaciones por año se incrementa casi de manera exponencial, según la referencia [3.1]

La terapia de HM puede ser una excelente alternativa para combatir el cáncer debido a que se trata de una técnica local y solo ataca el tejido cancerígeno, otros tratamientos tales como la quimioterapia o la radioterapia, ocasionan graves daños en las células sanas. Otro punto a favor se debe a que las células cancerígenas en un ambiente hipóxico son más vulnerables al incremento en la temperatura que a la exposición a la radiación [3.2]. Las limitaciones en tratamientos de HM radican en la dificultad de situar el ferrofluido en el tejido cancerígeno, ya sea porque el tejido cancerígeno es extenso (hipertermia de cuerpo entero) o por la dificultad de alcanzar el tumor.

La principal característica que debe tener el ferrofluido es la biocompatibilidad con el cuerpo humano. Estudios han demostrado que la oxigenasa-1 metaboliza los óxidos de hierro para formar hemoglobina en la sangre [3.5], así que estos materiales son la mejor opción para la elaboración del ferrofluido. La magnetita y la maghemita son los materiales magnéticos más usados en experimentos de HM, la razón además de la biocompatibilidad, es la fácil síntesis y control de su morfología [3.6].

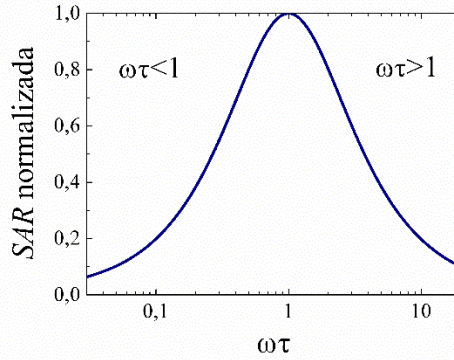
La potencia por unidad de masa del material magnético se le conoce como *SAR* (specific absorption rate) o como *SLP* (specific loss power). Las unidades de *SAR* son W/g y la forma que adopta depende del mecanismo mediante el cual se libere la energía. Para pérdidas de energía debido a mecanismos de relajación, *SAR* se obtiene fácilmente dividiendo la Ec. (2.19) por la densidad volumétrica del material magnético  $\rho$ , esto es [3.7]:

$$SAR = \frac{\mu_0 \chi_0 \omega H_0^2}{2\rho} \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}. \quad (3.1)$$

Los experimentos de HM tienen como objetivo maximizar *SAR*, es decir, elaborar materiales magnéticos que liberen altas tasas de energía con una cantidad de masa pequeña. La pérdida de energía por relajación en un ferrofluido depende de tres tipos variables: las instrumentales, las que dependen del material y las externas. Como variables instrumentales aparece la amplitud del campo alterno y su frecuencia, las cuales se pueden controlar fácilmente a través del equipo con el que se realiza el experimento. Dentro de las variables que dependen del material se tiene la susceptibilidad magnética en equilibrio, el tamaño de partícula y su anisotropía magnética efectiva. La temperatura aparece como variable externa y afecta el tiempo relajación del ensamble de partículas. La tarea de maximizar *SAR* no es fácil debido a la cantidad de variables de las que depende, no obstante, esta problemática ha sido el tema de numerosas investigaciones y se han establecido algunas conclusiones importantes.

La pérdida de energía de la Ec. (3.1) puede expresarse como el producto de dos factores, uno independiente de la variable compuesta  $\omega\tau$ , y otro dependiente.

El primer factor crece con la susceptibilidad magnética del material en equilibrio así como con el cuadrado de la amplitud del campo oscilante y con su frecuencia.  $\chi_0 = M/H$  varía durante el ciclo de histéresis, toma su valor máximo cuando  $H$  tiende a cero y tiene a cero cuando la magnetización tiende a la saturación. El valor medio de  $\chi_0$  durante un ciclo completo varía muy poco entre la magnetita y la maghemita debido a que la magnetización de saturación de ambos óxidos es similar [3.8, 3.9]. Entonces, en ferrofluidos biocompatibles  $\chi_0$  es un parámetro que poco afecta *SAR*. Diversos estudios han mostrado que comportamiento *SAR* vs  $H$  siempre es creciente [3.10-3.13], sin embargo no siempre se pueden alcanzar los valores deseados de *SAR* debido a que existe un límite clínico en la variable  $Hf$ . Según Brezovich et al. [3.14], cuando  $fH_0 > 4.85 \times 10^8 \text{ Am}^{-1}\text{s}^{-1}$  los pacientes experimentan un calentamiento excesivo en los tejidos sanos. En terapias de HM la frecuencia puede variar entre 100 y 350 kHz [3.6]. La dependencia de la frecuencia es un poco más complicada y la relación entre *SAR* y

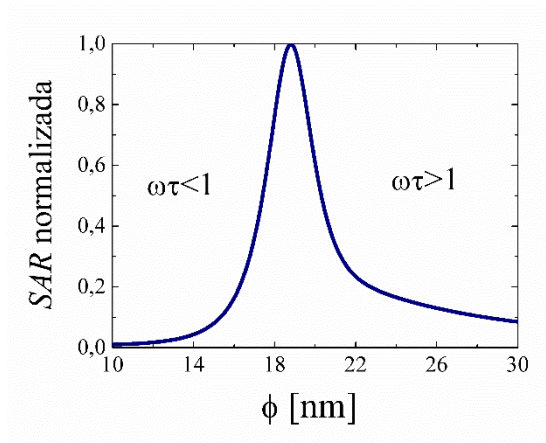


**Fig. 3.2.** SAR normalizada como función de la variable compuesta  $\omega\tau$ . La máxima energía liberada por el ferrofluido en experimentos de HM se obtiene cuando  $\omega\tau=1$ . Si  $\omega\tau < 1$  las partículas se encuentran en el estado SP. En el estado de bloqueo se cumple  $\omega\tau > 1$ .

$f$  no necesariamente es creciente. Debido a que el segundo factor también depende de  $f$ , se podría llegar a tener el caso en el que el segundo factor decrezca con  $f$  más rápido que el incremento del primero.

El segundo factor de la Ec. (3.1) se maximiza cuando  $\omega\tau = 1$ , es decir cuando la frecuencia de excitación  $2\pi f$  es igual a la frecuencia de relajación  $1/\tau$ . Si  $\omega\tau < 1$ , la partícula se encuentra en el estado SP ya que el momento magnético de la partícula realiza una oscilación antes de que el campo ac complete un ciclo. En el caso contrario  $\omega\tau > 1$ , las oscilaciones del campo magnético son más rápidas que la relajación, así que el momento magnético de la partícula es bloqueado por el campo. La dependencia de SAR normalizada, como función de la variable  $\omega\tau$  se ilustra en la Fig. 3.2. En el estado SP la relación entre SAR y  $\omega\tau$  es creciente mientras que en estado de bloqueo el comportamiento es opuesto. La transición del estado SP al estado de bloqueo se presenta cuando  $\omega\tau = 1$ . En el estado de bloqueo aparecen las pérdidas de energía por ciclo de histéresis las cuales compiten con las pérdidas de energía por relajación, por un lado SAR decrece con  $\omega\tau$  debido a los mecanismos de relajación (Ec. (3.1)), mientras por otro lado incrementa debido a las pérdidas por ciclos de histéresis dado que SAR es proporcional al área que encierra el ciclo de histéresis [3.15].





**Fig. 3.3.** SAR normalizada como función del tamaño de partícula  $\phi$  en un ferrofluido de magnetita. El máximo de calor liberado se obtiene cuando  $\phi = 18.8$  nm. El comportamiento de la función SAR vs  $\phi$  es creciente (decreciente) si el tamaño de partícula es interior (superior) a 18.8 nm. Los parámetros utilizados para la construcción de la gráfica se listan en la tabla 2.1.

De acuerdo con la Ec. (2.7), en ensambles de partículas no interactuantes con simetría uniaxial y  $\sigma \geq 1$ , el tiempo de relajación es gobernado por el factor  $exp(\sigma)$ , así que SAR es altamente sensible a pequeños cambios ya sea en anisotropía efectiva de la partícula, en su volumen o en la temperatura en la que se realice el experimento. Teniendo en cuenta que existe un límite clínico para  $fH_0$ , la eficiencia en experimentos de HM se podría maximizar si se controla  $\sigma$ , de tal manera que en el experimento  $\omega\tau \approx 1$ . No es posible controlar  $\sigma$  con la temperatura debido a que los experimentos de HM se realizan para valores de  $T$  cercanos a la temperatura ambiente. Controlar la energía de anisotropía, experimentalmente no es fácil, así que muchos estudios se han enfocado en estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre SAR [3.11, 3.15, 3.16]. Si bien en la actualidad existen técnicas de preparación que permiten obtener nanopartículas monodispersas en una muy buena aproximación [3.11, 3.17], SAR puede variar significativamente si el tamaño de partícula cambia en tan solo un nanómetro. La Fig. 3.3 muestra el comportamiento de SAR normalizada como función del tamaño de partícula en un ferrofluido magnetita. El tiempo de relajación fue calculado de acuerdo con las Ecs. (2.7), (2.8) y (2.9) y los parámetros experimentales utilizados son los que

se reportan en la tabla 2.1. El máximo de emisión para la magnetita dispersa en agua se obtiene cuando el tamaño de partícula es de aproximadamente 18.8 nm, este valor máximo de *SAR* se puede reducir a la mitad si el diámetro de las partículas se disminuye en 1.5 nm.

La imposibilidad de tener el control absoluto de *SAR* a través de las variables *K*, *V* y *T* a conducido al desarrollo de nuevos experimentos con el objetivo de determinar la influencia de nuevos parámetros, entre ellos, la forma de las partículas [3.18, 3.19], la clase de solvente [3.20, 3.21], la concentración del fluido magnético [3.8, 3.9, 3.16, 3.20-3.23], etc. Entre los nuevos estudios, el más importante es el efecto de la concentración. La solución de este problema no es trivial debido a que la concentración afecta directamente la interacción entre las partículas y en las Ecs. (2.8) y (2.9) no existe una dependencia explícita con la interacción. Los resultados experimentales sobre el efecto de la interacción han sido de todo tipo, algunos estudios establecen que el comportamiento de *SAR* con la interacción es creciente [3.8, 3.9, 3.20, 3.21], otros han mostrado una tendencia opuesta [3.21-3.23], ambas tendencias también han sido observadas en un mismo ferrofluido [3.24, 3.25], incluso algunos estudios han reportado que *SAR* no cambia con la concentración [3.16, 3.26]. Actualmente se desconoce en gran proporción el efecto de la interacción dipolo-dipolo sobre los mecanismos de relajación en ensambles de partículas magnéticas, por lo tanto el tema de la interacción en experimentos de HM sigue siendo motivo de debate.

## REFERENCIAS

- [3.1] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola and F. J. Teran, *Appl. Phys. Rev.* **2** (2015) 041302.
- [3.2] A. B. Salunkhe, V. M. Khot and S. H. Pawar, *Curr. Top. Med. Chem.* **14** (2014) 572.
- [3.3] M. Bañobre-López, A. Teijeiro and J. Rivas, *Rep. Pract. Oncol. Radiother.* **18** (2013) 397.
- [3.4] R. K. Gilchrist, Richard Medal, William D. Shoney, Russell C. Hanselman, John C. Parrott and Bruce Taylor, *J. Ann. Surg.* **146** (1957) 596.
- [3.5] J. Luis Corchero and Antonio Villaverde, *Trends Biotechnol* **27** (2009) 468.
- [3.6] Alison E. Deatsch and Benjamin A. Evans, *J. Magn. Magn. Mater.* **354** (2014) 163.
- [3.7] R. E. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.* **252** (2002) 370.
- [3.8] A. Urtizberea, E. Natividad, A. Arizaga, M. Castro and A. Mediano, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 4916.
- [3.9] P. H. Linh, P. V. Trach, N. A. Tuan, N. C. Thuan, D. H. Manh, N. X. Phuc and L. V. Hong, *J. Phys: Confer. Ser.* **187** (2009) 012069.
- [3.10] B. Mehdaoui, A. Meffre, L. –M. Lacroix, J. Carrey, S. Lachaize, M. Gougeon, M: Respaud and B. Chaudret, *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) L49.
- [3.11] Marcela Gonzales-Weimuller, Matthias Zeisberger and Kannan M. Krishnan, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 1947.
- [3.12] C. L. Dennis, A. J. Jackson, J. A. Borchers, P. J. Hoopes, R. Strawbridge, A. R. Foreman, J. van Lierop, C. Grüttner and R. Ivkov, *Nanotech.* **20** (2009) 395103.
- [3.13] L. –M. Lacroix, J. Carrey and M. Respaud, *Rev. Sci. Instrum.* **79** (2008) 093909.
- [3.14] A. Brezovich, *Med. Phys. Monograph*, American Institute of Physics. New York (1988) 82.
- [3.15] Z. Li, M. Kawashita, N. Araki, M. Mitsumori, M. Hiraoka and M. Doi, *Mat. Sci. Eng. C* **30** (2010) 990.
- [3.16] P. de la Presa, Y. Luengo, M. Multigner, R. Costo, M. P. Morales, G. Rivero and A. Hernando, *J. Phys Chem. C* **116** (2012) 25602.
- [3.17] W. Y. Rho, H. M. Kim, S. Kyeong, Y. L. Kang, D. H. Kim, H. Kang, C. Jeong, D. E. Kim, Y. S. Lee and B. H. Jun, *J. Indust. Eng. Chem.* **20** (2014) 2646.
- [3.18] P. Mendoza Zélis, G. A. Pasquevich, S. J. Stewart, M. B. Fernández van Raap, J. Apesteguy, I. J. Bruvera, C. Laborde, B. Pianciola, S. Jacobo and F. H. Sánchez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** (2013) 125006.
- [3.19] B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L. M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret and M. Respaud, *Adv. Funct. Mater.* **21** (2011) 4573.
- [3.20] X. Wang, H. Gu and Z. Yang, *J. Magn. Magn. Mater.* **293** (2005) 334.

- [3.21] Y. Piñeiro-Redondo, M. Bañobre-López, I. Pardiñas-Blanco, G. Goya, M. A. López-Quintela and J. Rivas, *Nanoscale Res. Lett.* **6** (2011) 383.
- [3.22] C. L. Dennis, A. J. Jackson, J. A. Borchers, R. Ivkov, A. R. Foreman, J. W. Lau, E. Goernitz, and C. Gruetther, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 07A319.
- [3.23] A. S. Eggeman, S. A. Majetich, D. Farrell and Q. A. Pankhurst, *IEEE Trans. Magn.* **43** (2007) 2451.
- [3.24] B. B. Lahiri, T. Muthukumaran and J. Philip, *J. Magn. Magn. Mater.* **407** (2016) 101.
- [3.25] C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, D. Serantes, I. Conde-Leborán, I. Kazakis, G. Stefanou, L. Peña, R. Galceran, L. Balcells, C. Monty, D. Baldomir, M. Mitrakas and M. Angelakeris, *Adv. Funct. Mater.* **22** (2012) 3737.
- [3.26] P. de la Presa, Y. Luengo, V. Velasco, M. P. Morales, M. Iglesias, S. Veintemillas-Verdaguer, P. Crespo and A. Hernando, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 11022.

