

Universidad de Antioquia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Instituto de Física



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**
1 8 0 3

**Simulación Computacional de Fluidos Magnéticos Diluidos con
Potencial de Aplicación en Hipertermia Magnética**

Juan Camilo Zapata Ceballos
Autor

Johans Restrepo Cárdenas, Ph.D.
Asesor

Tesis
Maestría en Física

Medellín, Colombia
2021

*«El hombre es lo que debe ser, mediante
la educación, mediante la disciplina»*

G. Hegel (1770-1831)

Agradecimientos

Me siento muy satisfecho al culminar con éxito mis estudios de Maestría en Física y esta tesis. Esto se debe en gran medida a que en el transcurso de mi vida personal y académica he tenido la ayuda y el consejo de un sin número de personas a las cuales dedico esta investigación.

Quiero agradecer a mi mamá, Luz Marina Ceballos, quien como madre soltera me ha criado y ha estado en los momentos más difíciles, así como también, en los más felices de mi vida. Ella ha dedicado gran parte de su vida para que yo sea una persona con buenos principios y valores. También quiero agradecer a mi familia por todo su apoyo tanto en lo moral como en lo económico para realizar mis estudios, por sus jornadas domingueras para jugar dominó y cartas con tal de que yo me desestresara del estudio y cambiara de ambiente.

Si académicamente soy lo que soy es gracias al los profesores e integrantes del Instituto de Física de la Universidad de Antioquia quienes me han guiado. Especialmente doy mención a Johans Restrepo, mi asesor, quien desde que lo conozco se ha interesado por mis capacidades, me ha dado la oportunidad de trabajar y aprender a su lado, me ha motivado bastante en este trabajo tanto en su realización como en su escritura. Por otro lado, agradezco sinceramente a Óscar Restrepo el almacenista del Instituto de Física quien me dio la primera oportunidad de empleo. Él me enseñó a ser ordenado, a tener disciplina y ser puntual. Gracias a él adquirí un gran amor por el trabajo y, además, fue quien pulió muchos aspectos experimentales en mi formación como físico. Un agradecimiento especial a Manuel Páez, Daniel Jaramillo y Óscar Zapata físicos de la universidad, quienes despertaron todo mi potencial en lo computacional y en lo teórico, me inspiraron a ser como ellos y me enseñaron que la física es un estilo de vida en el que todo el tiempo te estás sorprendiendo. Agradezco también al profesor Hernán David Salinas por su apoyo y soporte en el uso de herramientas computacionales para llevar a cabo este trabajo.

Finalmente, siento mucha gratitud con la Universidad de Antioquia y con su personal administrativo en especial con el Vicedecano de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Juan Felipe Rodríguez y su secretaria Silvia Elena Casas, pues han sido muy serviciales y me han ayudado con los asuntos administrativos y legales. También quiero agradecer al Fondo de Becas de Maestría por patrocinar mis estudios de posgrado y hacer posible este logro. Gracias a la Vicerrectoría de Investigación por financiar el proyecto Simulmag2 que hizo posible mi primera publicación internacional. Con cariño,

Juan Camilo Zapata Ceballos

Lista de Símbolos y Abreviaturas

Símbolos

Escalares

- H_C Campo Coercitivo
- H_K Campo de Anisotropía Magneto-Cristalina (Magnitud)
- H_0 Campo Magnético Externo (Magnitud, Amplitud Máxima)
- ζ Coeficiente de Arrastre
- K_{eff} Constante de Anisotropía Magneto-Cristalina (Efectiva)
- k_B Constante de Boltzmann
- C Constante de Curie/Constante de Curie-Weiss
- ρ Densidad
- ΔR Desviación Estándar (Radio, Distribución Normal Logarítmica)
- U_A Energía Potencial de Anisotropía Magnética
- U_Z Energía Potencial de Zeeman
- U Energía Potencial Total
- \mathcal{L} Funcional de Langevin
- δ Grosor Coraza
- L Longitud (Región Contenedora, Total)
- M_S Magnetización de Saturación
- M_R Magnetización Remanente
- μ Momento Magnético (Magnitud)
- N Número de Partículas
- α Parámetro de Amortiguamiento
- μ_0 Permeabilidad del Vacío
- ρ_B Probabilidad de Rotación de Brown

ρ_N	Probabilidad de Rotación de Néel
R_0	Radio Promedio
R_p	Radio Nanopartícula
R_n	Radio Núcleo Magnético
γ	Relación Giromagnética Electrónica
χ_F	Susceptibilidad Magnética (Ferromagneto)
χ_P	Susceptibilidad Magnética (Paramagneto)
T	Temperatura Absoluta
T_C	Temperatura Crítica (Transición de Fase Magnética)
T_B	Temperatura de Bloqueo
T_0	Temperatura de Fusión (Solvente)
t	Tiempo
τ_0	Tiempo Característico
τ_B	Tiempo de Relajación de Brown
τ_N	Tiempo de Relajación de Néel
τ_{eff}	Tiempo de Relajación Efectivo
η	Viscosidad
V	Volumen (Región Contenedora, Total)
Ω_p	Volumen Nanopartícula (Hidrodinámico)
Ω_n	Volumen Núcleo Magnético

Vectores

\vec{H}_{int}	Campo de Interacción
\vec{H}_{eff}	Campo Magnético Efectivo
\vec{H}_{th}	Campo Térmico
\hat{n}	Eje Fácil (Dirección, Anisotropía Magneto-Cristalina)
\vec{B}	Inducción Magnética
\vec{H}	Intensidad de Campo Magnético
\vec{M}	Magnetización (Volumétrica)
$\vec{\mu}$	Momento Magnético
\hat{m}	Momento Magnético (Dirección)

$\vec{\theta}_{int}$ Torque de Interacción

$\vec{\theta}_{eff}$ Torque Efectivo

$\vec{\theta}_{th}$ Torque Térmico

Sustancias

H₂O Agua

Fe₂O₃ Ferrita

Fe₃O₄ Magnetita

CoFe₂O₄ Ferrita de Cobalto

Abreviaturas

RO Aleatoriamente Orientado (Randomly Oriented)

DDB Banco de Datos de Dortmund (Dortmund Data Bank)

MCMC Cadenas de Markov Monte Carlo (Markov Chain Monte Carlo)

MD Dinámica Molecular (Molecular Dynamics)

FM Fluido(s) Magnético(s)

LLG Landau-Lifshitz-Gilbert

MO Magnéticamente Orientado (Magnetically Oriented)

MH Metropolis-Hastings

TEM Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy)

MC Monte Carlo

NPM Nanopartícula(s) Magnética(s)

MCS Pasos de Monte Carlo (Monte Carlo Steps)

SLP Pérdida de Potencia Específica (Specific Loss Power)

SI Sistema Internacional de Unidades

SAR Tasa de Absorción Específica (Specific Absorption Rate)

UR Unidades Reducidas

VFT Vogel-Fulcher-Tammann

Índice General

Resumen	1
Producción Científica	3
1. Introducción	5
1.1. Justificación	6
1.2. Objetivos	7
1.2.1. Objetivo General	7
1.2.2. Objetivos Específicos	7
2. Marco Teórico	9
2.1. Magnetismo	9
2.1.1. Cuantificadores del Magnetismo	10
2.1.2. Tipos de Magnetismo	12
2.1.3. Histéresis Magnética	14
2.2. Modelo Teórico-Fenomenológico	15
2.2.1. Hipótesis de Trabajo	16
2.2.2. Distribución de Tamaño	17
2.2.3. Interacciones y Dinámica	18
2.2.4. Viscosidad	20
2.3. Mecanismos de Rotación	21
2.3.1. Rotación de Néel	22
2.3.2. Rotación de Brown	24
2.3.3. Tiempo Efectivo y Probabilidad de Rotación	24
2.4. Hipertermia Magnética	26
2.4.1. Pérdida de Potencia Específica	27

2.4.2. Aplicaciones Biomédicas	27
3. Detalles Computacionales	29
3.1. Unidades Reducidas	29
3.2. Cómputo de Propiedades	33
3.2.1. Ciclo de Histéresis Magnética	34
3.2.2. Campo Coercitivo	35
3.2.3. Pérdida de Potencia Específica	35
3.3. Cadenas de Markov Monte Carlo	36
3.3.1. Algoritmo de Metropolis–Hastings vía Tasa de Aceptación	36
3.3.2. Diagnóstico del Muestreador Monte Carlo	40
3.4. Integración de Ecuaciones de Movimiento	43
3.4.1. Algoritmo de Heun-Stratonovich	43
3.4.2. Fluctuaciones Térmicas	45
3.4.3. Convergencia	46
4. Resultados del Esquema MCMC	51
4.1. Parámetros Físicos y de Simulación	51
4.2. Rol de la Tasa de Aceptación Γ_θ	52
4.3. Rol de la Temperatura T	55
5. Resultados del Esquema LLG	59
5.1. Parámetros Físicos y de Simulación	59
5.2. Rol de la Frecuencia f	60
5.3. Rol de la Temperatura T	63
5.4. Rol de la Dispersión de Tamaño del Núcleo ΔR_n	67
5.5. Evidencia Experimental	71
6. Conclusiones	77
6.1. Esquema MCMC	77
6.2. Esquema LLG	78
Apéndice	81
A1. Perdida de Potencia Específica	81

A2. Energía Potencial de Zeeman Reducida	83
A3. Energía Potencial de Anisotropía Reducida	83
A4. Ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert Reducida	84
A5. Campo Efectivo Reducido	84
A6. Ecuación de Torque Reducida	85
A7. Torque Efectivo Reducido	85
A8. Campo Térmico Reducido	86
A9. Torque Térmico Reducido	87
A10. Rotación del Momento Magnético	88
A11. Campo Térmico de Wiener	90
A12. Torque Térmico de Wiener	91
A13. Campo Térmico: Correlación Corregida	92
A14. Perspectivas	94

Referencias **95**

Índice de Figuras

2.1	Dipolo magnético.	10
2.2	Dominios magnéticos.	13
2.3	Diagrama M vs H	15
2.4	Ciclo de histéresis.	15
2.5	Estructura de nanopartícula magnética.	16
2.6	Dispersión de tamaño.	17
2.7	Viscosidad del solvente en función de la temperatura.	21
2.8	Mecanismo de rotación de Néel.	22
2.9	Representación de los regímenes (a) superparamagnético y (b) bloqueado bajo la relajación de Néel. La coraza se omite por simplicidad.	23
2.10	Mecanismo de rotación de Brown.	24
2.11	Tiempos de relajación y probabilidades de rotación dependientes del radio de núcleo magnético para $T = 293$ K y $\eta \approx 10^{-4}$ Pas.	25
2.12	Tiempos de relajación y probabilidades de rotación dependientes de la temperatura para $R_n = 8$ nm.	26
2.13	Esquema simple del tratamiento alternativo contra el cáncer por hipertermia magnética [37].	28
3.1	Obtención del ciclo de histéresis magnética.	34
3.2	Obtención de la pérdida de potencia específica.	35
3.3	Cono usado para elegir el movimiento aleatorio del momento magnético.	37
3.4	(a, d, g) Magnetización reducida de una sola partícula en función de los pasos de Monte Carlo para porcentajes de aceptación de 10% (naranja), 50% (rojo) y 90% (negro), respectivamente. (b, e, h) muestran la función de autocorrelación para el campo magnético $H \approx H_0$ y (c, f, i) para $H < H_0$	41

3.5	Magnetización reducida en función del campo externo para porcentajes de aceptación de (a) 10 %, (b) 50 % y (c) 90 %. Los resultados sin retraso se dibujan con líneas continuas y aquellos con una demora de 10 MCS con el marcador x.	41
3.6	Magnetización en función del tiempo para diferentes valores de α	46
3.7	Microestados de momento magnético para parámetros de amortiguamiento de $\alpha = 0.1$ (izquierda) y de $\alpha = 1.0$ (derecha).	47
3.8	Microestados de inversión del momento magnético.	48
3.9	Microestados de rotación de la nanopartícula magnética.	48
4.1	Magnetización reducida (a) , tasa de aceptación (b) y apertura del cono (c) en función del campo magnético externo.	52
4.2	(a) Magnetización reducida, (b) tasa de aceptación y (c) apertura del cono en función de los pasos de Monte Carlo.	54
4.3	Magnetización reducida en función del campo externo para porcentajes de aceptación de (a) 10 %, (b) 50 % y (c) 90 %, (d) tasa de aceptación y apertura del cono (e) . Todo lo anterior para diferentes valores de temperatura.	55
4.4	(a) Magnetización reducida, (b) tasa de aceptación y (c) apertura del cono en función del campo magnético externo para $\Gamma_\theta = 50\%$	57
5.1	Magnetización reducida en función del campo reducido para diferentes valores de frecuencia y un radio de núcleo magnético por nanopartícula de 8 nm.	61
5.2	(a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función de la frecuencia para diversos tamaños de núcleo magnético.	61
5.3	Magnetización reducida en función del campo externo con una frecuencia de 600 kHz, para diferentes tamaños de núcleo magnético y una temperatura de 300 K.	62
5.4	(a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función del tamaño de nanopartícula para diversas frecuencias de oscilación del campo externo.	63
5.5	Magnetización en función del campo externo para temperaturas de 260 K y 300 K y un radio de núcleo magnético por nanopartícula de 8 nm.	64
5.6	(a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función de la temperatura para diversos tamaños de núcleo magnético.	65
5.7	(a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función del tamaño de nanopartícula para diferentes temperaturas.	66

5.8	Magnetización en función del campo externo para temperaturas de 260 K y 300 K y un radio de núcleo magnético por nanopartícula de 6 nm.	66
5.9	Magnetización reducida en función del campo magnético externo para diferentes medidas de dispersión y un radio base de 8 nm.	67
5.10	Histograma (barras) de tamaño de núcleo magnético para una medida de dispersión (a) de 0.2 y (b) de 0.4 y un tamaño base o mediana de 8 nm. Las líneas sólidas representan la curva teórica para la distribución normal logarítmica.	68
5.11	(a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función de la medida de dispersión de tamaño para diversos tamaños base de núcleo magnético.	69
5.12	Magnetización reducida en función del campo externo para diferentes tamaños base de núcleo magnético y una medida de dispersión de 0.2. . . .	70
5.13	(a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función del tamaño base de nanopartícula para diferentes medidas de dispersión. . . .	70
5.14	Pérdida de potencia específica en función del tamaño de nanopartícula para diferentes frecuencias. (símbolos abiertos) Experimento y (símbolos cerrados) simulación vía la ecuación estocástica de Landau–Lifshitz–Gilbert. [58] . . .	72
5.15	Ciclos de histéresis a 5 K para fluidos magnéticos basados en ferrita de cobalto y 1-octadeceno. (negro) Sistema aleatoriamente orientado y (rojo) sistema magnéticamente orientado. [60]	73
5.16	Medidas de SAR dependientes de la temperatura para una intensidad de campo magnético de 15 kAm^{-1} y frecuencias de oscilación de 75, 531 y 1031 kHz. [59]	75
A1.1	Ciclo de histéresis.	82
A10.1	Rotación polar del momento magnético. (a) en la representación tridimensional (3D) y (b) en la representación bidimensional (2D).	88
A13.1	Microestados de momento magnético generados por la expresión de Reeves y Shasha [23, 24], para $\alpha \rightarrow 0$ (izquierda) y $\alpha \rightarrow \infty$ (derecha).	92
A13.2	Microestados de momento magnético generados por la expresión 2.20, para $\alpha \rightarrow 0$ (izquierda) y $\alpha \rightarrow \infty$ (derecha).	93

Índice de Tablas

2.1. Momento magnético intrínseco de partículas elementales [10].	10
2.2. Propiedades físicas de la magnetita [17, 22].	19
3.1. Cantidades y parámetros físicos que intervienen en el sistema de nanopartículas magnéticas y su unidad en el sistema internacional (SI).	30
3.2. Transformación de cantidades y parámetros físicos que intervienen en el sistema de nanopartículas magnéticas a unidades reducidas (UR).	31
3.3. Coeficientes de difusión en unidades reducidas.	32

Resumen

En este trabajo se lleva a cabo una síntesis computacional de nanopartículas magnéticas monodominio de magnetita en polvo seco y en suspensión coloidal con un solvente no magnético, con el fin de estudiar la respuesta de la magnetización de la muestra a la presencia de campos magnéticos externos dependientes del tiempo. Con lo anterior se caracteriza el campo coercitivo y la magnetización remanente, de igual forma, se computa la pérdida de potencia específica que permite cuantificar la capacidad de hipertermia magnética del sistema. Con ésta última, se evalúa el potencial de la muestra magnética para ceder o disipar calor a su entorno. Se discute su posible implementación en aplicaciones biomédicas en tratamientos alternativos contra el cáncer.

En nuestro modelo consideramos un sistema altamente diluido, situación que nos permite despreciar las interacciones magnéticas entre los momentos magnéticos asociados a las nanopartículas. Para efectos simples, implementamos un Hamiltoniano que incluye los términos de energía de Zeeman de acople del momento con un campo magnético externo y la energía de anisotropía magneto-cristalina uniaxial caracterizada por la presencia de un eje fácil que media la interacción de este eje con el momento. Usamos dos diferentes esquemas numéricos para simular este sistema físico.

Por un lado, se implementa un método canónico estándar basado en cadenas de Markov Monte Carlo. Nuestra técnica se basa en el algoritmo de Metropolis–Hastings y se pone en práctica el concepto de tasa de aceptación, donde se permite aceptar nuevas actualizaciones de momentos magnéticos a una tasa constante mediante un mecanismo auto-adaptativo para la amplitud de rotación de Néel. La influencia de esta propuesta sobre las propiedades magnéticas de nuestro sistema se explora para una amplia gama de tasas de aceptación. Nuestros resultados permiten la reproducción de la ocurrencia de estados bloqueados y superparamagnéticos para valores de tasa de aceptación alta y baja, respectivamente, a partir de los cuales se infiere un vínculo con el tiempo de medición. Además, también se presenta y se discute la interacción entre la tasa de aceptación y la temperatura en las curvas de magnetización y la evolución temporal de los procesos de saturación.

Por otro lado, en nuestro segundo esquema, la dinámica del sistema se conduce usando la ecuación diferencial estocástica de Landau–Lifshitz–Gilbert que dictamina la evolución temporal del momento magnético, en combinación con una ecuación de torque, derivable de principios variacionales, sobre el eje fácil que da cuenta de la rotación de la partícula influenciada por la presencia de medio viscoso. En este orden de ideas los mecanismos de

rotación de Néel y de Brown son considerados. Se examina la influencia de la frecuencia de oscilación del campo magnético externo, de la temperatura del baño térmico, de la viscosidad del solvente, del tamaño de nanopartícula y de su distribución sobre las propiedades magnéticas mencionadas. Asimismo, se logra nuevamente la reproducción de la ocurrencia de estados bloqueados y superparamagnéticos típicos en estos fluidos.

Palabras Claves: fluidos magnéticos; nanopartículas magnéticas; anisotropía magnetocristalina uniaxial; histéresis magnética; superparamagnetismo; cadenas de Markov Monte Carlo; algoritmo de Metropolis–Hastings; tasa de aceptación; Landau–Lifshitz–Gilbert.

Producción Científica

De esta tesis, hasta la fecha, han resultado como productos científicos los siguientes trabajos:

Artículos:

1. Zapata, J.C.; Restrepo, J. Self-Adaptive Acceptance Rate-Driven Markov Chain Monte Carlo Method Applied to the Study of Magnetic Nanoparticles. *Computation* **2021**, 9, 124. <https://doi.org/10.3390/computation9110124>

Congresos y Simposios:

1. Zapata, J.C.; Restrepo, J. (2021). Self-Adaptive Acceptance Rate-Driven Markov Chain Monte Carlo Method Applied to the Study of Magnetic Nanoparticles. *16th International Seminar on Condensed Matter Physics and Statistical Physics (SIMAFE 2021)*.

Introducción

Los fluidos magnéticos (FM) son sustancias que se componen de nanopartículas de monodominio magnético en suspensión coloidal con un fluido portador no magnético que, generalmente puede ser agua o algún compuesto orgánico. Las investigaciones recientes en el ámbito experimental de este tipo de fluidos han revelado información útil sobre el comportamiento, tamaño, forma y los procesos físico-químicos que sufren dichas partículas, siendo este conocimiento un punto de partida significativo para la adquisición y la exploración de nuevas tecnologías relacionadas con este tipo de sistemas.

Por otro lado, los desarrollos experimentales que se han llevado a cabo con estos fluidos han expuesto una amplia gama de aplicaciones que se extienden sobre diversos campos del conocimiento, empezando por la ciencia básica y la ingeniería, para finalizar en la biomedicina. En lo que concierne a esta última se destacan tres importantes utilidades por su gran impacto a la salud pública; por ejemplo, existe la posibilidad de combinar dichos fluidos con medicamentos y fármacos para luego transportarlos y depositarlos controladamente en partes específicas del cuerpo humano usando campos magnéticos externos (B. Polyak y G. Friedman 2009) [1]. De igual forma, estas sustancias se pueden usar como agentes de contraste en procedimientos de resonancia magnética (R. Weissleder and P. Reimer 1993) [2] y finalmente, se pueden implementar en tratamientos alternativos contra el cáncer mediante el uso de la técnica de hipertermia o calentamiento magnético (A. Jordan et al. 1999) [3].

En los tratamientos contra el cáncer, históricamente se han usado procedimientos invasivos que pueden ocasionar efectos secundarios dañinos para el paciente que se somete a ellos. Se pueden encontrar los tratamientos con quimioterapia, la terapia hormonal y la extirpación quirúrgica los cuales tienen como objetivo destruir y eliminar las células cancerígenas. Sin embargo, en el camino pueden arrasarse también con células sanas y dañar tejidos, generar náuseas y diarrea, provocar cambios en el cabello y la piel (G. Fabbrocini et al. 2012) [4], afectar la fertilidad (Z. Blumenfeld 2012) [5] y en el peor de los casos no solucionar el problema de las células malignas por completo, pues una fracción puede resistir a la terapia y multiplicarse con el tiempo (E. G. Moros et al. 2010) [6].

El uso de la hipertermia para tratar el cáncer; por otro lado, ha surgido desde hace varias décadas, como una alternativa un poco menos invasiva y con menores efectos secundarios. Entre estas se destaca la hipertermia local, que consiste en suministrar calor por un determinado tiempo a una pequeña región tumoral usando ondas electromagnéticas (X. Liu et al. 2017 y P. P. Lele 1980) [7, 8] con el objetivo de aumentar la temperatura para destruir las células cancerígenas. No obstante, pueden generarse igualmente efectos nocivos, ya que en el proceso pueden destruirse células sanas y el calor aplicado puede no ser uniforme sobre la región de interés, reduciendo la efectividad del tratamiento.

Para evadir dichos inconvenientes se introduce la terapia por hipertermia magnética, que consiste en inyectar el fluido magnético en las zonas afectadas para luego ser calentados externamente mediante el uso campos magnéticos alternos. Este tratamiento tiene ventajas importantes como por ejemplo la posibilidad de sinterizar nanopartículas magnéticas biocompatibles con el cuerpo, que se adhieran selectivamente a las células cancerígenas, reduciendo así el factor azar y la cantidad de partes sanas afectadas (R. Dhavalikar et al. 2019) [9]. Asimismo, el calor que se genera puede ser en teoría monitoreado permitiendo mayor control por parte del especialista al realizar dicho procedimiento y así minimizar los riesgos.

Finalmente, los avances científicos en términos experimentales, teóricos y de simulaciones por ordenador se centran esencialmente en obtener fluidos magnéticos compatibles con el cuerpo humano, en el control del calor a disipar y en explorar las características físicas y químicas de dichas nanopartículas para que se pueda obtener un óptimo trabajo y sea posible una aplicación efectiva que permita mejorar la calidad de vida de los pacientes.

1.1. Justificación

Aunque la tecnología detrás de los fluidos magnéticos es muy prometedora, se hace imprescindible incorporar un estudio de sus propiedades y sus características desde un punto de vista computacional, puesto que, actualmente hay un limitado acceso teórico y experimental, debido a la dificultad matemática que involucra el estudio de un sistema tan complejo como éste y a los enormes costos monetarios en equipos de laboratorio para realizar tal estudio, lo que se traduce en que no se puede lograr un completo entendimiento sobre este tipo de compuestos y por ende, no se alcanzan a explorar y explotar todas sus capacidades y aplicaciones.

En este trabajo se busca hacer uso de las simulaciones numéricas por ordenador para estudiar tales sustancias, puesto que, con ayuda de éstas es posible investigar en forma sistemática las propiedades que se deseen, así como también, permiten llevar a cabo lo que hoy en día se conoce como síntesis computacional de materiales que posibilita la predicción de sus comportamientos antes de llevar a la práctica la realización experimental de los mismos.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Profundizar en los diferentes aspectos teóricos y computacionales que actualmente existen en el campo de la física de los fluidos y el magnetismo, para recrear el comportamiento sistemas de nanopartículas magnéticas no interactuantes en medios viscosos y como polvo seco, vía simulaciones de Monte Carlo (MC) y de Dinámica Molecular (MD). Lo anterior con el fin de estudiar sus propiedades magnéticas como la histéresis que permitan evaluar la capacidad de hipertermia magnética del sistema que es de gran interés en las aplicaciones biomédicas, en especial en tratamientos contra el cáncer.

El objetivo principal de esta tesis se centra en entender desde un punto de vista teórico y computacional el comportamiento magnético de estas sustancias bajo diferentes condiciones ambientales y de síntesis. No se está proponiendo hacer con exactitud un estudio de nanopartículas dentro de un tejido biológico y su interacción con éste, sino que, se quiere implementar un modelo sencillo para caracterizar y entender que parámetros del sistema son los más influyentes en las aplicaciones mencionadas.

1.2.2. Objetivos Específicos

- I. Llevar a cabo simulaciones de Monte Carlo (MC) basadas en dinámica de Metropolis-Hastings para recrear sistemas de nanopartículas magnéticas que exhiben anisotropía magneto-cristalina uniaxial.
- II. Implementar igualmente métodos de Dinámica Molecular (MD) para solucionar la ecuación diferencial estocástica de Landau–Lifshitz–Gilbert (LLG) y simular sistemas de nanopartículas magnéticas.
- III. Estudiar la respuesta de la magnetización a la presencia de campos magnéticos alternos.
- IV. Examinar cómo las condiciones iniciales de orientación de las nanopartículas influyen en las propiedades magnéticas de estos fluidos.
- V. Caracterizar el fenómeno de hipertermia magnética que presentan estas sustancias estudiando el observable pérdida de potencia específica (specific loss power o SLP).
- VI. Indagar como el ritmo al que se muestrea el espacio de fase en el esquema Monte Carlo, afecta el tiempo de observación y la respuesta de la magnetización.
- VII. Investigar cómo los diversos parámetros del sistema como el tamaño de nanopartícula magnética y su distribución, la viscosidad del solvente, la temperatura, la frecuencia de oscilación del campo, entre otros afectan los mecanismos de rotación de Néel y de Brown y, por ende, a la magnetización, al campo coercitivo y al SLP.

Marco Teórico

En la primera parte de este capítulo (Sec. 2.1) se presentan los conceptos fenomenológicos y teóricos más importantes de los sistemas magnéticos que se usan para este trabajo. Se habla sobre las fuentes y los cuantificadores del magnetismo; asimismo, se da una breve introducción a los tipos de magnetismo y la histéresis magnética. En la segunda sección (Sec. 2.2) se presenta una serie de hipótesis sobre el modelo físico a tratar, buscando describir de la mejor forma posible la situación real de sistemas de nanopartículas magnéticas en polvo seco y en suspensión coloidal con un solvente, es así que, se indica la distribución de tamaño de partículas, las interacciones a usar junto con las ecuaciones que permiten conducir la dinámica del sistema y una forma funcional para la viscosidad del solvente.

A continuación, en la tercera parte (Sec. 2.3) se exponen los mecanismos de rotación de Néel y Brown que sufren las nanopartículas presentes en los fluidos magnéticos y cómo estos de alguna forma se ven afectados por parámetros físicos como el tamaño de partícula, la viscosidad, la temperatura, entre otros. Finalmente, en la cuarta parte (Sec. 2.4) se enseñan los fundamentos de la hipertermia magnética, qué fenómenos físicos la hacen posible, cuáles son sus posibles aplicaciones biomédicas, el porqué de la importancia para esta investigación y su relación con los ciclos de histéresis tratados en la primera sección.

2.1. Magnetismo

El magnetismo es un fenómeno físico que junto con la electricidad está descrito entre las cuatro interacciones fundamentales de la naturaleza, siendo éste el responsable de la atracción, la repulsión y del comportamiento exótico de algunos materiales, llamados magnéticos. Su procedencia subyace en el espín de las partículas elementales y en sí éstas poseen carga eléctrica y están en movimiento. Cualquier fenómeno asociado con el magnetismo puede ser cuantificado en términos de las cantidades vectoriales *momento magnético* $\vec{\mu}$, *magnetización* \vec{M} y *campo magnético* \vec{B} (o \vec{H}).

2.1.1. Cuantificadores del Magnetismo

Momento Magnético:

El momento magnético cuya unidad en el sistema de internacional (SI) es el Am^2 , es una cantidad que juega el papel de carga magnética en el sentido de que permite caracterizar la intensidad de fuente en los fenómenos magnéticos. Tiene dos contribuciones en la materia: el momento magnético orbital $\vec{\mu}_L$ fruto del movimiento de los electrones alrededor del núcleo y el momento magnético intrínseco $\vec{\mu}_S$ que se debe al espín que poseen las partículas elementales, como es el caso de los electrones, protones y neutrones que componen los átomos.

Los protones, al estar localizados en el núcleo y por ende, no estar movimiento, carecen de contribución orbital, de igual forma los neutrones, pues no poseen carga eléctrica. Por otro lado, indagando sobre los valores para la parte intrínseca, es posible constatar con claridad a partir de la Tabla 2.1 que la contribución más notoria es la de los electrones, concluyendo en que el magnetismo observado en la materia se debe exclusivamente a estos.

μ_S	Valor (Am^2)
μ_{e^-}	-928.47×10^{-26}
μ_{p^+}	1.41×10^{-26}
μ_{n^0}	-0.97×10^{-26}

Tabla 2.1. Momento magnético intrínseco de partículas elementales [10].

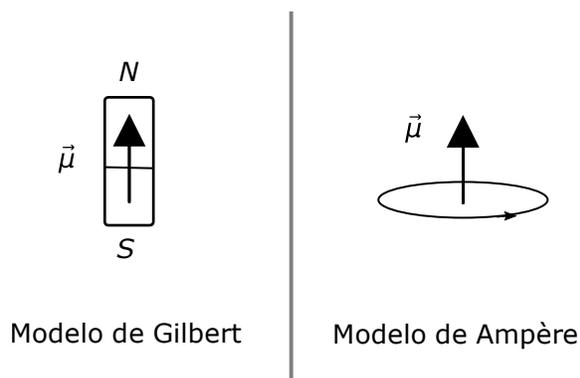


Figura 2.1. Dipolo magnético.