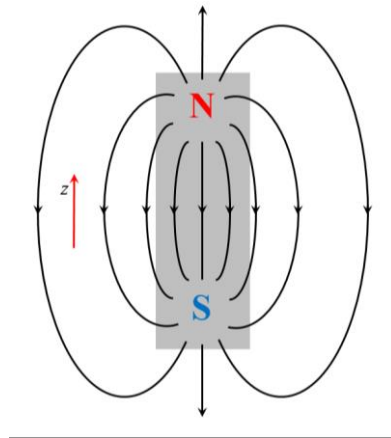
## CAPÍTULO 4

# ANISOTROPÍA DE FORMA EN ENSAMBLES DE PARTÍCULAS

---

### 4.1 EL CAMPO MAGNÉTICO DESMAGNETIZANTE

Consideremos una barra rectangular magnetizada en la dirección de su eje principal tal como se muestra en la Fig. 4.1. En el momento en el que la barra obtuvo su magnetización neta, por ejemplo debido a la presencia de un campo magnético externo



**Fig. 4.1.** Barra rectangular magnetizada en la dirección  $z$ . En el interior de la barra aparece un campo magnético llamado “desmagnetizante” que se opone a la magnetización. El origen de este campo se debe a la acumulación de una “carga magnética” neta en la parte inferior y superior de la barra, debido a la magnetización.

en la dirección  $z$ , los momentos magnéticos de su interior sufrieron una reorientación de tal manera que muchos de ellos apuntaron en la dirección del campo externo. El resultado es un dipolo gigante con polos sur y norte ubicados en la parte inferior y superior, respectivamente. En el exterior de la barra la magnetización es cero y la inducción magnética  $B$  es igual al campo  $\mu_0 H$  generado por el imán. En el interior la situación es diferente, debido a que las líneas de campo van desde el polo Norte hasta el polo Sur, aparece un campo antiparalelo a la inducción magnética, llamado campo desmagnetizante  $\mu_0 H_d$  tal que se cumple [4.1-4.2]:

$$B = \mu_0(-H_d + M). \quad (4.1)$$

El nombre desmagnetizante se debe a que el campo es opuesto a la magnetización. En el interior la inducción magnética y la magnetización siempre tienen la misma dirección, por lo tanto el campo desmagnetizante  $\mu_0 H_d$  nunca excede la cantidad  $\mu_0 M$ .

Aunque el concepto de campo desmagnetizante se ha introducido utilizando una varilla rectangular, el campo desmagnetizante aparece en todo material finito debido a la acumulación de “carga magnética” en la superficie del material la cual da lugar a un dipolo magnético grande en comparación con los dipolos magnéticos del interior. Por ejemplo, los momentos magnéticos atómicos en el interior de una nanopartícula orientados a lo largo de cierta dirección preferencial dan lugar a un dipolo magnético del tamaño de la partícula.

Evidentemente el campo desmagnetizante depende de la geometría del objeto, por ejemplo, en la Fig. 4.1 el campo desmagnetizante es menor si se magnetiza el objeto en la dirección  $z$  que si se magnetiza en cualquier dirección del plano  $xy$ . Es acertado concluir que el material no se magnetiza con la misma facilidad en todas sus direcciones, es decir, existe una anisotropía magnética debido a la forma del material que tiene su origen en el campo desmagnetizante.

## 4.2 FACTORES DESMAGNETIZANTES

El campo desmagnetizante es proporcional a la magnetización y está dado por:

$$H_d = -NM. \quad (4.2)$$

El signo menos indica que  $H_d$  y  $M$  son opuestos y la proporcionalidad entre estas dos cantidades se da a través del tensor  $N$ , llamado factor o tensor de forma.  $N$  es un tensor de  $3 \times 3$  que puede ser reducido a un tensor diagonal cuya traza es igual a la unidad, siempre y cuando los ejes de magnetización fácil y difícil del material coincidan con alguno de los ejes coordenados  $x$ ,  $y$  y  $z$ , esto es [4.1-4.2]:

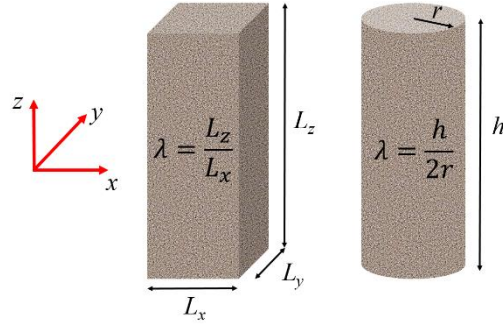
$$N = \begin{bmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{bmatrix}. \quad (4.3)$$

$$N_x + N_y + N_z = 1. \quad (4.4)$$

A la componente  $N_i$  del tensor de forma se le llama factor desmagnetizante en la dirección  $i$ , el cual se puede obtener solucionando la ecuación de Poisson para el potencial magnético  $\Phi_m$  [4.3],

$$\nabla^2 \Phi_m = \nabla \cdot \mathbf{M}. \quad (4.5)$$

El resultado depende de la forma particular que adopte el material [4.4-4.6] y generalmente es una función de la relación o cociente de aspecto  $\lambda$ , definido como el cociente entre la longitud del material en la dirección del eje fácil y la dirección del eje difícil, o viceversa. Para una varilla de longitud  $L_z$  y sección transversal cuadrada de lado  $L_x = L_y$ ,  $\lambda = L_z/L_x$ , mientras que para una varilla cilíndrica de longitud  $h$  y radio  $r$ ,  $\lambda = h/2r$  (ver Fig. 4.2).



**Fig. 4.2.** Paralelepípedo de lados  $L_x = L_y$  y  $L_z$ , y cilindro de altura  $h$  y radio  $r$ . El cociente de aspecto es el cociente entre la altura y la longitud de su base.  $\lambda = L_z/L_x$  y  $\lambda = h/2r$  para el paralelepípedo y cilindro, respectivamente.

Aunque se conoce exactamente el factor desmagnetizante de las geometrías más comunes, entre ellas, el paralelepípedo [4.4] y el cilindro [4.5], el resultado puede ser extenso y por lo tanto tedioso de manipular en la solución de problemas de magnetostática. Una aproximación simple realizada por Sato et al. [4.7] permite determinar de una manera sencilla los factores desmagnetizantes en una varilla rectangular y en una varilla cilíndrica, los resultados respectivamente son:

$$N_x = N_y = \frac{\lambda}{2\lambda+1}, \quad (4.6a)$$

$$N_z = \frac{1}{2\lambda+1}, \quad (4.6b)$$

y

$$N_x = N_y = \frac{2\lambda/\sqrt{\pi}}{[(4\lambda/\sqrt{\pi})+1]}, \quad (4.7a)$$

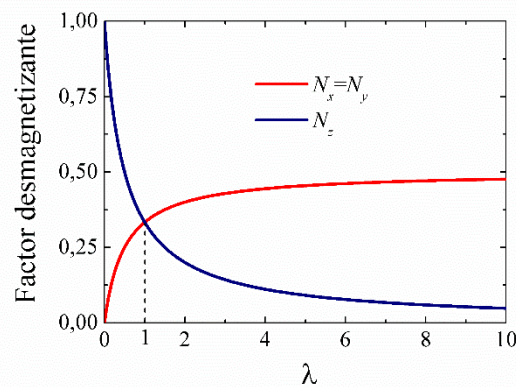
$$N_z = \frac{1}{[(4\lambda/\sqrt{\pi})+1]}. \quad (4.7b)$$



Evidentemente se cumple la condición  $Tr\{N\} = 1$ , siendo  $N_x = N_y$  dada la isotropía en el plano  $x$ - $y$ .

La Fig. 4.3 muestra el comportamiento de los factores desmagnetizantes de un paralelepípedo como función de su relación de aspecto. Realicemos un análisis de la figura despreciando los efectos debido cualquier tipo de anisotropías presentes en el material. Cuando la varilla es infinitamente larga ( $\lambda \gg 1$ ),  $N_z \approx 0$ ,  $N_x = N_y \approx 1/2$ , la dirección fácil es la dirección  $z$  y la difícil apunta en el plano  $x$ - $y$ . A medida que la relación de aspecto se hace más pequeño el campo desmagnetizante en la dirección  $z$  crece mientras en el plano  $x$ - $y$  se hace más pequeño. Cuando  $\lambda = 1$  el paralelepípedo es un cubo perfecto,  $N_x = N_y = N_z = 1/3$  y energéticamente cuesta lo mismo magnetizar el paralelepípedo en cualquier dirección coordenada (caso isotrópico). Los ejes fácil y difícil se invierten cuando  $\lambda < 1$ , dado que  $N_x = N_y < N_z$ .

Los factores desmagnetizantes de un cilindro exhiben un comportamiento similar al de la Fig. 4.3, sin embargo el factor  $N_z$  del cilindro es ligeramente menor que el del paralelepípedo y esta diferencia es más notoria en la región  $\lambda \approx 1$ . Para un cociente de aspecto dado, es más fácil magnetizar un cilindro en la dirección  $z$  que un



**Fig. 4.3.** Factor desmagnetizante como función del cociente de aspecto en una barra rectangular como la que aparece en la Fig. 4.2.  $N_x = N_y$  debido a anisotropía en el plano  $x$ - $y$ . La magnetización apunta en la dirección  $z$  cuando  $\lambda > 1$  y está en el plano  $x$ - $y$  cuando  $\lambda < 1$ . El caso isotrópico se obtiene cuando  $\lambda = 1$ .

paralelepípedo. Esta leve diferencia puede jugar un papel importante en las propiedades magnéticas del material, por ejemplo, de acuerdo con la aproximación de Sato [4.9], el caso isotrópico del cilindro se obtiene cuando  $N_x = N_y = N_z = \sqrt{\pi}/2 \approx 0.8862$ .

### 4.3 ANISOTROPÍA DE FORMA

Consideremos una partícula de volumen  $V$  y forma arbitraria tal que el factor desmagnetizante en el eje fácil y difícil es  $N_f$  y  $N_d$ , respectivamente. La densidad de energía necesaria para magnetizar el material en una dirección arbitraria  $(i)$  es  $\mu_0 H_{d(i)} M_s / 2$ , entonces,

$$\Delta E = \frac{1}{2} \mu_0 (N_d - N_f) V M_s^2 \quad (4.8)$$

es la barrera de energía que se debe vencer para rotar la magnetización del material del eje fácil al eje difícil. Por lo tanto,

$$K_s = \frac{1}{2} \mu_0 \Delta N M_s^2 \quad (4.9)$$

es la constante de anisotropía debido a la forma de la partícula, siendo  $\Delta N$  la anisotropía de forma reducida dada por la diferencia entre el factor desmagnetizante del eje difícil y el del eje fácil.

La anisotropía de forma se puede expresar en términos del campo de anisotropía  $\mu_0 H_s$ , también relacionado con la forma de la partícula y definido como el campo necesario para rotar la magnetización de un eje a otro, esto es:

$$K_s = \frac{1}{2} \mu_0 H_s M_s. \quad (4.10)$$

Entonces, el campo de anisotropía en términos del factor desmagnetizante es:

$$\mu_0 H_s = \mu_0 \Delta N M_s. \quad (4.11)$$

### 4.3.1 Modelo de anidación de orden múltiple

Cuando las partículas conforman un ensamble, es necesario evaluar el efecto de la interacción sobre la Ec. (4.9). La interacción entre partículas es puramente dipolar siempre y cuando no haya contacto entre ellas, en este caso el ensamble se puede considerar como un conjunto de dipolos magnéticos que dan lugar a un campo desmagnetizante efectivo en su interior. El problema es análogo al descrito a través de la Fig. 4.1, es decir, es posible expresar la anisotropía de forma reducida efectiva del ensamble ( $\Delta N_{ef}$ , llamada de aquí en adelante por simplicidad anisotropía reducida) en términos del factor desmagnetizante del volumen exterior. Conocer la anisotropía de forma del ensamble no es sencillo, ahora las partículas (dipolos magnéticos) pueden formar diferentes arreglos espaciales y la solución la Ec. (4.5) es más complicada. Por ejemplo, las partículas pueden formar un arreglo hexagonal 2-D si son crecidas en un sustrato [4.8], un arreglo de cadenas lineales en 3-D cuando son dispersas en un solvente y se someten a un campo magnético externo [4.9], etc.

El factor de forma efectivo de un ensamble de elementos tipo 1 anidados en un elemento tipo 2 (anidación de orden-1) está dado por [4.10-4.11]:

$$N_{ef} = (1 - F_1)N^{(1)} + F_1N^{(2)}, \quad (4.12)$$

donde,  $N^{(1)}$  y  $N^{(2)}$  son los factores de forma del elemento 1 y 2, respectivamente, y  $F_1$  es la fracción de volumen del elemento 2 ocupada por el elemento 1. Evidentemente, si  $F_1 \rightarrow 0$ ,  $N_{ef}$  se reduce al factor de forma elemento 1, y  $N_{ef} \rightarrow N^{(2)}$  cuando  $F_1 \rightarrow 1$ .

La dependencia de  $N_{ef}$  con la interacción está implícita en el término  $F_1$  ( $F_1 \propto$  interacción), por lo tanto es conveniente reescribir la Ec. (4.12) como:

$$N_{ef} = N^{(1)} + (N^{(2)} - N^{(1)})F_1. \quad (4.13)$$

El primer término de la ecuación anterior es el factor de forma del elemento 1, mientras que el segundo se puede considerar como un tensor de forma que corresponde a la contribución dipolar,  $N_{dip} = (N^{(2)} - N^{(1)})F_1$ . Dado que  $Tr\{N^{(i)}\} = 1$ , entonces la traza del tensor de forma dipolar es nula.

De acuerdo con la Ec. (4.13), la anisotropía reducida del ensamble es:

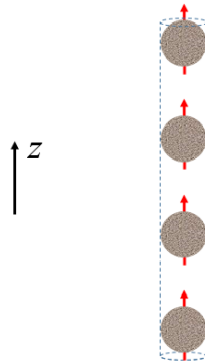
$$\Delta N_{ef} = \Delta N^{(1)} + (\Delta N^{(2)} - \Delta N^{(1)})F_1, \quad (4.14)$$

donde,  $\Delta N^{(i)}$  es la anisotropía reducida del elemento- $i$ . Al igual que el tensor de forma, la anisotropía reducida del ensamble se puede escribir como la anisotropía reducida del elemento 1 libre más un término que depende de la interacción. El término de interacción se puede expresar como la suma de dos términos, uno positivo y otro negativo, los cuales se deben a la contribución de la interacción dipolar de tipo ferromagnética ( $\Delta N_F$ ) y antiferromagnética ( $\Delta N_{AF}$ ), respectivamente. Esto es:

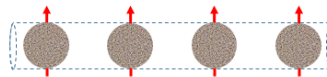
$$\Delta N_{ef} = \Delta N^{(1)} + (\Delta N_F + \Delta N_{AF}). \quad (4.15)$$

Por ejemplo, consideremos dos ensambles los cuales están conformados por una cadena lineal de partículas esféricas con dirección fácil de magnetización a lo largo del eje  $z$ , contenidas en un cilindro infinitamente largo, tal como se muestra en la Fig. 4.4. En el ensamble 1 el momento magnético de todas las partículas apunta en la dirección del eje del cilindro, mientras que en el ensamble 2 todos los momentos magnéticos son perpendiculares al eje del cilindro. La anisotropía reducida de ambos ensambles está

Ensamble 1: Interacción Ferromagnética



Ensamble 2: Interacción Antiferromagnética



**Fig. 4.4.** Partículas magnéticas interactuantes contenidas en un cilindro infinitamente largo. En el ensamble 1 (ensamble 2) el momento magnético de las partículas es paralelo (perpendicular) al eje del cilindro y la interacción entre las partículas es ferromagnética (antiferromagnética).

dada por la Ec. (4.14) donde el elemento 1 es la partícula y el elemento 2 es el cilindro que las contiene.  $\Delta N_1 = 0$  y  $\Delta N_2 = \pm 1/2$  debido a que las partículas son esféricas y a que el cilindro es infinitamente largo, respectivamente.  $\Delta N_2$  es positivo en el ensamble 1 y negativo en el ensamble 2 debido a que los ejes fácil y difícil de magnetización del cilindro varían de un ensamble al otro. Entonces,  $\Delta N_{ef} = \pm \frac{1}{2} F_1$ . En el ensamble 1 la interacción es de tipo ferromagnética mientras que en el ensamble 2 la interacción es tipo antiferromagnética.

La anidación de orden-2 se obtiene cuando los elementos tipo 1 se anidan en un elemento 2 y la vez el elemento 2 se anida en un elemento 3. Por ejemplo, partículas esféricas de radio  $r$  (elemento 1) se anidan en un cilindro de altura  $h$  y radio  $r$  (elemento 2), los cuales están anidados en una placa delgada de espesor  $2r$  (elemento 3). La anisotropía reducida del ensamble es:

$$\Delta N_{ef} = \Delta N^{(1)} + (\Delta N^{(3)} - \Delta N^{(1)})F_1, \quad (4.16)$$

pero

$$\Delta N^{(3)} = \Delta N^{(2)} + (\Delta N^{(3)} - \Delta N^{(2)})F_2. \quad (4.17)$$

Entonces [4.12]:

$$\Delta N_{ef} = \Delta N^{(1)} + (\Delta N^{(2)} - \Delta N^{(1)})F_1 + (\Delta N^{(3)} - \Delta N^{(2)})F_1F_2. \quad (4.18)$$

Utilizando una relación de recurrencia, la anisotropía reducida en un ensamble de elementos tipo 1 con anidación de orden- $k$  es:

$$\Delta N_{ef}^{(k)} = \Delta N^{(1)} + (\Delta N^{(2)} - \Delta N^{(1)})F_1 + \dots + (\Delta N^{(k+1)} - \Delta N^{(k)})F_1 \dots F_k. \quad (4.19)$$

Al igual que en la Ec. (4.12) se cumplen las condiciones de frontera  $\Delta N_{ef}^{(k)} \rightarrow \Delta N^{(0)}$  cuando  $F_1, \dots, F_k \rightarrow 0$ , y  $\Delta N_{ef}^{(k)} \rightarrow \Delta N^{(k)}$  cuando  $F_1, \dots, F_k \rightarrow 1$ .

Finalmente, la anisotropía de forma efectiva en un ensamble de partículas interactuantes con anidación de orden- $k$ , está dada por:

$$K_s = \frac{1}{2} \mu_0 \Delta N_{ef}^{(k)} M_s^2. \quad (4.20)$$

Los ensambles que se utilizan en experimentos de HM son ferrofluidos contenidos en una celda ya sea cúbica o cilíndrica. En el capítulo 6 será necesario calcular la anisotropía de forma efectiva de tales ensambles como función de la concentración, este procedimiento se llevará a cabo utilizando las Ecs. (4.19) y (4.20) con  $k = 6$  y se desarrollará un modelo para reducir el orden de la anidación a la mitad.

## REFERENCIAS

- [4.1] B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, 2nd Edition, IEEE-Wiley Press (2008).
- [4.2] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, 1st Edition, Cambridge: Cambridge University Press (2010).
- [4.3] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, 3rd Edition, Jhon Wiley & Sons, Inc. United States (1999).
- [4.4] R. I. Joseph and E. Schlömann, J. Appl. Phys. **36** (1964) 1579.
- [4.5] J. Prat-Camps, C. Navau, D. -X. Chen and A. Sanchez, IEEE Magn. Lett. **3** (2012) 0500104.
- [4.6] J. A. Osborn, Phys. Rev. B **67** (1945) 351.
- [4.7] M. Sato and Y. Ishii, J. Appl. Phys. **66** (1989) 983.
- [4.8] S. H. Masunaga and R. F. Jardim, Phys. Rev. B **80** (2009) 184428.
- [4.9] B. Mehdaouie, R. P. Tan, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, B. Chaudret and M. Respaud, Phys. Rev. B **87** (2013) 174419.
- [4.10] J. M. Martínez-Huerta, J. de la Torre Medina, L. Piraux and A. Encinas, J. Phys.: Condens. Matter. **25** (2013) 226003.
- [4.11] U. Zetzelmann, J. Appl. Phys. **68** (1990) 1800.
- [4.12] R. Skomski, G. C. Hadjipanayis and D. J. Sellmyer, IEEE Trans. Magn. **43** (2007) 2956.

## CAPÍTULO 5

# DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

---

Los resultados teóricos obtenidos en este trabajo contribuyen significativamente a la comprensión del papel de la interacción dipolar magnetostática sobre los mecanismos de relajación de ensambles de partículas. A partir de estos resultados es posible explicar el efecto de la interacción dipolar en experimentos de HM, una problemática que hoy en día sigue siendo tema de debate científico. En la componente experimental de esta investigación se evalúa el efecto de la interacción sobre *SAR* (Sección 6.4). Los experimentos de HM se llevaron a cabo en un ferrofluido de magnetita, los detalles de la síntesis de las nanopartículas magnéticas, de la caracterización y de los experimentos HM se describen en el presente capítulo.

### 5.1 ELABORACIÓN DEL FERROFLUIDO

El ferrofluido utilizado en los experimentos de HM está conformado por nanopartículas de magnetita dispersas en agua desionizada. Los materiales precursores utilizados en su elaboración se listan en la Tabla 5.1. Las concentraciones de las soluciones utilizadas para la elaboración de las partículas magnéticas se reporta en unidades de molaridad (1M = 1 mol/1 litro). Para expresar la concentración en unidades de M es necesario



**Tabla 5.1.** Materiales precursores utilizados en la síntesis de las nanopartículas de magnetita.

Precursor	Peso molar [g/mol]	Densidad [g/mL]	Proveedor
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	270.30	---	J. T. Baker
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	198.81	---	J. T. Baker
HCl (36.8%)	36.46	1.19	Fermont
$\text{NH}_4\text{OH}$ (29.4%)	35.05	0.88	Fermont
$(\text{CH}_3)\text{N}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	181.23	---	Sigma-Aldrich

conocer el peso molecular y la densidad del soluto, tal información también se reporta en la misma tabla.

Las nanopartículas de magnetita se sintetizaron mediante el método de co-precipitación química [5.1, 5.2]: Inicialmente se preparó una solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl) 2 M de 6 mL, en la que posteriormente se diluyeron las sales magnéticas  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.405 g) y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.098 g) en la razón molar  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$ . La solución se mantuvo siempre a temperatura ambiente en agitación magnética constante (125 rev/min). Luego, una solución acuosa de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 0.55 M de 54 mL se mezcló lentamente con la solución anterior mediante goteo lento, a una razón de 110 gotas/min. El incremento del pH debido a la solución amoniacal disminuye la solubilidad de las sales en la solución ácida permitiendo la formación de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , las cuales se precipitan al mismo tiempo que la solución cambia de color amarillo a color negro. Finalizado el goteo, se lavó la solución resultante con agua desionizada, hasta obtener un pH neutro. Por último, las partículas fueron separadas con ayuda de un imán, almacenadas en un vial de vidrio y funcionalizadas adicionando 100 mg de hidróxido de tetrametil de amonio pentahidratado ( $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). La funcionalización se realizó con el propósito de prevenir la oxidación del material así como de crear una capa surfactante en la

superficie de las partículas que evite la aglomeración entre ellas mediante la repulsión electrostática.

El volumen de la solución madre fue de aproximadamente 20 mL. La concentración del ferrofluido se determinó midiendo la masa de material magnético presente en un volumen conocido. Se depositó una gota del ferrofluido sobre un trozo de papel aluminio de masa conocida y posteriormente se evaporó el agua elevando la temperatura hasta 90 °C. El volumen de la gota fue de 0.4 mL y se midió con una micropipeta milimétrica. El incremento en la masa del papel debido a las partículas de magnetita se determinó utilizando una balanza de alta precisión (0.1 mg). El procedimiento se repitió cinco veces y la concentración promedio de material magnético fue de 68 mg/mL.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN

La caracterización del material magnético se llevó a cabo mediante difracción de rayos-x (XRD), microscopía de electrones de transmisión (TEM), espectroscopia de dispersión de energía de rayos-x (EDX) y magnetometría dc.

Para obtener el difractograma de rayos-x de la magnetita, 3 mL de la solución magnética madre fueron extraídos. La separación del material magnético se realizó mediante centrifugado. El precipitado magnético fue almacenado en un vial de vidrio de 5 mL y posteriormente calentado a 90 °C. Como resultado se obtuvo una pasta sólida de aproximadamente 200 mg que finalmente se pulverizó en un mortero de ágata. La difracción de rayos-x se llevó a cabo en un difractómetro de polvo *Rigaku* modelo *Smartlab*. El difractómetro se calibró con una muestra de Silicio con tamaño de cristalito superior a los 200 nm. La radiación usada fue la  $K_{\alpha}$  del Cu. El barrido angular  $2\theta$  se realizó discretamente con pasos de  $0,01^{\circ}$ , en el intervalo  $[20.00^{\circ}, 100.00^{\circ}]$ . El

difractograma de rayos-x se refinó con el programa GSAS aplicando el método de Rietveld [5.3].

Las imágenes TEM fueron obtenidas en un microscopio de alta resolución *FEI Tecnai F30* el cual utiliza un detector de amplio ángulo HAADF. El potencial acelerador de los electrones fue de 300 kV. La observación de las partículas se realizó en el modo de contraste Z y de campo claro. El microscopio permite detectar los rayos-x característicos provenientes de la muestra, así que también fueron obtenidos espectros EDX en diversos puntos. Para la preparación de la muestra, aproximadamente 50  $\mu\text{L}$  de la solución concentrada fueron diluidos en 5 mL de agua desionizada. La solución diluida fue sometida a un baño ultrasónico por 2 minutos y posteriormente una gota de la dispersión fue depositada en una rejilla de carbón. El secado se realizó a temperatura ambiente durante una noche. El tamaño promedio de partícula se obtuvo estadísticamente midiendo el diámetro de 388 partículas con el software IMAGEJ v1.48.

Se utilizaron las sustancias silicone elastometer base y silicone elastometer curing agent, para elaborar un polímero en el que fue embebido el fluido magnético. Se mezclaron 3.70 g de base, 0.37 g del agente catalizador en conjunto con 50  $\mu\text{L}$  de la solución madre hasta obtener una sustancia homogénea. La mezcla fue calentada a 120  $^{\circ}\text{C}$  por un periodo de 10 minutos. El resultado es un polímero magnético de menos de 1 mm de espesor, fácil de manipular en las medidas de magnetometría dc. Los ciclos de histéresis se realizaron a temperatura ambiente en un magnetómetro de gradiente de campo alterno *MicroMag Princeton 2900*. El campo magnético externo se aplicó en pasos de 42 Oe hasta alcanzar un valor máximo de  $\pm 5$  kOe. Dada la alta sensibilidad de este tipo de magnetómetro, solo fue necesario una muestra con sección de área transversal de aproximadamente 9  $\text{mm}^2$ .

### 5.3 EXPERIMENTOS DE HIPERTERMIA MAGNETICA

Experimentalmente, *SAR* se determina a partir de la curva de calentamiento del ferrofluido, es decir se somete el ferrofluido a un campo magnético alterno y se obtiene la temperatura de su interior como función del tiempo. Si  $\Delta Q$  es la cantidad de calor liberada en un intervalo de tiempo  $\Delta t$ , entonces la potencia emitida por el ferrofluido está dada por:

$$P = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = m_{sol} C_{sol} \frac{\Delta T}{\Delta t}, \quad (5.1)$$

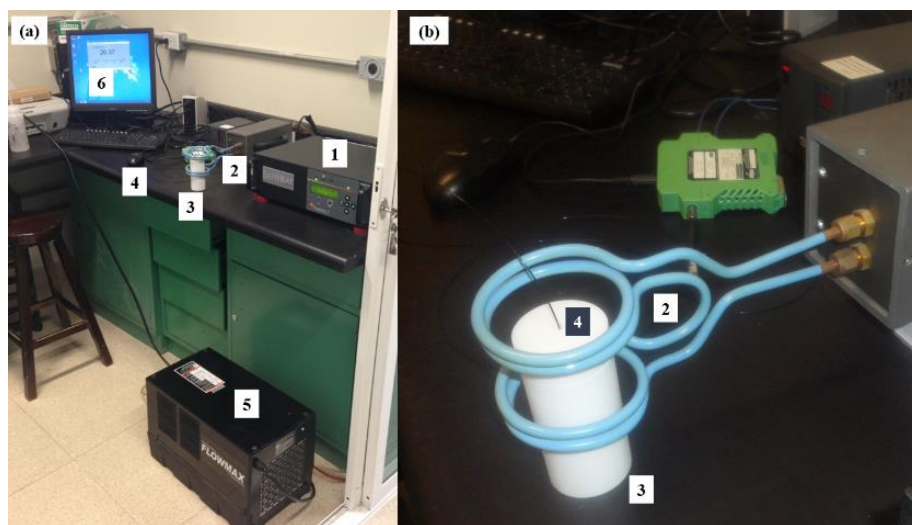
donde,  $m_{sol}$  es la masa,  $C_{sol}$  el calor específico,  $\Delta T$  el incremento en la temperatura del solvente. Entonces la potencia media disipada por unidad de masa magnética en el intervalo  $\Delta t$  es:

$$\frac{1}{m_{mag}} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{C_{sol}}{c} \frac{\Delta T}{\Delta t}, \quad (5.2)$$

siendo  $c$  la concentración del ferrofluido en unidades de fracción de masa. Para que las Ecs. (3.1) y (5.2) sean comparables, es importante tener en cuenta la aproximación adiabática, por lo tanto:

$$SAR = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{c}{c} \frac{\Delta T}{\Delta t}. \quad (5.3)$$

Los experimentos de HM se llevaron a cabo en un equipo de inducción de calor *Ambrell EasyHeat 0224*, una fotografía del montaje experimental aparece en la Fig. 5.1. El campo magnético oscilante en el eje  $z$  es producido mediante la circulación de una corriente alterna a través de un par de bobinas circulares. La frecuencia del campo magnético fue de 354 kHz y su amplitud de 10.2 kA/m. El diámetro de las bobinas y la separación entre ellas son 60 y 30 mm, respectivamente. El equipo cuenta con un



**Fig. 5.1.** Equipo de inducción de calor *Ambrell EasyHeat 0224* y sus componentes principales: (1) Generador y sistema de control, (2) bobinas, (3) portamuestras, (4) sensor de temperatura, (5) sistema de refrigeración y (6) computadora con software de adquisición de datos. (a) Imagen completa del equipo y (b) ampliación de la región del calentamiento.

sistema de refrigeración basado en la circulación de agua alrededor de las bobinas. La temperatura en el fluido se midió con un sensor térmico de fibra óptica con sensibilidad de  $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para todos los experimentos la temperatura inicial fue  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el tiempo de



**Fig. 5.2.** Celdas utilizadas como portamuestras en los experimentos de HM. La celda rectangular se utilizó en el método 1, mientras que las siete celdas cilíndricas fueron las utilizadas en el método 2. Las dimensiones de las celdas circulares se reportan en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2.** Dimensiones, coeficiente de aspecto y volumen de las celdas utilizadas en el estudio de *SAR* mediante el método 2. Para evaluar el efecto del volumen de la celda sobre *SAR* se utilizaron las celdas 1, 2, 3 y 4, mientras que para evaluar el efecto, mientras que para evaluar el efecto del coeficiente de aspecto del ferrofluido se utilizaron las celdas 3, 5, 6 y 7.

Celda	Diámetro [mm]	Altura del fluido [mm]	Coeficiente de aspecto	Volumen [mL]
1	8.60	17.21	2	1
2	10.84	21.68	2	2
3	12.41	24.81	2	3
4	13.66	27.31	2	4
5	19.69	9.85	0.5	3
6	15.63	15.63	1	3
7	9.85	39.39	4	3

medición de 300 s. La influencia de la interacción dipolar sobre *SAR* se evaluó por dos métodos diferentes, primero se estudió el efecto de la concentración del ferrofluido (método 1) y luego el efecto del volumen que lo contiene (método 2). **Método 1:** Se elaboró una solución con concentración de 9 mg/mL y a partir de ella se fueron obteniendo una serie de soluciones de menor concentración (6, 3, 2 y 1 mg/mL), al mismo tiempo que se iban realizando las medidas de *SAR* (3 medidas para cada concentración). Como portamuestras se utilizó una celda rectangular de acrílico con base cuadrada de 1 cm<sup>2</sup> y 5 cm de altura (ver Fig. 5.2). El volumen del ferrofluido en todas las medidas fue de 4 mL. **Método 2:** Se llevaron a cabo las medidas de *SAR* variando el volumen de la solución magnética (1, 2, 3, y 4 mL), manteniendo constante su coeficiente de aspecto ( $\lambda = 2$ ); y variando el coeficiente de aspecto del fluido ( $\lambda = 0.5, 1, 2$  y 4), manteniendo constante su volumen (3 mL). Los experimentos realizados en esta etapa se realizaron la muestra con concentración de 3 mg/mL (2 medidas), utilizando celdas cilíndricas de teflón (ver Fig. 5.2), las dimensiones de cada celda se reportan en la Tabla 5.2.