La mayoría de usos y menciones sobre el momento magnético hacen referencia a su aproximación dipolar, válida cuando la relación entre su tamaño y la distancia a la que se observa es considerablemente pequeña. Esta aproximación se usa para promover las interacciones de corto y largo alcance entre par de momentos magnéticos. Además, existen dos modelos para representar dicho dipolo (D. J. Griffiths 1999) [11], estos son: el modelo de Gilbert que consiste en pensar el momento como equivalente a un par de polos magnéticos opuestos N y S que están separados por una corta distancia (pequeño imán) y el modelo de Ampère que lo representa como una diminuta corriente circular. En la Figura 2.1 se plasman estas ideas y se muestra la dirección del momento en cada situación.

Magnetización:

La magnetización es una cantidad que expresa la densidad de momentos magnéticos presentes en un sistema por unidad de volumen V , tiene unidades de Am^{-1} y se puede pensar como una distribución de momentos en cierta región espacial o como un momento macroscópico, el cual permite cuantificar el estado magnético del sistema. Por definición:

$$\vec{M} \equiv \frac{\vec{\mu}_{Total}}{V} \quad (2.1)$$

y depende de la temperatura absoluta T a la cual se encuentra el sistema; igualmente, de factores internos como interacciones entre momentos y externos como la presencia de campos magnéticos. Cabe mencionar que los momentos magnéticos de una sustancia usualmente no están alineados en alguna dirección particular, por el contrario, todos tienen orientaciones diferentes; es por esto que, la magnetización en general es nula.

Campo Magnético:

El campo magnético es una entidad física que se debe a el movimiento de cargas eléctricas y a la presencia de espines, cubre todo el espacio y posibilita la explicación de interacciones entre los mismos agentes que lo originan y de sus derivados. El comportamiento del campo magnético presenta diferencias en el vacío y en los medios materiales; por ende, se hace necesario la introducción de dos campos: inducción magnética \vec{B} e intensidad de campo magnético \vec{H} , se describen en unidades de T (Tesla) y Am^{-1} , respectivamente y están relacionados por medio de las expresiones:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}, \quad (2.2)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}). \quad (2.3)$$

La relación 2.2 pertenece al vacío y no da ninguna información útil sobre la diferencia entre estos salvo una constante de proporcionalidad $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$, llamada permeabilidad del vacío. Mientras que, la Ecuación 2.3 (para los medios) revela que el campo \vec{B} nace de una contribución del campo \vec{H} más la magnetización \vec{M} ; sin embargo, como esta última se debe a las cargas en movimientos ligados y espines dentro del material, entonces, \vec{H} no es más que un campo producto de corrientes libres o de componentes externos a éste. Comúnmente, esta última expresión es de gran utilidad para indagar sobre las características y los comportamientos de diversas sustancias magnéticas, facilita clasificarlas y permite estudiar los fenómenos de histéresis e hipertermia magnética, entre otros.

2.1.2. Tipos de Magnetismo

Es posible clasificar los sistemas magnéticos de acuerdo a su naturaleza interna, a como es el comportamiento de éstos, en presencia de campos magnéticos externos por medio de la relación constitutiva 2.3 y la susceptibilidad magnética χ que es una cantidad adimensional que indica el grado de sensibilidad a la magnetización. A continuación, basándose en las observaciones experimentales que sustentan y son de interés para este trabajo se hace una breve descripción de algunos tipos de magnetismo, tal es el caso del paramagnetismo, el ferromagnetismo y el superparamagnetismo.

Paramagnetismo:

El paramagnetismo es una manifestación del magnetismo que se da en algunos materiales y debe su origen, en mayoría, a electrones desapareados en átomos individuales, cuya interacción es despreciable debido a sus «grandes» separaciones interatómicas. Esto provoca que los momentos generados por dichos electrones estén orientados al azar, pues en general, no hay ningún agente que propicie su alineación y gracias a las fluctuaciones térmicas del ambiente estos cambiarán su dirección con frecuencia, derivando en una magnetización nula.

Cuando una sustancia con estas características se expone a un campo magnético externo, sus momentos se sienten débilmente atraídos por éste, buscando orientarse en su dirección, lo que causa una magnetización diferente de cero que se comporta de forma lineal con el campo, así:

$$\vec{M} = \chi_P \vec{H}, \quad (2.4)$$

donde se ha puesto el subíndice P en la susceptibilidad para especificar sustancias paramagnéticas para las cuales se conoce que es del orden de $10^{-5} - 10^{-3}$ ($\chi_P \ll 1$), además, de que éstas no exhiben un ordenamiento magnético como tal en ausencia de campo aplicado, es decir, no manifiestan magnetización espontánea. Por otro lado, si el campo externo es de baja intensidad o hay temperaturas muy elevadas ($\mu_0 \mu H \ll k_B T$ con $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ la constante de Boltzmann) se verifica la ley de Curie:

$$\chi_P = \frac{C}{T}, \quad (2.5)$$

con C la constante de Curie que depende del compuesto.

Las expresiones 2.4 y 2.5 en conjunto revelan que este tipo de sistemas tienden a volverse más magnéticos a medida que aumenta el campo externo y menos magnéticos con el incremento de la temperatura. Algunos ejemplos de materiales paramagnéticos son el Aluminio (Al), el Platino (Pt) y el Sodio (Na) [12, 13].

Ferromagnetismo:

El ferromagnetismo es una manifestación del magnetismo que se da en algunos materiales y debe su origen, mayormente, a electrones desapareados en átomos individuales, cuya interacción cercana no es despreciable, lo que provoca que los momentos magnéticos generados por dichos electrones se alineen entre sí en alguna dirección aleatoria o en una preferencial, fenómeno conocido como anisotropía magnética.

Ya que el acople sólo es efectivo a cortas distancias y debido a que las sustancias son por lo general de gran tamaño, entonces, no todos los momentos se ordenan en una misma dirección, sino que, se generan zonas en las cuales los momentos se organizan en una estructura orientacionalmente firme que vence, bajo ciertas condiciones, el cambio de dirección inducido por fluctuaciones térmicas del ambiente. A estas zonas se les llama dominios magnéticos (véase la Figura 2.2) y presentan una magnetización diferente de cero, sin embargo, si se mide ésta para el sistema macroscópico se encontrará que será nula dado que tales zonas tienen orientaciones diferentes.

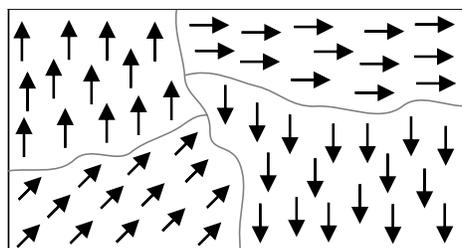


Figura 2.2. Dominios magnéticos.

Cuando una sustancia con este comportamiento se expone a un campo magnético externo, sus dominios magnéticos se sienten atraídos y buscan alinearse con éste, generando así una magnetización no nula que no tiene una dependencia lineal o trivial con dicho campo aplicado:

$$\vec{M} = \vec{f}(\vec{H}), \quad (2.6)$$

es más, ésta no es un único funcional pues, no sólo depende del campo, sino que también, está sujeta a la historia magnética de la sustancia en cuestión lo cual conduce a un ciclo de histéresis como se muestra en la Sección 2.1.3.

La experiencia evidencia que la susceptibilidad χ_F de estas sustancias es del orden de 10^6 ($\chi_F \gg 1$); asimismo, también se observa que los ferromagnetos exhiben un ordenamiento magnético cuando se elimina el campo externo lo que significa que pueden manifestar magnetización espontánea o remanente. Por último, si el campo externo es de baja intensidad o hay altas temperaturas se verifica la ley de Curie-Weiss:

$$\chi_F = \frac{C}{T - T_C}, \quad (2.7)$$

con C la constante de Curie-Weiss que depende del compuesto y T_C la temperatura crítica, la cual delimita una zona de transición de fase magnética. Por debajo de ésta, el sistema se comporta como un ferromagneto y por encima como un paramagneto. Algunos ejemplos de materiales ferromagnéticos son el Hierro (Fe), el Níquel (Ni) y el Cobalto (Co) [14].

Superparamagnetismo:

El superparamagnetismo es una manifestación del magnetismo en la materia que expone simultáneamente características paramagnéticas y ferromagnéticas. Éste se presenta en partículas que son lo suficientemente pequeñas (del orden de los nanómetros) para que alberguen un único dominio magnético que se comporta como un momento magnético grande; además, gracias a su forma y a las propiedades físico-químicas, es posible la existencia de unos ejes preferenciales de magnetización, conocidos como ejes fáciles, que dan paso a la manifestación de anisotropía magnética cristalina, de forma y superficial.

A causa de alguno de estos ejes exclusivo es posible una situación en la cual las fluctuaciones térmicas no son suficientes como para cambiar el estado magnético del monodominio, por ende, éste permanece orientado en dirección al eje fácil en un estado bloqueado. Por otro lado, puede presentarse un escenario en el que dichas fluctuaciones puedan cambiar constantemente la dirección del dominio y por lo tanto la partícula se comporta como un paramagneto de momento magnético grande o superparamagneto. La temperatura para la cual se presenta la transición entre estados es llamada temperatura de bloqueo T_B (T. N. Lan and T. H. Hai 2011) [15] y suele ser inferior a la temperatura de Curie del material y no es una propiedad intrínseca de la partícula ya que depende del tiempo de medición de la magnetización (I. J. Bruvera et al.) [16]. Un ejemplo de sistemas superparamagnéticos son las nanopartículas presentes en los fluidos magnéticos, véase las siguientes secciones.

2.1.3. Histéresis Magnética

Por definición, la histéresis es la tendencia de un sistema a conservar una de sus propiedades en ausencia del estímulo que la ha generado (C. P. Poole Jr. 2004) [17]. Para la situación magnética, esta definición frecuentemente hace alusión a que una sustancia conserva su magnetización en ausencia de campo magnético externo.

En la Figura 2.3 se retratan curvas de magnetización típica en respuesta al campo aplicado; es así que: para paramagnetos es aproximadamente lineal, para superparamagnetos es proporcional a un funcional de Langevin (\mathcal{L}) y para ferromagnetos no posee una forma analítica. Para esta última se tiene que $M \neq 0$ para $H = 0$, es decir, hay magnetización en ausencia de campo; además, la curva que se genera es cerrada, lo que conduce al llamado

ciclo de histéresis de fundamental interés para esta investigación.

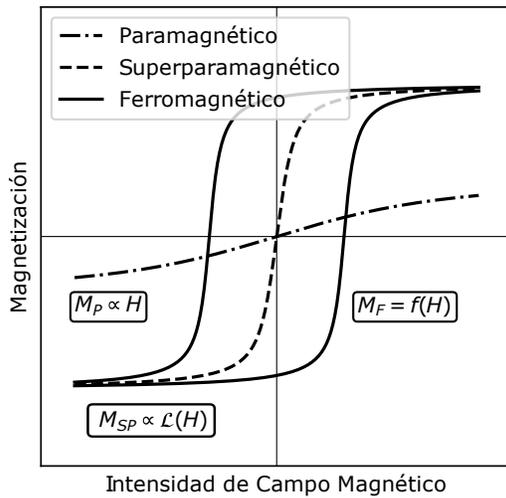


Figura 2.3. Diagrama M vs H .

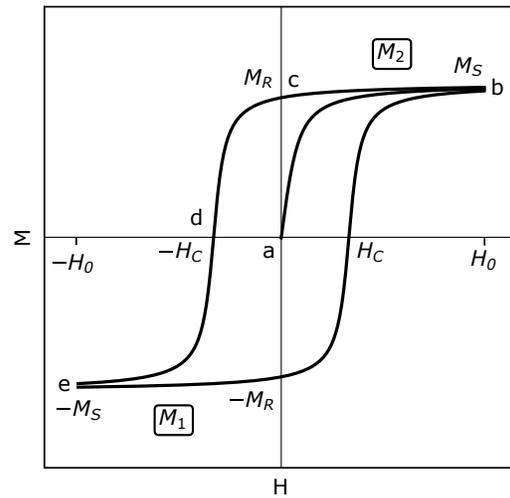


Figura 2.4. Ciclo de histéresis.

Para explicar este ciclo se hace uso de la Figura 2.4, donde se parte de un sistema ferromagnético con magnetización nula (punto a), en seguida se aumenta el campo hasta llegar a la magnetización máxima posible o de saturación M_S (punto b), luego se reduce el campo hasta cero, situación donde se obtiene una magnetización remanente o distinta de cero M_R (punto c). Posteriormente, se invierte el sentido del campo buscando eliminar dicho resto, observando que esto ocurre a un valor del campo de $-H_C$. Su módulo es conocido como campo coercitivo (punto d). Finalmente, si se sigue aumentando el campo en este sentido se llega nuevamente a saturación, pero ahora ésta tiene signo negativo pues se logra desde una dirección inversa del campo (punto e).

Lo anterior ocurre sobre la curva superior M_2 . El ciclo se completa efectuando un proceso similar al ya expuesto en la curva inferior M_1 , con la diferencia de que la forma en la que se barre campo es contraria y las cantidades mencionadas cambian de signo.

2.2. Modelo Teórico-Fenomenológico

Un fluido magnético es un sistema compuesto por una gran cantidad de nanopartículas magnéticas (NPM) que poseen tamaños del orden de los nanómetros y que están suspendidas en un fluido portador, comúnmente en un solvente, como el agua (C. Scherer y A. M. Figueiredo Neto 2005) [18]. Los experimentos llevados a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) revelan que la forma de dichas partículas en muchos casos es aproximadamente esférica y se componen internamente por un núcleo o monodominio magnético de radio R el cual posee propiedades superparamagnéticas (N. Paunovic et al. 2012) [19] y

está rodeado por una coraza de surfactante de espesor δ que permite a la partícula mantener su forma y tamaño; además, evita que ésta se oxide rápidamente, previene la aglomeración entre núcleos y posibilita la biocompatibilidad. La Figura 2.5 muestra dicha estructura.

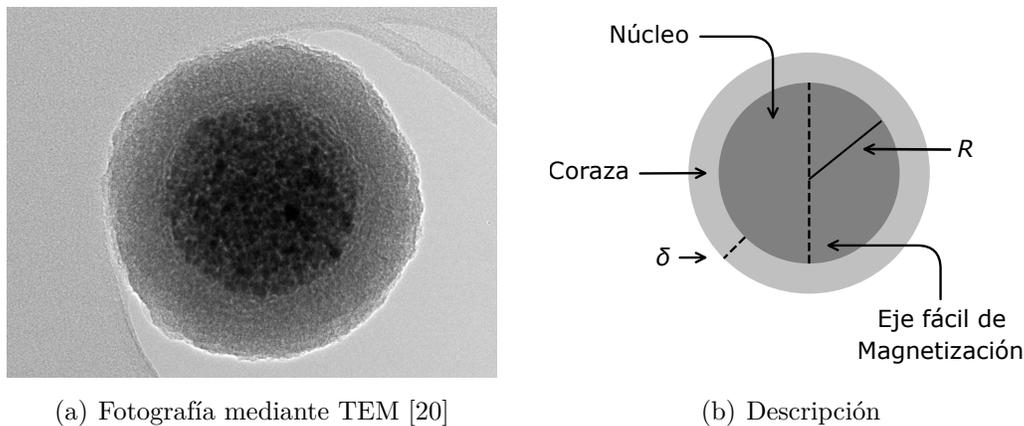


Figura 2.5. Estructura de nanopartícula magnética.

2.2.1. Hipótesis de Trabajo

Para estudiar y recrear de la mejor manera posible un fluido magnético se hace necesario poner en práctica una serie de consideraciones donde se vea reflejada mayor parte de la información conocida. Es por esto que para este trabajo se toman:

1. Partículas:

- Modeladas como esferas rígidas.
- Compuestas por un núcleo magnético y una coraza no magnética.
- Con núcleos de radio R_i siguiendo alguna distribución de tamaño (Sec. 2.2.2).
- Con núcleos que poseen momentos magnéticos $\vec{\mu}_i$.
- Con núcleos que poseen un eje fácil de magnetización con dirección \hat{n}_i (Fig. 2.5(b)).
- Con corazas de tamaño δ constante e igual para todo el sistema.

2. Fluctuaciones Térmicas:

- No cambian la forma o el tamaño de las esferas.
- No cambian la magnitud de $\vec{\mu}_i$.

3. Rotaciones:

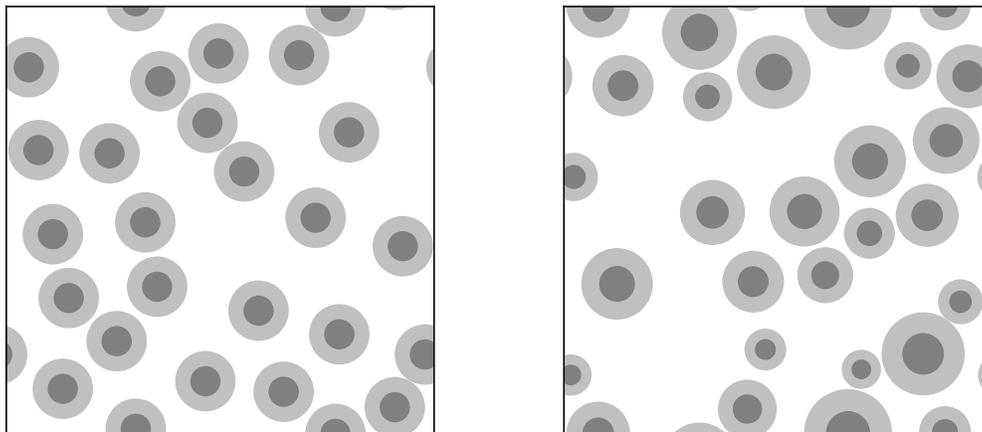
- Estímulo interno para los momentos magnéticos (Néel, Sec. 2.3.1).
- Estímulo externo para las esferas y los momentos magnéticos (Brown, Sec. 2.3.2).

donde el subíndice i hace referencia a la i -ésima partícula de N totales, omitiendo las del solvente debido a que su tamaño (3\AA para el H_2O) es muy inferior al de las nanopartículas magnéticas, lo que permite ignorarlas; sin embargo, sí se tienen en cuenta sus efectos mediante la inclusión de la viscosidad η (Sec. 2.2.4).

Finalmente, caben destacar dos cosas importantes: el fluido magnético o suspensión coloidal a simular se considera diluido y con las nanopartículas uniformemente distribuidas en todo momento, evitando la formación de conglomerados, permitiendo despreciar las interacciones entre éstas debido a la baja relación entre el volumen partículas-solvente y a las grandes distancias de separación. Por esta misma razón, los desplazamientos de dichas nanopartículas dentro del medio son ignorados. Por otra parte, la coraza se piensa como conformada de un material no magnético y hace el papel de recubrimiento hidrodinámico que se refiere a que la partícula al estar en un fluido puede llevar adherida y arrastrar parte de éste. A continuación, se complementan las hipótesis planteadas.

2.2.2. Distribución de Tamaño

Se evidencia mediante la experiencia en fluidos magnéticos, que las nanopartículas presentes allí exhiben lo que se denomina polidispersidad (Jos van Rijssel et al. 2015) [21], la cual consiste en que dichas partículas poseen diferentes tamaños, formas y masas. Sin embargo, para la situación a estudiar sólo se tiene en cuenta la diversidad de tamaños, omitiendo la pluralidad de formas ya que se usa como estructura única la esfera rígida. De igual forma, se ignora la variedad de masas pues éstas no tienen ningún efecto sobre las propiedades en cuestión (Ec. 2.1 y Ec. 2.30). En último lugar, el caso contrario a la polidispersidad se denomina monodispersidad (véase la Figura 2.6).



(a) Monodispersidad

(b) Polidispersidad.

Figura 2.6. Dispersión de tamaño.

En esta tesis se implementan ambas situaciones. Para el sistema monodisperso se toman los radios de los núcleos R_i siguiendo una distribución delta de Dirac como en la Ecuación 2.8 y para el polidisperso, siguiendo una distribución normal logarítmica como en 2.9, donde R_0 es el valor medio del conjunto $\{R_i\}$ y ΔR la desviación estándar de $\{\ln(R_i)\}$.

$$\rho(R_i) = \delta(R_i - R_0), \quad (2.8)$$

$$\rho(R_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}R_i\Delta R} \exp\left[-\frac{(\ln(R_i) - \ln(R_0))^2}{2(\Delta R)^2}\right]. \quad (2.9)$$

Teniendo en cuenta estas anotaciones el volumen Ω_n y la magnitud del momento μ de cada núcleo y, el volumen de cada nanopartícula Ω_p quedan expresados como:

$$\Omega_{n_i} = \frac{4\pi}{3} R_i^3, \quad (2.10)$$

$$\mu_i = M_S \Omega_{n_i}, \quad (2.11)$$

$$\Omega_{p_i} = \left(1 + \frac{\delta}{R_i}\right)^3 \Omega_{n_i}, \quad (2.12)$$

donde para la expresión 2.11 se ha usado la definición de magnetización (Ec. 2.1). M_S es la magnitud de la magnetización de saturación del monodominio magnético, que depende de la sustancia ferromagnética en el núcleo y permanece constante (sin cambios bruscos) por debajo de la temperatura de Curie correspondiente y es una propiedad intensiva de las nanopartículas por ende toma el mismo valor para todas.

2.2.3. Interacciones y Dinámica

La incorporación de las interacciones de cualquier sistema físico que se desee estudiar es la parte más crucial e importante, pues éstas, en último término son las que determinan sus rasgos característicos y más fundamentales. Para el sistema de nanopartículas magnéticas que se desea estudiar, se usa la energía potencial de Zeeman (Ec. 2.13) de naturaleza externa que permite mediar el acople entre cada momento y un campo magnético externo y, la energía de anisotropía magneto-cristalina (Ec. 2.14) de índole interno que describe la interacción entre cada momento magnético y su eje de fácil magnetización. Se expresan así:

$$U_Z = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H}, \quad (2.13)$$

$$U_A = -K_{eff} \Omega_n (\hat{m} \cdot \hat{n})^2, \quad (2.14)$$

con K_{eff} la constante de anisotropía magnética efectiva propia de la estructura cristalina y de la composición del núcleo magnético. \hat{m} es el vector dirección del momento magnético (con $\vec{\mu} = \mu \hat{m}$). Valores típicos de la magnetización de saturación, de la constante de anisotropía y de la densidad para la magnetita se muestran en la Tabla 2.2.

Fórmula Química	M_S (kAm ⁻¹)	K_{eff} (kJm ⁻³)	ρ (kgm ⁻³)
FeO · Fe ₂ O ₃	446	23 – 41	5240

Tabla 2.2. Propiedades físicas de la magnetita [17, 22].

Conociendo las energías potenciales involucradas, cuyo total U es su suma, entonces se está en la capacidad de recrear el sistema magnético en cuestión. Para ello, en este trabajo se usan dos métodos computacionales: el primero de ellos es la técnica de cadenas de Markov Monte Carlo (MCMC) basada en la dinámica de Metropolis–Hastings (MH). Con ésta se busca generar las orientaciones más probables dadas por la distribución de probabilidad de Boltzmann para los momentos de las nanopartículas. Este esquema carece de resolución temporal lo que limita un poco su alcance. En la Sección 3.3 se detalla su implementación pues para llevarlo a cabo sólo es necesaria la energía potencial.

Por otra parte, el segundo método hace uso de la Dinámica Molecular (MD) para darle solución al problema temporal y a las ecuaciones de movimiento que dictaminan la orientación del momento magnético y la del eje fácil. Éste está basado en las prescripciones propuestas por D. B. Reeves y J. B. Weaver (2015) [23] y, C. Shasha y K. M. Krishnan (2020) [24] que hacen uso de la ecuación de Landau–Lifshitz–Gilbert (LLG) para la evolución de \hat{m} y del torque sobre \hat{n} , derivable de principios variacionales. Para una partícula del sistema este conjunto de ecuaciones se escribe como:

$$\frac{d\hat{m}}{dt} = -\frac{\gamma}{1 + \alpha^2} \left[\hat{m} \times \vec{H}_{\text{eff}} + \alpha \hat{m} \times (\hat{m} \times \vec{H}_{\text{eff}}) \right], \quad (2.15)$$

$$\frac{d\hat{n}}{dt} = -\frac{1}{\zeta} \hat{n} \times \vec{\theta}_{\text{eff}}, \quad (2.16)$$

con γ la relación giromagnética electrónica de valor 2.2102×10^5 mC⁻¹, α el parámetro adimensional de amortiguamiento propio del material, $\zeta = 6\eta\Omega_p$ el coeficiente de arrastre derivado de la ley de Stokes para una partícula esférica con volumen hidrodinámico Ω_p sumergida en un fluido con viscosidad η . Además, con el campo y el torque efectivo \vec{H}_{eff} y $\vec{\theta}_{\text{eff}}$, respectivamente dados por:

$$\vec{H}_{\text{eff}} \equiv \frac{1}{\mu_0\mu} \frac{\partial U}{\partial \hat{m}} + \vec{H}_{\text{th}} = \vec{H} + H_K(\hat{m} \cdot \hat{n})\hat{n} + \vec{H}_{\text{th}}, \quad (2.17)$$

$$\vec{\theta}_{\text{eff}} \equiv \frac{\partial U}{\partial \hat{n}} \times \hat{n} + \vec{\theta}_{\text{th}} = -2K_{\text{eff}}\Omega_n(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m} \times \hat{n}) + \vec{\theta}_{\text{th}}. \quad (2.18)$$

En la Ecuación 2.17, el primer término es el campo magnético externo, el segundo es el campo de anisotropía con $H_K = \frac{2K_{\text{eff}}}{\mu_0 M_S}$ que debe su existencia gracias a la presencia del eje fácil y \vec{H}_{th} es el campo térmico que introduce las fluctuaciones térmicas y la temperatura

absoluta al modelo, además, es un proceso aleatorio que cumple con (véase A13):

$$\langle H_{th}^i(t) \rangle = 0, \quad (2.19)$$

$$\langle H_{th}^i(t) H_{th}^j(t') \rangle = \frac{2k_B T}{\mu_0 \mu \gamma} \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} \delta_{ij} \delta(t - t'). \quad (2.20)$$

De igual manera, en la Ecuación 2.18 el primer término corresponde a un torque ejercido por el acople momento-eje fácil y $\vec{\theta}_{th}$ es el torque térmico (de naturaleza similar al campo térmico) y para el cual se tiene que:

$$\langle \theta_{th}^i(t) \rangle = 0, \quad (2.21)$$

$$\langle \theta_{th}^i(t) \theta_{th}^j(t') \rangle = 2k_B T \zeta \delta_{ij} \delta(t - t'). \quad (2.22)$$

Nótese que las Ecuaciones 2.19 a 2.22 no son más que reglas impuestas sobre el comportamiento de \vec{H}_{th} y $\vec{\theta}_{th}$, pensando en que estos son entes físicos que surgen de muchos grados de libertad microscópicos aleatorios, que producen cambios en la orientación del momento magnético y la partícula. Se construyen con magnitud media cero debido a la isotropía del espacio, la delta de Kronecker δ_{ij} expresa el supuesto de que las diferentes componentes térmicas no están correlacionados espacialmente y la delta de Dirac $\delta(t - t')$ declara, que la autocorrelación en el tiempo es mucho más corta que el tiempo de respuesta del sistema. Todo esto quiere decir, que se modelan como un ruido blanco o Gaussiano, además, contienen todos los cuantificadores asociados con las nanopartículas y el fluido.

En resumen, deben resolverse e integrarse numéricamente $2N$ ecuaciones diferenciales vectoriales, estocásticas y acopladas. En la Sección 3.4 se detallan los cálculos teóricos y los algoritmos que permiten dar una solución pertinente a éstas.

2.2.4. Viscosidad

La viscosidad es una propiedad física de los fluidos que puede entenderse como la tendencia que tienen los entes que lo componen a resistir el movimiento (C. P. Poole Jr. 2004) [25]. Sabiendo que el sistema de nanopartículas a simular está suspendido en un solvente que posee cierta viscosidad η y que ésta a su vez es fuertemente dependiente con la temperatura, se está en la necesidad de establecer un modelo teórico que sea congruente con la fenomenología y los datos experimentales de primera mano.

Para llevar a acabo esto, debe tenerse en cuenta que el punto de fusión del agua o de los solventes usualmente usados en la síntesis de ferrofluidos es fácilmente obtenible por medios experimentalmente. Así, la curva de viscosidad respecto a la temperatura debe contener el hecho de que estos pueden estar en estado sólido, donde el concepto de viscosidad carece de total sentido (no hay movilidad) o en el estado líquido, para el cual la viscosidad decrece de manera exponencial con la temperatura (H. Vogel 1921) [26]. Entonces, se propone que:

$$\eta(T) = \begin{cases} +\infty & , T < T_0 \\ 10^{-3} \exp\left(A + \frac{B}{T-C}\right) & , T \geq T_0 \end{cases} \quad (2.23)$$

donde T_0 es la temperatura de fusión y A , B y C son parámetros empíricos propios del solvente, impuestos por el modelo de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [26–28] y cuyos valores se pueden extraer de la base de datos del *Dortmund Data Bank* (DDB) [29], según las necesidades. La unidad de medida para la viscosidad en el SI es de Pas. Siendo así, en la Figura 2.7 se muestra como luce de forma general esta expresión.

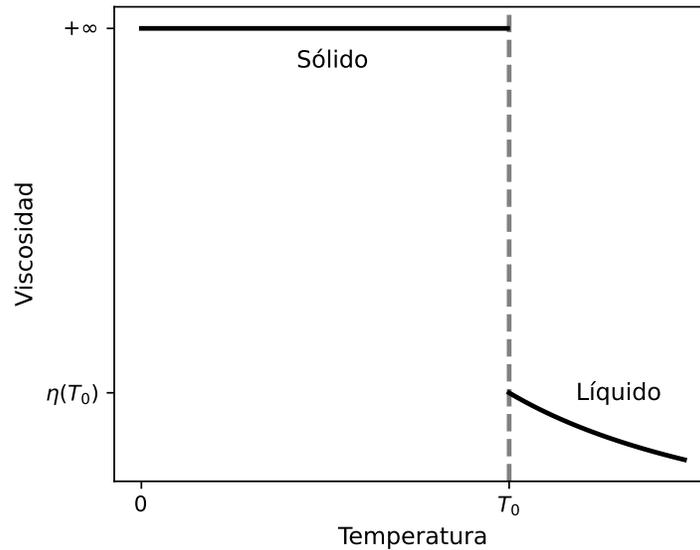


Figura 2.7. Viscosidad del solvente en función de la temperatura.

Para cerrar, en este trabajo nos interesa estudiar las propiedades magnéticas en ambientes con temperaturas inferiores a los 350 K, como las de los organismos vivos en pro aplicaciones biomédicas. Además, de temperaturas considerablemente bajas, con el objetivo de buscar posibles comportamientos exóticos del fluido magnético producto de la transición entre los estados de agregación del solvente y la discontinuidad en su viscosidad.