## REFERENCIAS

- [5.1] R. Tackett, C. Sudakar, R. Naik, G. Lawes, C. Rablau and P. P. Vaishnava, *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 2755.
- [5.2] P. P. Vaishnava, R. Tackett, A. Dixit, C. Sudakar, R. Naik and G. Lawes, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 063914.
- [5.3] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR (2004) 86.

## CAPÍTULO 6

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 6.1 RELAJACIÓN DE NÉEL EN ENSAMBLES DE PARTÍCULAS INTERACTUANTES

La interacción dipolar entre las partículas de un ensamble modifica la barrera de energía de la partícula aislada, entonces es conveniente reescribir el tiempo de intento de la Ec. (2.6) de tal manera que este se pueda expresar como el producto de dos factores, uno independiente y otro dependiente de la barrera de energía  $\Delta E$ , esto es:

$$\tau_0 = \frac{\mu}{2\mu_0\gamma\beta\Delta E} = \frac{\tau'_0}{\Delta E}. \quad (6.1)$$

$\tau'_0$  es una constante típica del material independiente de la interacción entre las partículas y sus unidades son J.s.

Consideremos que la interacción entre partículas ocurre a través del campo de interacción  $\mu_0 H_{int}$ , entonces la barrera de energía que tiene que superar la partícula- $j$  para revertir su momento magnético es  $\Delta E = KV + \mu_j \mu_0 H_{int}$ . En una buena aproximación conocida como “*el modelo de campo medio*”, cada partícula interactúa con un campo de interacción, tal que  $\mu_0 H_{int}$  es el valor medio del campo de interacción en el ensamble [6.1]. Si las partículas son idénticas (experimentalmente hablando,



sistemas con pequeña dispersión en el tamaño de partícula, por ejemplo desviación estándar menor que 0.1), la física estadística establece que la energía media de interacción está dada por:

$$\bar{E}_{int} = \mu\mu_0 H_{int} \tanh(\alpha). \quad (6.2)$$

Entonces, el cociente entre la barrera de energía del ensamble y su energía térmica es:

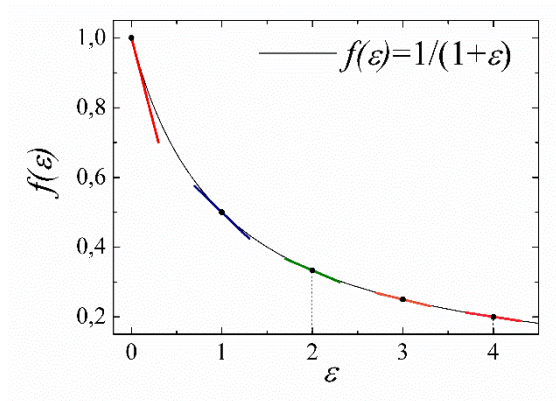
$$\sigma = \frac{\Delta E}{K_B T} = \frac{KV}{K_B T} (1 + \varepsilon(T)), \quad (6.3)$$

donde  $\alpha = \mu\mu_0 H_{int} / K_B T$  y  $\varepsilon(T) = \bar{E}_{int} / KV$ .

Es posible llevar a cabo la expansión de la función  $f(\varepsilon) = (1 + \varepsilon)^{-1}$  en series de Taylor, alrededor de un valor  $u$  cercano al valor  $\varepsilon$  del ensamble (Fig. 6.1).

Considerando solo hasta el primer orden de la expansión,  $\sigma$  adopta la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{KV}{K_B(T - T^*)}, \quad (6.4)$$



**Fig. 6.1.** Representación gráfica de la función  $f(\varepsilon)$  (línea continua) y su expansión de primer orden en series de Taylor alrededor de  $u = 1, 2, 3$  y  $4$  (segmentos).

donde,

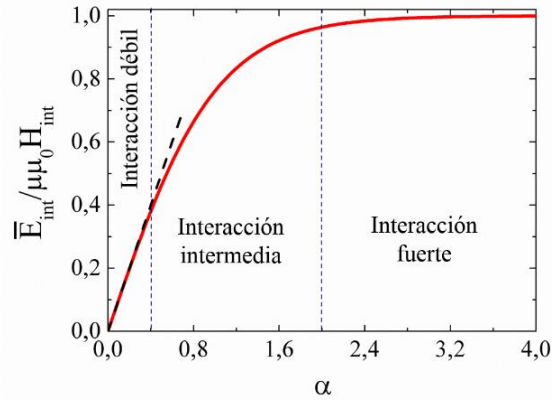
$$K_B T^* = \frac{K_B T}{(u+1)^2} (\varepsilon + u^2) \quad (6.5)$$

es la energía térmica asociada con la interacción entre las partículas.

Si se sustituye la Ec. (6.1) en (2.7), el tiempo de relajación de Néel cuando  $\sigma \ll 1$  es una función que no depende de la barrera de energía  $\Delta E$ , es decir, no depende de la interacción. Si el tiempo de relajación se puede expresar como una función del factor  $\sigma$ , entonces el tiempo de relajación de un sistema interactuante es una función de  $KV/K_B(T - T^*)$ . Por ejemplo, para el caso particular en el que las partículas tienen simetría uniaxial, la Ec. (2.7) se transforma en:

$$\tau = \begin{cases} \frac{\pi^{1/2}}{2} \frac{\tau_0}{K_B(T-T^*)} \sigma^{-3/2} \exp(\sigma) & \sigma \geq 1 \\ \frac{\tau_0}{K_B T} & \sigma \ll 1 \end{cases} \quad (6.6)$$

A través del comportamiento de la función  $\bar{E}_{int}/\mu\mu_0 H_{int}$  vs  $\alpha$  (Fig. 6.2), es posible definir tres casos de interacción, estos son: interacción débil, intermedia y fuerte. La interacción entre las partículas es débil si el momento magnético medio del ensamble debido a la interacción es cercano a cero, es decir, cuando  $\alpha \ll 1$ . La energía promedio de interacción de un ensamble débilmente interactuante crece linealmente con  $\alpha$ , entonces es posible establecer un intervalo en  $\alpha$  para el cual la interacción es débil, este es  $0 < \alpha < 0.4$ . El caso de interacción fuerte se puede considerar cuando  $\alpha > 2$ , ya que cuando  $\alpha$  alcanza este valor crítico, el momento magnético de cerca del 97% de las partículas del ensamble apunta en la dirección del campo de interacción, en este caso  $\mu\mu_0 H_{int}/KV$ . En el caso de interacción intermedia se satisface la condición  $0.4 < \alpha < 2$ . La interacción dipolar magnetostática entre las partículas se puede cuantificar



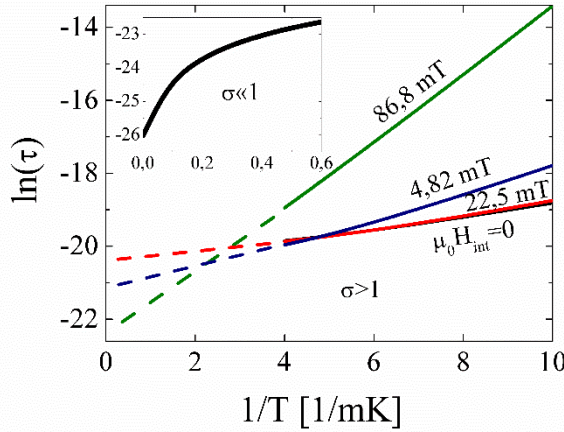
**Fig. 6.2.** Energía media de interacción normalizada como función del factor de interacción dipolar. Los tres casos de interacción se pueden definir a partir del valor de  $\alpha$ : Interacción débil ( $\alpha < 0.4$ ), intermedia ( $0.4 < \alpha < 2$ ) y fuerte ( $\alpha > 2$ ).

a través de parámetro  $\alpha$ , por lo tanto es conveniente definir  $\alpha$  como el “factor de interacción dipolar”.

Si la interacción es débil y la condición  $\varepsilon(T) \ll 1$  también se cumple, es conveniente llevar a cabo la expansión alrededor de  $u = 0$ , entonces la energía de interacción es independiente de la temperatura y está dada por:

$$K_B T^* = \frac{(\mu\mu_0 H_{int})^2}{KV}. \quad (6.7)$$

Sin importar el valor de  $\alpha$ , el comportamiento de  $\ln(\tau)$  vs  $1/T$  se puede considerar lineal porque el término  $\exp(\sigma)$  es el término dominante en la Ec. (6.6) cuando  $\sigma \geq 1$ , sin embargo es importante tener en cuenta que las medidas se deben llevar a cabo en un rango de temperatura tal que la interacción no cambie de un caso a otro, porque  $\alpha = \alpha(T)$ . La Fig. 6.3 fue construida considerando los parámetros experimentales  $M_s = 312$  kA/m [6.2] y  $K_{mc} = 9$  kJ/m [6.3], los cuales corresponden a la magnetización de saturación y a la anisotropía magnetocristalina de la magnetita, respectivamente. El tamaño de partícula fue de 9 nm, el tiempo de intento en el estado no interactuante



**Fig. 6.3.**  $\ln(\tau)$  como función de  $1/T$  de acuerdo con la Eq. (6.6) cuando  $\sigma > 1$ , para  $\mu_0 H_{int} = 0, 4.82, 22.5$  y  $86.8$  mT, los cuales corresponden a los casos de interacción débil, intermedia y fuerte, respectivamente. Las líneas punteadas representan la interpolación de la función hacia valores de  $1/T$  cercanos a cero. En el inserto aparece la función  $\ln(\tau)$  vs  $1/T$  cuando  $\sigma \ll 1$ .

$\tau_0(\Delta E \approx KV) = 10^{-9}$  s y la temperatura varió entre 100 y 250 K. El factor de interacción dipolar varió entre 0.14 y 0.42, 0.78 y 1.62, y 2.99 y 7.48 cuando la interacción es débil, intermedia y fuerte, respectivamente. En todos los casos  $\sigma > 1$ . El ajuste lineal de  $\ln(\tau)$  vs  $1/T$  es un método experimental efectivo para determinar la energía media de interacción del ensamble en el rango de temperatura utilizada en el experimento. Sin embargo, es un método inapropiado para determinar  $\tau_0$  a través de la interpolación de la parte lineal hasta valores de  $1/T$  cercanos a cero, ya que  $\sigma \ll 1$  cuando  $T$  tiende a infinito. Si  $\sigma \ll 1$  el tiempo de relajación es independiente de la interacción y el comportamiento de la función  $\tau(1/T)$  es lineal (inserto de la Fig. 6.3).

## 6.2 SUPERPARAMAGNETISMO EN ENSAMBLES DE PARTÍCULAS INTERACTUANTES

En la sección anterior se demostró que la interacción dipolar entre partículas modifica la barrera de energía de la partícula libre en una cantidad  $\bar{E}_{int}$  (Ec. (6.3)) o bien,

modifica su energía térmica en una cantidad  $-K_B T^*$  (Ec. (6.4)). La energía media de interacción se puede considerar como una contribución a la barrera de energía debido a la anisotropía de forma efectiva del ensamble  $K_S = K_{self} + K^*$  [6.4], entonces:

$$\sigma = \frac{(K+K^*)V}{K_B T}. \quad (6.8)$$

La contribución a la anisotropía debido a la forma de la partícula aislada  $K_{self}$  fue considerada en el término  $K$ , por lo tanto  $K^*$  es la contribución debido a la interacción dipolar.

Dado a que las Ecs. (6.4) y (6.8) son equivalentes, se obtiene:

$$K^*(T^*) = \left( \frac{T}{T-T^*} - 1 \right) K, \quad (6.9)$$

una relación entre las magnitudes asociadas con la interacción  $K^*$  y  $T^*$ .

Experimentalmente, un ensamble de partículas exhibe la transición al estado de bloqueo cuando el tiempo característico de la medición  $t_m$  es igual al tiempo de relajación. Consideremos dos ensambles, uno de partículas no interactuantes y otro con interacción, denotados por los superíndices  $(0)$  e  $(int)$ , respectivamente. Sin embargo, por simplicidad, no se utilizará el superíndice  $(0)$  en la anisotropía efectiva del ensamble no interactuante. Si ambos ensambles son observados con la misma técnica experimental y si el tiempo de relajación se puede expresar como función de  $\sigma$ , de acuerdo con la Ec. (6.4),  $\tau(T_B^{(0)}) = \tau(T_B^{(int)} - T^*)$ . Entonces,

$$T_B^{(0)} = T_B^{(int)} - T^*. \quad (6.10)$$

En el caso particular donde  $T = T_B^{(int)}$ , la Ec. (6.9) conduce a:

$$T_B^{(int)} = \frac{K+K^*}{K} (T_B^{(int)} - T_B^{(0)}). \quad (6.11)$$

Por lo tanto,

$$T_B^{(int)} = \frac{K^{(int)}}{K} T_B^{(0)}, \quad (6.12)$$

donde  $K^{(int)} = K + K^*$  es la anisotropía efectiva del ensamble, compuesta por la anisotropía efectiva de la partícula aislada y la anisotropía de forma del ensamble, la cual depende tanto de su geometría como del arreglo interno de las partículas [6.4]. La Ec. (6.12) conduce a un nuevo resultado el cual se puede enunciar de la siguiente manera: *“Cuando un ensamble de partículas magnéticas interactuantes se observa siempre con el mismo tiempo de medición, el cociente entre la anisotropía efectiva del ensamble y su temperatura de bloqueo permanece constante”*.

$$\frac{K^{(1)}}{T_B^{(1)}} = \frac{K^{(2)}}{T_B^{(2)}} : cte. \quad (6.13)$$

La variación en la temperatura de bloqueo con la interacción se debe solo a la variación de la anisotropía de forma efectiva del ensamble. De acuerdo con las Ecs. (4.20) y (4.15),

$$K^* = \frac{1}{2} \mu_0 \Delta N_{ef} M_S^2 = K_F^* + K_{AF}^*, \quad (6.14)$$

donde  $K_F^*$  y  $K_{AF}^*$  son las componentes de la anisotropía debido a la interacción ferromagnética y antiferromagnética, respectivamente. La barrera de energía crece si la interacción ferromagnética es la dominante y decrece en el caso opuesto. Dado que la anisotropía no puede crecer o decrecer infinitamente, existe un límite para el corrimiento en la barrera de energía del ensamble y por lo tanto también para el corrimiento de su temperatura de bloqueo. Para determinar los límites de la temperatura

de bloqueo consideremos los dos ensambles descritos a partir de la Fig. 4.4, partículas esféricas contenidas en un cilindro, las cuales solo difieren en la dirección fácil de magnetización. En el ensamble 1 (ensamble 2) el momento magnético de las partículas es paralelo (perpendicular) al eje del cilindro y la interacción es puramente ferromagnética (antiferromagnética). La anisotropía de forma efectiva es:

$$K^* = \pm \frac{1}{4} \mu_0 F_1 M_S^2, \quad (6.15)$$

siendo positiva en el ensamble 1 y negativa en el ensamble 2. Entonces, de acuerdo con la Ec. (6.12) la temperatura de bloqueo satisface la siguiente expresión:

$$K^* = \left( 1 \pm \frac{\mu_0 F_1 M_S^2}{4K} \right) T_B^{(0)}. \quad (6.16)$$

$T_{Bmin}^{(int)}$  y  $T_{Bmax}^{(int)}$  se alcanzan cuando la fracción de llenado es  $F_1 = F_{1max} = 2/3$ , entonces:

$$T_{Bmin}^{(int)} = \left( 1 - \frac{\mu_0 M_S^2}{6K} \right) T_B^{(0)}, \quad (6.17a)$$

$$T_{Bmax}^{(int)} = \left( 1 + \frac{\mu_0 M_S^2}{6K} \right) T_B^{(0)}. \quad (6.17b)$$

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la Ec. (6.17a) es válida si se cumple la condición  $K > \mu_0 M_S^2 / 6$ . En el caso contrario existe un valor crítico de la fracción de llenado  $F_{1c}$ , tal que  $T_{Bmin}^{(int)} = 0$ . Para fracciones de llenado mayores que  $F_{1c}$ , la temperatura de bloqueo incrementa porque el eje fácil del ensamble 2 es ahora la dirección es ahora paralela al eje del cilindro.

**Tabla 6.1.** Valores de  $T_{Bmin}^{(int)}/T_B^{(0)}$  y  $T_{Bmax}^{(int)}/T_B^{(0)}$  obtenidos a partir de las Ecs. (6.17a) y (6.17b), respectivamente. Los valores de las constantes de anisotropía magnetocristalina y magnetización de saturación (excepto  $M_{S-Fe_3O_4}$  [6.5] y  $M_{S-CoFe_2O_4}$  [6.6]) fueron extraídos de la referencia para materiales en bulk [6.3].

Material	$K_{mc}$ [kJ/m]	$M_S$ [kA/m]	$T_{Bmin}^{(int)}/T_B^{(0)}$	$T_{Bmax}^{(int)}/T_B^{(0)}$
Fe	38	1707	0	17.07
Co	560	1440	0.22	1.78
Ni	6.8	485	0	8.24
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9	478	0	6.32
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	260	384	0.89	1.11
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7	270	0	3.26

Valores de  $T_{Bmin}^{(int)}/T_B^{(0)}$  y  $T_{Bmax}^{(int)}/T_B^{(0)}$  de algunos materiales magnéticos convencionales se reportan en la Tabla 6.1. La variación en la temperatura de bloqueo es más notable en sistemas interactuantes con magnetización de saturación alta y anisotropía efectiva pequeña. Por ejemplo, Masunaga et al. [6.7] y Peddis et al. [6.6], quienes estudiaron ensambles de Ni y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, encontraron que la temperatura de bloqueo incrementa en un factor de 4 y 1.3, respectivamente.

Finalmente con ayuda de la Ec. (4.11), el factor de interacción dipolar se reduce a:

$$\alpha = \frac{\mu_0 \Delta N_{ef} M_S^2 V}{K_B T} = \frac{2K^* V}{K_B T}, \quad (6.18)$$

una expresión útil para determinar la magnitud de la interacción dipolar entre las partículas del ensamble.



### 6.3 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE INTENTO $\tau_0$

En esta sección se utilizará el método reportado por Dickson [6.8] para determinar el tiempo de intento en ensambles de partículas con simetría uniaxial cuando  $\sigma \geq 1$ . El tiempo de intento depende de la barrera de energía del ensamble, por lo tanto es conveniente eliminar la contribución debido a la interacción dipolar, es decir, obtener  $\tau_0(\Delta E = KV)$ .

Consideremos un sistema interactuante tal que la temperatura de bloqueo es  $T_{B1}$  y  $T_{B2}$  cuando estas son obtenidas por dos técnicas experimentales diferentes, caracterizadas por los tiempos de medición  $t_1$  y  $t_2$ , respectivamente. Aplicando la condición de frontera  $\tau(T_B) = t_m$  en la Ec. (6.6), se obtiene:

$$\frac{\ln(t_1/t_{01})}{\ln(t_2/t_{02})} = \frac{T_{B2}-T^*}{T_{B1}-T^*}, \quad (6.19)$$

$$\text{donde, } t_{0i} = \frac{\tau'_0}{KV} \left[ \frac{K_B(T_{Bi}-T^*)}{KV} \right]^{1/2} = \tau_0 \sigma_i^{1/2}.$$

Usando la Ec. (6.9), el lado derecho de la Ec. (6.19) se puede expresar como:

$$\frac{T_{B2}-T^*}{T_{B1}-T^*} = \frac{a}{b}, \quad (6.20)$$

aquí  $a = \Delta E_1/\Delta E_2$  es el cociente entre el valor medio de la barrera de energía obtenida por las técnicas experimentales con tiempos característicos de medida  $t_1$  y  $t_2$ , y  $b = T_{B1}/T_{B2}$ . Un simple tratamiento de las Ecs. (6.19) y (6.20) conduce a:

$$\tau_0 = \frac{\tau'_0}{KV} = \left[ \bar{\sigma}^{1/2} \frac{t_1^b}{t_2^a} \right]^{1/(b-a)}, \quad (6.21)$$

donde,  $\bar{\sigma} = \sigma_2^a / \sigma_1^b$ . Un resultado similar fue obtenido por Dickson et al. en 1993 [6.8], sin embargo el significado de  $a \neq 1$  aun no es claro, además es difícil determinar el término  $a$  sin utilizar el valor de  $\tau_0$ . De acuerdo con la Ec. (6.20),

$$T^* = \frac{bT_{B2} - aT_{B1}}{b - a} \quad (6.22)$$

la temperatura de interacción es cero únicamente cuando  $a = 1$ , entonces el caso de no interacción es el único caso en el cual la medición (en  $T = T_B$ ) de la barrera de energía media es independiente del tiempo característico de la técnica experimental.

Usando la Ec. (6.21), un sencillo pero no corto procedimiento conduce a:

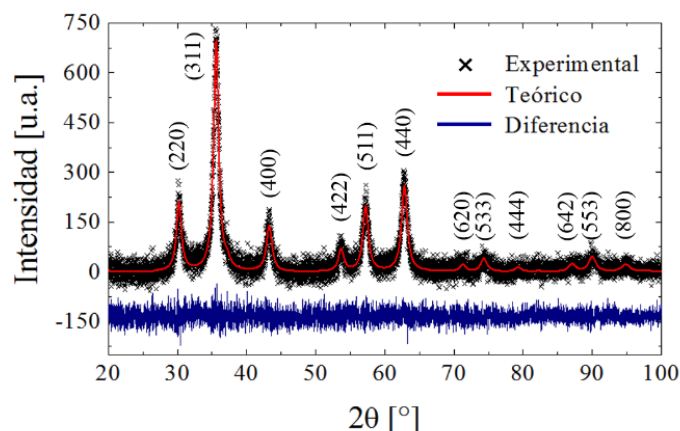
$$\frac{\tau_0^{(int)}}{\tau_0^{(0)}} = \left[ \bar{\sigma}^{1/2} \frac{t_1}{t_2} \right] \frac{b^{(int)}}{(b^{(int)} - a)(b^{(0)} - 1)} \left( \frac{ab^{(0)}}{b^{(int)}} - 1 \right). \quad (6.23)$$

Teniendo en cuenta que:  $\frac{b^{(int)}}{(b^{(int)} - a)(b^{(0)} - 1)} > 0$  y  $\frac{ab^{(0)}}{b^{(int)}} = 1$ , se ha demostrado que efectivamente el tiempo de intento obtenido a través de la Ec. (6.21) no depende de la interacción.

## 6.4 EXPERIMENTOS DE HIPERTERMIA MAGNÉTICA

### 6.4.1 Propiedades magnéticas del ferrofluido

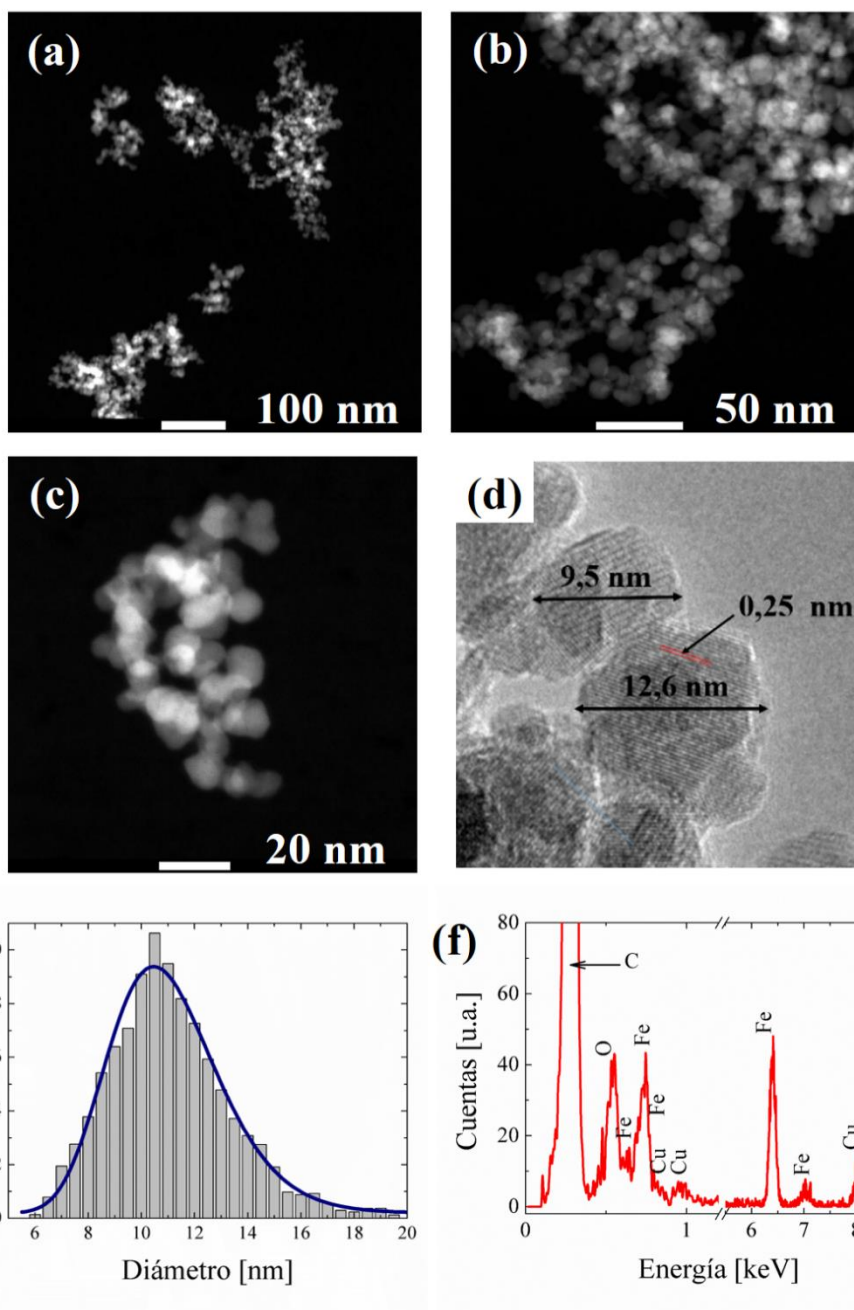
En la Fig. 6.4 se muestra el difractograma de rayos-x realizado al material magnético que conforma el ferrofluido. El refinamiento del patrón de difracción se llevó a cabo utilizando una sola estructura, la espinela inversa (grupo espacial Fd3m) correspondiente a la magnetita. Además de la estructura, el refinamiento con el



**Fig. 6.4.** Difractograma de rayos-x de la magnetita. La línea roja fue obtenida a partir del refinamiento Rietveld del patrón de difracción. La línea azul representa la diferencia entre los datos experimentales y teóricos.

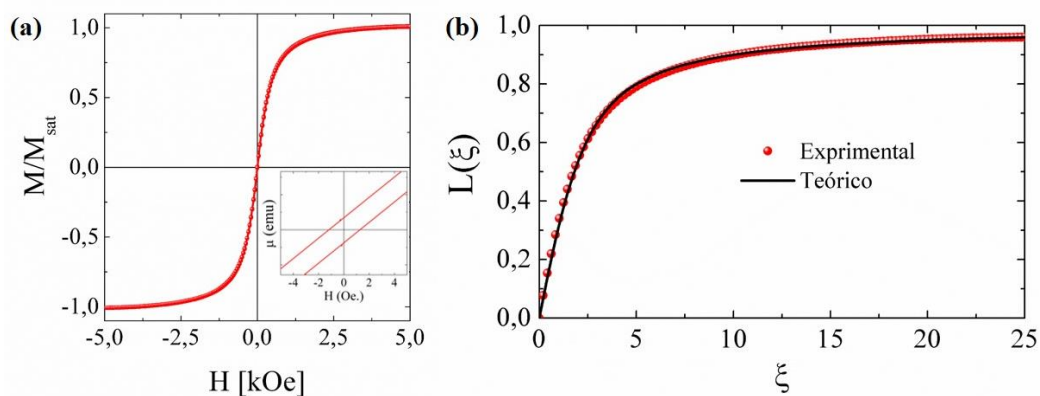
programa GSAS permite obtener explícitamente el tamaño de cristalito y la constante de red, los resultados fueron 10.0 nm y 8.388 Å, respectivamente. El difractograma muestra dispersión en la línea base y picos anchos, típico en cristales inferiores a 10 nm. El parámetro de red obtenido está en acuerdo con los resultados reportados en diferentes estudios [6.9-6.10].

Las partículas de magnetita obtenidas por el método de co-precipitación química son esferoides con diámetros que varían entre 7 y 19 nm (Fig. 6.5). La capa del surfactante  $(\text{CH}_3)\text{N}(\text{OH})$  evita el contacto entre las superficies magnéticas, sin embargo la repulsión magnetostática es insuficiente para evitar la aglomeración de partículas. De acuerdo con las imágenes TEM de las Figs. 6.5a-c, el tamaño de los aglomerados magnéticos que conforman el ferrofluido es del orden de  $10^2$  nm. La Fig. 6.5d muestra la imagen HR-TEM de dos partículas esféricas con diámetros de 9.5 y 12.6 nm, claramente se observa que las partículas son monocristalinas debido a que en su interior todos los planos tienen la misma orientación. La distribución del diámetro de las partículas satisface una distribución log-normal (Fig. 6.5e) cuyo valor medio es de 11.1 nm, este valor es ligeramente mayor al tamaño de cristalito obtenido por XRD y



**Fig. 6.5.** (a-c) Imágenes TEM a diferentes magnificaciones, (d) imagen HR-TEM, (e) distribución del tamaño y (f) espectro EDX, de las partículas de magnetita.

confirma el hecho de que las partículas son monocristalinas. Del análisis XRD se tiene que  $d_{311} = 0.253$  nm, lo que prueba que los planos que se observan en la imagen HR-TEM corresponden a la familia principal (311). El espectro EDX de la Fig. 6.5f muestra



**Fig. 6.6.** (a) Ciclo de histéresis (inserto: zoom en el origen) y (b) función de Langevin de la magnetita.

la existencia de las componentes que conforman la magnetita. El cociente entre el área espectral del hierro y el oxígeno es aproximadamente 3, estando en acuerdo con los resultados obtenidos por XRD. No hay evidencias de impurezas, incluso no se observan picos relacionados con el surfactante, lo que quiere decir que la pureza del material es mayor al 97%.

A temperatura ambiente las partículas de magnetita exhiben comportamiento SP. Esta afirmación es sustentada a partir de la forma que adopta el ciclo de histéresis de la Fig. 6.6<sup>a</sup>. En el inserto del ciclo de histéresis se aprecia que el campo coercitivo es de aproximadamente 1 Oe. este valor es comparable o inferior a la resolución de la medida, por lo que en una buena aproximación se puede considerar la coercitividad del ensamble como nula. Por otro lado, el ensamble de partículas alcanza el 96% de la saturación con un campo magnético externo de tan solo 3 kOe. En el proceso de polimerización llevado a cabo para realizar la magnetometría, el momento magnético de las partículas apunta libremente en cualquier dirección, entonces la curva de magnetización del ensamble debe satisfacer la función de Langevin definida a través de la Ec. (2.10) (Fig. 6.6b). El ajuste de la función de Langevin se llevó a cabo mediante el método de mínimos cuadrados y a partir de este se obtuvo el momento magnético de la partícula  $\mu = (2.04 \pm 0.03) \times 10^{16}$  emu y la magnetización de saturación del ensamble  $M_s = (2.85 \pm 0.20) \times 10^5$  A.m<sup>-1</sup>.