2.3. Mecanismos de Rotación

Continuando con la descripción de la fenomenología de los fluidos magnéticos compuestos por nanopartículas que presentan superparamagnetismo. A continuación, se exponen brevemente desde el punto de vista conceptual los dos mecanismos o formas mediante las cuales es posible que se dé el cambio de la dirección de los momentos magnéticos (Ec. 2.15 y Ec. 2.16). Asimismo, se ponen de manifiesto las ideas sobre los tiempos típicos que le toma a estos

relajarse y entrar al equilibrio cuando los campos magnéticos externos e interacciones están ausentes o son despreciables. Por último, se proponen un par de expresiones para cuantificar la probabilidad de que dichos mecanismos se efectúen bajo diferentes condiciones.

La importancia de estudiar estos mecanismos subyace en que la dinámica de las nanopartículas se suele discutir típicamente en términos de escalas de tiempo, particularmente en la del tiempo de relajación hacia equilibrio, lo que permite estudiar los procesos difusivos de índole rotacional que tienen lugar en el sistema.

2.3.1. Rotación de Néel

El primero de estos mecanismos es conocido con el nombre de rotación de Néel y se debe sustancialmente a una reestructuración de los estados electrónicos (momentos orbitales y espines) que componen el monodominio magnético y que permiten que el momento se reoriente internamente. Hace referencia al cambio del momento magnético dentro de la partícula misma, asumiendo que ésta permanece estacionaria, es decir, el núcleo nunca efectúa un movimiento de rotación por sí mismo como cuerpo rígido. En la Figura 2.8 se esboza la acción que produce de dicho mecanismo.

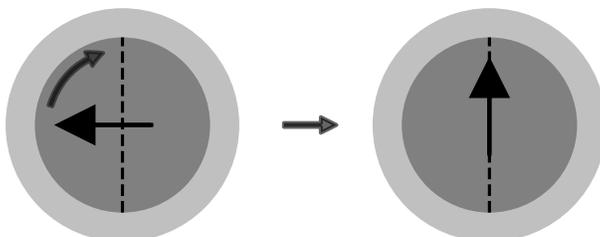


Figura 2.8. Mecanismo de rotación de Néel.

La naturaleza de este movimiento, en ausencia de estímulos magnéticos externos, nace de la anisotropía magnética y la preferencia del momento magnético para alinearse con una dirección cristalográfica particular. Como se evidencia desde la Ecuación 2.14, el momento tiene dos orientaciones estables y energéticamente iguales, una de ellas siendo paralela al eje fácil y la otra antiparalela. Estas dos orientaciones están separadas por una barrera de energía igual a $K_{eff}\Omega_n$ y para una temperatura dada existe la probabilidad de que el momento cambie espontáneamente de un sentido a otro debido a las fluctuaciones térmicas. El tiempo medio o de relajación para que suceda este cambio se conoce como tiempo de Néel (W. Brown 1963 y, R. J. Deissler et al. 2014) [30,31] y viene dado por:

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau_0 \frac{\exp(\lambda)}{\sqrt{\lambda}}, \quad (2.24)$$

donde $\tau_0 = \frac{\mu_0 M_S}{2\gamma K_{eff}} \frac{1+\alpha^2}{\alpha}$ es un parámetro que representa un periodo de tiempo de intento de rotación y es característico del sólido magnético, además, $\lambda = \frac{K_{eff}\Omega_n}{k_B T}$ es el factor de competencia entre las energías anisótropa y térmica. Esta expresión es una aproximación únicamente válida para cuando se tiene anisotropía uniaxial (de un sólo eje).

Supongamos que se quiere medir la magnetización de una partícula y que la medición tarda un tiempo τ_m en completarse. Si el tiempo de medición es mayor que el tiempo de Néel ($\tau_m > \tau_N$), el resultado es que el momento magnético oscila muchas veces durante la medición y, por lo tanto, la magnetización promedio es cero (véase la Figura 2.9(a)). Por el contrario, si este tiempo es menor que el tiempo de relajación ($\tau_m < \tau_N$) entonces el momento magnético no oscila y permanece en un estado bloqueado, lo que provoca que la magnetización de la nanopartícula quede bien definida (véase la Figura 2.9(b)). La primera situación se denomina estado superparamagnético ya que la magnetización se comporta como la de un paramagneto con momento magnético macroscópico. El segundo se conoce como estado bloqueado porque el momento permanece alineado a lo largo de una orientación determinada.

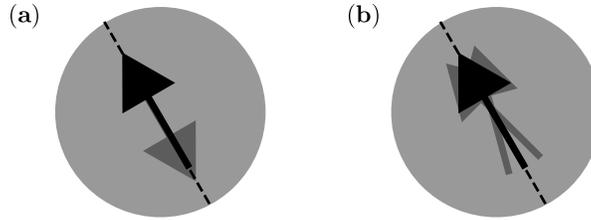


Figura 2.9. Representación de los regímenes (a) superparamagnético y (b) bloqueado bajo la relajación de Néel. La coraza se omite por simplicidad.

En la situación en la cual estos tiempos son iguales se establece una zona de transición de fase que viene caracterizada por una temperatura, conocida como temperatura de bloqueo T_B , que puede ser calculada teóricamente mediante la resolución de la Ecuación 2.24, de naturaleza trascendental, haciendo $T = T_B$ y $\tau_m = \tau_N$, tal que:

$$T_B = g(\tau_0, K_{eff}, \Omega_n, \tau_m), \quad (2.25)$$

con g una función completamente desconocida. Claramente, esta expresión depende de parámetros intrínsecos de la partícula como lo son τ_0 , K_{eff} y Ω_n y, de cantidades externas como τ_m , por lo que es una propiedad no intrínseca que obedece fuertemente a la observación.

En la práctica, los magnetómetros no cuentan con una amplia gama de tiempos para hacer medidas, entonces, lo que se hace es fijar el tiempo de observación y estudiar el comportamiento de la magnetización a diferentes temperatura. En el punto donde se hace manifiesta la transición de fase entre ambos estados, es posible en teoría desde una perspectiva experimental (y numérica) conocer el valor de dicha temperatura.

2.3.2. Rotación de Brown

El segundo de estos mecanismos se conoce como rotación de Brown y es el producto de la acción del fluido no magnético sobre la nanopartícula, que la hace girar y efectuar una rotación mecánica que cambia la dirección del eje fácil y del momento magnético, debido a su interacción. En la Figura 2.10 se muestra explícitamente la acción que genera este mecanismo.

Esta rotación de igual forma viene caracterizada por un tiempo de relajación o tiempo medio necesario para que la partícula esférica tome una orientación aleatoria debido a fluctuaciones del ambiente (P. Debye 1929) [32]. Éste viene dado por:

$$\tau_B = \frac{3\eta\Omega_p}{k_B T}. \quad (2.26)$$

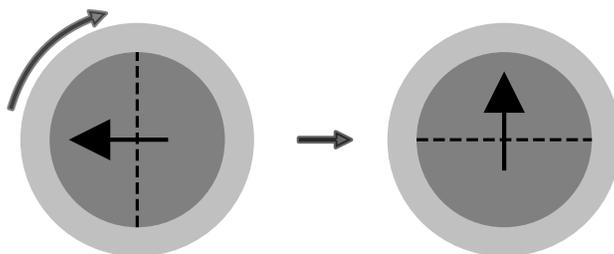


Figura 2.10. Mecanismo de rotación de Brown.

2.3.3. Tiempo Efectivo y Probabilidad de Rotación

Teniendo en mente estos dos tiempos de relajación propios de las nanopartículas magnéticas en suspensión coloidal con un fluido, resulta útil estimar el tiempo de relajación efectivo τ_{eff} para que dicha partícula se reoriente en una dirección aleatoria. Suponiendo que ambos mecanismos ocurran en forma paralela o competitiva (pero nunca uno después del otro), entonces resulta plausible definir tal cantidad como:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} \equiv \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \longrightarrow \tau_{eff} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}. \quad (2.27)$$

Antes de examinar con detalle esta última expresión, resulta también apropiado indagar sobre la probabilidad de que la rotación efectiva se dé en tiempo de relajación de alguno de estos dos mecanismos mencionados. Se propone así, las siguientes expresiones para las probabilidades de rotación por cada uno de los mecanismos:

$$\rho_N \equiv \frac{\tau_{eff}}{\tau_N} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_N}{\tau_B}}, \quad (2.28)$$

$$\rho_B \equiv \frac{\tau_{eff}}{\tau_B} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_B}{\tau_N}}, \quad (2.29)$$

con ρ_N la probabilidad de que dicha rotación se efectúe en tiempo de Néel y ρ_B la probabilidad en tiempo de Brown. Es de inmediata comprobación que $\rho_N \geq 0$, $\rho_B \geq 0$ y $\rho_N + \rho_B = 1$.

Buscando de ejemplificar lo anterior, considérese una nanopartícula compuesta por magnetita con las siguientes características: $M_S = 446 \text{ kAm}^{-1}$, $K_{eff} \approx 32 \text{ kJm}^{-3}$, $\delta = 1 \text{ nm}$ y $\alpha = 1$, por lo que, $\tau_0 \approx 10^{-11} \text{ s}$. Dicha partícula está inmersa en un baño de agua a $T = 293 \text{ K}$ y usando el modelo VFR (Ec. 2.23) con $A = -3.72$, $B = 578.92 \text{ K}$, $C = -137.55 \text{ K}$ y $T_0 = 273.15 \text{ K}$ se tiene que $\eta \approx 10^{-4} \text{ Pas}$. Finalmente, graficando las expresiones anteriormente mencionadas en función del radio del núcleo magnético se obtienen los resultados de la Figura 2.11. Recuerde que hay ausencia total de campo magnético externo.

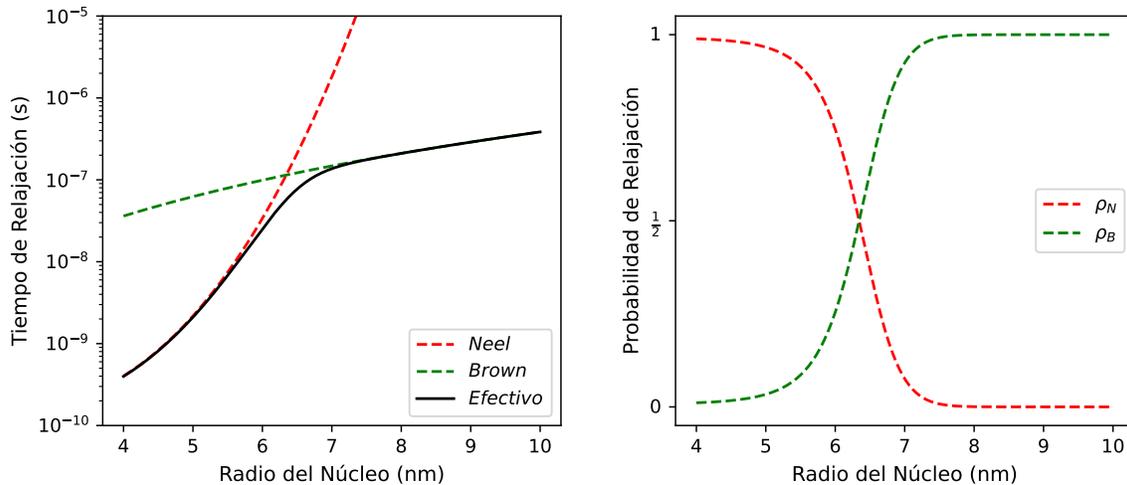


Figura 2.11. Tiempos de relajación y probabilidades de rotación dependientes del radio de núcleo magnético para $T = 293 \text{ K}$ y $\eta \approx 10^{-4} \text{ Pas}$.

Es posible apreciar que a menor radio del núcleo la partícula efectúa rotaciones en tiempo de Néel y a mayor valor, las rotaciones en Brown son las que dominan. Esto lo que sustancialmente nos dice es que para grandes tamaños de nanopartícula la inversión del momento magnético es menos probable que una rotación mecánica. Lo cual es coherente con el hecho de que a mayor tamaño la interacción entre el momento y el eje fácil es más intensa, y por ende, la reorientación de éste hacia un nuevo estado requiere de más intentos y de más tiempo para llevarse a cabo. En síntesis, el tamaño es un parámetro físico que juega un rol importante en la relajación del momento y debe ser objeto de estudio.

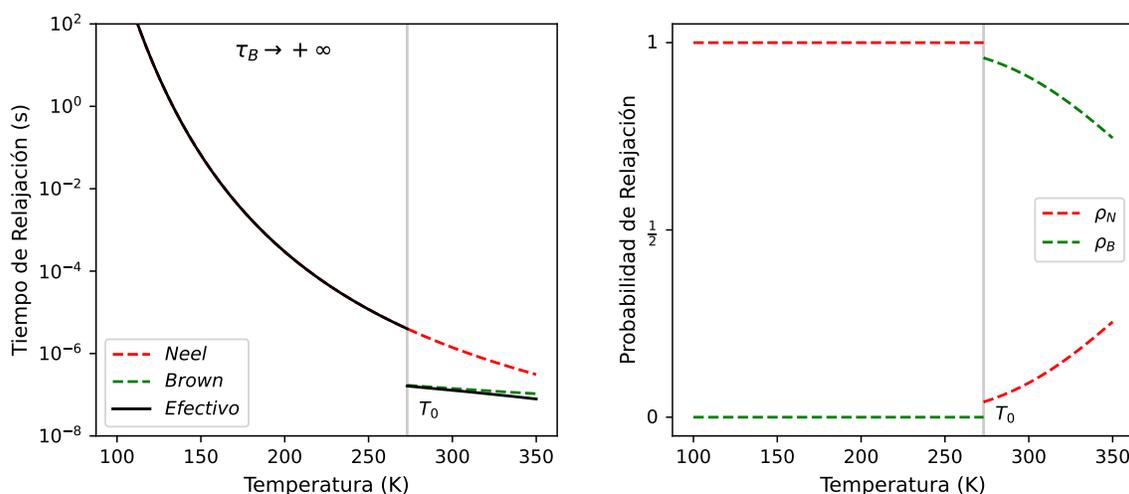


Figura 2.12. Tiempos de relajación y probabilidades de rotación dependientes de la temperatura para $R_n = 8$ nm.

De forma análoga, en la Figura 2.12 se muestran los tiempos y las probabilidades de relajación en función de la temperatura para un radio del núcleo de 8 nm. Se evidencia como para bajas temperaturas, es decir, para altas viscosidades es completamente predominante la rotación de Néel ya que el medio acuoso presenta una resistencia total al movimiento de la partícula pues está solidificado. Para el caso contrario, altas temperaturas y bajas viscosidades, es más sencillo para la nanopartícula rotar mediante Brown pues ahora el solvente se encuentra en estado líquido, aumentando considerablemente las probabilidades de que sus moléculas induzcan una rotación mecánica.

Por último, se aprecia claramente que para el punto de fusión del solvente ($T = T_0$) se da un intercambio repentino de mecanismo dominante y esto se debe al comportamiento de la viscosidad al transitar entre fases. Todo lo anterior quiere decir que ésta también juega un papel importante en cómo se da la relajación del momento magnético. Esta cantidad por lo tanto también debe ser materia de estudio.

2.4. Hipertermia Magnética

La hipertermia consiste en elevar la temperatura de una sustancia por encima de su valor normal. En los sistemas magnéticos esto resulta de combinar campos magnéticos alternos con nanopartículas magnéticas y se conoce con el nombre de hipertermia magnética. A continuación se muestra de forma concisa cómo es posible cuantificar esta cantidad para el sistema previsto y cuál es su posible aplicación en la medicina.

2.4.1. Pérdida de Potencia Específica

Cuando se aplican las leyes de la termodinámica al problema del ciclo histéresis de la magnetización (Sec. 2.1.3), se llega a la conclusión de que éstos pierden o liberan calor debido sustancialmente al proceso de magnetización y de desmagnetización donde se absorbe y se libera energía, respectivamente, y en los cuales intervienen los mecanismos de relajación de Néel y de Brown. Dicha pérdida de energía por unidad de masa para un intervalo de tiempo determinado se le conoce comúnmente en la literatura como pérdida de potencia específica o *specific loss power* (SLP) y puede ser fácilmente cuantificada siguiendo la prescripción de K. Murase (2017) y N. Maniotis et al. (2019) [33,34] (véase A1), como:

$$SLP = \frac{\mu_0 f}{\rho} \int_0^{1/f} M(t) \frac{dH(t)}{dt} dt, \quad (2.30)$$

con f la frecuencia con la que se ejecuta dicho ciclo y ρ la densidad de la sustancia magnética. Esta expresión refleja explícitamente la dependencia de la magnetización y del campo magnético con el tiempo, además, recopila consigo las pérdidas de energía provenientes de la histeresis, de los mecanismos de relajación y de la fricción como explican H. Mamiya y B. Jeyadevan (2019) [35]. Por simplicidad, para este modelo no se tienen en cuenta las pérdidas provenientes de corrientes de Foucault generadas por inducción electromagnética en las posibles fuentes o medios conductores en el fluido magnético.

En resumen, basta con conocer y estudiar el comportamiento de la magnetización bajo cambios cíclicos del campo y diferentes condiciones ambientales para cuantificar el calor que es capaz de suministrar esta sustancia magnética a su entorno. Como comentario final, la integral en la expresión 2.30 es equivalente a calcular el área encerrada por la curva de magnetización.

2.4.2. Aplicaciones Biomédicas

En la medicina, la hipertermia magnética puede ser aplicada como un procedimiento alternativo para tratar el cáncer (S. Laurent et al. 2011) [36] y como complemento para mejorar y potenciar la radioterapia y la quimioterapia. En esencia esta técnica consiste en inyectar una cantidad fija de fluido magnético en un tumor cancerígeno o zona afectada por el cáncer y mediante el uso de campos magnéticos alternos inducir la liberación controlada de calor que tarde o temprano destruye las células malignas (véase la Figura 2.13). Las nanopartículas magnéticas, usualmente las de óxidos de hierro, pueden inyectarse por vía intravenosa y presentan la ventaja de que debido su naturaleza éstas se adhieren selectivamente a las células malignas, discerniendo entre las sanas, lo que convierte a este método en uno altamente localizado que reduce los efectos no deseados sobre los tejidos saludables, como quemarlos y eliminarlos.

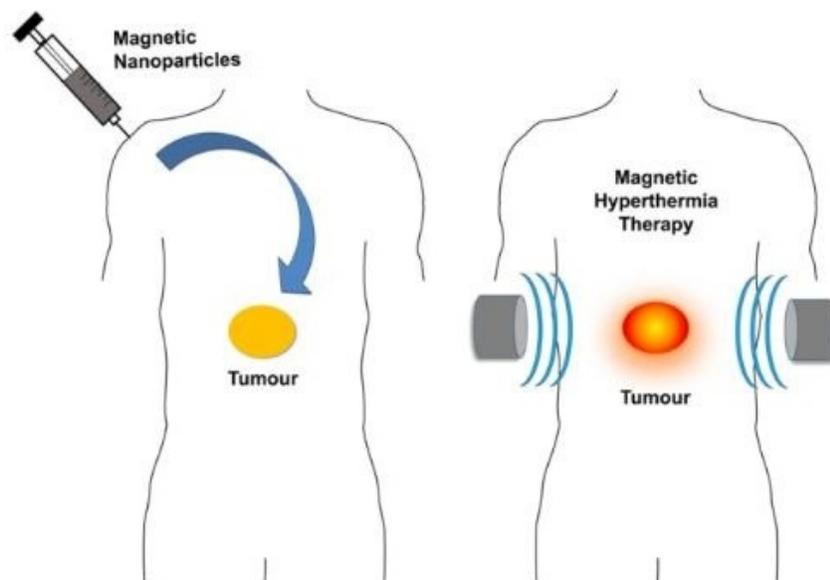


Figura 2.13. Esquema simple del tratamiento alternativo contra el cáncer por hipertermia magnética [37].

Actualmente, hay numerosos equipos de investigación que trabajan en el desarrollo de nanopartículas magnéticas y de fluidos magnéticos para aplicaciones en la biomedicina. Los avances en biocompatibilidad muestran resultados que son muy prometedores, ya que compuestos básicos como los óxidos de hierro, en combinación con algunos ácidos naturales del cuerpo muestran una mejor captación de células cancerígenas al mismo tiempo que son percibidos por el cuerpo humano como organismos no contaminantes. Por otro lado, la química se preocupa por la síntesis y la realización experimental de estos compuestos. Se espera que con los avances venideros, próximamente se dé el paso al montaje a gran escala y la industrialización. Finalmente, los progresos en el área de la física muestran cómo es posible monitorear segundo a segundo el calor que disipan estos materiales; asimismo, ponen en manifiesto la importancia de caracterizarlos para conocer que parámetros son los más influyentes en el suministro de calor, esto, con el fin optimizar el proceso.

El constante conocimiento que se viene acumulando y el creciente número de ensayos clínicos que involucran el uso de nanomateriales está llevando a la estandarización de los pruebas experimentales. Se espera que en un futuro cercano este tratamiento alternativo contra el cáncer pueda volverse comercial aceptado y ser combinado con otros existentes para mejorar la calidad de vida de los pacientes. Todo lo anterior justifica por completo el porqué el interés en estudiar y en entender este tipo de fenómenos magnéticos.

Detalles Computacionales

En la primera sección de este capítulo (Sec. 3.1) se realiza una introducción a las unidades reducidas, las cuales permiten reescribir todas las cantidades y ecuaciones físicas, en una base de unidades simple que facilita el cálculo numérico. En la segunda parte (Sec. 3.2) se explican los procedimientos para la obtención de las propiedades de interés: magnetización en función del campo externo, campo coercitivo y la pérdida de potencia específica (SLP). En la tercera sección (Sec. 3.3) se explica el método de cadenas de Markov Monte Carlo basado en dinámica de Metropolis–Hastings que da solución al movimiento de los momentos magnéticos. Se exhiben los algoritmos que permite explorar el espacio de fase del sistema previsto a un ritmo constante y se realiza un diagnóstico al muestreador implementado como proceso evaluativo para este esquema en específico.

En la cuarta parte (Sec. 3.4) se expone en detalle el segundo esquema, que es el método de integración de Heun-Stratonovich que da solución a las ecuaciones estocásticas 2.15 y 2.16. Se explica cómo es la generación del campo y del torque térmico de las expresiones 2.19 a 2.22. Se estudia el proceso de convergencia numérica del algoritmo planteado y el rol del parámetro de amortiguamiento. Por último, se muestran algunos microestados específicos asociados a una única nanopartícula, incluyendo el proceso de inversión del momento magnético debido a la anisotropía y la rotación de la partícula inducida por la viscosidad.

3.1. Unidades Reducidas

La inclusión de las unidades reducidas (UR) en la simulación computacional [38–42] consiste en escribir las cantidades físicas que intervienen en el problema, en un nuevo sistema de unidades que está basado en constantes y parámetros propios de éste. Haciendo uso de ellas, todas las cantidades cambian de escala y se vuelven adimensionales; además, se hace posible evadir los fenómenos de desbordamiento y subdesbordamiento numérico que se producen al realizar cálculos con números muy grandes o muy pequeños, que el ordenador no puede representar correctamente. Antes de entablar este sistema de unidades, en la Tabla 3.1 se especifican las unidades en el sistema internacional (SI) de las cantidades físicas de interés.

Cantidad	Símbolo	Unidad
Longitud/Radio/Grosor	L, R_0, R_n, R_p, δ	m
Volumen	V, Ω_n, Ω_p	m ³
Densidad	ρ	kgm ⁻³
Energía	U, U_Z, U_A	J
Temperatura	T, T_B, T_0	K
Momento Magnético	μ	Am ²
Magnetización	M, M_S, M_R	Am ⁻¹
Campo Magnético	$H, H_{eff}, H_K, H_{th}, H_C$	Am ⁻¹
Torque	$\theta, \theta_{eff}, \theta_{th}$	J
Constante de Anisotropía	K_{eff}	Jm ⁻³
Viscosidad	η	Nsm ⁻²
Coficiente de Arrastre	ζ	Js
Tiempo	t	s
Frecuencia	f	Hz
Potencia Másica	SLP	Wkg ⁻¹

Tabla 3.1. Cantidades y parámetros físicos que intervienen en el sistema de nanopartículas magnéticas y su unidad en el sistema internacional (SI).

Con base en esta tabla, resulta razonable que el nuevo sistema de unidades reducidas surja a partir de la elección de una unidad de longitud $\sigma = 10^{-9}$ m, cuya escogencia se basa en el hecho de que el tamaño de las partículas es nanométrico. Una unidad de energía $\varepsilon = 10^{-20}$ J tomada debido a que las energías 2.13 y 2.14 presentan ordenes de magnitud cercanos a esta escala. La constante física permeabilidad del vacío $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ NA⁻², la constante de Boltzmann $k_B = 1.3806 \times 10^{-23}$ JK⁻¹ y la razón giromagnética electrónica $\gamma = 2.2102 \times 10^5$

mC^{-1} . De acuerdo con esta selección, en la Tabla 3.2 se muestran las transformaciones que se deben efectuar para ir desde las unidades en el SI a las unidades reducidas.

Cantidad	Unidad		Transformación
	Original	Reducida	
Longitud	L	L^*	$L^* = \frac{L}{\sigma}$
Volumen	V	V^*	$V^* = \frac{V}{\sigma^3}$
Densidad	ρ	ρ^*	$\rho^* = \frac{\sigma^2 \gamma^2}{\mu_0} \rho$
Energía	U	U^*	$U^* = \frac{U}{\varepsilon}$
Temperatura	T	T^*	$T^* = \frac{K_B}{\varepsilon} T$
Momento Magnético	μ	μ^*	$\mu^* = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{\varepsilon \sigma^3}} \mu$
Magnetización	M	M^*	$M^* = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\sigma^3}{\varepsilon}} M$
Campo Magnético	H	H^*	$H^* = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\sigma^3}{\varepsilon}} H$
Torque	θ	θ^*	$\theta^* = \frac{\theta}{\varepsilon}$
Constante de Anisotropía	K_{eff}	K_{eff}^*	$K_{eff}^* = \frac{\sigma^3}{\varepsilon} K_{eff}$
Viscosidad	η	η^*	$\eta^* = \gamma \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0} \frac{\sigma^3}{\varepsilon}} \eta$
Coficiente de Arrastre	ζ	ζ^*	$\zeta^* = \gamma \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0} \frac{1}{\varepsilon \sigma^3}} \zeta$
Tiempo	t	t^*	$t^* = \gamma \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0} \frac{\varepsilon}{\sigma^3}} t$
Frecuencia	f	f^*	$f^* = \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\sigma^3}{\varepsilon}} f$

Tabla 3.2. Transformación de cantidades y parámetros físicos que intervienen en el sistema de nanopartículas magnéticas a unidades reducidas (UR).

Siguiendo este hecho, las energías involucradas se reescriben como:

$$U_Z^* = -4\pi\vec{\mu}^* \cdot \vec{H}^*, \quad (3.1)$$

$$U_A^* = -K_{eff}^* \Omega_n^* (\hat{m} \cdot \hat{n})^2, \quad (3.2)$$

las ecuaciones de movimiento que rigen la dinámica del momento magnético y del eje fácil de magnetización como:

$$\frac{d\hat{m}}{dt^*} = -\frac{1}{1+\alpha^2} \left[\hat{m} \times \vec{H}_{eff}^* + \alpha \hat{m} \times (\hat{m} \times \vec{H}_{eff}^*) \right], \quad (3.3)$$

$$\frac{d\hat{n}}{dt^*} = -\frac{1}{\zeta^*} \hat{n} \times \vec{\theta}_{eff}^*, \quad (3.4)$$

y el campo y el torque efectivo como:

$$\vec{H}_{eff}^* = \vec{H}^* + H_K^* (\hat{m} \cdot \hat{n}) \hat{n} + \vec{H}_{th}^*, \quad (3.5)$$

$$\vec{\theta}_{eff}^* = -2K_{eff}^* \Omega_n^* (\hat{m} \cdot \hat{n}) (\hat{m} \times \hat{n}) + \vec{\theta}_{th}^*. \quad (3.6)$$

Por otra parte, antes de reescribir las reglas impuestas sobre el campo y el torque térmico, se definen sus respectivos coeficientes de difusión en las Ecuaciones 3.7 y 3.8, con unidades en el sistema internacional $A^2m^{-2}s$ y J^2s , respectivamente. Además, se establecen sus normas de transformación a unidades reducidas en la Tabla 3.3.

$$D_H = \frac{k_B T}{\mu_0 \mu \gamma} \frac{\alpha}{1 + \alpha^2}, \quad (3.7)$$

$$D_\theta = k_B T \zeta. \quad (3.8)$$

Cantidad	Unidad		Transformación
	Original	Reducida	
Coefficiente de Difusión de Campo Térmico	D_H	D_H^*	$D_H^* = \gamma \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\sigma^3}{\epsilon}} D_H$
Coefficiente de Difusión de Torque Térmico	D_θ	D_θ^*	$D_\theta^* = \frac{\gamma}{\epsilon} \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0} \frac{1}{\epsilon \sigma^3}} D_\theta$

Tabla 3.3. Coeficientes de difusión en unidades reducidas.

Entonces, las Ecuaciones 2.19 a 2.22 se reescriben como:

$$\langle H_{th}^{i*}(t^*) \rangle = 0, \quad (3.9)$$

$$\langle H_{th}^{i*}(t^*) H_{th}^{j*}(t^*) \rangle = 2D_H^* \delta_{ij} \delta(t^* - t'^*), \quad (3.10)$$

$$\langle \theta_{th}^{i*}(t^*) \rangle = 0, \quad (3.11)$$

$$\langle \theta_{th}^{i*}(t^*) \theta_{th}^{j*}(t^*) \rangle = 2D_\theta^* \delta_{ij} \delta(t^* - t'^*). \quad (3.12)$$

Es de inmediato notar que las constantes μ_0 , k_B y γ desaparecen por completo después de realizar las correspondientes transformaciones. En los apéndices A2 hasta A9 se muestran los procedimientos matemáticos hechos para obtener las Ecuaciones 3.1 a 3.12.

Finalmente, cabe destacar que las cantidades adimensionales como el número de partículas N , el parámetro de amortiguamiento α y los vectores \hat{m} y \hat{n} , permanecen sin alteraciones por razones obvias y su notación primada es omitida.

3.2. Cómputo de Propiedades

El cómputo de las propiedades termodinámicas como la magnetización (y sus derivados) desde el punto de vista computacional se efectúa en cierto grado de forma diferente a cómo se hace desde la teoría, sin embargo, es muy similar a cómo se ejecuta desde el experimento. En esta sección, se usan las herramientas teóricas y computacionales que se tienen a la mano para mostrar la forma en la cual se realizan dichos cálculos, cómo se lleva a cabo la preparación del sistema y la recopilación y el análisis de los datos.