**Fig. 6.2.** Resultados obtenidos a partir del análisis XRD, TEM, EDX y de magnetometría.

$\phi_{XRD}$	$\phi_{TEM}$	$V$	$\mu$	$M_S$	$\bar{\chi}_0$
[nm]	[nm]	[ $10^{-21} \text{ m}^3$ ]	[J/T]	[ $10^5 \text{ A/m}$ ]	
$10.0 \pm 0.7$	$11.1 \pm 2.2$	$7.16 \pm 0.39$	$2.04 \pm 0.03$	$2.85 \pm 0.20$	$5.93 \pm 0.05$

La susceptibilidad magnética en equilibrio dada por:

$$\chi_0(H) = \frac{M}{H} = \frac{M_S}{H} \left[ \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right], \quad (6.24)$$

es una función que depende del campo magnético aplicado, es máxima cuando  $H \rightarrow 0$  y tiende a cero cuando  $H \rightarrow \infty$ . El valor medio de la susceptibilidad magnética en equilibrio durante un ciclo completo en un experimento de HM es:

$$\bar{\chi}_0 = \frac{M_S}{H_0} \int_0^{H_0} \chi_0(H) dH. \quad (6.25)$$

Un sencillo cambio de variables conduce a:

$$\bar{\chi}_0 = \frac{M_S}{H_0} \int_0^{\xi_{max}} \left[ \frac{\coth \xi}{\xi} - \frac{1}{\xi^2} \right] d\xi = \frac{M_S}{H_0} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4^n B_{2n} \xi^{2n-1}}{(2n-1)(2n)!} + \frac{1}{\xi} \right]_0^{\xi_{max}}, \quad (6.26)$$

donde  $\xi_{max} = \mu\mu_0 H_0 / K_B T$  y  $B_{2n} = 1, \frac{1}{6}, -\frac{1}{30}, \dots$  son los números pares de Bernoulli.

Dado que  $\xi_{max} = 0.64$ , es suficiente considerar potencias hasta de orden 3. Entonces:

$$\bar{\chi}_0 = \frac{M_S}{H_0} \left( \frac{\xi_{max}}{3} - \frac{\xi_{max}^3}{135} \right) = 5.93. \quad (6.27)$$

Los resultados de la caracterización mediante las técnicas XRD, TEM, EDX y magnetometría se resumen en la Tabla 6.2. Tales resultados son necesarios para llevar a cabo el desarrollo de las dos siguientes secciones.

#### 6.4.2 Anisotropía de forma de un ferrofluido sometido a un campo magnético

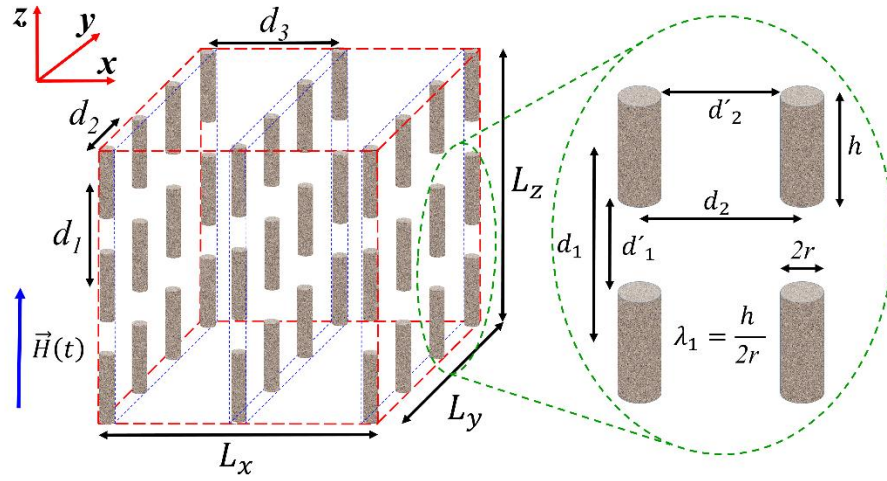
Cuando un ferrofluido es sometido a un campo magnético externo, tal como ocurre en los experimentos de HM, aparecen aglomerados lineales de espesor despreciable en comparación con su longitud [6.11], en los cuales el momento magnético de todas las partículas apunta en la dirección del campo. La anisotropía de forma efectiva de este tipo de ensambles se puede calcular a través del modelo de anidación de orden múltiple expuesto en la sección 4.3.1. Si  $k$  es el orden de la anidación, entonces la anisotropía reducida del ensamble está dada por:

$$\Delta N_{ef}^{(k)} = \Delta N^{(1)} + (\Delta N^{(2)} - \Delta N^{(1)})F_1 + \dots + (\Delta N^{(k+1)} - \Delta N^{(k)})F_1 \dots F_k. \quad (6.28)$$

Siendo  $\Delta N^{(i)}$  la anisotropía reducida del elemento- $i$ . Nótese que los primeros  $k' + 1$  términos (para  $k' + 1 < k$ ) corresponden a la anisotropía de forma efectiva de un sub-ensamble con anidación de orden  $k'$ , entonces la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\begin{aligned} \Delta N_{ef}^{(k)} = & \Delta N_{ef}^{(k')} + (\Delta N^{(k'+2)} - \Delta N^{(k'+1)})F_{k'} F_{k'+1} + \dots + (\Delta N^{(k+1)} - \\ & \Delta N^{(k)})F_{k'} \dots F_k, \end{aligned} \quad (6.29)$$

donde  $\Delta N^{(k'+1)}$  es la anisotropía reducida del volumen que contiene el sub-ensamble con anidación orden  $k'$  y  $F_{k'}$  es la fracción de llenado efectivo de las partículas en el interior de este ensamble. Este resultado es útil en los experimentos de HM porque la contribución a la anisotropía de forma efectiva del ensamble debido a las cadenas lineales se puede asumir como constante. Dado que es innecesario conocer cómo se arreglan las partículas en el interior del sub-ensamble con anidación de orden  $k'$ , es posible definir  $k' = 0$  y reescribir nuevamente la expresión anterior, siendo ahora  $k$  el número de anidaciones del sub-ensamble con anidación de orden  $k'$ , esto es:



**Fig. 6.7.** Esquema representativo del ensamble que conforman las nanopartículas en un experimento de hipertermia magnética. El ensamble está conformado por aglomerados de nanopartículas los cuales se alinean en la dirección del campo magnético externo. Los aglomerados están separados una distancia  $d_1$  (distancia longitudinal) con sus vecinos más próximos de la misma cadena y una distancia  $d_2$  (distancia transversal) con sus vecinos más próximos de cadenas laterales.

$$\Delta N_{ef}^{(k)} = \Delta N_{ef}^{(0)} + (\Delta N^{(2)} - \Delta N^{(1)})F_0 F_1 + \dots + (\Delta N^{(k+1)} - \Delta N^{(k)})F_0 \dots F_k. \quad (6.30)$$

Un esquema representativo del arreglo de las partículas en un experimento de HM se puede apreciar en la Fig. 6.7. El ferrofluido contenido en una celda rectangular de dimensiones  $L_x, L_y, L_z$ , se puede considerar como un ensamble con anidación de orden 3 en el que la anisotropía reducida se puede calcular a partir de la Ec. (6.30). En primer lugar las partículas forman aglomerados cilíndricos de altura  $h$  y radio  $r$ , separados entre sí una distancia  $d_1$  y contenidos en un cilindro de altura  $L_z$  también de radio  $r$  (primera anidación). Los cilindros de altura  $L_z$ , separados una distancia  $d_2$  están contenidos en una placa de espesor  $2r$  y sección de área transversal  $L_y L_z$ , tal que  $r \ll L_x, L_y, L_z$  (segunda anidación). La tercera anidación se da entre las placas de área  $L_y L_z$ , las cuales tienen separación  $d_2 = d_3$  (debido a la isotropía en el plano  $xy$ ) y



están contenidas en la celda de volumen  $L_x L_y L_z$ . De acuerdo con la Ec. (6.30), la anisotropía reducida del ferrofluido es:

$$\Delta N_{ef}^{(3)} = \Delta N_{ef}^{(0)} + (\Delta N^{(2)} - \Delta N^{(1)})F_0 F_1 + (\Delta N^{(3)} - \Delta N^{(2)})F_0 F_1 F_2 + (\Delta N^{(4)} - \Delta N^{(3)})F_0 F_1 F_2 F_3, \quad (6.31)$$

siendo  $\Delta N_{ef}^{(0)}$  la anisotropía reducida efectiva del aglomerado cilíndrico y  $F_0$  la fracción de su volumen ocupada por las partículas. El eje fácil de magnetización del ensamble es el eje  $z$  mientras que los eje  $x$  e  $y$  son sus ejes difíciles. La facilidad de magnetizar el elemento 3 (placa de espesor  $2r$  y sección de área transversal  $L_y L_z$ ) en las direcciones  $y$  y  $z$  es la misma, entonces  $\Delta N^{(3)} = 0$ . Por otro lado  $F_0 F_1 F_2 F_3$  es la concentración  $c$  del ferrofluido en unidades de fracción de volumen, entonces,

$$\Delta N_{ef}^{(3)} = \Delta N_{ef}^{(0)} + \frac{(\Delta N^{(2)} - \Delta N^{(1)})c}{F_2 F_3} - \frac{\Delta N^{(2)}c}{F_3} + \Delta N^{(4)}c. \quad (6.32)$$

$\Delta N^{(4)}$  es una función de la variable  $\lambda_4 = L_z/L_y$ , es decir, depende de la geometría de la celda que contiene el ferrofluido. En una muy buena aproximación se puede considerar que  $\Delta N^{(2)} \approx \Delta N^{(1)} = 1/2$ , lo cual es aceptable en experimentos de HM. Por ejemplo, de acuerdo con la Ec. (4.6a y 4.6b)  $\Delta N^{(1)} = 0.474$  cuando  $\lambda_1 = 25$ . La aproximación  $\Delta N_{ef}^{(0)} \approx \Delta N^{(1)}F_1$  también es consecuente, por lo tanto:

$$\Delta N_{ef}^{(3)} = \left( \frac{1}{2F_1 F_2 F_3} - \frac{1}{2F_3} + \Delta N^{(4)} \right) c. \quad (6.33)$$

$F_1$ ,  $F_2$  y  $F_3$  son las fracciones de llenado de la primera, segunda y tercera anidación, respectivamente, los cuales se calculan en el Apéndice C y están dados por:

$$F_1 = \frac{h}{d_1} = \frac{1}{\varphi_{\parallel}}, \quad (6.34a)$$

$$F_2 = \frac{\pi r}{d_2} = \frac{\pi}{4\varphi_{\perp}}, \quad (6.34b)$$

$$F_3 = \frac{2r}{d_3} = \frac{1}{\varphi_{\perp}}, \quad (6.34c)$$

donde,  $\varphi_{\parallel} = d_1/h$  y  $\varphi_{\perp} = d_2/2r$  son la distancia reducida en la dirección longitudinal y transversal de las cadenas, respectivamente, es decir la razón entre la distancia centro a centro de dos cilindros vecinos y su tamaño en esa dirección. Por otro lado si se considera que la distancia más cercana entre partículas de dos cadenas vecinas es igual en cualquier dirección, esto es  $d'_1 = d'_2$  (zoom de la Fig. 6.7), la relación entre las distancias reducidas en la dirección longitudinal y transversal es:

$$\varphi_{\parallel} = \frac{\varphi_{\perp} + \lambda_1 - 1}{\lambda_1}. \quad (6.35)$$

Finalmente, combinando las Ecs. (6.34) y (6.35),

$$\Delta N_{ef}^{(3)} = \left[ \varphi_{\perp}^3 + (\lambda_1 - 1)\varphi_{\perp}^2 - \frac{\pi\lambda_1}{4}\varphi_{\perp} + \frac{\pi\lambda_1\Delta N^{(4)}}{2} \right] \frac{2c}{\pi\lambda_1}, \quad (6.36)$$

es la anisotropía reducida del ferrofluido sometido a un campo magnético externo.

### 6.4.3 Dependencia de SAR con la concentración

El efecto de la interacción dipolar sobre la disipación de energía en un ferrofluido sometido a un campo magnético oscilante se evalúa en esta sección.

Los experimentos de HM se realizaron en soluciones con concentraciones de 1, 2, 3, 6 y 9 mg/mL. Las medidas se realizaron en un portamuestras rectangular de acrílico de base cuadrada de área 1 cm<sup>2</sup>. El volumen constante (4 mL) de todas las muestras implica que la relación de aspecto del volumen que contiene el ensamble al igual que

su anisotropía reducida, también lo sean. De acuerdo con la Ecs. (4.6a y 4.6b),  $\lambda_4 = 4$  y  $\Delta N^{(4)} = 1/3$ .

Para todas las concentraciones, cuando el ferrofluido es sometido a un campo magnético alterno ac de amplitud 10.2 kA/m y frecuencia 354 kHz, el incremento en la temperatura es lineal en el tiempo (Fig. 6.8a). Es razonable que la razón de cambio  $dT/dt$  incremente con la concentración puesto que en este sentido también incrementa el número de partículas magnéticas, no obstante, tal como lo muestra la Fig. 6.8b (o la Tabla 6.3), la relación entre la disipación de energía por unidad de masa y la concentración es inversa. Este comportamiento ha sido observado en diferentes estudios, especialmente cuando  $\omega\tau < 1$  y su explicación hasta el momento no es del todo clara [6.12]. Los valores experimentales de  $SAR$  fueron obtenidos por medio de la Ec. (5.3) [6.13], utilizando los valores  $dT/dt$  de la Fig. 6.8a cuando  $t \rightarrow 0$ .

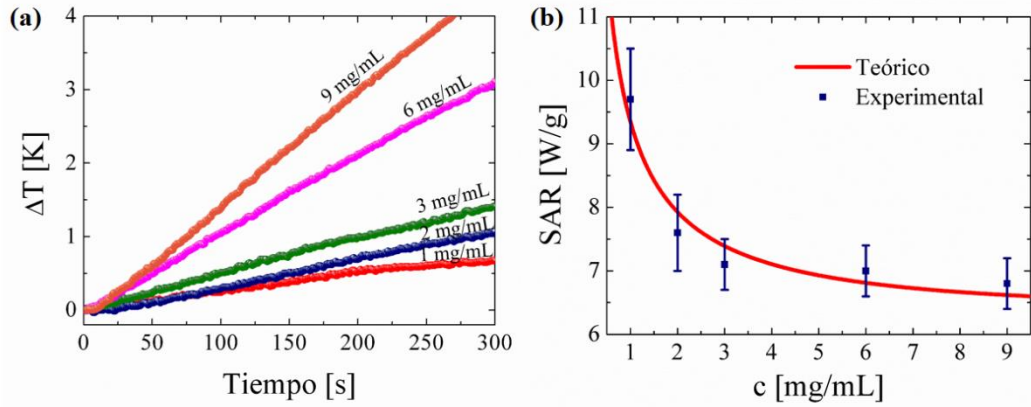
La Ec. (3.1) se puede reescribir como:

$$SAR = SAR_0 \frac{2\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}, \quad (6.37)$$

siendo,

$$SAR_0 = \frac{\mu_0\chi_0\omega H_0^2}{4\rho}, \quad (6.38)$$

el máximo valor que puede alcanzar  $SAR$  cuando un ferrofluido se somete a un campo magnético de frecuencia angular  $\omega$  y amplitud  $H_0$ . En todos los experimentos de HM realizados en esta investigación  $SAR_0 = (82.9 \pm 3.9)$  W/g. El segundo factor es una función dependiente de la variable  $\omega\tau$ , varía entre 0,1 y se le conoce como  $SAR$  normalizada.



**Fig. 6.8.** (a) Incremento en la temperatura en un ferrofluido de magnetita a diferente concentración, cuando es sometido a un campo magnético oscilante de  $H_0 = 10.2$  kA/m y  $f = 354$  kHz. (b) SAR como función de la concentración. Los valores experimentales de SAR fueron obtenidos a partir de la Ec. (5.3) utilizando el valor de la pendiente inicial de la curva  $T$  vs  $t$ , mientras que la curva teórica se construyó a partir del resultado dado por la Ec. (6.42).

En la sección 6.1 se mostró que la interacción dipolar entre las partículas de un ensamble modifica la barrera de energía de la partícula aislada y por consiguiente su tiempo de relajación, entonces la dependencia de la disipación de energía con la interacción se da a través de la función SAR normalizada. Una leve manipulación de la Ec. (6.37) conduce a una ecuación de segundo orden en la variable  $\omega\tau$ .

$$(\omega\tau)^2 - 2 \frac{SAR_0}{SAR} \omega\tau + 1 = 0. \quad (6.39)$$

Utilizando los valores experimentales de SAR obtenidos a partir de la Fig. 6.8a, es posible obtener el tiempo de relajación del ensamble como función de la concentración. Posteriormente con el uso consecutivo de las Ecs. (6.6), (6.2), de la relación  $\mu_0 H_s = \mu_0 \Delta N_{ef}^{(3)} M_s$  y de la Ec. (6.36) se obtiene la dependencia con la concentración de las distancias reducidas promedio  $\bar{\varphi}_\perp$  y  $\bar{\varphi}_\parallel$ . Tales resultados se resumen en la Tabla 6.3. La solución de la Ec. (6.39) conduce a dos valores del tiempo de relajación, que de acuerdo la Fig. 3.2 satisfacen las condiciones  $\omega\tau_1 < 1$  y  $\omega\tau_2 > 1$ , no obstante la

solución  $\tau_2$  conlleva a resultados físicamente no aceptados. Por ejemplo, en este tipo de experimentos el máximo valor de la anisotropía reducida se obtiene cuando las partículas forman cadenas infinitamente largas no interactuantes, es decir que los valores del tiempo de relajación que conlleven a  $\Delta N_{ef}^{(3)} \geq 0.5$  no tienen validez física. Por otro lado, pese a que las partículas magnéticas se encuentren inmersas en un fluido, la relajación de Brown se despreció por dos razones, en primer lugar es un orden de magnitud mayor en comparación con la relajación de Néel y en segundo lugar la formación de aglomerados impiden en gran medida la rotación de las partículas, entonces  $\tau \approx \tau_N$ .

La Ec. (6.36) se puede transformar en:

$$\varphi_{\perp}^3 + (\lambda_1 - 1)\varphi_{\perp}^2 - \frac{\pi\lambda_1}{4}\varphi_{\perp} + \frac{\pi\lambda_1}{2}\left[\frac{1}{3} + \frac{\Delta N_{ef}^{(3)}}{c}\right] = 0. \quad (6.40)$$

Entonces es posible conocer la distancia reducida en la dirección transversal para cada concentración. Si bien no se conoce el cociente de aspecto de las cadenas  $\lambda_1$ , la incertidumbre de este valor no modifica significativamente la solución de la Ec. (6.40)

**Tabla 6.3.** Resumen de los resultados obtenidos a partir de los experimentos de HM: Pendiente inicial de la curva  $T$  vs  $t$ , SAR, tiempo de relajación, energía media de interacción, anisotropía reducida, distancia reducida en dirección transversal y longitudinal, todos en función de la concentración.

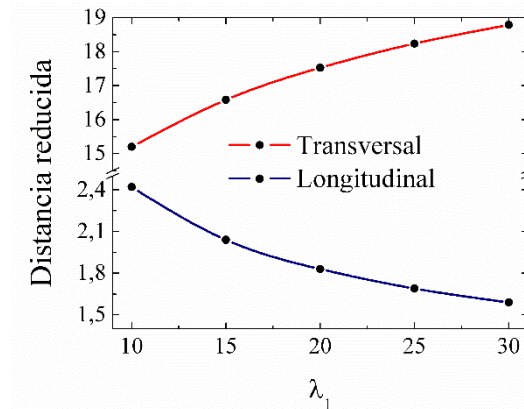
$c$	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$	SAR	$\tau$	$\bar{E}_{int}$	$\Delta N_{ef}^{(3)}$	$\bar{\varphi}_{\perp}$	$\bar{\varphi}_{\parallel}$	
[ $10^{-3}$ % V]	[mg/mL]	[mK/s]	[W/g]	[ns]	[ $10^{-20}$ J]			
0.192	1	2.32	9.7	26.4	1.66	0.227	27.7	2.50
0.384	2	3.64	7.6	20.7	1.51	0.207	20.5	2.09
0.577	3	5.06	7.1	19.3	1.47	0.202	17.3	1.91
1.15	6	10.0	7.0	19.0	1.47	0.201	13.1	1.68
1.73	9	14.6	6.8	18.5	1.45	0.198	11.0	1.57

**Fig. 6.4.** Distancia reducida en dirección transversal y longitudinal como función de cociente de aspecto del aglomerado cilíndrico, a diferentes concentraciones.

	1 mg/mL		2 mg/mL		3 mg/mL		6 mg/mL		9 mg/mL	
	$\varphi_{\perp}$	$\varphi_{\parallel}$	$\varphi_{\perp}$	$\varphi_{\parallel}$	$\varphi_{\perp}$	$\varphi_{\parallel}$	$\varphi_{\perp}$	$\varphi_{\parallel}$	$\varphi_{\perp}$	$\varphi_{\parallel}$
$\lambda_1 = 10$	23.9	3.29	17.9	2.69	15.2	2.42	11.7	2.07	10.0	1.90
$\lambda_1 = 15$	26.4	2.69	19.6	2.24	16.6	2.04	12.6	1.78	10.7	1.65
$\lambda_1 = 20$	28.2	2.36	20.8	1.99	17.5	1.83	13.3	1.61	11.2	1.51
$\lambda_1 = 25$	29.6	2.14	21.7	1.83	18.2	1.69	13.7	1.51	11.5	1.42
$\lambda_1 = 30$	30.7	1.99	22.4	1.71	18.8	1.59	14.1	1.44	11.8	1.36
Promedio	27.7	2.50	20.5	2.09	17.3	1.91	13.1	1.68	11.0	1.57

siempre y cuando la relación de aspecto de las cadenas sea alto, tal como sucede en experimentos de HM [6.11]. Nótese que en la Fig. 4.3 que  $\Delta N$  tiende rápidamente a 0.5 cuando  $\lambda > 10$ .

La solución de la Ec. (6.40) como función de la concentración se llevó a cabo para  $\lambda_1 = 10, 15, 20, 25$  y  $30$ . Los resultados conllevan a una única raíz real la cual se reporta en la Tabla 6.4. A partir de la Ec. (6.35) es posible también obtener la distancia reducida en dirección longitudinal, tales valores se reportan en la misma tabla. En un

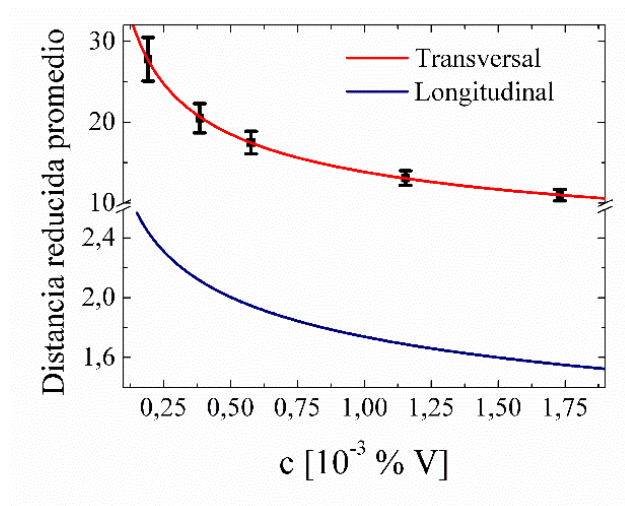


**Fig. 6.9.** Distancia reducida en dirección transversal y longitudinal, ambas como función de la relación de aspecto del aglomerado cilíndrico para la muestra mg/mL.

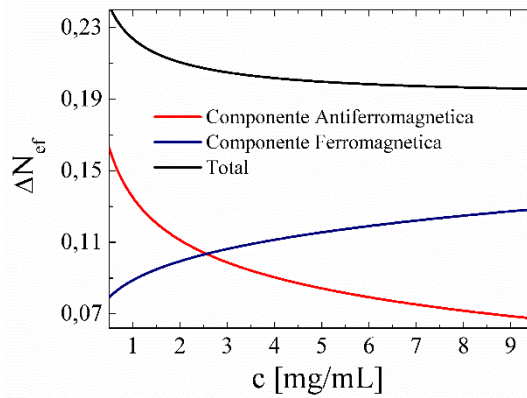
experimento de HM las cadenas lineales se comportan como dipolos gigantes todos apuntando en la dirección del campo magnético, por lo tanto la atracción entre cadenas longitudinales y repulsión entre cadenas transversales se favorece con el tamaño del aglomerado cilíndrico. Este comportamiento es obtenido a través de la solución de la Ec. (6.40) para todas las concentraciones (ver Tabla 6.4), dicha tendencia se aprecia en la Fig. 6.9 para  $c = 3$  mg/mL.

La Fig. 6.10 muestra que las cantidades  $\bar{\varphi}_\perp$  y  $\bar{\varphi}_\parallel$  decrecen con la concentración, un resultado aceptable si se tiene en cuenta que las cadenas experimentan un acercamiento entre sí en todas las direcciones, a medida que la concentración incrementa. Nótese que para concentraciones entre 1 y 9 mg/mL,  $\bar{\varphi}_\perp$  y  $\bar{\varphi}_\parallel$  decrecen el 63% y 40%, respectivamente, un indicativo de que la anisotropía reducida del ensamble es gobernada por la interacción entre cadenas transversales. La distancia reducida promedio  $\bar{\varphi}_\perp$  como función de la concentración, en unidades de fracción de volumen, satisface la siguiente ley de potencias,

$$\bar{\varphi}_\perp = 0.767c^{-0.419}, \quad (6.41)$$



**Fig. 6.10.** Distancia reducida promedio en dirección transversal y longitudinal como función de la concentración del ferrofluido.



**Fig. 6.11.** Separación reducida en dirección longitudinal y transversal de las cadenas como función de la concentración del ferrofluido.

Por lo tanto, para un ferrofluido contenido en una celda rectangular (con  $\Delta N^{(4)} = 1/3$ ), sometido a un campo magnético alterno de frecuencia 354 kHz, la anisotropía reducida como función de la concentración dada por la Ec. (6.36), finalmente se puede expresar como:

$$\Delta N_{ef}^{(3)} = \frac{1}{3}c + \frac{0.375(\lambda_1 - 1)}{\lambda_1}c^{0.162} + \frac{0.287}{\lambda_1}c^{-0.257} - 0.384c^{0.581}. \quad (6.42)$$

Este resultado es útil en el sentido que permite conocer la dependencia de  $SAR$  con la concentración del ferrofluido. Un ajuste mediante el método de mínimos cuadrados permite la construcción de la curva teórica  $SAR$  vs  $c$  de la Fig. 6.8b. El mejor ajuste se obtuvo usando  $\lambda_1 = 18.8$ , la relación de aspecto que conduce al valor medio  $\bar{\varphi}_\perp$  en todas las concentración.

La interacción entre aglomerados colineales es tipo ferromagnética y su efecto es incrementar la anisotropía del ensamble, mientras que la interacción entre aglomerados laterales es tipo antiferromagnética y su efecto es el contrario. La anisotropía reducida de la ecuación (6.42) está conformada por 4 términos de los cuales los primeros dos conforman la componente ferromagnética, mientras el tercero y el cuarto la

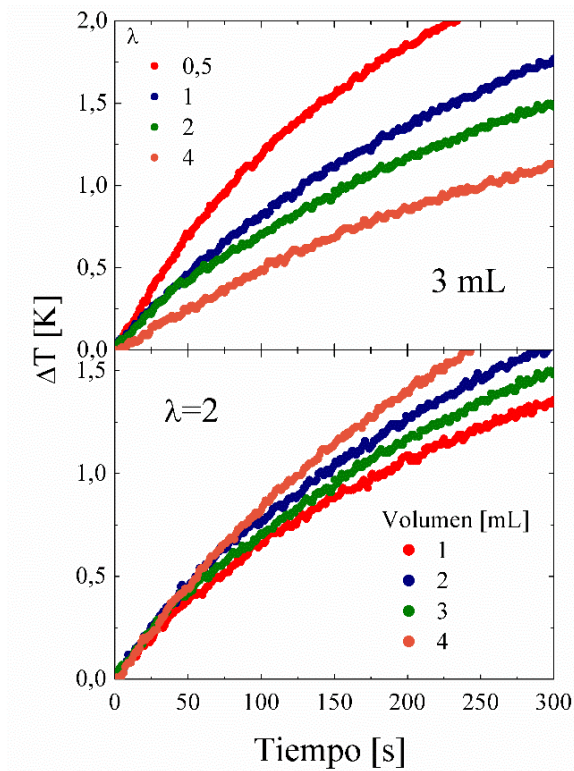


componente antiferromagnética. La Fig. 6.11 muestra el comportamiento de la anisotropía reducida y de sus componentes en función de la concentración del ferrofluido, claramente se observa que la anisotropía reducida tiene la misma tendencia que la componente antiferromagnética, confirmando así que en experimentos de HM, los mecanismos de relajación son dominados por la interacción antiferromagnética que se da entre las cadenas laterales.

#### **6.4.4 Dependencia de SAR con la relación de aspecto y volumen de la muestra**

Los resultados obtenidos hasta el momento han mostrado que la disipación de energía en un ferrofluido sometido a un campo magnético oscilante depende de la anisotropía de forma efectiva del ensamble, la cual es afectada por la interacción entre partículas. De acuerdo con la Ec. (6.28) la concentración no es el único parámetro que afecta la interacción dipolar, por ejemplo  $\Delta N_{ef}$  también depende la forma que adopte el ensamble y del tamaño de sus aglomerados internos. Para una concentración fija, la relación de aspecto del portamuestras no altera significativamente la anisotropía reducida dada por la Ec. (6.42) (primer término de la ecuación), sin embargo podría ser posible que si tenga un efecto notable que este implícito ya sea en el tamaño o en la separación de las cadenas lineales. El número de partículas es proporcional al volumen del ensamble, por lo que también es razonable pensar que exista una dependencia de *SAR* con el volumen. Ambas hipótesis se evaluarán en esta sección.

Los experimentos de HM se llevaron a cabo en la muestra con  $c = 3$  mg/mL. La primera serie de medidas se realizó en muestras con volumen constante (3 mL) variando la relación de aspecto del portamuestras ( $\lambda = 0.5, 1, 2$  y  $4$ ) mientras que en la segunda serie se mantuvo constante el cociente de aspecto ( $\lambda = 2$ ) y se varió el volumen de la muestra (1, 2, 3 y 4 mL). Las medidas se efectuaron en un portamuestras cilíndrico de teflón, las características de cada uno de ellos fueron listadas en la Tabla 5.2.



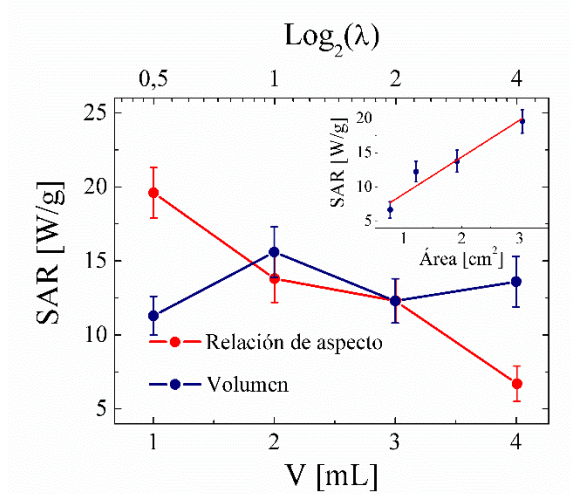
**Fig. 6.12.** Incremento en la temperatura en un ferrofluido de magnetita cuando es sometido a un campo magnético oscilante de  $H_0 = 10.2 \text{ kA/m}$  y  $f = 354 \text{ kHz}$ , a diferente relación de aspecto (arriba) y diferente volumen (abajo).