Siendo así, sea un sistema de nanopartículas magnéticas con ciertas características, que se expone a unas determinadas condiciones ambientales de temperatura y de campo externo. Basándose en la expresión 2.1 y en la naturaleza del experimento numérico a realizar, la magnetización puede ser calculada como:

$$M^* = \frac{1}{V^*} \left[\frac{1}{n} \sum_{\beta} \left(\sum_i^N \mu_i^{*H^*} \right)_{\beta} \right], \quad (3.13)$$

o dicho de otra manera, la magnetización es la suma de las contribuciones de los N momentos magnéticos μ_i^* en la dirección del campo H^* , efectuada como un promedio aritmético sobre β configuraciones de un total de n generadas a partir de la evolución temporal de \hat{m} y \hat{n} , conducida por las ecuaciones de movimiento 3.3 y 3.4, con $V^* = N\Omega_n^*$ el volumen ocupado por los respectivos núcleos magnéticos.

A continuación, se detallan los procedimientos que se hacen en esta tesis para la adquisición de curvas de magnetización y demás propiedades relacionadas, cuando el campo magnético varía con el tiempo. Nótese que éstas, al ser resultados, no necesitan estar en el formato de unidades reducidas. Para el análisis de los datos se usa el lenguaje *Python* [43] y su librería *NumPy* [44], altamente especializada y depurada para ello.

3.2.1. Ciclo de Histéresis Magnética

Esta curva es como la mostrada en la Figura 3.1. La forma de obtenerla es como sigue:

1. Se parte de un sistema completamente aleatorio expuesto a una temperatura constante.
2. Se aplica un campo lo suficientemente intenso para llegar a la saturación M_S .
3. Se reduce levemente el campo magnético.
4. Se evoluciona el sistema una determinada fracción de tiempo. La mitad de éste se usa para la relajación al nuevo valor del campo y la otra mitad para la toma de datos mediante la expresión 3.13.

Se repiten los pasos 3 y 4 en total 400 veces, para valores de campo elegidos en forma descendente, siguiendo una función cosenoidal dependiente del tiempo con frecuencia f y amplitud H_0 . El objetivo es completar un ciclo de magnetización el cual está formado por la curvas M_2 y M_1 . Durante el intervalo de tiempo de duración en la recopilación de los datos, se supone un campo magnético constante ya que no sufre cambios significativos a lo largo de este proceso. Para garantizar un resultado acorde y congruente con la realidad física se efectúan un total de 50 experimentos completamente independientes. Las curvas de magnetización respectivas surgen del promedio sobre estas pruebas y se calcula a través de la función $np.mean()$, su respectivo error se computa con $np.std()$.

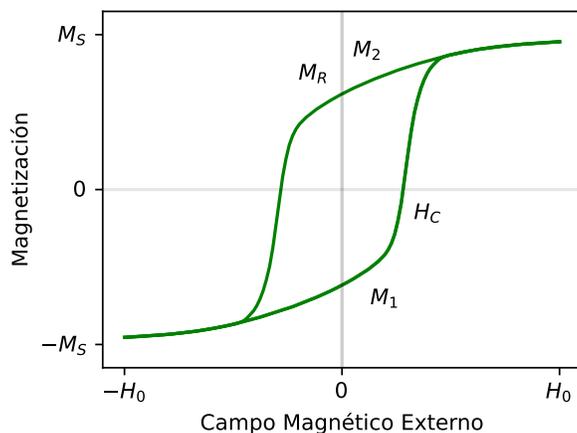


Figura 3.1. Obtención del ciclo de histéresis magnética.

3.2.2. Campo Coercitivo

Con los datos obtenidos anteriormente es posible calcular el campo coercitivo H_C , parámetro que sirve para caracterizar el comportamiento general del sistema. La magnetización remanente M_R también es otra cantidad que puede ser calculada, acá sólo nos limitamos al cómputo de la primera, siendo la segunda, manejada desde una perspectiva netamente cualitativa. La fuerza coercitiva se calcula luego de trazar y evaluar $M = 0$ en una recta que pasa por los puntos donde se da el cambio de signo para la magnetización. Siento así:

$$H_C = H_i - M_i \left(\frac{H_{i+1} - H_i}{M_{i+1} - M_i} \right), \quad (3.14)$$

con H_i y H_{i+1} valores del campo antes y después de la transformación de signo de la magnetización, tal que $M_i M_{i+1} < 0$. Lo anterior puede llevarse a cabo sobre la curva superior M_2 , sin embargo, un resultado análogo debe esperarse en la curva inferior M_1 ya que el ciclo de magnetización es usualmente simétrico. Una buena estimación para H_C está influenciada por la cantidad de puntos que componen la curva de magnetización y la cercanía entre el par i e $i + 1$. Para nuestro caso usamos un total 200 puntos para M_1 y de 200 para M_2 .

3.2.3. Pérdida de Potencia Específica

Con las curvas de histéresis magnética a disposición, se está en la capacidad de conocer el calor que es capaz de disipar el sistema a su entorno o SLP. Para ello se hace uso de la Ecuación 2.30 y del apéndice A1, donde puede verse después de unos desarrollos simples que esta expresión se resume en calcular el área encerrada por las curvas M_1 y M_2 (Ec. A.5).

La forma usual de llevar esto a cabo en *NumPy* es computando primero el área debajo de la curva M_2 con la función $np.trapz(M_2, H)$, donde *trapz* hace referencia al método del trapecio. Luego, calcular el área bajo la curva M_1 nuevamente con $np.trapz(M_1, H)$, para finalmente restar ambos resultados. La Figura 3.2 nos ayuda a ilustrar la idea, las zonas verdes y rojas en los extremos al ejecutar la resta se cancelan, mientras que, las verdes en el medio, se suman dando lugar al área encerrada por el ciclo de magnetización.

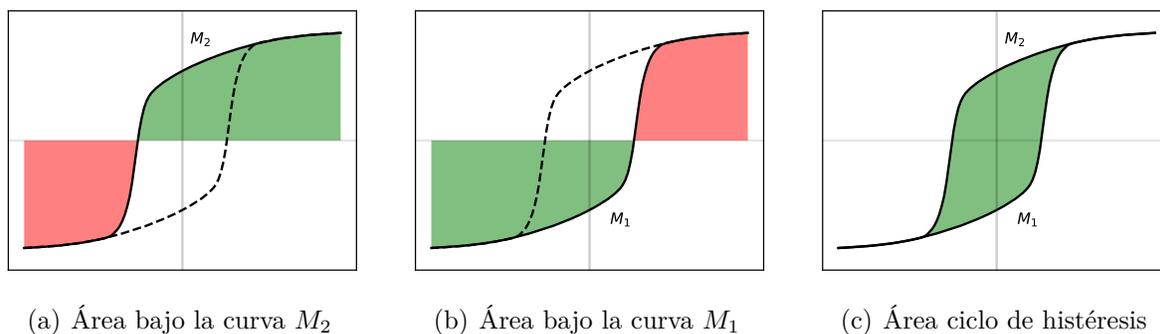


Figura 3.2. Obtención de la pérdida de potencia específica.

3.3. Cadenas de Markov Monte Carlo

En lo que respecta a esta sección, se muestran los pasos a seguir para generar los movimientos de las orientaciones de los momentos magnéticos asociados con las nanopartículas en cuestión. Además, se detalla el tratamiento teórico y numérico que precede al método de cadenas de Markov Monte Carlo (MCMC) usado para tales fines. Es preciso aclarar, que en la técnica presentada no se tienen en cuenta los efectos del solvente debido a que actualmente, para los algoritmos existentes, se desconoce cómo realizar una implementación efectiva de las rotaciones Brownianas involucrando la viscosidad. Por lo tanto, acá suponemos un sistema de nanopartículas en ausencia de medios viscosos, llamado en la literatura como polvo seco.

Por otra parte, es bien sabido que los métodos MCMC carecen de una variable de tiempo en unidades reales. Esto en principio puede generar limitaciones cuando se desea abordar propiedades cinéticas o dinámicas. Para tratar de darle solución a esta problemática se deben imponer reglas especiales sobre las rotaciones que pueden realizar los momentos magnéticos para intentar recrear estados metaestables que permitan acceder a propiedades magnéticas como la histéresis. En nuestro algoritmo se intentan aceptar y rechazar dichos movimientos a una cierta tasa constante, denominada tasa de aceptación. De esta manera, es posible muestrear el espacio de fase a un ritmo uniforme, simulando propiedades dinámicas que son asequibles mediante el esquema de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) (P. V. Melenev et al. (2012) [48] y, D. A. Dimitrov y G. M. Wysin (1996) [49]). A continuación, se procede con las especificaciones del método para las cuales se ha eliminado la notación primada para facilitar su lectura.

3.3.1. Algoritmo de Metropolis–Hastings vía Tasa de Aceptación

El algoritmo Metropolis-Hastings se utiliza para realizar los movimientos de los momentos magnéticos y las actualizaciones a lo largo del espacio de fase del sistema. Para este algoritmo, un sólo paso de Monte Carlo (MCS) se define como el tiempo transcurrido para visitar todas las partículas N en el sistema e intentar una nueva configuración de momento magnético $\vec{\mu}'$ de uno anterior $\vec{\mu}$, formando de esta manera una cadena de Markov. En este esquema, se elige una partícula al azar y se perturba la dirección de su momento magnético para acceder a una nueva configuración. Si la diferencia de energía entre microestados es $\Delta U \leq 0$ entonces se acepta el movimiento, en cambio, si $\Delta U > 0$ el movimiento se acepta sólo con una probabilidad de transición de Boltzmann dada por $W = \exp(-\Delta U/k_B T)$ en comparación con un número aleatorio $r \in [0, 1)$. Si $r \leq W$ se acepta el movimiento; de lo contrario, se rechaza definitivamente y se vuelve a seleccionar una nueva partícula. El objetivo de este algoritmo, de acuerdo con el conjunto canónico, es hacer que los momentos magnéticos obedezcan a una distribución de probabilidad de Boltzmann dada por:

$$\rho(\mathbb{X}) = \frac{1}{Z} e^{-U(\mathbb{X})/k_B T}, \quad (3.15)$$

siendo U el valor propio del Hamiltoniano (o energía potencial) del sistema (véase las Ecuaciones 2.13 y 2.14), Z es la función de partición que sirve como factor de normalización y la matriz \mathbb{X} en el espacio de fase representa simbólicamente el conjunto de variables que describen los grados de libertad del sistema, por ejemplo, $\mathbb{X} = (\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \dots, \vec{\mu}_N)$. Si alguno de los momentos magnéticos cambia de $\vec{\mu}$ a $\vec{\mu}'$, se genera un nuevo microestado \mathbb{Y} . Así, la densidad de probabilidad dada por la Ecuación 3.15 describe el peso estadístico con el que ocurre la configuración o microestado \mathbb{X} en el equilibrio térmico [45].

El teorema de Bayes establece que la distribución *posterior* está dada por [46, 47]:

$$\pi(\vec{\mu}|\vec{\mu}') = \frac{\pi(\vec{\mu}'|\vec{\mu})\pi_0(\vec{\mu})}{\int \pi(\vec{\mu}', \vec{\mu})\pi_0(\vec{\mu})d\vec{\mu}}, \quad (3.16)$$

donde π es la densidad de Lebesgue y $\pi_0(\vec{\mu})$ es la densidad *a priori*. En nuestro caso, $Q(\vec{\mu}'|\vec{\mu})$ o $Q(\mathbb{Y}|\mathbb{X})$ es la distribución propuesta o densidad instrumental, es decir, una densidad de transición de Markov que describe cómo pasar del estado \mathbb{X} a \mathbb{Y} .

Para muestrear el espacio de fase, partimos de un estado actual o inicial para el momento magnético $\vec{\mu}$ con cualquier orientación aleatoria dada. El movimiento de prueba se ejecuta para que la nueva orientación sea cercana a la anterior, con $\vec{\mu}'$ seleccionado dentro de un cono cuyo eje principal está a lo largo de $\vec{\mu}$ (véase la Figura 3.3). Esta actualización se logra mediante una matriz de rotación aleatoria doble $R(\theta, \phi)$ (visite el Apéndice A10) que involucra un ángulo polar $\theta \in [0, \delta\theta]$ y uno azimutal $\phi \in [0, 2\pi)$, siendo $\delta\theta$ la apertura del cono. Los ángulos θ y ϕ se eligen al azar usando distribuciones uniformes. Por lo tanto, $\vec{\mu}' = R(\theta, \phi)\vec{\mu}$ y la forma en que se eligen los ángulos, hace que la matriz de Markov Q sea simétrica, es decir, $Q(\vec{\mu}'|\vec{\mu}) = Q(\vec{\mu}|\vec{\mu}')$.

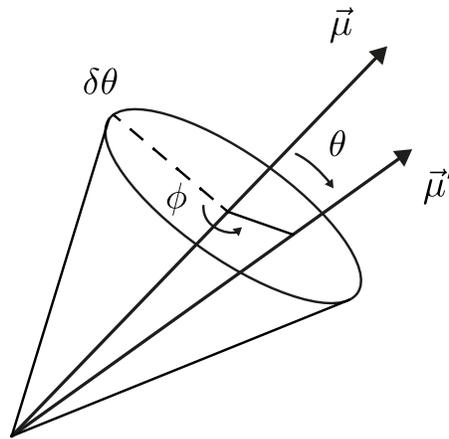


Figura 3.3. Cono usado para elegir el movimiento aleatorio del momento magnético.

En el algoritmo 1 se proporciona un esquema de cómo opera el método, donde ω es la probabilidad de aceptación/rechazo. Con esta elección, se cumple el principio de balance detallado y la razón $\pi(\vec{\mu}'|\vec{\mu})/\pi(\vec{\mu}|\vec{\mu}')$ depende sólo del cambio de energía potencial ΔU .

Algoritmo 1 Algoritmo de Metropolis–Hastings.

Dado el estado actual $\vec{\mu}$, entonces:

Generar $\theta \sim U(0, \delta\theta)$ y $\phi \sim U(0, 2\pi)$;	▷ Distribución Uniforme Aleatoria.
Proponer un nuevo candidato $\vec{\mu}' \sim Q(\vec{\mu}' \vec{\mu})$;	▷ Ver el Apéndice A10.
Calcular $\omega = \min\{1, \frac{\rho(\vec{\mu}')}{\rho(\vec{\mu})} \frac{Q(\vec{\mu} \vec{\mu}')}{Q(\vec{\mu}' \vec{\mu})}\}$;	▷ Probabilidad de Aceptación/Rechazo.
Generar $r \sim U(0, 1)$;	▷ Distribución Uniforme Aleatoria.

if ($r \leq \omega$) **then**

Aceptar $\vec{\mu}'$, establecer $\vec{\mu} = \vec{\mu}'$ y definir $\gamma = 1$;

else

Rechazar $\vec{\mu}'$, $\vec{\mu}$ no cambia y hacer $\gamma = 0$;

end if

Devolver $\vec{\mu}$ y γ .

En simulaciones de Monte Carlo basadas en eventos discretos en sistemas magnéticos clásicos, las nuevas orientaciones $\vec{\mu}'$ de los momentos magnéticos se eligen completamente al azar, es decir, $\theta \in [0, 2\pi)$ en lugar de $\theta \in [0, \delta\theta]$ e independiente del estado inicial $\vec{\mu}$. La consecuencia de esto es que el sistema siempre exhibe un comportamiento superparamagnético independientemente del valor de temperatura, como advirtieron Dimitrov y Wysin (1996) [48], ya que el sistema puede escapar rápidamente de estados metaestables responsables de la histéresis magnética. Tenga en cuenta que $\delta\theta$ es un parámetro que no se ha especificado hasta ahora y es el responsable de controlar la tasa de convergencia del algoritmo y cómo se realiza la exploración del espacio de fase. Si es demasiado pequeño, se aceptarán la mayoría de los movimientos y viceversa.

El efecto no deseado de tener el sistema siempre en un régimen superparamagnético se supera mediante un manejo adecuado del parámetro $\delta\theta$. Para hacerlo, intentamos reproducir una dinámica similar a la del marco LLG (donde el sistema siempre evoluciona y explora microestados probables), indicando que $\delta\theta$ debe modificarse de manera auto-adaptativa de modo que el espacio de fase se muestree a una velocidad constante. Esto se logra al incluir una tasa de aceptación adicional Γ_θ , que se calcula contando el número de movimientos aceptados en un número suficientemente grande de pasos Monte Carlo N_{MC} . Entonces Γ_θ se calcula y $\delta\theta$ se actualiza en cada paso de Monte Carlo. Por lo tanto, la apertura del cono $\delta\theta$ se ajusta para que estadísticamente Γ_θ permanezca constante tanto como sea posible dentro de cierto rango de tolerancia durante la simulación de cualquier curva. Para tales propósitos, se impone que todas las partículas se seleccionen y se intenten perturbar de manera que un $\delta\theta$ específico influya igualmente en el comportamiento del conjunto (véase el Algoritmo 2).

Algoritmo 2 Algoritmo principal.

Establecer las condiciones iniciales: campo magnético, temperatura, orientaciones de los momentos magnéticos, orientaciones de los ejes fáciles, etc.

$N_{acc} = 0;$ ▷ Movimientos Totales Aceptados.
for $i \leq N$ **do**
 Correr el algoritmo MH y devolver el valor $\gamma;$ ▷ Ver el Algoritmo 1.
 $N_{acc} = N_{acc} + \gamma;$
end for
 Computar $\Gamma_\theta = \frac{N_{acc}}{N} \times 100\%;$ ▷ Tasa de Aceptación.
 Actualizar $\delta\theta;$ ▷ Ver el Algoritmo 3.
 Calcular las propiedades físicas de interés.

El proceso de auto-adaptación de $\delta\theta$ es el siguiente (véase el Algoritmo 3): se elige un valor inicial para Γ_θ , llamado Γ_0 , que corresponde la tasa de aceptación objetivo que se presente alcanzar, y luego la tasa de aceptación se calcula después de un paso de Monte Carlo. Si $\Gamma_\theta > \Gamma_0 + 2\%$, lo que significa más movimientos aceptados (esto sucede cuando $\delta\theta$ es pequeño), entonces $\delta\theta$ aumenta en 20% cuidando que no supere el valor máximo de π (o 180°). Por otro lado, si $\Gamma_\theta < \Gamma_0 - 2\%$, lo que significa menos movimientos aceptados (esto sucede cuando $\delta\theta$ es grande), entonces $\delta\theta$ se reduce en 20%. Podemos hacer esto porque Q no está determinado de forma única y su elección permanece con cierta arbitrariedad.

Algoritmo 3 Actualización de la apertura del cono.

if $(\Gamma_\theta < \Gamma_0 - 2)$ **then**
 $\delta\theta = 0.8 \delta\theta;$ ▷ Reducir la apertura del cono un 20%.
else if $(\Gamma_\theta > \Gamma_0 + 2)$ **then**
 $\delta\theta = 1.2 \delta\theta;$ ▷ Aumentar la apertura del cono un 20%.
else
 $\delta\theta$ no cambia;
end if
 $\delta\theta = \min(\pi, \delta\theta).$ ▷ La apertura del cono no puede exceder a π .

Con la elección de tales porcentajes, es decir, con 2% para el intervalo de confianza de Γ_θ y 20% para el aumento/disminución de la apertura del cono $\delta\theta$, se logra garantizar $\Gamma_\theta \approx cte$. Para otros porcentajes, en nuestras pruebas, no se logró una estabilidad en la tasa de aceptación. En la siguiente sección se muestran los resultados de algunas pruebas y diagnósticos sobre este algoritmo, incluidas las gráficas de autocorrelación, el tamaño de muestra efectivo y el tamaño delgado.

3.3.2. Diagnóstico del Muestreador Monte Carlo

Los muestreadores Monte Carlo basados en cadenas de Markov (MCMC) son conocidos por sus extracciones altamente correlacionadas, ya que cada muestra posterior se obtiene de una anterior. Para evaluar este problema en el algoritmo de Metropolis–Hastings planteado, se calcula la función de autocorrelación para el momento magnético de una sola partícula. Además, se examina el tamaño de muestra efectivo, o equivalentemente, el número de muestras independientes que se deben utilizar para obtener resultados confiables. De la misma manera, se estudia el efecto del tamaño de muestra delgado, que da una estimación del intervalo de tiempo (en unidades MCS) entre dos observaciones sucesivas para garantizar la independencia estadística de las muestras generadas.

Para hacerlo, se debe calcular la función de autocorrelación $ACF(k)$ entre dos valores de momento magnético μ_n y μ_{n+k} dada la secuencia $\{\mu_i\}_{i=1}^n$ con n elementos para una sola partícula. Ésta se computa siguiendo la prescripción:

$$ACF(k) = \frac{Cov[\mu_n, \mu_{n+k}]}{\sqrt{Var[\mu_n]Var[\mu_{n+k}]}} \quad (3.17)$$

donde Cov es la autocovarianza, Var es la varianza y k es el intervalo de tiempo entre dos observaciones. Resultados de $ACF(k)$ para varias tasas de aceptación y dos valores diferentes del campo magnético externo aplicado compatible con las curvas $M(H)$ de la Figura 4.1a y una partícula con eje fácil orientado 60° con respecto a dicho campo, se muestran en la Figura 3.4 Allí, *Prueba 1* es el experimento asociado con un campo externo cercano al campo de saturación, es decir, $H \approx H_0 \approx 40 \text{ kAm}^{-1}$ (o 500 Oe), y *Prueba 2* es el experimento para un valor del campo posterior, es decir, para $H < H_0$.

En las Figuras 3.4(a,d,g) se muestra la dependencia de la magnetización reducida con los pasos de Monte Carlo y se observa como la magnetización se distribuye alrededor de un valor medio bien definido. Como ya se ha mencionado en la Sección 3.2.1, la mitad del tiempo o número total de pasos de Monte Carlo se considera para la toma de datos. Estos gráficos obtenidos confirman que una elección así es buena.

En el mismo orden de ideas, en las figuras 3.4(b,c) se muestran los resultados de la función de autocorrelación para diferentes intervalos de tiempo k (o pasos MC) entre mediciones sucesivas y para una tasa de aceptación de 10 %. Lo mismo ocurre para las Figuras 3.4(e,f) con una tasa de aceptación de 50 %, y para las Figuras 3.4(h,i) con una tasa de aceptación de 90 %. Los resultados para Γ_θ menores que 50 % muestran que el inicio de la independencia estadística tiene lugar alrededor de $k = 10$. Por encima de este valor, la función $ACF(k)$ pasa a ser cero. En el caso de $\Gamma_\theta = 90 \%$ se necesita un valor más alto. Así, los valores obtenidos sugieren una independencia estadística cada 20 muestras o incluso menos.

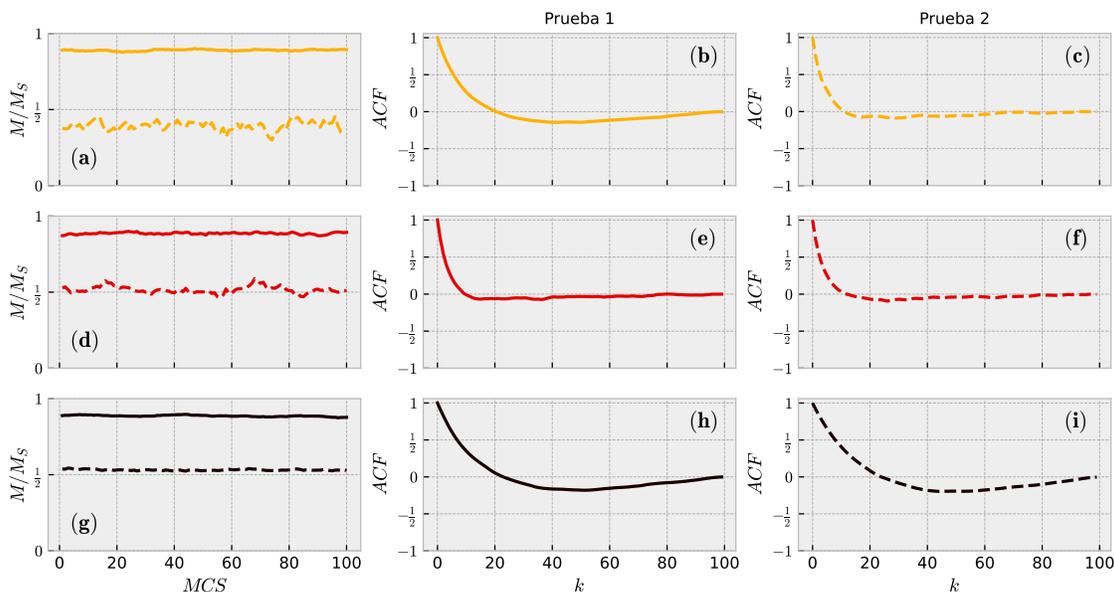


Figura 3.4. (a, d, g) Magnetización reducida de una sola partícula en función de los pasos de Monte Carlo para porcentajes de aceptación de 10 % (naranja), 50 % (rojo) y 90 % (negro), respectivamente. (b, e, h) muestran la función de autocorrelación para el campo magnético $H \approx H_0$ y (c, f, i) para $H < H_0$.

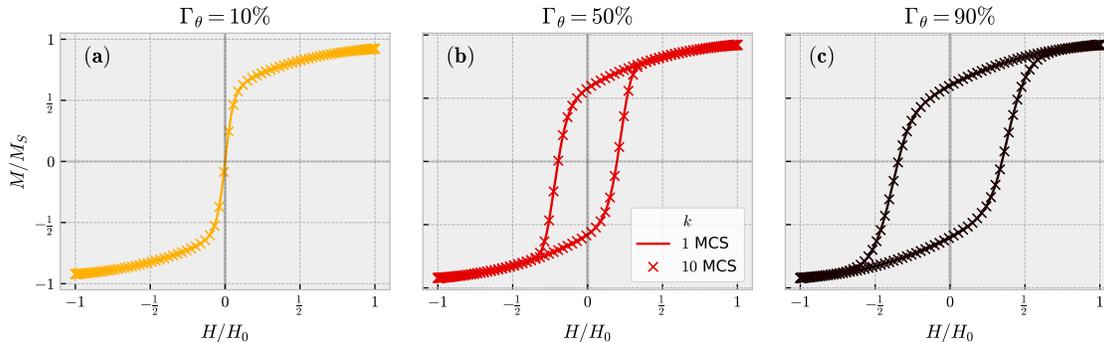


Figura 3.5. Magnetización reducida en función del campo externo para porcentajes de aceptación de (a) 10 %, (b) 50 % y (c) 90 %. Los resultados sin retraso se dibujan con líneas continuas y aquellos con una demora de 10 MCS con el marcador x.

Por otro lado, la Figura 3.5 exhibe los resultados de la magnetización reducida en función del campo reducido para los mismos valores Γ_θ discutidos con anterioridad. Como se puede apreciar, se han considerado dos escenarios: uno de ellos sin demora en donde se toman medidas cada 1 MCS y en el otro cada 10 MCS. No se notan diferencias apreciables, entonces, se puede concluir que, a pesar del grado de correlación, este hecho no altera el valor del observable magnetización. W. A. Link y M. J. Eaton (2012) [50] sugieren que hacer un adelgazamiento de una secuencia es a menudo innecesario e ineficiente, ya que puede reducir la precisión de la cadena de Markov.

Finalmente, de la Figura 3.4 el tamaño de muestra efectivo (ESS) se calcula como [51]:

$$ESS = \frac{n}{1 + 2 \sum_k ACF(k)}. \quad (3.18)$$

Los resultados de las pruebas arrojan valores de $ESS \approx 50$. Esto dice que al menos la mitad del número total de muestras es adecuado para la inferencia de los observables. Tal valor respalda nuestra elección para el tiempo de corte de 50 MCS, que corresponde a la mitad del total de tiempo que se evoluciona el sistema por cada nuevo valor de campo.

3.4. Integración de Ecuaciones de Movimiento

Una vez establecido el modelo físico para recrear el sistema nanopartículas magnéticas en suspensión coloidal con un fluido no magnético, el paso a seguir es usar herramientas numéricas que permitan dar solución a las ecuaciones de movimiento que rigen su dinámica. En este trabajo se elige el método de integración de Heun-Stratonovich para llevar a cabo dicha tarea, éste, mezcla las técnicas deterministas de Dinámica Molecular y las técnicas estocásticas de Monte Carlo, lo que lo convierten en un método híbrido que saca el máximo potencial de ambas partes.

En lo que respecta a esta sección, se muestran los pasos a seguir para realizar la integración propuesta. Se detalla el tratamiento teórico y numérico para implementar las fluctuaciones térmicas en la simulación, es decir, cómo se recrean computacionalmente las reglas impuestas sobre el campo y el torque térmico. Además, se pone en manifiesto como éstas se relacionan con el proceso de Wiener. Por último, se estudia la convergencia del algoritmo planteado y se examinan microestados especiales asociados con las partículas.

3.4.1. Algoritmo de Heun-Stratonovich

Partiendo de las ecuaciones de movimiento 3.3 y 3.4 sin la notación primada, por comodidad en su lectura. Realizando operaciones algebraicas y vectoriales simples sobre éstas, es fácil mostrar que pueden ser escritas como:

$$\frac{d\hat{m}}{dt} = \vec{A}(\hat{m}, \hat{n}, t) + B(\hat{m}, t)\vec{H}_{th}, \quad (3.19)$$

$$\frac{d\hat{n}}{dt} = \vec{C}(\hat{m}, \hat{n}, t) + D(\hat{n}, t)\vec{\theta}_{th}, \quad (3.20)$$

con \vec{A} , B , \vec{C} y D operadores vectoriales y matriciales dados por:

$$\vec{A} = -\frac{1}{1 + \alpha^2} \left[\hat{m} \times \vec{H}_{int} + \alpha \hat{m} \times (\hat{m} \times \vec{H}_{int}) \right], \quad (3.21)$$

$$B = -\frac{1}{1 + \alpha^2} [\hat{m} \times + \alpha \hat{m} \times (\hat{m} \times)], \quad (3.22)$$

$$\vec{C} = -\frac{1}{\zeta} \hat{n} \times \vec{\theta}_{int}, \quad (3.23)$$

$$D = -\frac{1}{\zeta} \hat{n} \times, \quad (3.24)$$

para el campo y el torque de interacción:

$$\vec{H}_{int} \equiv \vec{H}_{eff} - \vec{H}_{th} = \vec{H} + H_K(\hat{m} \cdot \hat{n})\hat{n}, \quad (3.25)$$

$$\vec{\theta}_{int} \equiv \vec{\theta}_{eff} - \vec{\theta}_{th} = -2K_{eff}\Omega_n(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m} \times \hat{n}). \quad (3.26)$$

En esta forma, puede verse que las expresiones 3.19 y 3.20 son cada una en esencia una ecuación de Langevin con términos deterministas \vec{A} y \vec{C} , más términos estocásticos con ruidos multiplicativos \vec{H}_{th} y $\vec{\theta}_{th}$. Debido a esta naturaleza compleja dichas expresiones deben ser cuidadosamente solucionadas con ayuda de métodos especiales.