De acuerdo con la Ec. (5.3), si la concentración de la solución magnética no varía  $SAR$  es proporcional a la pendiente  $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ . Los resultados expresados a través de la Fig. 6.12 muestran la potencia media disipada por unidad de masa es más sensible a cambios en la relación de aspecto del ensamble que a cambios en su volumen. Claramente se observa que la pendiente inicial de la curva de calentamiento decrece a medida que la relación de aspecto incrementa. En relación al volumen, no se aprecia una tendencia clara en la variación de la pendiente cuando el tiempo tiende a cero. También es evidente que para todas las medidas, la razón de cambio  $dT/dt$  decrece con el tiempo, este comportamiento indica que los portamuestras cilíndricos de teflón utilizados en esta serie de experimentos permite en mayor proporción el intercambio de energía con el medio ambiente que el portamuestras rectangular de acrílico utilizado en los experimentos anteriores.

**Tabla 6.5.** Resumen de los resultados obtenidos a partir de los experimentos de HM: Pendiente inicial de la curva  $T$  vs  $t$  y  $SAR$ , como función de la relación de aspecto del ensamble y como función de su volumen.

$\lambda$	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ [mK/s]	$SAR$ [W/g]	$V$ [mg/mL]	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ [mK/s]	$SAR$ [W/g]
0.5	14.07	19.6	1	8.09	11.3
1	9.91	13.8	2	11.21	15.6
2	8.79	12.3	3	8.79	12.3
4	4.81	6.7	4	9.76	13.6

Los valores experimentales de  $SAR$  obtenidos a partir de la aproximación adiabática [6.13], dada por la Ec. (5.3) se listan en la Tabla 6.5 y se grafican en la Fig. 6.13. Si bien la relación de aspecto favorece la interacción ferromagnética y por consiguiente la potencia emitida por el ferrofluido, la Fig. 6.13 muestra un comportamiento totalmente opuesto, en el que  $SAR$  disminuye de 19.6 a 6.7 W/g cuando  $\lambda$  incrementa de 0.5 a 4. Dado que la interacción antiferromagnética es la interacción dominante, la relación inversa entre  $SAR$  y  $\lambda$  es atribuida al incremento de la separación entre cadenas con respecto al cociente de aspecto. Nótese que  $SAR$  crece linealmente con la sección de área transversal del portamuestras (inserto de la Fig. 6.13). Este comportamiento es aceptable si se tiene en cuenta que las cadenas transversales se repelen entre si y que la sección de área transversal del portamuestras decrece con la relación de aspecto. Por otro lado, la condición de concentración constante implica que el diámetro de las cadenas incremente con la separación reducida en la dirección transversal, es decir que disminuir la relación de aspecto favorece la formación de aglomerados de mayor diámetro. La dependencia de  $SAR$  con el volumen del ferrofluido no muestra cambios notables. La razón se puede atribuir a que todos los ensambles son espacialmente equivalentes puesto que tanto el diámetro del portamuestras como la altura del solvente en la medida crecen en igual proporción (ver Tabla 5.2).



**Fig. 6.13.** Dependencia de  $SAR$  con la relación de aspecto del ensamble magnético y con el volumen que lo contiene. El inserto muestra la relación entre  $SAR$  y la sección de área transversal del portamuestras.

Los resultados obtenidos permiten explicar el papel de la interacción dipolar magnética en experimentos de HM. En este tipo de experimentos predomina la interacción dipolar antiferromagnética y su efecto es disminuir el tiempo de relajación efectivo del ensamble. De acuerdo con el comportamiento de la función  $SAR$  normalizada de la Fig. 3.2, la dependencia de  $SAR$  con la interacción depende de qué lado del máximo se realice la medida. Si  $\omega\tau < 1$ , la relación  $SAR$ -interacción es inversa, por ejemplo  $SAR$  decrece con la concentración e incrementa si la relación de aspecto de la muestra decrece. Cuando  $\omega\tau > 1$  las cosas no son tan simples como decir que existe un comportamiento opuesto al del lado izquierdo del máximo. Si  $\omega\tau > 1$ , algunas partículas del ensamble se encuentran en el estado de bloqueo por lo que también se deben considerar las pérdidas de energía por ciclo de histéresis. Si el área del ciclo de histéresis incrementa con  $\omega\tau$ , existe una competencia entre los dos mecanismos de disipación, por ejemplo:  $SAR$  decrece con la relación de aspecto de la muestra (incrementa con la concentración) debido a pérdidas de energía por efectos de relajación e incrementa (y decrece) debido a pérdidas de energía por ciclo de histéresis.

## REFERENCIAS

- [6.1] S. Shtrikman and E. P. Wohlfarth, *Phys. Lett.* **85 A** (1981) 467.
- [6.2] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca and M. P. Morales, *J. App. Phys.* **94** (2003) 3520.
- [6.3] R. C. O'handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley, New York, NY United States, (2000).
- [6.4] J. M. Martínez-Huerta, J. de la Torre Medina, L. Piraux and A. Encinas, *J. Phys.: Condens. Matter.* **25** (2013) 226003.
- [6.5] H. Yuan, Y. Wang Shao-Min Zhou and S. Lou, *Chem. Eng. J.* **175** (2011) 555.
- [6.6] D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, A. Ardu, F. Orru, D. Fiorani, S. Laureti, D. Rinaldi, G. Muscas, G. Concas and G. Piccaluga, *Chem. Mat.* **25** (2013) 2005.
- [6.7] S. H. Masunaga, R. F. Jardim and J. Rivas, *J. App. Phys.* **109** (2011) 07B521.
- [6.8] D. P. E. Dickson, N. M. K. Reid, C. Hunt, H. D. Williams, M. El-Hilo and K. O'Grady, *J. Magn. Magn. Mater.* **125** (1993) 345.
- [6.9] H. El Ghandoor, H. M. Zidan, Mostafa M. H. Khalil and M. I. M. Ismail, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 5734.
- [6.10] S. H. Chaki, Tasmira J. Malek, M. D. Chaudhary, J. P. Tailor and M. P. Deshpande, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **6** (2015) 035009.
- [6.11] B. Mehdaoui, R. P. Tan, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, B. Chaudrer and M. Respaud, *Phys. Rev. B.* **87** (2013) 174419.
- [6.12] Alison E. Deatsch and Benjamin A. Evans, *J. Magn. Magn. Mater.* **354** (2014) 163.
- [6.13] R. E. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.* **252** (2002) 370.

# CONCLUSIONES

---

Partiendo de la aproximación de campo medio se ha desarrollado un modelo teórico simple que permitió conocer como la interacción dipolar magnetostática afecta el tiempo de relajación de Néel de un ensamble de partículas. Una serie de resultados importantes surgen después de conocer dicha dependencia: 1) se determinó el efecto de la interacción dipolar sobre las propiedades superparamagnéticas de un ensamble de partículas, 2) se desarrolló un modelo para determinar experimentalmente el tiempo de intento  $\tau_0$ , y 3) se comprendió el papel de la interacción dipolar en los experimentos de HM.

Si el tiempo de relajación de Néel depende del factor de Boltzmann  $\sigma$ , el tiempo de relajación de un ensamble interactuante se puede expresar de dos maneras equivalentes, ya sea como una perturbación en la barrera de energía de la partícula aislada o como una perturbación en la energía térmica. Esta manera de abordar el problema fue la clave para el desarrollo de este estudio.

Se definió  $\alpha$  como el parámetro de interacción porque está fuertemente relacionado con el número de momentos magnéticos que apuntan en la dirección del campo de interacción. La interacción dipolar entre partículas es débil cuando  $\alpha < 0.4$ , intermedia si  $0.4 < \alpha < 2$  y fuerte cuando  $\alpha > 2$ .

La anisotropía de forma efectiva del ensamble se escribió en términos de dos componentes, denominadas componente dipolar ferromagnética y componente dipolar antiferromagnética, las cuales crecen y decrecen con la interacción, respectivamente. Si la interacción ferromagnética predomina en el ensamble la temperatura de bloqueo incrementa con la interacción. El comportamiento contrario en la temperatura de bloqueo se presenta cuando la interacción antiferromagnética es la dominante. El desplazamiento máximo y mínimo de la temperatura de bloqueo como consecuencia de la interacción dipolar es proporcional al cuadrado de su magnetización de saturación e inverso a la anisotropía efectiva de la partícula aislada. Si el ensamble de partículas es observado siempre con la misma técnica experimental, tal que el tiempo característico de la medición no cambie, el cociente entre la anisotropía efectiva del ensamble y su temperatura de bloqueo permanece constante.

Se realizó una modificación al modelo de Dickson para determinar experimentalmente el tiempo de intento  $\tau_0$ . El nuevo modelo permite determinar el tiempo de intento de la partícula aislada aunque inicialmente se tomen en cuenta los efectos de la interacción.

En los experimentos de HM, la potencia media emitida por unidad de masa es gobernada por la interacción dipolar antiferromagnética presente entre las cadenas transversales que se forman en el ferrofluido. Si  $\omega\tau < 1$ , la relación entre *SAR* y la interacción dipolar antiferromagnética es inversa: *SAR* decrece con la concentración del ferrofluido e incrementa cuando disminuye la relación de aspecto del portamuestras que lo contiene. Si  $\omega\tau > 1$ , *SAR* crece con la interacción dipolar antiferromagnética debido a los mecanismos de relajación, sin embargo en este caso también es necesario considerar las pérdidas de energía por ciclo de histéresis.

## APÉNDICE A

# NOMENCLATURA

---

- $a$  Cociente entre  $\Delta E_1$  y  $\Delta E_2$
- $a^{(i)}$   $a$  en el estado  $i$
- $A$  Área del ciclo de histéresis en unidades de  $BH$
- $b$  Cociente entre  $T_{B1}$  y  $T_{B2}$
- $b^{(i)}$   $b$  en el estado  $i$
- $B$  Inducción magnética
- $B_{2n}$  Números pares de Bernoulli
- $c$  Concentración del ferrofluido
- $C$  Calor específico
- $d_i$  Distancia más corta centro a centro entre dos elementos  $i$
- $d_{hkl}$  Distancia entre planos adyacentes de la familia  $(hkl)$
- $d'_i$  Distancia más corta entre superficies de dos elementos  $i$
- $E$  Energía
- $\bar{E}_{int}$  Energía media de interacción
- EDX Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-x
- $f$  Frecuencia
- $f_0$  Factor de frecuencia
- $F_i$  Fracción del volumen del elemento  $i+1$  ocupada por el elemento  $i$
- $F_{ic}$  Valor crítico de la fracción de volumen  $F_i$



$h$	Altura del cilindro
$H$	Campo magnético externo
$H_0$	Amplitud del campo magnético ac
$H_d$	Campo magnético desmagnetizante
$H_{int}$	Campo magnético de interacción
$H_s$	Campo magnético de anisotropía
HM	Hipertermia magnética
HR	Alta resolución
$k$	Orden de la anidación de un ensamble de partículas
$K$	Anisotropía magnética efectiva
$K_B$	Constante de Boltzmann
$K_{mc}$	Anisotropía magnetocristalina
$K_{me}$	Anisotropía magnetoelastica
$K_s$	Anisotropía de forma
$K_{self}$	Anisotropía de forma de la partícula libre
$K_\alpha$	Tipo de rayos-x
$K^{(i)}$	Anisotropía efectiva en el estado $i$
$K^*$	Anisotropía de forma del ensamble debido a la interacción dipolar
$K_{AF}^*$	Componente antiferromagnética de $K^*$
$K_F^*$	Componente ferromagnética de $K^*$
$L$	Longitud de la varilla
$L(\xi)$	Función de Langevin
$m$	Masa
$M$	Magnetización
$M_i$	Magnetización inicial
$M_s$	Magnetización de saturación
$n$	Número de partículas por unidad de volumen
$N$	Tensor de forma
$N_{dip}$	Tensor de forma efectivo dipolar

$N_{ef}$	Tensor de forma efectivo
$N_i$	Factor desmagnetizante en la dirección $i$
$N^{(i)}$	Factor desmagnetizante del elemento $i$
$P$	Potencia
$\bar{P}$	Potencia media por unidad de volumen
$Q$	Calor
$r$	Radio
$SAR$	Specific absorption rate
$SAR_0$	Máximo valor de $SAR$ en un experimento de hipertermia magnética
$SLP$	Specific loss power
SP	Superparamagnético(a)
$t$	Tiempo
$t_{0i}$	Producto entre el tiempo de intento y el factor $\sigma^{1/2}$ evaluado en $T_{Bi}$
$t_i$	Tiempo característico de medición de la técnica $i$
$t_m$	Tiempo característico de medición
$T$	Temperatura
$T_B$	Temperatura de bloqueo
$T_{Bi}$	Temperatura de bloqueo obtenida por la técnica $i$
$T_B^{(i)}$	Temperatura de bloqueo en el estado $i$
$T^*$	Temperatura de interacción
$T_{Bmax}^{(i)}$	Temperatura de bloqueo máxima en el estado $i$
$T_{Bmin}^{(i)}$	Temperatura de bloqueo mínima en el estado $i$
TEM	Microscopía de electrones de transmisión
$u$	Valor alrededor del cual se realiza la expansión en series de Taylor de la función $f(\varepsilon)$
$U$	Energía interna
$V$	Volumen de la partícula
$V_c$	Volumen crítico de la partícula para la transición al estado de bloqueo

$V_H$	Volumen hidrodinámico
$W$	Trabajo
XRD	Difracción de rayos-x
$\alpha$	Cociente entre la energía magnética de interacción y la energía térmica
$\beta$	Constante de amortiguamiento
$\gamma$	Radio giromagnético del electrón
$\delta$	Espesor del surfactante
$\Delta E$	Barrera de energía
$\Delta E_i$	Barrera de energía obtenida por la técnica $i$
$\Delta N$	Anisotropía reducida
$\Delta N_{AF}$	Componente antiferromagnética de $\Delta N_{ef}$
$\Delta N_{ef}$	Anisotropía reducida efectiva
$\Delta N_F$	Componente ferromagnética de $\Delta N_{ef}$
$\Delta N^{(i)}$	Anisotropía reducida del elemento $i$
$\Delta N_{ef}^{(k)}$	Anisotropía reducida efectiva de un ensamble con anidación de orden $k$
$\Delta U$	Cambio en la energía interna
$\varepsilon$	Cociente entre la energía de interacción media y la barrera de energía de la partícula aislada
$\eta$	Coefficiente de viscosidad
$\theta$	Angulo entre el eje fácil y la magnetización. En un difractograma de rayos-x la variable $2\theta$ denota el ángulo de la difracción.
$\lambda$	Relación de aspecto
$\mu$	Momento magnético de la partícula
$\mu_0$	Permeabilidad magnética del vacío
$\xi$	Razón entre la energía magnética y la energía térmica
$\xi_{max}$	$\xi$ evaluado en $H = H_0$
$\rho$	Densidad volumétrica del material magnético
$\sigma$	Cociente entre la barrera de energía y la energía térmica
$\sigma_i$	Valor de $\sigma$ en el estado $i$

$\bar{\sigma}$	Cociente entre $\sigma_2^a$ y $\sigma_1^b$
$\tau$	Tiempo de relajación efectivo
$\tau_0$	Tiempo de intento
$\tau_N$	Tiempo de relajación de Néel
$\tau_B$	Tiempo de relajación de Brown
$\tau_0^{(i)}$	Tiempo de intento en el estado $i$
$\tau'_0$	Producto entre el tiempo de intento y la barrera de energía
$\varphi_{\parallel}$	Distancia reducida en dirección longitudinal de las cadenas
$\varphi_{\perp}$	Distancia reducida en dirección transversal de las cadenas
$\bar{\varphi}_{\parallel}$	Distancia reducida promedio en dirección longitudinal de las cadenas
$\bar{\varphi}_{\perp}$	Distancia reducida promedio en dirección transversal de las cadenas
$\phi$	Diámetro de la partícula
$\Phi_m$	Potencial magnético
$\chi$	Susceptibilidad magnética
$\chi_0$	Susceptibilidad magnética en equilibrio
$\chi'$	Componente real de la susceptibilidad magnética
$\chi''$	Componente imaginaria de la susceptibilidad magnética
$\bar{\chi}_0$	Susceptibilidad magnética en equilibrio promedio
$\omega$	Frecuencia angular