En esta tesis se hace uso de los trabajos realizados por J. L. García-Palacio y F. J. Lázaro (1998) [52] y, W. Scholz et al. (2001) [53] para darle solución a tal problema. En resumen, ellos proponen integrar estas ecuaciones mediante el método de Heun (método de Euler modificado). La razón de su escogencia se debe principalmente a dos razones: la primera de ellas es que el esquema de Heun tiene un orden de convergencia mayor que el de Euler (2do y 1er orden, respectivamente), por lo tanto, Heun es numéricamente más estable, además, conserva la norma de \hat{m} y \hat{n} . El segundo, es que el método de Heun produce soluciones de Stratonovich de forma natural para el sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas planteadas, mientras que, el esquema de Euler converge a soluciones en el marco de Itô para el mismo sistema de ecuaciones. En física y en el magnetismo se prefiere la interpretación de Stratonovich ya que admite una implementación cómoda del ruido blanco como fluctuaciones térmicas y reproduce soluciones físicamente correctas y compatibles con el experimento como lo muestran C. Shasha y K. M. Krishnan (2020) [24].

Siendo de esta manera, el primer paso de integración de las ecuaciones de movimiento consiste de un predictor dado por la regla de Euler:

$$\hat{m}_E = \hat{m}(t) + \vec{A}(\hat{m}, \hat{n}, t)\Delta t + B(\hat{m}, t)\vec{W}_H, \quad (3.27)$$

$$\hat{n}_E = \hat{n}(t) + \vec{C}(\hat{m}, \hat{n}, t)\Delta t + D(\hat{n}, t)\vec{W}_\theta, \quad (3.28)$$

que viene seguido del corrector de Heun dado por:

$$\begin{aligned} \hat{m}(t + \Delta t) = \hat{m}(t) + \frac{1}{2} \left[\vec{A}(\hat{m}_E, \hat{n}_E, t + \Delta t) + \vec{A}(\hat{m}, \hat{n}, t) \right] \Delta t \\ + \frac{1}{2} [B(\hat{m}_E, t + \Delta t) + B(\hat{m}, t)] \vec{W}_H, \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \hat{n}(t + \Delta t) = \hat{n}(t) + \frac{1}{2} \left[\vec{C}(\hat{m}_E, \hat{n}_E, t + \Delta t) + \vec{C}(\hat{m}, \hat{n}, t) \right] \Delta t \\ + \frac{1}{2} [D(\hat{n}_E, t + \Delta t) + D(\hat{n}, t)] \vec{W}_\theta, \end{aligned} \quad (3.30)$$

con \vec{W}_H y \vec{W}_θ procesos de Wiener asociados con el campo y el torque térmico, los cuales se examinan en la próxima sección. El paso de tiempo de integración Δt en teoría debe ir a cero para garantizar que estos procesos sean rigurosamente de Wiener con la propiedad de tiempo continuo, sin embargo, numéricamente esto es imposible.

La solución más sensata que surge es tomar a $\Delta t = \frac{t_P}{100}$, para $t_P = \frac{2\pi}{\gamma H_K}$ el tiempo de precesión del momento magnético alrededor del campo de anisotropía, que es la escala de tiempo más pequeña del sistema. Se escoge este tiempo pues así se garantiza una estabilidad prolongada en el algoritmo ya que $\Delta \hat{m}, \Delta \hat{n} \leq 10^{-2}$, como demuestran Scholz y sus colegas.

Adicionalmente, este valor posibilita que las fluctuaciones térmicas actúen en tiempos muchos más rápidos que los de la dinámica de las nanopartículas, simulando correlaciones temporales en límite cero o continuo. Finalmente, se usa un paso extra de normalización dado por $\frac{\hat{m}}{|\hat{m}|}$ y $\frac{\hat{n}}{|\hat{n}|}$ luego de las expresiones 3.29 y 3.30, como sugieren H. Rogge et al. (2013) [54] y, D. B. Reeves y J. B. Weaver (2015) [23] para mejorar la convergencia.

3.4.2. Fluctuaciones Térmicas

Luego de la aplicación del método de integración propuesto, es decir, las Ecuaciones 3.27 a 3.30, los términos de ruido presentes en las expresiones 3.19 y 3.20 sufren las siguientes modificaciones:

$$\vec{H}_{th} \rightarrow \vec{W}_H \equiv \int_t^{t+\Delta t} d\tau \vec{H}_{th}(\tau), \quad (3.31)$$

$$\vec{\theta}_{th} \rightarrow \vec{W}_\theta \equiv \int_t^{t+\Delta t} d\tau \vec{\theta}_{th}(\tau), \quad (3.32)$$

que son integrales que no pueden efectuarse debido a que la forma funcional del campo y del torque térmico es completamente desconocida. A pesar de ello, sus propiedades sí pueden ser reinterpretadas a la vez que se le da solución al problema.

Observando los desarrollos expuestos en A11 y A12, las reglas impuestas sobre los comportamientos de estos campos vectoriales aleatorios \vec{W} son:

$$\langle W_H^i \rangle = 0, \quad (3.33)$$

$$\langle W_H^i W_H^j \rangle = \sigma_H^2 \delta_{ij}, \quad (3.34)$$

$$\langle W_\theta^i \rangle = 0, \quad (3.35)$$

$$\langle W_\theta^i W_\theta^j \rangle = \sigma_\theta^2 \delta_{ij}, \quad (3.36)$$

para $\sigma_H = (2D_H \Delta t)^{1/2}$ y $\sigma_\theta = (2D_\theta \Delta t)^{1/2}$ las desviaciones estándar respectivas, que dan cuenta de la intensidad con la que las fluctuaciones térmicas cambian la orientación del momento magnético y la partícula. Tal cual como están escritas, estas expresiones representan procesos de Wiener para los cuales se cumple que: su valor medio es cero, las trayectorias son continuas y constan de incrementos Δt sucesivos, estacionarios e independientes.

Como bien se sabe, el proceso de Wiener posee una distribución de probabilidad Gaussiana, lo que se resume, en que las fluctuaciones térmicas y los términos no deterministas pueden ser simulados y resueltos a partir de construir un generador de números aleatorios Gaussiano (o normal) con valor medio cero y desviación estándar σ_H o σ_θ , según el caso. Con la ventaja de que la implementación computacional puede realizarse fácilmente usando el algoritmo de Box-Muller [55].

3.4.3. Convergencia

Una vez realizada la implementación computacional de las ecuaciones de movimiento, nos ponemos en la tarea de evaluar el alcance que tiene nuestra propuesta. Para esto se examina el efecto que tiene el parámetro de amortiguamiento en la evolución del sistema, además, se muestran algunos microestados asociados con una nanopartícula, estos son: el acople del momento magnético al campo externo, la inversión del mismo debido a la presencia del eje fácil de magnetización, y por último, la rotación de la partícula inducida por el solvente. Estos puntos representan los primeros resultados numéricos de este trabajo.

Rol del Parámetro de Amortiguamiento α :

En la Figura 3.6 se muestra la evolución de la magnetización en función del tiempo, para diversos valores de α , cuando se intenta saturar la muestra de nanopartículas magnéticas en presencia de un solvente sólido. Se observa con claridad que para valores menores de este parámetro al sistema le cuesta más llegar a su valor máximo de magnetización (que no es necesariamente el de saturación debido a la existencia del campo de anisotropía y al baño térmico), lo que quiere decir, que los momentos magnéticos requieren de más tiempo para acoplarse con los campos. Para el caso contrario, valores mayores, el acople se efectúa con mayor rapidez. Destaca que $\alpha = 1.0$ y $\alpha = 0.5$ reproduce comportamientos muy similares.

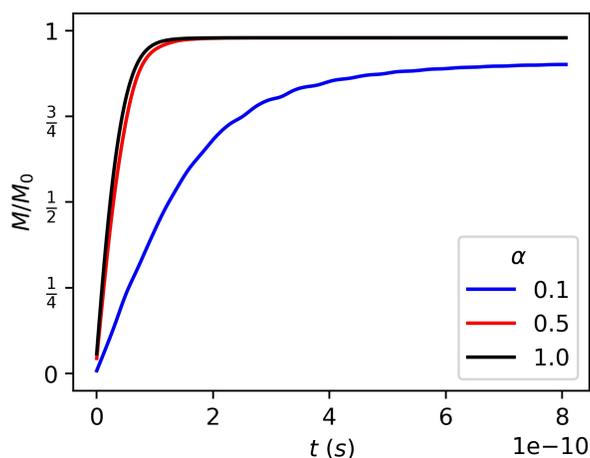


Figura 3.6. Magnetización en función del tiempo para diferentes valores de α .

Estos resultados sugieren que esta cantidad juega un papel importante en cuanto a la simulación. Lo anterior suena coherente si se piensa que diferentes materiales magnéticos tienen diferentes tasas de acople a los estímulos, por lo que, en principio poseen distintos α . Antes de continuar, debe dejarse claro que cualquier valor que se tome para α es una

elección *ad hoc* que puede derivar en resultados no congruentes con la realidad para cualquier sustancia magnética que se inspeccione. Puesto que, este parámetro puede depender de la temperatura, así como también del grado de inversión en la estructura cristalina (S. Mankovsky et al. 2013) [56].

En la Figura 3.7 se enseñan microestados respectivos del acople del momento magnético (en negro) con el campo externo (en verde) para las situaciones anteriores. Se evidencia como para $\alpha = 0.1$ el momento presenta un movimiento de precesión más pronunciado que cuando se tiene $\alpha = 1.0$, lo que permite entender el porqué de las diferencias de tiempo para llegar a orientaciones de equilibrio mecánico. Complemente estas ideas con el apéndice A13.

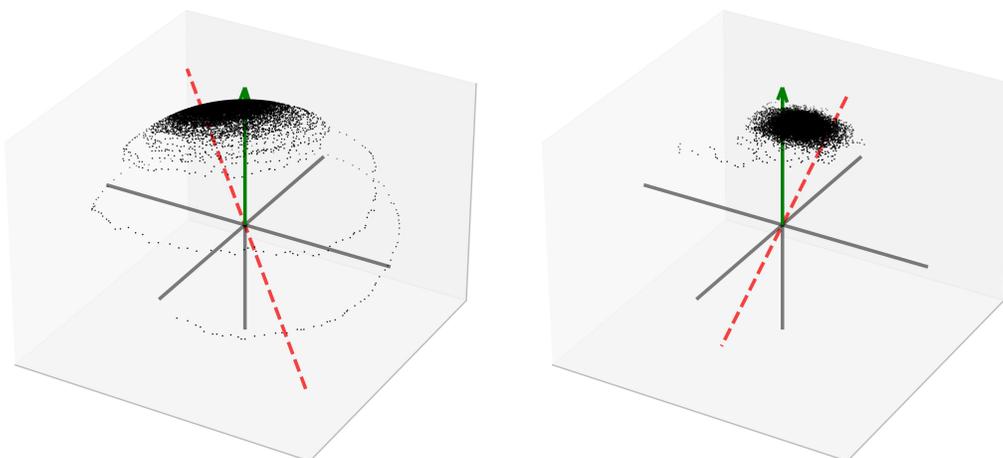


Figura 3.7. Microestados de momento magnético para parámetros de amortiguamiento de $\alpha = 0.1$ (izquierda) y de $\alpha = 1.0$ (derecha).

Finalmente, el momento no se sitúa en dirección totalmente paralela con el campo externo H , pues el campo de anisotropía H_K también tiene un efecto importante allí. En realidad, se orienta con el campo de interacción H_{int} (Ec. 3.25).

Otros Microestados:

En la Figura 3.8 se muestran microestados del momento magnético cuando el campo externo es despreciable en comparación con el campo de anisotropía. Para esta situación puede evidenciarse la inversión del momento debido a las fluctuaciones térmicas. En este experimento la temperatura se ha tomado lo suficientemente baja para que el solvente se encuentre en estado sólido, al ser así, las rotaciones mecánicas de la partícula están prohibidas. En la curva roja se puede evaluar este hecho, allí se muestra una evolución temporal constante para el ángulo entre el eje fácil de magnetización y el campo, en contraste, con las curvas negra y verde para los ángulos momento-eje y momento-campo que manifiestan fluctuaciones entre π y 0, que es lo mismo que decir que hay inversión.

3.4. Integración de Ecuaciones de Movimiento

En la Figura 3.9 se enseñan microestados asociados con la rotación de la partícula. Acá, la temperatura se toma lo suficiente alta para que el solvente esté en estado líquido y se observa como el eje fácil de magnetización evoluciona gracias a que el solvente promueve y facilita su movimiento. Para la situación mostrada encontramos que éste se acopla en sentido opuesto al campo externo, sin embargo, puede presentarse una en donde ambos estén paralelos.

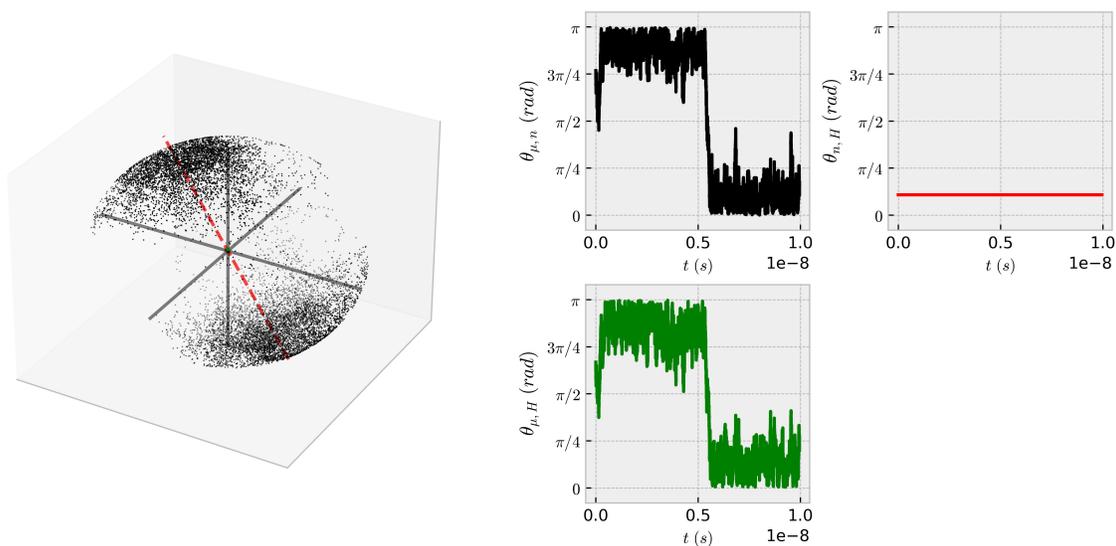


Figura 3.8. Microestados de inversión del momento magnético.

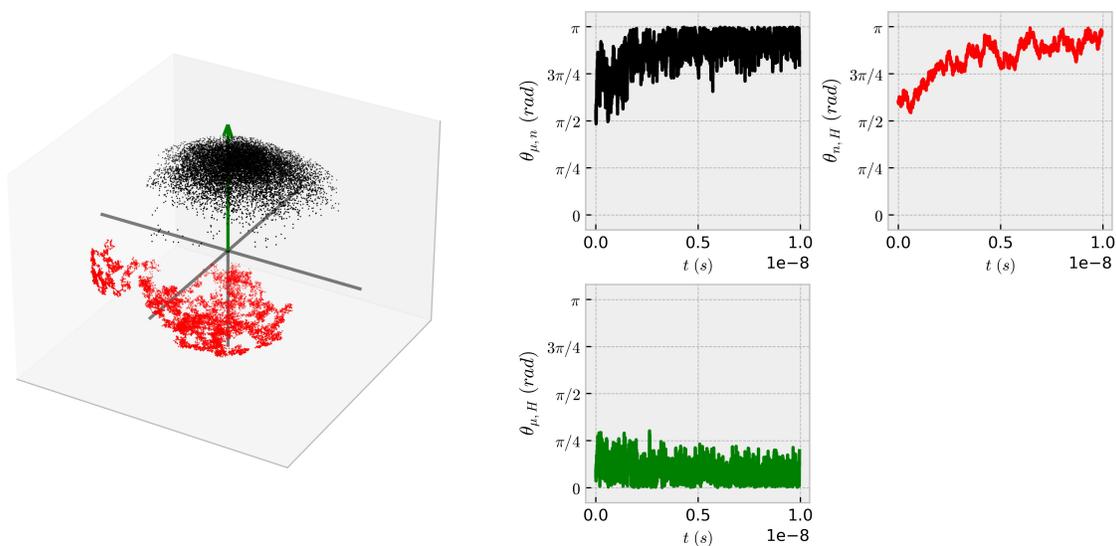


Figura 3.9. Microestados de rotación de la nanopartícula magnética.

Para finalizar, las Figuras 3.7 a 3.9 resumen comportamientos importantes sobre el sistema que dan pie a pensar que el modelo propuesto y la implementación computacional llevada a cabo son acertados, pues generan resultados conformes y congruentes con la realidad física de las nanopartículas magnéticas en suspensión coloidal con un fluido. Asimismo, estos resultados son prueba de la convergencia exitosa de las expresiones 3.27 a 3.30.

Resultados del Esquema MCMC

En la primera sección de este capítulo (Sec. 4.1) se hace la elección de los parámetros físicos usados en la simulación impulsada por el esquema de cadenas de Markov Monte Carlo (Sec. 3.3). Dichas cantidades se seleccionan para permanecer invariantes durante todas las experiencias recopiladas. Entre éstas se encuentra el número de partículas, la constante de anisotropía y la magnetización de saturación. También se discuten las condiciones iniciales para las orientaciones de los momentos magnéticos y los ejes fáciles. En la segunda parte (Sec. 4.2) se estudia el rol que tiene la tasa de aceptación sobre la apertura del cono (donde se toman los movimientos de prueba de los momentos magnéticos) y sobre la magnetización de la muestra de nanopartículas. En este apartado no se lleva a cabo ningún análisis sobre el campo coercitivo y la pérdida de potencia específica (SLP).

Finalmente, en la tercera parte (Sec. 4.3) los observables mencionados se investigan desde un punto de vista cuantitativo y cualitativo, pero ahora se examina el rol de la temperatura y como ésta afecta la aparición de estados bloqueados y superparamagnéticos. Es importante tener presente las limitaciones del método en cuestión. La primera de ellas, es que éste carece de una unidad temporal con medida en segundos, por lo que, todas las cantidades que tienen relación con variables de tiempo deben ser escritas en unidades de MCS. La segunda, es que hasta el momento no es posible la inclusión de los efectos del solvente, entonces, las experiencias que se llevan a cabo son sobre lo que se denomina polvo seco, es decir, nanopartículas magnéticas en ausencia de medios viscosos.

4.1. Parámetros Físicos y de Simulación

Para esta simulación se toman $N = 10^2$ partículas sin recubrimiento hidrodinámico, es decir, que $\delta = 0$ nm. Éstas, se eligen para tener un radio de núcleo magnético de 7 nm y para poseer una constante de anisotropía magneto-cristalina $K_{eff} = 32$ kJm⁻³ y una magnetización de saturación $M_S = 446$ kAm⁻¹, valores correspondientes a la magnetita, según la Tabla 2.2. Por otra parte, al inicio de cada experiencia los momentos magnéticos y los ejes fáciles se orientan aleatoriamente. A continuación, se procede a mostrar y discutir los resultados obtenidos.

4.2. Rol de la Tasa de Aceptación Γ_θ

Esta sección se explora la dependencia de la magnetización como función de un campo dependiente del tiempo y la respectiva dependencia del número de pasos Monte Carlo (MCS) cuando se aplica un campo magnético constante. Al comienzo de cada experiencia de campo, dependiente del tiempo, todos los momentos magnéticos están orientados aleatoriamente, por lo que deben ser termalizados hasta la saturación. Para lograr este estado inicial, se emplean 2000 MCS. Según la Sección 3.2.1, el campo toma 400 valores de acuerdo con una función cosenoidal. Se elige para ello una amplitud de $H_0 \approx 40 \text{ kAm}^{-1}$ (o 500 Oe) y una frecuencia de oscilación de $f = \frac{1}{400N_{MC}}$ con $N_{MC} = 100$ MCS.

La Figura 4.1 muestra los resultados para (a) la magnetización reducida M/M_S , (b) la tasa de aceptación y (c) la apertura del cono como función del campo magnético reducido H/H_0 a una temperatura de $T = 100 \text{ K}$. Se observa de la Figura 4.1(a) que el sistema exhibe histéresis para valores de Γ_θ por encima de 20 %, mientras que, para 10 % de aceptación el sistema se comporta como un superparamagneto. A medida que la tasa de aceptación aumenta por encima de 20 %, aumentan tanto la coercitividad como la cuadratura del ciclo. Es importante destacar el notable grado de control sobre la tasa de aceptación Γ_θ por encima de 20 % como se puede apreciar desde la Figura 4.1(b), que es constante para todo el rango de valores del campo externo. Únicamente para 10 %, se observa una variación notable a campos magnéticos bajos. En la Sección 4.3 discutimos esta característica donde tanto la temperatura como el hecho de tener el sistema en un estado superparamagnético son factores clave para entender esta fenomenología.

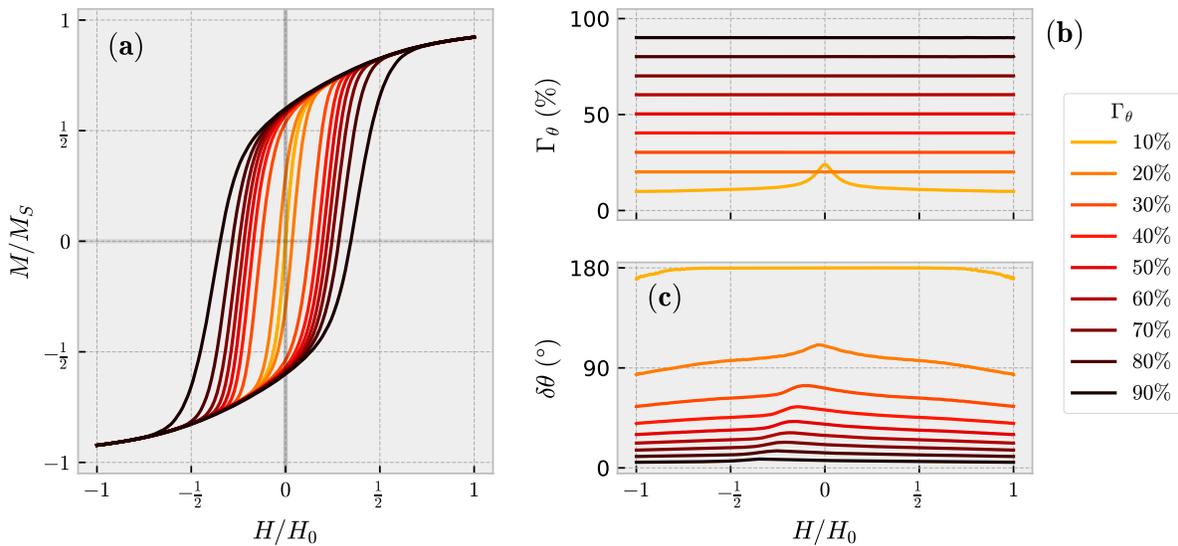


Figura 4.1. Magnetización reducida (a), tasa de aceptación (b) y apertura del cono (c) en función del campo magnético externo.

En lo que respecta a la Figura 4.1(c), para valores más altos de Γ_θ , el parámetro angular de la apertura del cono $\delta\theta$ es menor. Este hecho significa que el sistema permanece confinado en estados metaestables siempre que los movimientos estén fuertemente delimitados. Esto se demuestra claramente al observar el ciclo para $\Gamma_\theta = 90\%$ donde la histéresis es la más grande y la fuerza coercitiva también es la más fuerte, lo que es un claro indicativo del alto grado de metaestabilidad. En cuanto a esto, en las curvas sin histéresis, donde hay reversibilidad y los estados son de equilibrio termodinámico (equilibrio térmico y mecánico); en las curvas donde se exhibe histéresis, sí bien hay equilibrio térmico, pero no mecánico, la irreversibilidad es un indicativo para hablar de estados metaestables por definición. Prueba de ello es que si se toma un punto cualquiera de las curvas con histéresis y se deja evolucionar un tiempo prudente, la magnetización cambia, es decir, no es estable (temporalmente hablando). De este modo, la estabilidad, metaestabilidad o inestabilidad de un sistema, son conceptos que deben entender en marcos temporales.

Por otro lado, los picos observados para $\delta\theta$ son aquellos en los que tienen lugar los campos de conmutación. Para tales campos, la apertura del cono se hace mayor como mecanismo físico para permitir la inversión de la magnetización. Además, la remanencia (a campo cero) se debe al acoplamiento de los momentos magnéticos a lo largo de esa componente de los ejes fáciles, que favorece la dirección del campo aplicado. Asimismo, cabe destacar que para valores bajos de Γ_θ , la apertura del cono es mayor, lo que significa que entre paso y paso, los momentos magnéticos pueden girar más libremente, realizando trayectorias más amplias en el espacio de fase. Por lo tanto, pueden escapar fácilmente de estados metaestables, por lo que los momentos magnéticos permanecen en un régimen alterno, dando lugar a una magnetización promedio cero (véase la Sección 2.3.1). Como resultado, no se observa histéresis y el estado superparamagnético es finalmente establecido.

La progresiva desaparición de la coercitividad a medida que disminuye la tasa de aceptación es consistente con una transición continua de un estado bloqueado a uno superparamagnético. En este sentido, los estados bloqueados se caracterizan por valores pequeños de la apertura del cono $\delta\theta$. Por el contrario, a coercitividad cero ($\Gamma_\theta = 10\%$), las aberturas de cono más anchas son consistentes con lo que se espera para un régimen superparamagnético. Esta desaparición gradual de la coercitividad coincide con observaciones típicas del comportamiento de las curvas $M(H)$ en función del tiempo de medición τ_m , en el que el estado de la nanopartícula (superparamagnética o bloqueada) depende de la comparación entre el tiempo de medición y el tiempo de relajación de Néel τ_N (véase la Sección 2.3.1). Así, a primera vista, para un sistema dado, la tasa de aceptación Γ_θ , que de hecho es una frecuencia de aceptación, parece estar relacionada con el recíproco del tiempo de medición, es decir, $\Gamma_\theta \sim 1/\tau_m$.

Otra interpretación podría ser, a su vez, una en la que el parámetro Γ_θ sea proporcional a τ_N . es decir, $\Gamma_\theta \sim \tau_N$ y el tiempo de medición τ_m se refiere al número de MCS utilizados para la adquisición de datos. Por lo tanto, si el número MCS se mantiene constante, como en nuestro caso, la interacción entre los estados bloqueado y superparamagnético se puede lograr sintonizando τ_N o equivalentemente Γ_θ . Así, valores altos de Γ_θ dan lugar al cumplimiento de $\tau_m \ll \tau_N$ favoreciendo la aparición de estados bloqueados, como efectivamente se aprecia. Por el contrario, valores pequeños de Γ_θ favorecerán la desigualdad $\tau_m \gg \tau_N$ y se observarán estados superparamagnéticos. En ambos escenarios, el papel jugado por Γ_θ recupera el comportamiento de $M(H)$ observado en la teoría superparamagnética.

Por otra parte, con respecto al uso de un campo constante y la dependencia del tiempo de los observables, los resultados se resumen en la Figura 4.2. En este caso, la dependencia del tiempo en unidades MCS se obtiene para (a) la magnetización reducida, (b) la tasa de aceptación y (c) la apertura del cono nuevamente a $T = 100$ K. En este caso, la evolución de la magnetización se obtiene a un campo constante de 200 kAm^{-1} (o 2500 Oe) a partir de una configuración inicial de momentos magnéticos distribuidos aleatoriamente.

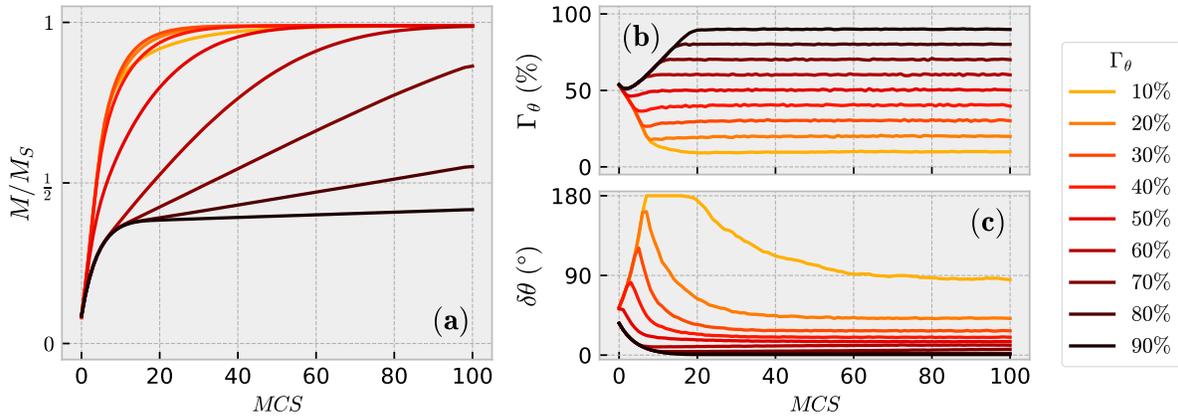


Figura 4.2. (a) Magnetización reducida, (b) tasa de aceptación y (c) apertura del cono en función de los pasos de Monte Carlo.

La Figura 4.2(a) muestra el efecto de la tasa de aceptación en el proceso de magnetización bajo un campo aplicado. Concretamente, para valores pequeños de Γ_θ , el sistema puede alcanzar fácilmente el estado de saturación dentro de un pequeño rango de MCS. Este comportamiento se puede atribuir a que hay más microestados compatibles con aquellos en los que se genera la alineación de los momentos magnéticos con el campo a medida que la apertura del cono es cada vez más amplia. En particular, para Γ_θ hasta 40 %, las curvas de magnetización parecen superponerse y las discrepancias en el mecanismo de magnetización sólo son observables para porcentajes mayores. Además, el sistema se vuelve progresivamente más duro magnéticamente, lo que hace que el estado de saturación sea más difícil de alcanzar a medida que incrementa la tasa de aceptación.

Por otra parte, La Figura 4.2(b) muestra la evolución temporal del parámetro Γ_θ . En todos los casos, el sistema parece iniciar su dinámica en $\Gamma_0 \approx 50\%$, evento que relacionamos con el hecho de tener una configuración inicial aleatoria para los momentos magnéticos. Una vez que comienza la dinámica, la tasa de aceptación evoluciona hacia los valores esperados de $\Gamma_0 = \{10\%, \dots, 90\%\}$, que han sido inicialmente determinados, alcanzando estados estables dentro de los primeros 20 MCS. De manera análoga, la evolución en el tiempo de la apertura del cono se muestra en la Figura 4.2(c). Acá, se ha definido un valor inicial de $\delta\theta = 45^\circ$. En este caso, también se logra la convergencia pero de manera diferente, pasando por un pico bien definido, atendiendo al mecanismo particular que sigue el sistema en el espacio de fase durante el proceso de magnetización por cada valor Γ_θ considerado.

4.3. Rol de la Temperatura T

En la Figura 4.3 se resumen las circunstancias bajo las cuales tanto el comportamiento bloqueado (aquel caracterizado por bucles de histéresis abiertos dibujados con líneas continuas) como el estado superparamagnético (líneas discontinuas sin histéresis) tienen lugar a diferentes temperaturas. Los resultados se muestran en la Figuras 4.3(a-c) para Γ_θ con porcentajes de 10 %, 50 % y 90 %, respectivamente. En las Figuras 4.3(d,e) se grafican respectivamente los comportamientos correspondientes de la tasa de aceptación y de la apertura del cono.

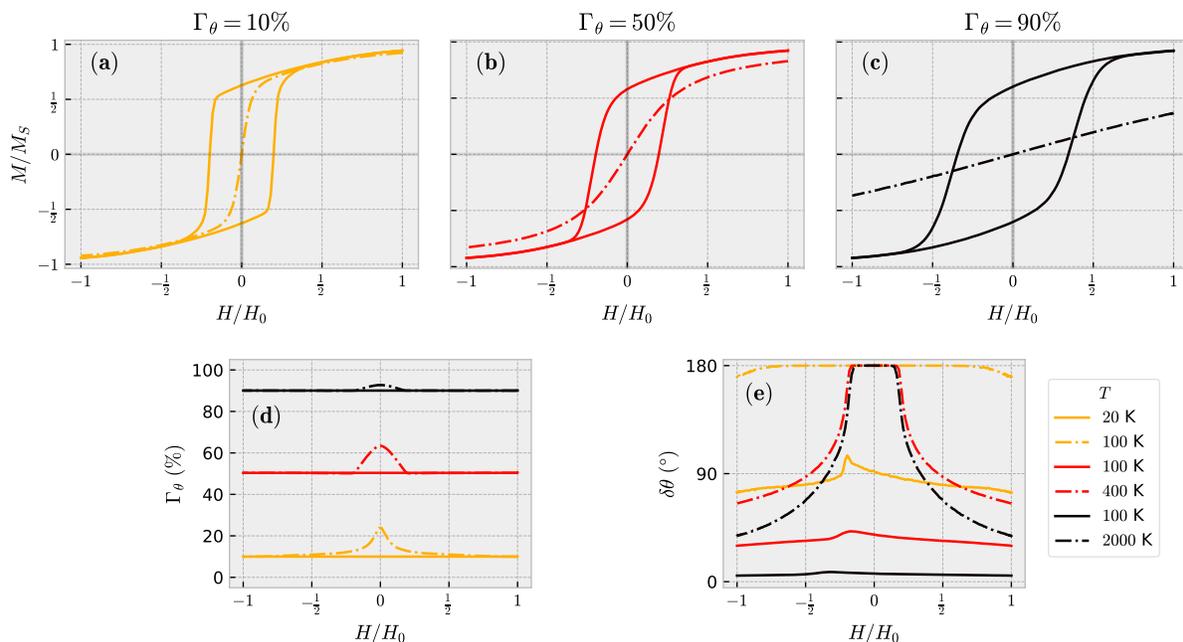


Figura 4.3. Magnetización reducida en función del campo externo para porcentajes de aceptación de (a) 10 %, (b) 50 % y (c) 90 %, (d) tasa de aceptación y apertura del cono (e). Todo lo anterior para diferentes valores de temperatura.

La temperatura es un factor clave para determinar el comportamiento de la tasa de aceptación y de la apertura del cono. Esto se demuestra en las Figuras 4.3(d,e). A medida que la temperatura incrementa junto con las respectivas fluctuaciones del baño térmico, se logran nuevos microestados que no son energéticamente favorables a bajas temperaturas. Una característica interesante ocurre a lo largo de la transición continua a alguna temperatura de bloqueo T_B , que depende de la tasa de aceptación, por lo que el sistema pasa de un estado bloqueado con una fuerza coercitiva diferente de cero a uno superparamagnético. En esta última etapa, las altas fluctuaciones en las orientaciones de los momentos magnéticos en campos bajos, hacen que Γ_θ exhiba un pico y concomitantemente $\delta\theta$ alcance su valor máximo (180°), lo que dificulta, en las condiciones de temperatura y de campo, equilibrar el valor deseado de Γ_θ . La aparición del pico para Γ_θ , por encima del valor objetivo Γ_0 , se debe al incremento en la aceptación de nuevos movimientos, debido a esos nuevos microestados logrados durante el proceso de autorregulación de $\delta\theta$. Los estados bloqueados requieren valores $\delta\theta$ comparativamente pequeños contrarios a los del estado superparamagnético (ver la comparación entre líneas continuas y discontinuas en la Figura 4.3).

Más específicamente, para campos magnéticos de baja intensidad y cercanos a cero, las orientaciones energéticamente favorables son las dictadas por los ejes fáciles, que están doblemente degenerados. Así, las fluctuaciones térmicas son las responsables de que los momentos se alternen no sólo en dichas direcciones sino también en orientaciones intermedias, dando lugar al exceso de tasa de aceptación observado. En consecuencia, se obtiene una magnetización media cercana a cero.

A diferencia del escenario de campo bajo, en campos altos (positivos o negativos) las orientaciones más probables y privilegiadas son aquellas que satisfacen el criterio de alineación entre los momentos magnéticos y campo aplicado. Así, orientaciones energéticamente no favorables, aunque térmicamente probables, representan una población menor que las correspondientes al campo cero. Esta es la razón por la que no hay manifestación de un exceso en la tasa de aceptación. Además, se quiere enfatizar que los resultados también muestran que el estado superparamagnético se logra a diferentes temperaturas de bloqueo, dependiendo de Γ_θ . Este hecho nos lleva a concluir que la tasa de aceptación debe estar relacionada con el tiempo de medición τ_m involucrado en la Ecuación 2.25 para la temperatura de bloqueo.

Para validar el razonamiento anterior, en la Figura 4.4 se plasman las curvas $M(H)$ para $\Gamma_\theta = 50\%$ y para algunas temperaturas seleccionadas. Como se logra observar, hay algunos estados superparamagnéticos que son posibles de reproducir con una tasa de aceptación constante, es decir, el muestreo del espacio de fase ocurre a una velocidad constante, excepto el que está a la temperatura más alta (400 K). Sobre esta base, podemos señalar que cuando la temperatura es lo suficientemente alta, la distribución de Boltzmann hace que cualquier orientación a campos nulos sea altamente probable y la tasa de aceptación aumenta. Si la temperatura incrementa su valor indefinidamente, todos los microestados se vuelven equiprobables para cualquier campo aplicado, y se espera que la tasa de aceptación aumente hasta 100%. Este caso límite se infiere de la distribución de probabilidad de Boltzmann

$W(U) \propto \exp(-U/k_B T)$ para $T \rightarrow \infty$.

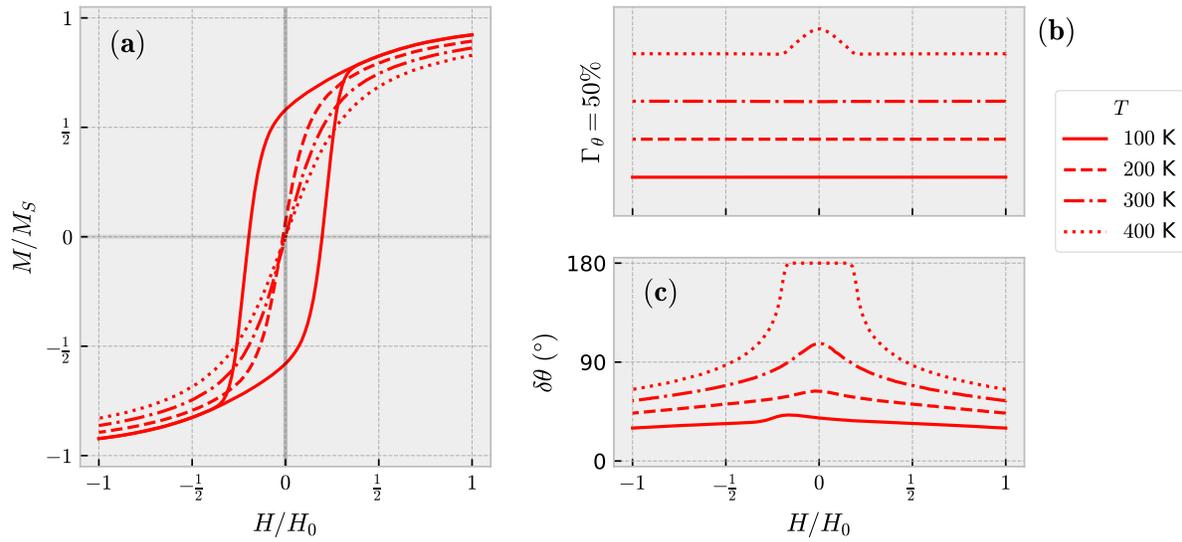


Figura 4.4. (a) Magnetización reducida, (b) tasa de aceptación y (c) apertura del cono en función del campo magnético externo para $\Gamma_\theta = 50\%$.

Resultados del Esquema LLG

En la primera sección de este capítulo (Sec. 5.1) se hace la elección de los parámetros físicos usados en la simulación impulsada por el esquema de Landau–Lifshitz–Gilbert (Sec. 3.4) y los cuales permanecen invariantes durante las experiencias acá recopiladas. Entre éstos pueden encontrarse el número de partículas, la constante de anisotropía, la magnetización de saturación, la densidad, el parámetro de amortiguamiento, entre otros. También se discuten las condiciones iniciales para los momentos magnéticos y los ejes fáciles, y las propiedades del solvente. En la segunda parte (Sec. 5.2) se estudia el rol que tiene la frecuencia del campo magnético externo en las propiedades magnéticas del sistema como la magnetización, la magnetización remanente, el campo coercitivo y la pérdida de potencia específica (SLP).

Posteriormente, en la tercera parte (Sec. 5.3) estas mismas propiedades se investigan desde un punto de vista cuantitativo y cualitativo, pero ahora se examina el rol de la temperatura y la viscosidad del solvente no magnético. Se analiza el comportamiento de las nanopartículas cuando éste se encuentra en estado sólido y en estado líquido. En la cuarta parte (Sec. 5.4) se estudia el papel de la dispersión de tamaño de las partículas y cómo éste influencia las propiedades en cuestión. El tamaño de las nanopartículas es un parámetro importante y su influencia es explorada. Por último, en la quinta parte (Sec. 5.5) se discute brevemente evidencia experimental relacionada con este trabajo.

5.1. Parámetros Físicos y de Simulación

La experiencia nos ha enseñado que aumentar la complejidad de un sistema implica necesariamente la adición de más grados de libertad y de más variables termodinámicas para describirlo. Entonces, a la hora de hacer estudios sobre éste es posible que se presenten una gran variedad de escenarios de acuerdo a los valores que tomen dichas cantidades. En este trabajo se examinan sólo algunos casos puntuales y los más generales posibles para los fluidos magnéticos, buscando aplicaciones concisas en hipertermia magnética.

Para la simulación en cuestión se toman $N = 10^2$ partículas con un recubrimiento hidrodinámico o coraza de $\delta = 1$ nm. Éstas además se eligen para poseer una constante de

anisotropía magneto-cristalina efectiva $K_{eff} = 32 \text{ kJm}^{-3}$, una magnetización de saturación $M_S = 446 \text{ kAm}^{-1}$ y una densidad $\rho = 5240 \text{ kgm}^{-3}$, valores que corresponden a la magnetita según la Tabla 2.2. Siendo así, el campo de anisotropía queda especificado como $H_K = 114 \text{ kAm}^{-1}$. Por otro lado, la amplitud del campo externo se elige para ser $H_0 \approx 159 \text{ kAm}^{-1}$ (o 2000 Oe), por lo cual se tiene que $H_0 > H_K$. Esto quiere decir que se está en el régimen no lineal de respuesta para la magnetización.

Como solvente no magnético se emplea el agua y para su viscosidad se usa el modelo VFR (Ec. 2.23) con $A = -3.72$, $B = 578.92 \text{ K}$, $C = -137.55 \text{ K}$ y con un punto de fusión que toma lugar a una temperatura $T_0 = 273.15 \text{ K}$. Por otra parte, al inicio de cada experiencia, tanto los momentos magnéticos como los ejes fáciles de las nanopartículas se orientan aleatoriamente y cada muestra magnética sufre durante un tiempo prolongado de un proceso de saturación a campo H_0 . Finalmente, se toma el parámetro de amortiguamiento $\alpha = 1$. A continuación, se procede a mostrar y discutir los resultados más relevantes obtenidos en esta tesis.

5.2. Rol de la Frecuencia f

Las experiencias presentadas en esta sección toman lugar a una temperatura de $T = 300 \text{ K}$, esto quiere decir, que el solvente está en estado líquido; además, se considera un sistema monodisperso implicando que todas las partículas poseen el mismo tamaño. En la Figura 5.1 se exponen los resultados obtenidos para la magnetización reducida (M/M_S) en función del campo magnético externo reducido (H/H_0) para frecuencias de oscilación de 400 kHz , 600 kHz y 800 kHz , y un radio de núcleo magnético por partícula de 8 nm . Se observa que, a medida que la frecuencia se reduce, el ciclo de magnetización disminuye su cuadratura, esto se debe a que para este escenario se le da más tiempo al momento magnético active sus mecanismos de relajación. Se espera que para un tiempo lo suficientemente largo, el sistema exhiba una curva sin cuadratura, es decir, que se comporte con un superparamagneto donde los momentos magnéticos en esta ventana de tiempo puedan oscilar varias veces al rededor de los mínimos de energía dados por los ejes fáciles.

Con base en la figura anterior, en la Figura 5.2 se retrata el comportamiento **(a)** del campo coercitivo H_C y **(b)** de la pérdida de potencia específica SLP en función de las frecuencias para tamaños de núcleo de 6 nm , 8 nm y 10 nm . Debe destacarse que para el intervalo de frecuencias experimentado que va desde 400 kHz hasta 1200 kHz [24, 58, 59], la fuerza coercitiva no sufre de cambios considerables, es así que, su conducta es lineal con una leve inclinación a medida que la frecuencia se eleva. Por otro lado, la pérdida de potencia específica aumenta rápidamente tan pronto como lo hace la frecuencia. Lo anterior refleja el hecho de que cuando el campo se barre muy rápido, es decir, cuando se tiene una frecuencia de oscilación alta, los momentos magnéticos tienen una respuesta tardía en el proceso de acoplamiento a los nuevos valores que adopta el campo y como resultado el sistema manifiesta una cuadratura de ciclo mayor y gran disposición para disipar calor, pues

la fuente electromagnética debe suministrar más energía en forma de trabajo para modificar la magnetización de la muestra.

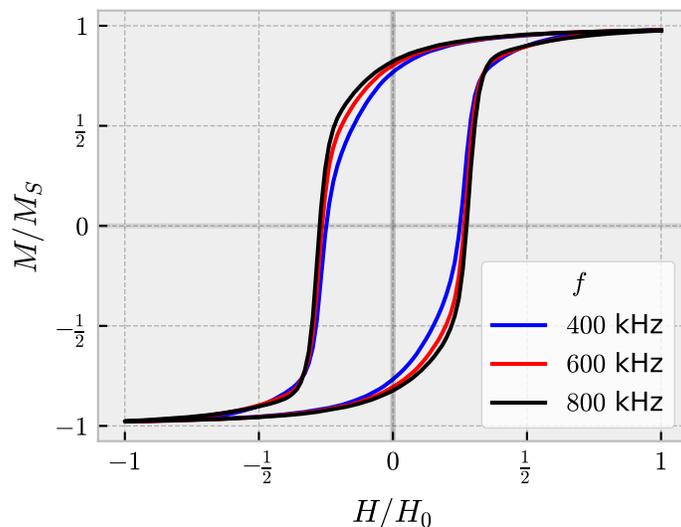


Figura 5.1. Magnetización reducida en función del campo reducido para diferentes valores de frecuencia y un radio de núcleo magnético por nanopartícula de 8 nm.

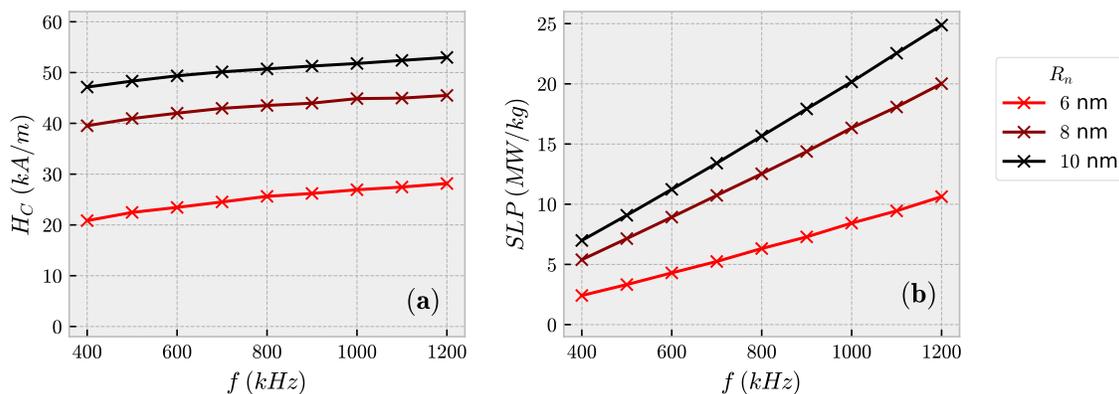


Figura 5.2. (a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función de la frecuencia para diversos tamaños de núcleo magnético.

En el interés de indagar el efecto que tiene el tamaño de las nanopartículas en escenarios donde la frecuencia del campo externo toma diferentes valores, a continuación, se presentan algunos resultados relevantes en torno a este hecho. En la Figura 5.3 se muestra el comportamiento de la magnetización reducida en función del campo magnético a una frecuencia de 600 kHz para diversos radios de núcleo. En ésta se puede apreciar el estado bloqueado

caracterizado por un ciclo de histéresis y el estado superparamagnético descrito por una curva tipo Langevin (véase Sección 2.1.3). Este último se obtiene para un tamaño de 4 nm que da indicio de que alrededor de este valor existe una transición de fase magnética. Otro hecho que puede ser percibido es que a medida que aumenta el tamaño de las nanopartículas la magnetización remanente y el campo coercitivo incrementan de forma simultánea, induciendo a que la cuadratura del ciclo de histéresis magnética también lo haga. El comportamiento del primer observable se discute en la siguiente sección ya que está influenciado por la viscosidad del solvente y cómo ésta impacta la orientación de los ejes fáciles (véase Sección 5.3).

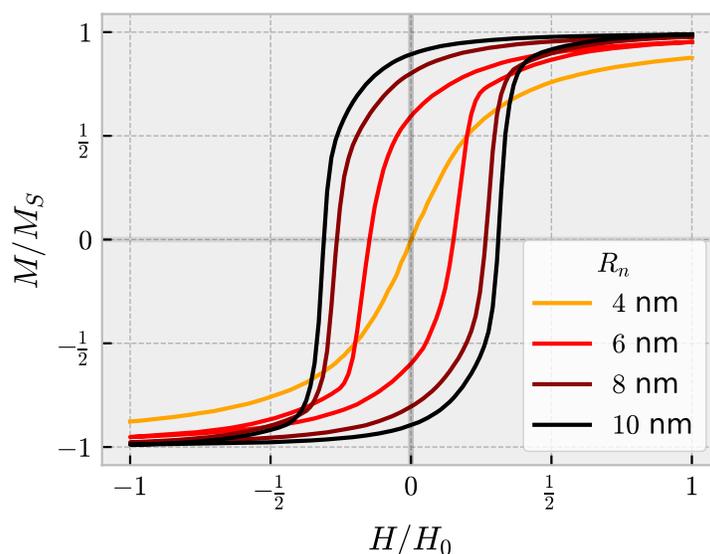


Figura 5.3. Magnetización reducida en función del campo externo con una frecuencia de 600 kHz, para diferentes tamaños de núcleo magnético y una temperatura de 300 K.

Para cuantificar el efecto real que tiene el tamaño del núcleo magnético en las propiedades en cuestión, en la Figura 5.4 se estudia el comportamiento del **(a)** campo coercitivo y **(b)** de la pérdida de potencia específica en función del radio de dichos núcleos para frecuencias de 400 kHz, 600 kHz y 800 kHz, respectivamente. Se aprecia como para este rango de frecuencias la fuerza coercitiva no tiende a cambiar mucho, una conducta similar ya fue observada en la Figura 5.2**(a)**. No obstante, el SLP sí sufre de cambios apreciables, cuando se tienen altas frecuencias y mayores tamaños de partícula se obtiene un valor significativamente alto. Por otro lado, las curvas aparentan, en el límite de grandes radios, converger a un valor constante, además, éstas exhiben nuevamente el cambio de estado o transición de fase magnética que advertimos en los resultados de la Figura 5.3 y que tiene lugar alrededor de 4 – 5 nm. Esto puede concluirse ya que, por debajo de estos valores, como puede apreciarse, no hay coercitividad ni calor disipado por el sistema a su entorno, lo que es equivalente a que éste se comporte como un superparamagneto.

Este cambio de estado descrito es influenciado por el tamaño del núcleo magnético pero no por la frecuencia. De las Figuras 5.4 se constata que, sin importar el valor que adquiera ésta siempre se observa que la transición ocurre aproximadamente en el mismo punto. Estas transiciones magnéticas, pueden entenderse en que, para tamaños considerablemente pequeños, las fluctuaciones térmicas toman un rol importante en la dinámica de la magnetización. Para el tiempo de medición establecido, éstas logran que los momentos magnéticos oscilen varias veces entorno al eje fácil, haciendo que, en promedio, cuando por ejemplo se elimina el campo magnético la magnetización medida sea nula.

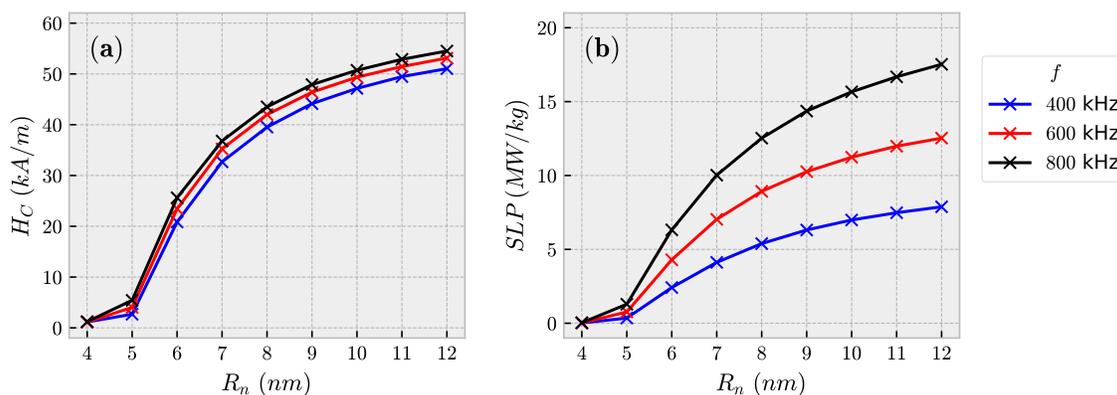


Figura 5.4. (a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función del tamaño de nanopartícula para diversas frecuencias de oscilación del campo externo.

5.3. Rol de la Temperatura T

Para esta sección se toma una frecuencia de oscilación del campo externo de $f = 600$ kHz, se considera un sistema monodisperso similar al de la sección anterior y se explora el papel de la temperatura del baño térmico y de la viscosidad del solvente en las propiedades magnéticas ya mencionadas. En la Figura 5.5 se muestran los resultados para la magnetización reducida en función del campo reducido para temperaturas de 260 K y 300 K, es decir, condiciones antes y después de la transición de fase sólido-líquido del solvente no magnético. Estos datos corresponden a un radio de núcleo magnético por partícula de 8 nm.

Dicho gráfico permite hacer una evaluación del impacto de la Ecuación 2.23 en el modelo de ferrofluido propuesto. La cuadratura del ciclo de histéresis, cuando el solvente está en estado líquido es mayor que cuando el solvente se encuentra sólido. En principio este resultado parece ser contra intuitivo ya que lo normalmente esperado para los sistemas magnéticos es que, a altas temperaturas, existan mayores fluctuaciones térmicas y por ende las curvas serán más cerradas tendiendo a un comportamiento superparamagnético. Como ejemplo de ello en la literatura se encuentran los sistemas ferromagnéticos tipo Ising [14].

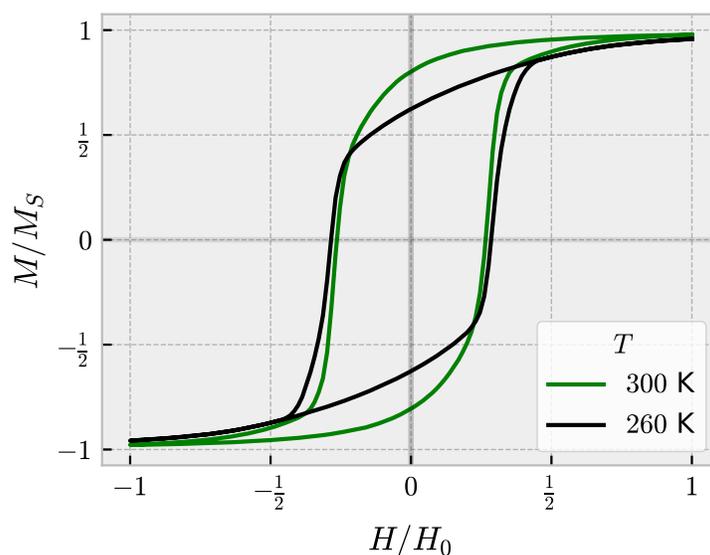


Figura 5.5. Magnetización en función del campo externo para temperaturas de 260 K y 300 K y un radio de núcleo magnético por nanopartícula de 8 nm.

Para explicar esta fenomenología debemos referirnos a la Ecuación 2.16 para la evolución temporal del eje fácil. Cuando el solvente está solidificado, según el modelo VFT su viscosidad se vuelve infinita (véase la Ecuación 2.23) y por lo tanto $d\hat{n}/dt = 0$, que significa que estos permanecen estacionarios. En otras palabras, los ejes fáciles comienzan con una orientación aleatoria y permanecen así durante todo el proceso de magnetización y desmagnetización de las nanopartículas. En cambio, cuando el solvente es líquido, estado que se alcanza para temperaturas superiores a T_0 (en este caso 273.15 K), los ejes ya no están en un estado estacionario (o congelados) pues en general $d\hat{n}/dt \neq 0$. Los resultados sugieren que estos giran y se alinean en la dirección del campo externo. Lo anterior se puede inferir por la forma de los bucles de histéresis, ya que el valor de la magnetización remanente está muy cercano al de la magnetización de saturación y el comportamiento de la curva se hace similar al del modelo de Stoner-Wohlfarth [57] (modelo de juguete a $T = 0$ K) cuando el eje fácil y el campo externo están en la misma dirección. La Figura 3.9 respalda este hecho.

Se contempla entonces que la elevación de la temperatura descongela al agua lo que permite a las partículas rotar físicamente provocando que los ejes fáciles se orienten con el campo magnético, esto propicia el incremento de la remanencia que a su vez magnifica la cuadratura del ciclo. Esta configuración, tal cual es descrita, es energéticamente más favorable que cuando los ejes presentan direcciones aleatorias y convierte al sistema en una muestra magnética dura. Recuerde que cuando el solvente es líquido el mecanismo dominante es el Browniano como muestra la Figura 2.12. Se espera que a medida que la temperatura continúe en aumento, la cuadratura disminuya debido al ruido térmico.

En este régimen de temperaturas el comportamiento expuesto resulta interesante ya que puede ser provechoso en aplicaciones de hipertermia magnética cuyas temperaturas de operación se encuentran entre los 300 K y 310 K (S. Laurent et al. 2011) [36]. Tenga presente que una cuadratura alta es sinónimo de una alta capacidad para liberar calor.

Por otra parte, en la Figura 5.6 se muestra el comportamiento que presenta (a) el campo coercitivo y (b) la pérdida de potencia específica antes y después de la transición de la fase del solvente. Acá las curvas se tornan discontinuas en $T = T_0$, haciendo referencia al cambio de estado. Se evidencia que, a medida que se eleva la temperatura, se incrementa la cuadratura, que induce la amplificación de las propiedades magnéticas y la capacidad del sistema para transferir calor. Adicionalmente, es importante volver a señalar que mientras el tamaño de la nanopartícula va en aumento, se obtiene asimismo más cuadratura. Esto se debe al hecho de que cuanto más grande es el radio del núcleo, mayor es su volumen y la barrera de potencial en la Ecuación 2.14 se vuelve más alta, lo que dificulta el transito del momento hacia otros microestados.

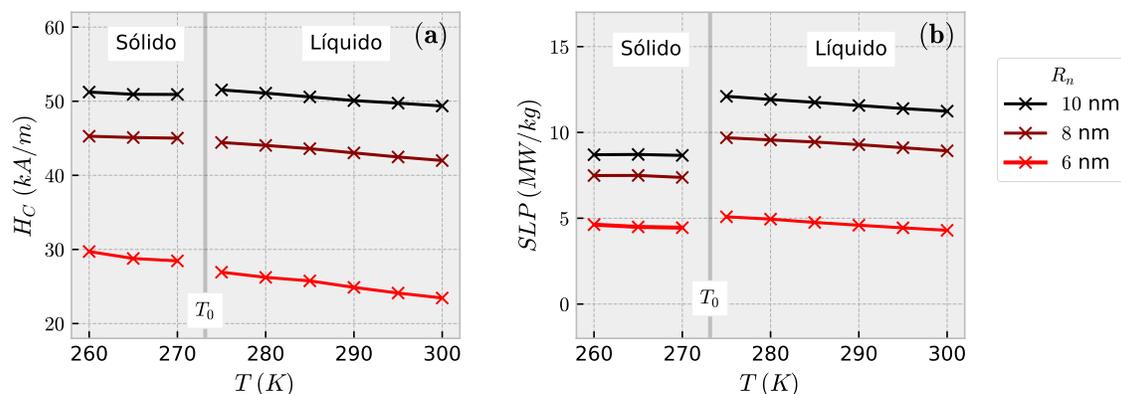


Figura 5.6. (a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función de la temperatura para diversos tamaños de núcleo magnético.

En la Figura 5.7 se expone una vez más la conducta (a) del campo coercitivo y (b) de la pérdida de potencia específica pero ahora en función del radio de los núcleos magnéticos para valores de temperatura de 260 K, 280 K y 300 K, respectivamente. La fuerza coercitiva no devela nuevos avances, más allá de que no parecen existir diferencias marcadas para este rango de temperaturas y que se manifiesta la transición de fase magnética inducida por el tamaño (véase la Figura 5.4(a)).

La pérdida de potencia específica confirma el hecho de que los ciclos de magnetización son diferentes, según el estado de agregación del solvente. De este gráfico vale la pena hacer hincapié en cómo aumenta el calor disipado cuando se da la transición de fase que es impulsada por el incremento de la temperatura. Además, uno se percata de que, tan pronto como las fluctuaciones térmicas siguen en ascenso, esta cantidad comienza a reducirse, como es lo

esperado. Es así que, a 280 K el sistema presume de mayor liberación de calor que cuando se encuentra a 260 K con el agua sólida y a 300 K con el agua líquida.

Finalmente, se aprecia como el comportamiento del SLP se agudiza y las diferencias entre los baños térmicos son más notorias con el aumento del tamaño del núcleo. En la Figura 5.8 se retrata las mismas experiencias que las de la Figura 5.5 pero para un radio de 6 nm. Lo que se observa es que los ciclos de histéresis son diferentes (debido a los estados sólido y líquido) pero el calor disipado por el sistema es aproximadamente el mismo.

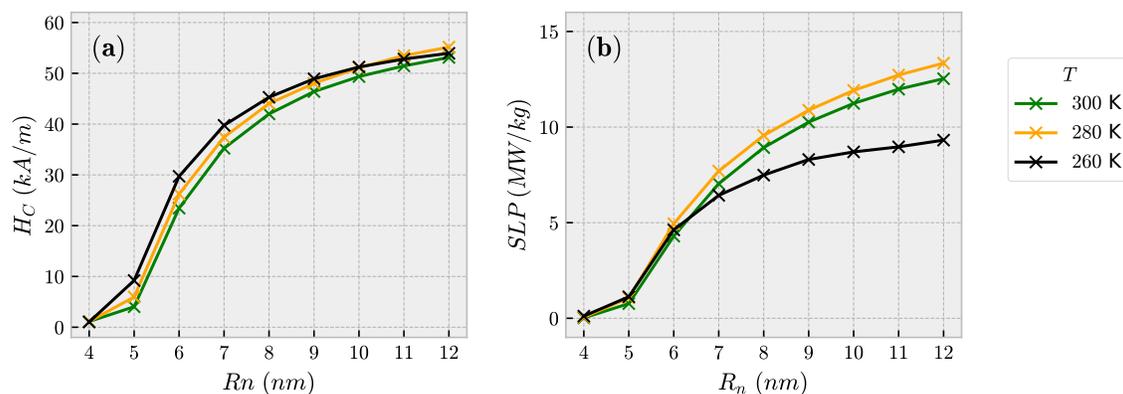


Figura 5.7. (a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función del tamaño de nanopartícula para diferentes temperaturas.

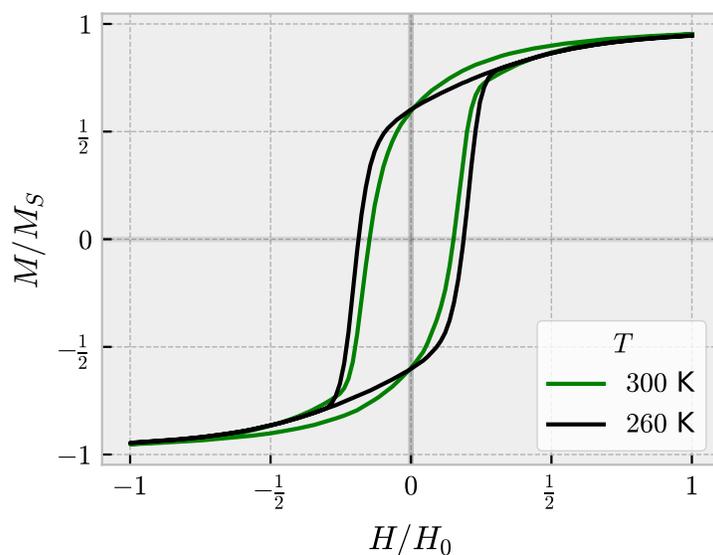


Figura 5.8. Magnetización en función del campo externo para temperaturas de 260 K y 300 K y un radio de núcleo magnético por nanopartícula de 6 nm.

5.4. Rol de la Dispersión de Tamaño del Núcleo ΔR_n

En este apartado las experiencias son llevadas a cabo a una frecuencia de campo externo de $f = 600$ kHz y a una temperatura de $T = 300$ K, es decir, con el solvente en estado líquido. El sistema se considera polidisperso lo que es equivalente a decir, que el tamaño de las nanopartículas no es el mismo y según la hipótesis planteada en la Sección 2.2.2 siguen una distribución normal logarítmica como la Ecuación 2.9. Se estudia por lo tanto el impacto de este hecho en las propiedades magnéticas. En la Figura 5.9 se plasman los resultados para la magnetización reducida en función del campo magnético externo reducido para medidas de dispersión de 0.0, 0.2 y 0.4, respectivamente. Nos referimos como medida de dispersión a la desviación estándar ΔR_n del conjunto $\{\ln(R_n)\}_{i=1}^N$.

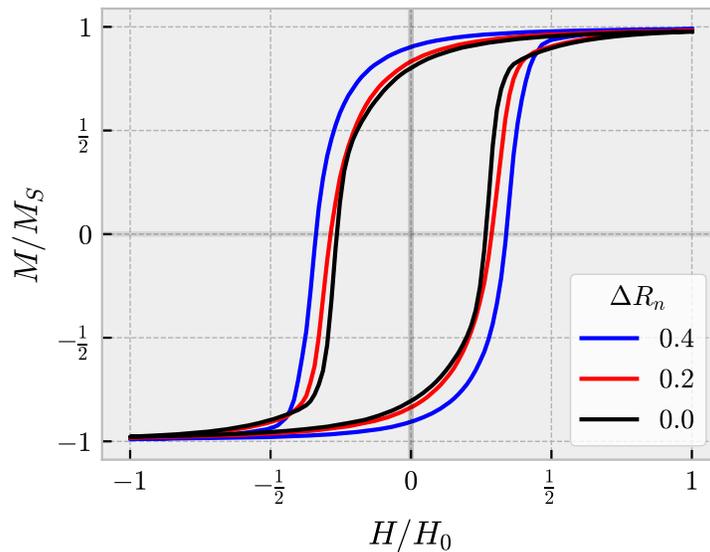


Figura 5.9. Magnetización reducida en función del campo magnético externo para diferentes medidas de dispersión y un radio base de 8 nm.

Antes de hacer una discusión alrededor de los resultados expuestos en la figura anterior, es importante darles mención a algunos aspectos importantes sobre la simulación y sobre las muestras magnéticas en cuestión. Como se menciona en las Secciones 3.2.1 y 5.1, para los experimentos numéricos individuales se emplean 10^2 nanopartículas magnéticas no interactuantes y se realizan 50 simulaciones independientes. Como consecuencia se tienen en total 5000 diferentes partículas que contribuyen a las curvas de magnetización media observadas. Ejemplo de ello es la Figura 5.9 o las de naturaleza similar.

Teniendo en mente este precedente, en la situación de dispersión nula o monodispersidad, o sea, para $\Delta R_n = 0.0$ todos los núcleos tienen el mismo tamaño y éste se fija para ser igual

a 8 nm. Por su parte, en el escenario de $\Delta R_n = 0.2$ las partículas empleadas presentan tamaños por núcleo entre los (4.1, 15.6) nm con propiedades estadísticas: valor medio de 8.2 nm, mediana de 8.0 nm y moda de 7.7 nm. En general, para una distribución normal logarítmica las medidas de tendencia central no coinciden como sí lo hacen en una distribución normal o Gaussiana. Finalmente, para la condición con $\Delta R_n = 0.4$ se encuentran radios entre los (1.9, 36.8) nm con valor medio de 8.7 nm, mediana de 8.0 nm y moda de 6.8 nm. Histogramas de los dos últimos escenarios numéricos se retratan en la Figura 5.10 y se comparan respectivamente con la expresión teórica dada por la Ecuación 2.9.

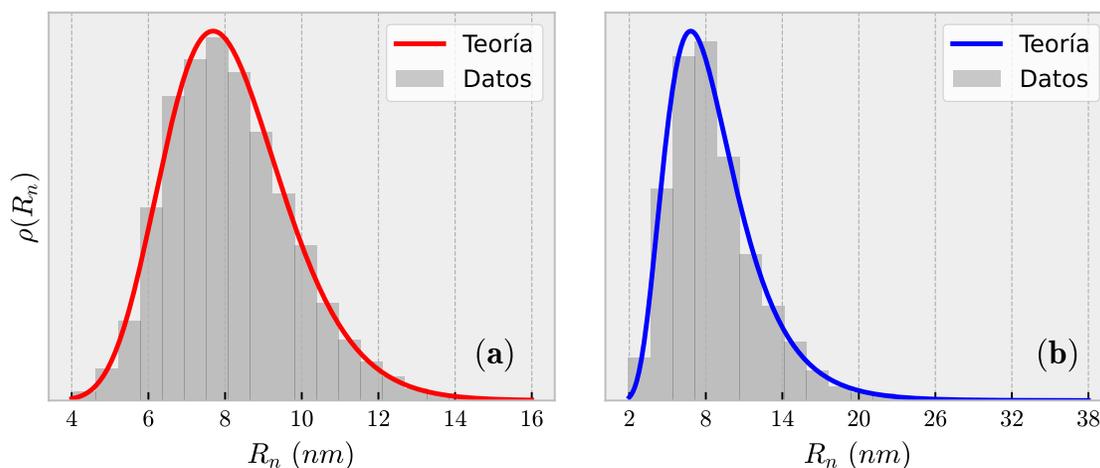


Figura 5.10. Histograma (barras) de tamaño de núcleo magnético para una medida de dispersión **(a)** de 0.2 y **(b)** de 0.4 y un tamaño base o mediana de 8 nm. Las líneas sólidas representan la curva teórica para la distribución normal logarítmica.

En lo que respecta a los resultados de la magnetización plasmados en la Figura 5.9, se puede observar como conforme aumenta la dispersión en los tamaños de los núcleos se ve incrementada la cuadratura del ciclo de histéresis y las diferencias entre las curvas son más evidentes. Por ejemplo, el sistema con medida de dispersión de 0.4 presenta una mayor magnetización remanente y un campo coercitivo más fuerte que los restantes. Estas observaciones en un sentido cualitativo son semejantes a las apreciadas en la Figura 5.3 para la magnetización en función del campo externo y diferentes radios de núcleo. Lo que se puede deducir acá es que las partículas con mayor tamaño representan una contribución importante a la magnetización y son las responsables de magnificar los valores de M_R y de H_C , puesto que un mayor volumen implica una barrera de potencial más alta y de más energía en forma de trabajo que debe proporcionar el campo para modificar e incluso invertir la magnetización de la muestra.

Para ver esto en un contexto más amplio, en la Figura 5.11 se estudia el comportamiento **(a)** del campo coercitivo y **(b)** de la pérdida de potencia específica en función de la medida

de dispersión para radios base (o mediana) de núcleo magnético de 6 nm, 8 nm y 10 nm. Se aprecia cómo estas cantidades aumentan rápidamente con el incremento de ΔR_n , siendo el comportamiento más notorio el correspondiente a 6 nm. Por otro lado, a medida que el radio base es más grande, por ejemplo 10 nm, el aumento de H_C y del SLP no es tan drástico. Esto puede estar relacionado con los resultados de la Figura 5.4(a) y la Figura 5.7(a), donde se devela que, a medida que aumenta el tamaño partícula estos observables convergen a cierto valor constante, es decir, a partir de cierto tamaño de núcleo el sistema no manifiesta cambios aparentes en sus propiedades. Algo de esto es que en la Figura 5.11 ambas propiedades parecen converger al mismo punto cuando $\Delta R_n > 0.5$ sin importar el radio base.

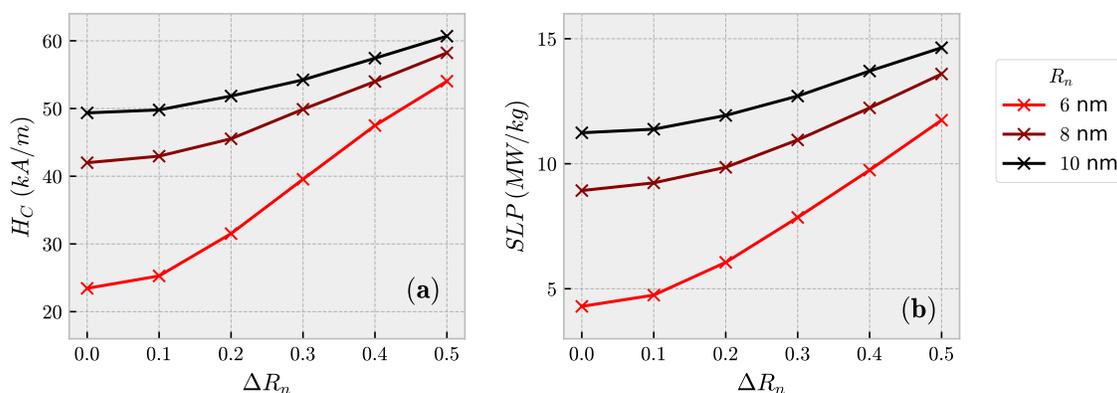


Figura 5.11. (a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función de la medida de dispersión de tamaño para diversos tamaños base de núcleo magnético.

En otro orden de ideas, en la búsqueda de indagar en paralelo los efectos del tamaño base de partícula y de su dispersión, en la Figura 5.12 se muestra el comportamiento de la magnetización reducida en función del campo magnético para radios base de 4 nm, 6 nm, 8 nm y 10 nm y para una medida de dispersión de 0.2. Este gráfico es directamente comparable con la Figura 5.3. Lo primero que se puede notar es que el estado superparamagnético para 4 nm ya no se hace visible, desaparece, esto se debe a que para la dispersión experimentada existen tamaños de partícula superiores a los 4 nm, que contribuyen de forma significativa a la magnetización y los cuales no son perturbados considerablemente por las fluctuaciones térmicas. El radio máximo encontrado para esta prueba fue de 8.2 nm y la moda, es decir, mayor porción de partículas con el mismo tamaño de núcleo, fue de 3.4 nm. Si vamos a los resultados de la Figuras 5.3 y 5.4 y los extrapolamos para este valor de radio, nos encontraríamos con un sistema superparamagnético.

Los resultados sugieren entonces que aunque 3.4 nm represente la mayor fracción de partículas y que esta porción sea superparamagnética, las nanopartículas con núcleos superiores a 4 nm o 5 nm, que representan una menor fracción, son las que tienen el mayor aporte a

la magnetización pues al final se observa un sistema que manifiesta histéresis. Para alcanzar el estado superamagnético y experimentar eventualmente la transición de fase magnética o bien puede aumentarse la temperatura del baño o bien puede incrementarse la ventana de observación, es decir, reducirse la frecuencia de oscilación del campo magnético externo. Como se ha detallado desde las Secciones 5.2 y 5.3.

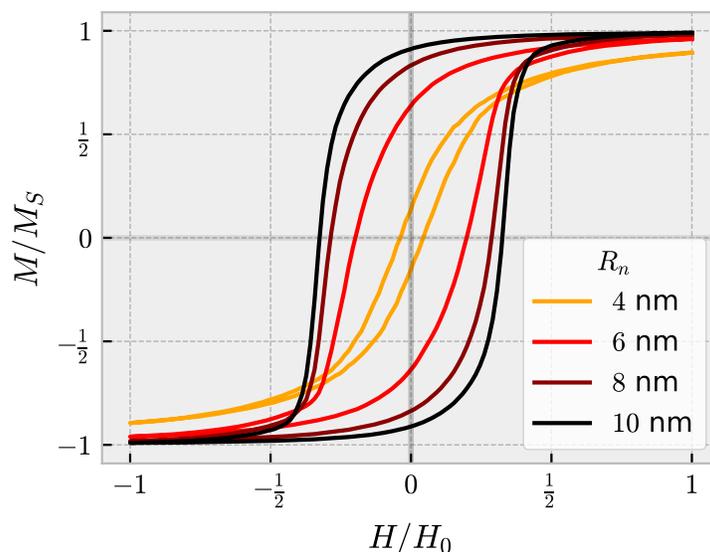


Figura 5.12. Magnetización reducida en función del campo externo para diferentes tamaños base de núcleo magnético y una medida de dispersión de 0.2.

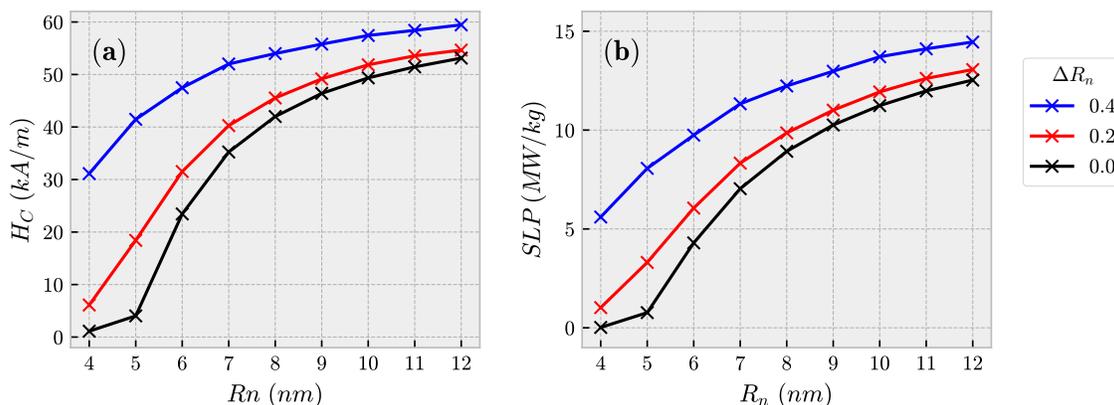


Figura 5.13. (a) Campo coercitivo y (b) pérdida de potencia específica en función del tamaño base de nanopartícula para diferentes medidas de dispersión.

Para culminar, en la Figura 5.13 se estudia el comportamiento **(a)** del campo coercitivo y **(b)** de la pérdida de potencia específica en función del radio de los núcleos magnéticos para medidas de dispersión de 0.0, 0.2 y 0.4. Acá se aprecia cómo, entre mayor diversidad, mayor es la capacidad del sistema para disipar calor a su entorno. Además, se ve más explícito como para mayores valores de ΔR_n y para un radio base de 4 nm la transición de fase magnética desaparece (véase la Figura 5.11 y léase su discusión). La explicación a esto, nuevamente puede entenderse, dado que, si ΔR_n aumenta, quiere decir que hay una contribución relevante de partículas de mayor tamaño, lo que significa que éstas van a experimentar un mayor valor de torque para un mismo valor de campo que las nanopartículas de menor tamaño, que son minoritarias. Lo que hace que el ciclo subtienda una mayor área, ya que va a haber una energía magnética superior involucrada al poseer dichas partículas un mayor momento magnético, y será necesario, por lo tanto, de una mayor energía térmica para sacarlas de un estado de alineación con dicho campo y como resultado el estado superparamagnético no será observado.

5.5. Evidencia Experimental

En esta sección se lleva a cabo una breve discusión relacionada con los resultados obtenidos con anterioridad y con evidencia experimental reportada en la literatura asociada con la hipertermia magnética. Se muestran datos que exponen la importancia que tiene el tamaño del núcleo magnético de la nanopartícula y el rol de la frecuencia del campo magnético externo en los valores que toma la pérdida de potencia específica. Asimismo, se exhiben resultados que revelan cómo el movimiento Browniano interviene en el redireccionamiento del eje fácil y cómo éste hecho tiene repercusiones en la cuadratura del ciclo de histéresis. A continuación se enuncian dichas ideas.

Para comenzar, en la Figura 5.14 se muestran algunos resultados experimentales obtenidos por U. M. Engelmann et al. (2018) [58], y C. Shasha y K. M. Krishnan (2020) [24]. En estos, los autores miden y calculan la pérdida de potencia específica para un fluido magnético compuesto por nanopartículas de magnetita y agua. En estas experiencias se obtiene dicha propiedad en función de los tamaños de partícula para diferentes frecuencias del campo externo aplicado. En los resultados expuestos los símbolos abiertos hacen referencia al experimento y los símbolos cerrados a simulaciones computacionales llevadas a cabo vía la resolución de la ecuación LLG para un parámetro de amortiguamiento de $\alpha = 0.7$ y una amplitud de campo magnético de 4775 Am^{-1} (o 60 kOe). Finalmente, los símbolos χ^2 representan los parámetros de ajuste para los datos experimentales.

Estos resultados expuestos son directamente comparables con los de la Figura 5.4**(b)**. En síntesis, los datos experimentales validan nuestros resultados computacionales desde una perspectiva meramente cualitativa, en el sentido de que en nuestro trabajo obtenemos perfiles similares para el SLP en función del tamaño de nanopartícula para diferentes frecuencias.

Ya que se aprecia, nuevamente, como para tamaños de nanopartícula inferiores el sistema no suministra energía en forma de calor a su entorno, es decir, presenta un estado superparamagnético. Además, se evidencia cómo a medida que se aumenta dicho tamaño esta propiedad parece tornarse a un valor constante (véase la Sección 5.2). Por último, las diferencias en cuanto a números, entendemos que pueden deberse a los parámetros físicos propios del experimento como lo es la constante de anisotropía con valor de 4 kJm^{-3} , a la magnetización de saturación de 375 kAm^{-1} y al rango de frecuencias usado en los experimentos el cual difiere en algunos valores del nuestro. Sin embargo, vale la pena subrayar que se sigue conservando el hecho de que a mayor frecuencia mayor es el calor disipado.

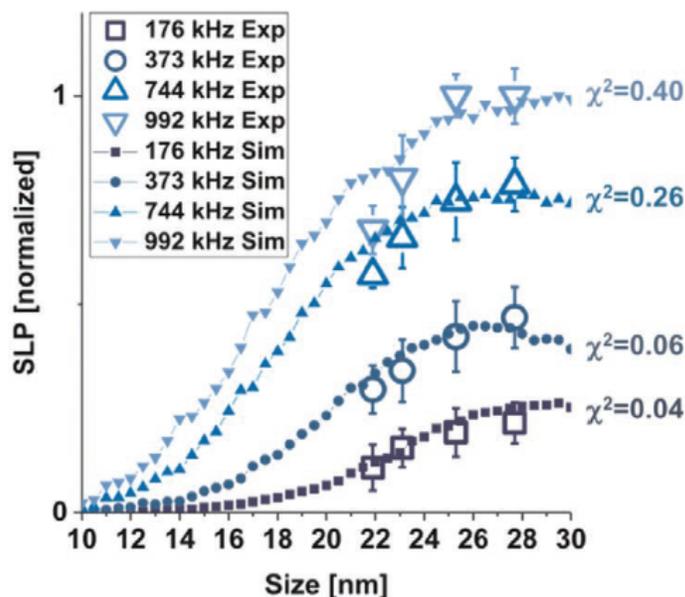


Figura 5.14. Pérdida de potencia específica en función del tamaño de nanopartícula para diferentes frecuencias. (símbolos abiertos) Experimento y (símbolos cerrados) simulación vía la ecuación estocástica de Landau–Lifshitz–Gilbert. [58]

Otro resultado sumamente importante a destacar es el obtenido por P. Trancredi et al. (2019) [60]. En su experiencia, los autores sintetizan un fluido magnético basado en nanopartículas de ferrita de cobalto con tamaño medio de 16 nm y en suspensión coloidal con 1-octadeceno, que es un solvente no magnético y tipo hidrocarburo con un punto de fusión que toma lugar a 288 K. El compuesto magnético en cuestión representa un 0.2 % del total de la muestra, lo que lo ubica como un sistema altamente diluido, señalan los autores. En la Figura 5.15 se muestra el resultado a discutir.

En esta figura se resumen los perfiles de magnetización en función del campo magnético externo con señal cosenoidal y con amplitud de 4775 Am^{-1} (o 60 kOe), para dos condiciones iniciales: la RO (randomly oriented, en negro) y la MO (magnetically oriented, en rojo). En la primera de ellas, a 300 K el 1-octadeceno está en estado líquido, por lo que las nanopartícula

pueden girar libremente en el medio y orientar su eje fácil bajo el mecanismo de Brown. Cuando se enfría la muestra, por debajo del punto de fusión del 1-octadeceno, las partículas de ferrita de cobalto se congelan en su posición actual, por lo cual no es posible ninguna rotación física de éstas. Si durante este proceso no se aplica ningún campo externo, las nanopartículas se congelarán con sus momentos magnéticos en forma aleatoria, de ahí el nombre de aleatoriamente orientado o RO. Por otro lado, para la segunda situación, si un campo magnético fuerte está presente durante el proceso de enfriamiento, los ejes fáciles de las partículas se congelarán en posiciones orientadas favoreciendo la alineación eje-campo (véase la Figura 3.9), de acá el nombre de magnéticamente orientado o MO. Para ambos sistemas el proceso de enfriamiento comienza a una temperatura de 300 K y se reduce hasta los 5 K, en estas últimas condiciones se hace el barrido del campo y la captura de datos.

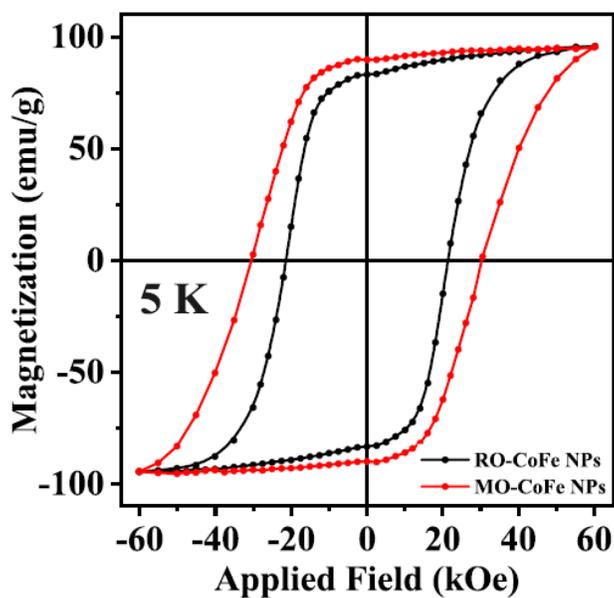


Figura 5.15. Ciclos de histéresis a 5 K para fluidos magnéticos basados en ferrita de cobalto y 1-octadeceno. (negro) Sistema aleatoriamente orientado y (rojo) sistema magnéticamente orientado. [60]

Al observar los resultados plasmados en dicha figura, se logra apreciar que ambas curvas poseen diferencias destacables. Entre éstas sobresalen que el sistema magnéticamente orientado posee un mayor campo coercitivo, una mayor magnetización remanente y una cuadratura de ciclo superior que su contraparte orientada aleatoriamente. Lo anterior quiere decir, que el sistema previamente magnetizado, donde el eje fácil pudo alinearse favoreciendo una dirección particular, es el que posee las mayores propiedades magnéticas. Los autores afirman que son las mayores propiedades magnéticas reportadas en la literatura hasta ese momento para este sistema magnético.

Los comportamientos observados en los experimentos de Tancredi son similares a los que se reflejan en la Figura 5.5. Recordemos que, para esa experiencia en concreto, se tiene un sistema de nanopartículas de magnetita en suspensión coloidal con agua, además, de que los ciclos de magnetización se obtienen a dos diferentes temperaturas, una de ellas a 260 K, en donde no es posible la rotación de los ejes fáciles y la otra a 300 K, donde dichos ejes se reorientan en la dirección del campo. Aunque ambos experimentos son esencialmente diferentes, partiendo de que los compuestos magnéticos y solventes son distintos, la fenomenología de este tipo de sistemas persiste. Ésta consiste en que mientras el mecanismo de Brown esté activo, los ejes fáciles van a girar libremente y si hay un campo magnético presente, éstos se tornarán alineados con éste. Esta situación genera un refuerzo en la anisotropía magnética y consigo una mejora en las propiedades magnéticas de la sustancia.

En el mismo orden de ideas, en el experimento de Tancredi se observa que el campo coercitivo en ambas situaciones es ampliamente diferente, en contraste con los resultados obtenidos en este trabajo, donde en ambas experiencias se obtienen valores similares. La razón de estas discrepancias puede obedecer a que en el sistema de Tancredi, más precisamente al MO, los ejes fáciles siempre están bloqueados, mientras que, en nuestra experiencia, más concretamente la de 300 K, los ejes pueden moverse en todo momento. Sospechamos que este hecho puede influir en que para nuestra experiencia ambos campos coercitivos no difieran sustancialmente. Lo anterior puede deberse a que al poseer el eje fácil movimiento, en las situaciones cercanas y posteriores a campo nulo, pero antes de la coercitividad, éste puede tomar direcciones diferentes a la inicial (que es la del campo) que debiliten la anisotropía magnética del sistema, y por ende, se necesitará ejercer un menor trabajo mecánico para invertir el momento magnético, pues en este caso se requerirá vencer una menor barrera energética que en la situación en donde la orientación inicial es persistente (caso MO).

Finalmente, en la Figura 5.16 se exhibe uno de los resultados obtenidos por E. Garaio (2015) [59]. Acá, los autores miden la tasa de absorción específica o SAR (Specific Absorption Rate) de un sistema de nanopartículas de magnetita con tamaño medio aproximado de 13 nm en suspensión coloidal con agua. Dicho sistema se expone a un campo magnético con amplitud de 15 kAm^{-1} (o 188 Oe) y frecuencias de oscilación de 75, 531 y 1031 kHz. El compuesto magnético en este experimento representa un 0.16% de la sustancia total. Por otro lado, el SAR es el equivalente calorimétrico al SLP. Éste se obtiene al monitorear los cambios de temperatura del fluido magnético en cuestión, mientras que, el SLP se adquiere al estudiar el proceso de magnetización y desmagnetización en el cual se libera calor. Ambos, como se menciona frecuentemente en la literatura, son iguales pero accesibles por diferentes técnicas experimentales.

Esta experiencia expuesta no es directamente comparable con ninguno de nuestros resultados, sin embargo, podemos hacer uso de la Figura 5.6(b) para tal fin. En ésta se aprecia para el estado líquido, de igual forma, un decremento en forma lineal de la capacidad del sistema para ceder calor a su entorno en cuanto se aumenta la temperatura. Asimismo, en las Figuras 5.2(b) y 5.4(b) se refleja un hecho similar al de la Figura 5.16 (además de recu-

rente), y es que es a mayor frecuencia del campo externo, mayor es la disipación de calor. En estos sentidos, los datos simulados a disposición son congruentes con el experimento.

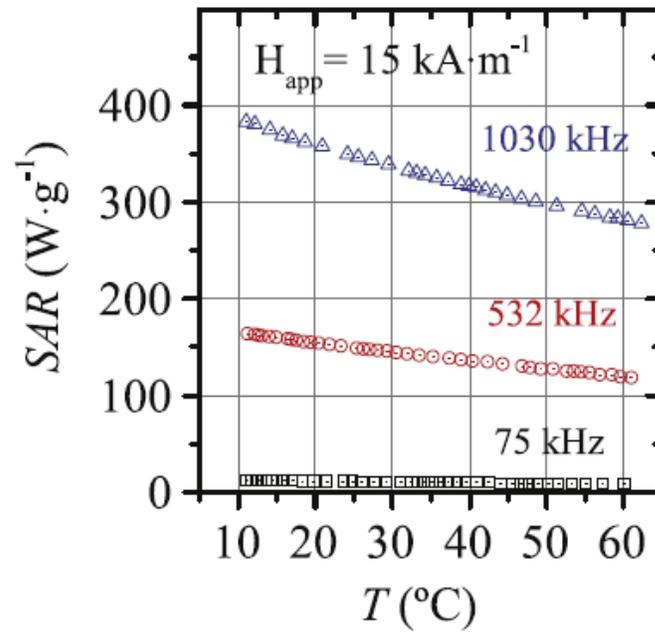


Figura 5.16. Medidas de SAR dependientes de la temperatura para una intensidad de campo magnético de $15 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ y frecuencias de oscilación de 75, 531 y 1031 kHz. [59]

Conclusiones

En este capítulo se recopilan y se resumen los principales resultados obtenidos a lo largo de esta investigación, los cuales se basan en el estudio de las propiedades magnéticas de sistemas de nanopartículas y de fluidos magnéticos. Tal es el caso de la magnetización en función del campo magnético externo, la magnetización remanente y el campo coercitivo, asimismo, la caracterización de la capacidad de hipertermia magnética por medio del observable de pérdida de potencia específica. Finalmente, se llevan a cabo discusiones en torno a la reproducibilidad de estados bloqueados y superparamagnéticos.

6.1. Esquema MCMC

El esquema de cadenas de Markov Monte Carlo representa un novedoso método, que permite reproducir tanto los estados bloqueado como superparamagnético de un sistema de nanopartículas magnéticas independientes con anisotropía magneto-cristalina uniaxial distribuida aleatoriamente. Esta técnica presentada se basa en el algoritmo Metropolis-Hastings para el cual se propone que los movimientos de los momentos magnéticos sean aceptados a una tasa constante Γ_θ a medida que se muestrea el espacio de fase. En consecuencia, la apertura de las rotaciones en las actualizaciones de los momentos magnéticos debe ser autorregulada. Las isotermas de las curvas $M(H)$ muestran que una tasa de aceptación constante hace que la apertura del cono de las rotaciones de los momentos magnéticos deba estar por debajo de ciertos límites superiores. La amplitud de dicha apertura es la responsable de la aparición de estados bloqueados o superparamagnéticos.

Para valores altos de Γ_θ , se deben aceptar muchos más microestados, por lo que el límite superior de $\delta\theta$ debe disminuir para satisfacer la condición de tasa de aceptación constante. En este caso, la exploración del espacio de fase es lenta y el sistema necesita tiempo para encontrar estados de relajación. Por el contrario, para valores pequeños de Γ_θ , se rechazan muchos más microestados, por lo que el límite superior de la apertura del cono debe aumentar. En este caso, la exploración del espacio de fase es más rápida y el sistema se relaja más fácilmente. Al mismo tiempo, la temperatura juega un papel clave en estos procesos, ya

que ayuda a hacer más probables los eventos energéticamente desfavorables. Esto provoca un exceso adicional en la tasa de aceptación y la apertura del cono debe reajustarse para equilibrar dicho desequilibrio. Adicionalmente, los resultados obtenidos permiten también mostrar, a partir del conjunto de curvas de magnetización, que la elección de una tasa de aceptación predefinida puede dar lugar a diferentes temperaturas de bloqueo. Este hecho nos lleva a concluir que la tasa de aceptación debe estar relacionada con el tiempo de medición.

Finalmente, un valor Γ_θ de 10 % implica que la mayoría de los movimientos de los momentos magnéticos son rechazados, por lo que la exploración del espacio de fase para encontrar microestados representativos no es eficiente. En otras palabras, el muestreo de importancia es incompleto para garantizar promedios confiables de observables. Por esta razón, no recomendamos usar valores tan pequeños de Γ_θ .

6.2. Esquema LLG

En el esquema de Landau–Lifshitz–Gilbert se integran un conjunto de ecuaciones diferenciales vectoriales estocásticas que guardan relación con la evolución del momento magnético y del eje fácil. Esta técnica es mucho más completa que el método MCMC, pues permite una inclusión sencilla de los efectos del solvente, así como también, naturalmente posee una variable temporal que posibilita estudiar de una forma más precisa los procesos dinámicos que tienen lugar dentro del sistema. A continuación, se procede con las conclusiones más importantes de este apartado.

Rol de la Frecuencia f :

Para frecuencias muy altas de campo externo los momentos magnéticos no se alcanza a acoplar lo suficientemente rápido a los nuevos valores de campo, esto induce en que la cuadratura del ciclo de histéresis sea cada vez mayor. Como consecuencia, el sistema manifiesta un incremento en la capacidad de disipar calor ya que el campo debe efectuar más trabajo para modificar la magnetización. Por otra parte, el campo coercitivo, según la Figura 5.2(a) no manifiesta cambios aparentes con el incremento la frecuencia, esto nos lleva a pensar que éste es un parámetro que no influye considerablemente en la inversión de la magnetización.

Sí se expone el sistema de nanopartículas magnéticas a un campo externo con una frecuencia muy baja, lo que es lo mismo que decir que se le da mucho tiempo a la muestra para que evolucione en un sólo ciclo de campo, el comportamiento observado será superparamagnético. Esto se debe a que los momentos magnéticos en esta ventana de tiempo y en un escenario de campo cero pueden oscilar muchas veces entre los dos mínimos de energía dados por el eje de anisotropía, dando como resultado, que la magnetización media medida sea cero. Finalmente, nuestros resultados obtenidos en la Figura 5.4 son compatibles con los de C. Shasha y K. M. Krishnan (2020) [24].

Rol de la Temperatura T y la Viscosidad η :

Las propiedades magnéticas del fluido magnético presentan enormes diferencias cualitativas y cuantitativas cuando el solvente no magnético se encuentra en estado sólido y en estado líquido. Antes del punto de fusión el sistema manifiesta un ciclo de histéresis que presenta menor cuadratura que cuando el solvente está líquido. Para esta situación un aumento de la temperatura resulta en una magnificación de las propiedades magnéticas, comportamiento contra intuitivo en comparación con otros sistemas magnéticos similares que reducen sus propiedades con el incremento de las fluctuaciones térmicas. En resumen, lo que se identifica es que el ente no magnético, el agua, es capaz de modificar sustancialmente las propiedades magnéticas de un agente que sí lo es, las nanopartículas. P. Trancredi et al. (2019) [60] muestran efectivamente que este hecho tiene lugar experimentalmente, pero en curvas *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooling* (FC).

El aumento de la temperatura descongela al solvente y permite a las nanopartículas activar el mecanismo Browniano (mecanismo que se vuelve dominante, ver Figura 2.12) el cual libera a los ejes fáciles y permite que puedan girar. Un escenario de campo externo no nulo induce a estos ejes a alinearse paralelamente o antiparalelamente con él lo que conduce a un aparente refuerzo de anisotropía en esta dirección, que incrementa la magnetización remanente y la cuadratura del ciclo de histéresis. Lo anterior nos hace pensar que no importan las condiciones iniciales a las que se sometan de los ejes fáciles, si estos hacen un ángulo de 90, 45 o 0 grados con el campo externo, al final la relajación Browniana hará que todos estos se orienten con el campo. Visto de esta manera el sistema carece de memoria en cuanto a condiciones iniciales de anisotropía magnética se refiere.

Rol del Tamaño del Núcleo R_n :

El tamaño de la nanopartícula juega un papel clave a la hora de que el sistema exhiba histéresis magnética. Para la sustancia prevista, es decir, para la magnetita observamos que alrededor de un radio de núcleo de 4 – 5 nm existe una transición de fase magnética. Por debajo de estos valores la sustancia se comporta como un superparamagnético con disipación de calor nula y por encima, su comportamiento es el de un sistema bloqueado que manifiesta histéresis y por ende un calor suministrado al entorno diferente de cero.

Entre más grande es el tamaño del núcleo magnético mayor es la fuerza coercitiva y la magnetización remanente, esto implica necesariamente una mayor cuadratura del ciclo de magnetización y mayor liberación de calor. A medida que aumenta más el tamaño los valores para estas cantidades parecen converge a un valor constante lo que nos hace pensar que existe cierto radio crítico por encima del cual no hay ganancias apreciables en las propiedades magnéticas en cuestión. Sin entrar en el detalle de que también existe un radio que delimita una zona donde el núcleo magnético pasa de presentar un único dominio a manifestar la formación de múltiples dominios.

Rol de la Dispersión de Tamaño de Núcleo ΔR_n :

Un sistema polidisperso presenta propiedades magnéticas aumentadas en relación a la situación monodispersa. Los resultados develan como una pequeña fracción de nanopartículas con tamaño de núcleo lo suficientemente grande dominan dichas propiedades, en comparación con la leve influencia observada de una porción grande de partículas con tamaños pequeños. El caso ejemplo es que un sistema con radios de núcleo entre los 4 nm y los 5 nm no manifiesta histéresis magnética, pero si este mismo se involucra en un escenario de polidispersidad donde algunas partículas poseen tamaños superiores, el sistema siempre muestra histéresis y la transición de fase magnética entre el estado bloqueado y el estado superparamagnético se elimina por completo.

Las reflexiones anteriores nos dejan claro que existen diversos parámetros físicos importantes que interfieren en las propiedades magnéticas de este tipo de fluidos magnéticos. Destacamos el papel que desempeña la viscosidad del solvente, el tamaño del núcleo magnético y su dispersión. Aconsejamos, producto de este trabajo, que estas cantidades en una posible aplicación en hipertermia magnética, son a las que se les debe prestar mayor atención ya que maximizan la disipación de calor para breves periodos de tiempos. Recuerde que en la Sección 5.1 se detalló que este sistema bajo las condiciones de campo expuestas está en el límite de respuesta no lineal de magnetización. Para la otra cara de la moneda, es decir, en el límite de respuesta lineal actualmente existen soluciones analíticas que permiten un diagnóstico más profundo de la situación y las cuales precisan que el tamaño del núcleo y la viscosidad son parámetros a tener en consideración. Véase para ello la investigación pionera de R. E. Rosenweig (2002) [22].

Apéndice

En este espacio se exponen en detalle los desarrollos matemáticos más relevantes que han sido usados en esta investigación entorno a algún observable o a alguna cantidad física relacionada con el fluido magnético o el sistema de nanopartículas magnéticas.

A1. Perdida de Potencia Específica

Considere un sistema magnético expuesto a una variación cíclica de un campo magnético externo \vec{H} , de tal manera que su magnetización \vec{M} efectúa un comportamiento igual al presentado en la Figura A1.1, conocido como ciclo de histéresis. Para esta situación el diferencial de densidad de energía interna $\Delta U = 0$ y $\Delta U = \text{d}Q + \vec{H} \cdot d\vec{B}$, en consecuencia:

$$\text{d}Q = -\vec{H} \cdot d\vec{B}. \quad (\text{A.1})$$

Realizando la integral sobre el ciclo, usando la relación constitutiva $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ y considerando el hecho de que $\vec{H} \parallel \vec{M}$, se obtiene que:

$$\begin{aligned} Q &= - \oint \vec{H} \cdot d\vec{B} \\ &= - \oint \vec{H} \cdot \mu_0(d\vec{H} + d\vec{M}) \\ &= -\mu_0 \left[\oint \vec{H} \cdot d\vec{H} + \oint \vec{H} \cdot d\vec{M} \right] \\ &= -\mu_0 \left[\oint H dH + \oint H dM \right] \\ &= -\mu_0 \left[\frac{H^2}{2} \Big|_{\text{Ciclo}}^0 + \oint H dM \right] \\ &= -\mu_0 \oint [d(HM) - M dH] \\ &= -\mu_0 \left[HM \Big|_{\text{Ciclo}}^0 - \oint M dH \right] \\ &= \mu_0 \oint M dH, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$= \mu_0 \int_0^{1/f} M(t) \frac{dH(t)}{dt} dt, \quad (\text{A.3})$$

donde en el último paso se ha hecho explícita la dependencia del tiempo para el campo magnético y la magnetización, con f la frecuencia de oscilación.

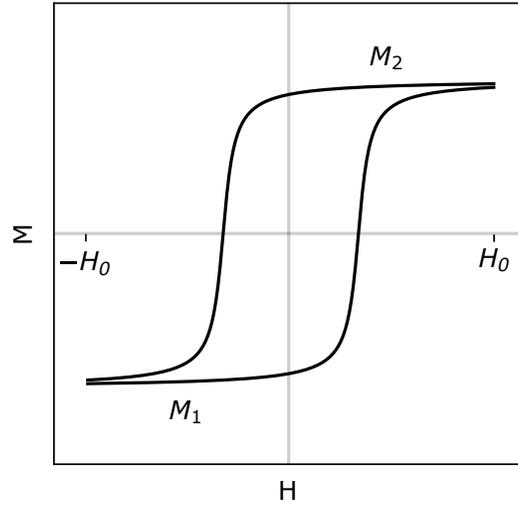


Figura A1.1. Ciclo de histéresis.

Echando un vistazo a la Figura A1.1 se puede observar claramente que la integral A.2 se puede dividir en dos integrales, tales que:

$$\begin{aligned}
 Q &= \mu_0 \left[\int_{-H_0}^{H_0} M_1 dH + \int_{H_0}^{-H_0} M_2 dH \right] \\
 &= \mu_0 \int_{-H_0}^{H_0} (M_1 - M_2) dH \\
 &= -\mu_0 \int_{-H_0}^{H_0} (M_2 - M_1) dH \\
 &= -\mu_0 A,
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

con A el área encerrada por las curvas M_2 y M_1 . Por otro lado, se sabe que la densidad de energía por unidad de tiempo y masa o pérdida de potencia específica (SLP), está dada por:

$$\begin{aligned}
 SLP &= \frac{|Q|}{\Delta t \rho} \\
 &= \frac{\mu_0 A}{\Delta t \rho} \\
 &= \frac{\mu_0 f}{\rho} A,
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

$$= \frac{\mu_0 f}{\rho} \int_0^{1/f} M(t) \frac{dH(t)}{dt} dt. \tag{A.6}$$

Por lo que, a partir las relaciones A.5 o A.6 se puede cuantificar cuanto calor es capaz de disipar el sistema propuesto cuando ejecuta un ciclo de histéresis magnética.

A2. Energía Potencial de Zeeman Reducida

Haciendo uso de la Tabla 3.2 y de la expresión 2.13 para la energía potencial de Zeeman, se tiene que ésta en unidades reducidas se escribe como:

$$\begin{aligned}
 U_Z^* &= \frac{U_Z}{\varepsilon} \\
 &= -\frac{\mu_0}{\varepsilon} \vec{\mu} \cdot \vec{H} \\
 &= -\frac{\mu_0}{\varepsilon} \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0} \varepsilon \phi^{\delta}} \vec{\mu}^* \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0} \frac{\varepsilon}{\phi^{\delta}}} \cdot \vec{H}^* \\
 &= -\frac{\mu_0}{\phi^{\delta}} \frac{4\pi \phi^{\delta}}{\mu_0} \vec{\mu}^* \cdot \vec{H}^* \\
 &= -4\pi \vec{\mu}^* \cdot \vec{H}^*.
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

A3. Energía Potencial de Anisotropía Reducida

Haciendo uso de la Tabla 3.2 y de la expresión 2.14 para la energía potencial de Anisotropía Magneto-Cristalina, se tiene que ésta en unidades reducidas se escribe como:

$$\begin{aligned}
 U_A^* &= \frac{U_A}{\varepsilon} \\
 &= -\frac{K_{eff} \Omega_n}{\varepsilon} (\hat{m} \cdot \hat{n})^2 \\
 &= -\frac{1}{\phi^{\delta}} \frac{\phi^{\delta}}{\phi^{\delta}} K_{eff}^* \phi^{\delta} \Omega_n^* (\hat{m} \cdot \hat{n})^2 \\
 &= -K_{eff}^* \Omega_n^* (\hat{m} \cdot \hat{n})^2.
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

A4. Ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert Reducida

Haciendo uso de la Tabla 3.2 y de la expresión 2.15 para la ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert, se tiene que ésta en unidades reducidas se escribe como:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\hat{m}}{dt^*} &= \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \frac{d\hat{m}}{dt} \\
 &= -\frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \frac{\gamma}{1+\alpha^2} \left[\hat{m} \times \vec{H}_{eff} + \alpha \hat{m} \times (\hat{m} \times \vec{H}_{eff}) \right] \\
 &= -\frac{1}{1+\alpha^2} \left[\hat{m} \times \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \vec{H}_{eff} + \alpha \hat{m} \times \left(\hat{m} \times \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \vec{H}_{eff} \right) \right] \\
 &= -\frac{1}{1+\alpha^2} \left[\hat{m} \times \vec{H}_{eff}^* + \alpha \hat{m} \times (\hat{m} \times \vec{H}_{eff}^*) \right]. \tag{A.9}
 \end{aligned}$$

A5. Campo Efectivo Reducido

Haciendo uso de la Tabla 3.2 y de la expresión 2.17 para el campo efectivo, se tiene que éste en unidades reducidas se escribe como:

$$\begin{aligned}
 \vec{H}_{eff}^* &= \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \vec{H}_{eff} \\
 &= \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \left[\vec{H} + H_K(\hat{m} \cdot \hat{n})\hat{n} + \vec{H}_{th} \right] \\
 &= \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \vec{H} + \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} H_K(\hat{m} \cdot \hat{n})\hat{n} + \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \vec{H}_{th} \\
 &= \vec{H}^* + H_K^*(\hat{m} \cdot \hat{n})\hat{n} + \vec{H}_{th}^*. \tag{A.10}
 \end{aligned}$$

A6. Ecuación de Torque Reducida

Haciendo uso de la Tabla 3.2 y de la expresión 2.16 para la ecuación del torque, se tiene que ésta en unidades reducidas se escribe como:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\hat{n}}{dt^*} &= \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \frac{d\hat{n}}{dt} \\
 &= -\frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \frac{1}{\zeta} \hat{n} \times \vec{\theta}_{eff} \\
 &= -\frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \gamma \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0 \varepsilon \sigma^3}} \frac{1}{\zeta^*} \hat{n} \times \varepsilon \vec{\theta}_{eff}^* \\
 &= -\frac{1}{\zeta^*} \frac{1}{\zeta^*} \hat{n} \times \vec{\theta}_{eff}^* \\
 &= -\frac{1}{\zeta^*} \hat{n} \times \vec{\theta}_{eff}^*.
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

A7. Torque Efectivo Reducido

Haciendo uso de la Tabla 3.2 y de la expresión 2.18 para el torque efectivo, se tiene que éste en unidades reducidas se escribe como:

$$\begin{aligned}
 \vec{\theta}_{eff}^* &= \frac{\vec{\theta}_{eff}}{\varepsilon} \\
 &= \frac{1}{\varepsilon} \left[-2K_{eff} \Omega_n (\hat{m} \cdot \hat{n}) (\hat{m} \times \hat{n}) + \vec{\theta}_{th} \right] \\
 &= -\frac{2K_{eff} \Omega_n}{\varepsilon} (\hat{m} \cdot \hat{n}) (\hat{m} \times \hat{n}) + \frac{\vec{\theta}_{th}}{\varepsilon} \\
 &= -\frac{2}{\zeta^*} \frac{\zeta}{\sigma^3} K_{eff}^* \sigma^3 \Omega_n^* (\hat{m} \cdot \hat{n}) (\hat{m} \times \hat{n}) + \vec{\theta}_{th}^* \\
 &= -2K_{eff}^* \Omega_n^* (\hat{m} \cdot \hat{n}) (\hat{m} \times \hat{n}) + \vec{\theta}_{th}^*.
 \end{aligned} \tag{A.12}$$

A8. Campo Térmico Reducido

Haciendo uso de la Tabla 3.3 y de la expresión 3.7 para el coeficiente de difusión de campo efectivo, se tiene que éste en unidades reducidas se escribe como:

$$\begin{aligned}
 D_H^* &= \gamma \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} D_H \\
 &= \gamma \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \frac{k_B T}{\mu_0 \mu \gamma} \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} \\
 &= \sqrt{\frac{\mu_0 \cancel{\sigma^3} \cancel{k_B} \varepsilon}{4\pi \varepsilon \mu_0 \cancel{k_B}} T^*} \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi \varepsilon \cancel{\sigma^3} \mu^*}} \frac{1}{1 + \alpha^2} \alpha \\
 &= \frac{\cancel{\mu_0} \cancel{\sigma^3} 1 T^*}{\mu_0 4\pi \cancel{\sigma^3} \mu^*} \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} \\
 &= \frac{1}{4\pi} \frac{T^*}{\mu^*} \frac{\alpha}{1 + \alpha^2}.
 \end{aligned} \tag{A.13}$$

Además, usando la Tabla 3.2, las expresiones 2.19 y 2.20 para las reglas impuestas sobre dicho campo y las propiedades de la Delta de Dirac, se tiene que:

$$\begin{aligned}
 \langle H_{th}^{i*}(t^*) \rangle &= \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon}} \langle H_{th}^i(t) \rangle \rightarrow 0 \\
 &= 0.
 \end{aligned} \tag{A.14}$$

$$\begin{aligned}
 \langle H_{th}^{i*}(t^*) H_{th}^{j*}(t'^*) \rangle &= \frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon} \langle H_{th}^i(t) H_{th}^j(t') \rangle \\
 &= \frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon} 2D_H \delta_{ij} \delta(t - t') \\
 &= \frac{\mu_0 \sigma^3}{4\pi \varepsilon} 2 \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{4\pi \varepsilon}{\mu_0 \sigma^3}} D_H^* \delta_{ij} \gamma \sqrt{\frac{4\pi \varepsilon}{\mu_0 \sigma^3}} \delta(t^* - t'^*) \\
 &= \frac{\mu_0 \cancel{\sigma^3} 4\pi \cancel{\varepsilon}}{4\pi \cancel{\varepsilon} \mu_0 \cancel{\sigma^3}} 2D_H^* \delta_{ij} \delta(t^* - t'^*) \\
 &= 2D_H^* \delta_{ij} \delta(t^* - t'^*).
 \end{aligned} \tag{A.15}$$

A9. Torque Térmico Reducido

Haciendo uso de la Tabla 3.3 y de la expresión 3.8 para el coeficiente de difusión de campo efectivo, se tiene que éste en unidades reducidas se escribe como:

$$\begin{aligned}
 D_{\theta}^* &= \frac{\gamma}{\varepsilon} \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0} \frac{1}{\varepsilon \sigma^3}} D_{\theta} \\
 &= \frac{\gamma}{\varepsilon} \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0} \frac{1}{\varepsilon \sigma^3}} k_B T \zeta \\
 &= \frac{\cancel{\gamma}}{\cancel{\varepsilon}} \sqrt{\frac{\cancel{4\pi}}{\mu_0} \frac{1}{\cancel{\varepsilon} \cancel{\sigma^3}}} \cancel{k_B} \cancel{T} T^* \frac{1}{\cancel{\gamma}} \sqrt{\frac{\mu_0}{\cancel{4\pi}} \cancel{\varepsilon} \cancel{\sigma^3}} \zeta^* \\
 &= T^* \zeta^*.
 \end{aligned} \tag{A.16}$$

Además, usando la Tabla 3.2, las expresiones 2.21 y 2.22 para las reglas impuestas sobre dicho torque y las propiedades de la Delta de Dirac, se tiene que:

$$\begin{aligned}
 \langle \theta_{th}^{i*}(t^*) \rangle &= \frac{1}{\varepsilon} \langle \theta_{th}^i(t^*) \rangle \rightarrow 0 \\
 &= 0.
 \end{aligned} \tag{A.17}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \theta_{th}^{i*}(t^*) \theta_{th}^{j*}(t'^*) \rangle &= \frac{1}{\varepsilon^2} \langle \theta_{th}^i(t) \theta_{th}^j(t') \rangle \\
 &= \frac{1}{\varepsilon^2} 2D_{\theta} \delta_{ij} \delta(t - t') \\
 &= \frac{1}{\cancel{\varepsilon}^2} 2 \frac{\cancel{\varepsilon}}{\cancel{\gamma}} \sqrt{\frac{\mu_0}{\cancel{4\pi}} \cancel{\varepsilon} \cancel{\sigma^3}} D_{\theta}^* \delta_{ij} \cancel{\gamma} \sqrt{\frac{\cancel{4\pi}}{\mu_0} \frac{\cancel{\varepsilon}}{\cancel{\sigma^3}}} \delta(t^* - t'^*) \\
 &= \frac{1}{\cancel{\varepsilon}^2} 2 D_{\theta}^* \delta_{ij} \delta(t^* - t'^*) \\
 &= 2D_{\theta}^* \delta_{ij} \delta(t^* - t'^*).
 \end{aligned} \tag{A.18}$$

A10. Rotación del Momento Magnético

Como se menciona en la Sección 3.3.1, el movimiento de prueba del momento magnético, llamado $\vec{\mu}'$, se obtiene mediante una doble rotación R sobre $\vec{\mu}$. Dicha rotación viene dada primero por un ángulo polar $\theta \in [0, \delta\theta]$ seguido por un ángulo azimutal $\phi \in [0, 2\pi)$, ambos de naturaleza aleatoria. Basándose en la Figura ??, la rotación del ángulo polar se dibuja en la Figura A10.1 con $\vec{\nu}$ el resultado de ese primer paso.

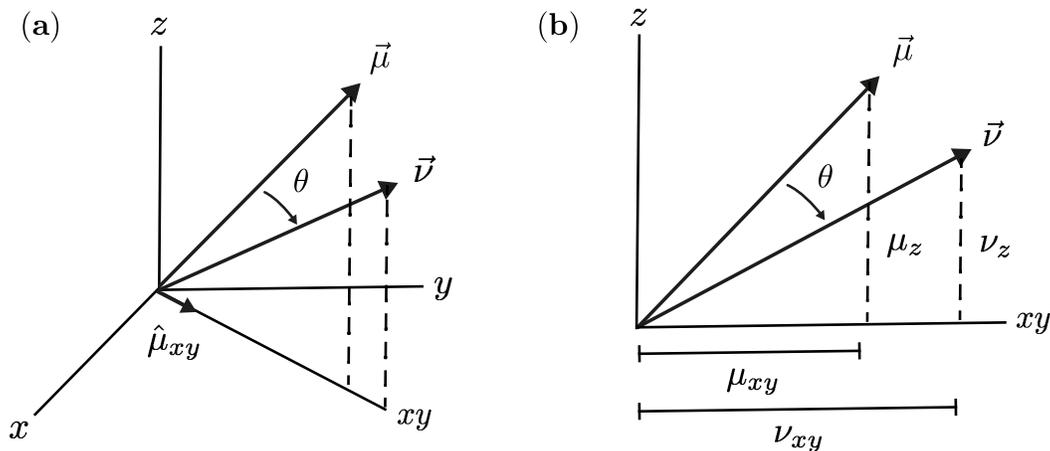


Figura A10.1. Rotación polar del momento magnético. (a) en la representación tridimensional (3D) y (b) en la representación bidimensional (2D).

En la representación tridimensional (3D) habitual $\vec{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ y $\vec{\nu} = (\nu_x, \nu_y, \nu_z)$. En dos dimensiones (2D) $\vec{\mu} = (\mu_{xy}, \mu_z)$ y $\vec{\nu} = (\nu_{xy}, \nu_z)$ con $\mu_{xy} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2}$ y $\nu_{xy} = \sqrt{\nu_x^2 + \nu_y^2}$ siendo las proyecciones de $\vec{\mu}$ y $\vec{\nu}$ en el plano xy , respectivamente. Por lo tanto, $\vec{\nu}$ está dado por la regla de transformación en sentido horario:

$$\vec{\nu} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \vec{\mu}, \quad (\text{A.19})$$

que es lo mismo que tener que:

$$\nu_{xy} = \mu_{xy} \cos \theta + \mu_z \sin \theta, \quad (\text{A.20})$$

$$\nu_z = -\mu_{xy} \sin \theta + \mu_z \cos \theta. \quad (\text{A.21})$$

Con base en la Figura A10.1(a) y volviendo a la representación 3D se tiene que $\vec{\nu} = \nu_{xy} \hat{\mu}_{xy} + \nu_z \hat{z}$ con $\hat{\mu}_{xy}$ un vector unitario en la dirección de $\vec{\mu}$ en el plano xy . Combinando lo anterior con el conjunto de Ecuaciones A.20 y A.21, se tiene la expresión que permite calcular la rotación del vector $\vec{\mu}$ un ángulo polar θ :

$$\vec{\nu} = \left(\frac{\nu_{xy}}{\mu_{xy}} \mu_x, \frac{\nu_{xy}}{\mu_{xy}} \mu_y, \nu_z \right) \quad (\text{A.22})$$

Una vez que se lleva a cabo la rotación polar, se efectúa la rotación azimutal. Esto se puede hacer usando la fórmula de rotación de Rodrigues para rotar el vector \vec{v} alrededor de $\vec{\mu}$ un ángulo ϕ para finalmente obtener $\vec{\mu}'$ (véase la Figura 3.3):

$$\vec{\mu}' = \vec{v} \cos(\phi) + (\hat{\mu} \times \vec{v}) \sin(\phi) + (\hat{\mu} \cdot \vec{v})[1 - \cos(\phi)]\hat{\mu}, \quad (\text{A.23})$$

observe el vector unitario $\hat{\mu}$. Las ecuaciones A.22 y A.23 resumen la transformación $\vec{\mu}' = R(\theta, \phi)\vec{\mu}$ con $R(\theta, \phi)$ la matriz de rotación que no se especifica explícitamente.

A11. Campo Térmico de Wiener

A partir de la definición dada en la Ecuación 3.31 y de las reglas impuestas sobre el campo térmico en las expresiones 3.9 y 3.10, eliminando la notación primada por simplicidad, se demuestra que:

$$\begin{aligned}
 \langle H_{th}^i(\tau) \rangle &= 0 \\
 \int_t^{t+\Delta t} d\tau \langle H_{th}^i(\tau) \rangle &= 0 \\
 \left\langle \int_t^{t+\Delta t} d\tau H_{th}^i(\tau) \right\rangle &= 0 \\
 \langle W_H^i \rangle &= 0.
 \end{aligned} \tag{A.24}$$

Adicionalmente, se tiene que:

$$\begin{aligned}
 \langle H_{th}^i(\tau) H_{th}^j(\tau') \rangle &= 2D_H \delta_{ij} \delta(\tau - \tau') \\
 \int_t^{t+\Delta t} d\tau \int_{t'}^{t'+\Delta t'} d\tau' \langle H_{th}^i(\tau) H_{th}^j(\tau') \rangle &= \int_t^{t+\Delta t} d\tau \int_{t'}^{t'+\Delta t'} d\tau' 2D_H \delta_{ij} \delta(\tau - \tau') \\
 \left\langle \int_t^{t+\Delta t} d\tau H_{th}^i(\tau) \int_{t'}^{t'+\Delta t'} d\tau' H_{th}^j(\tau') \right\rangle &= 2D_H \delta_{ij} \int_t^{t+\Delta t} d\tau \int_{t'}^{t'+\Delta t'} d\tau' \delta(\tau - \tau') \\
 \langle W_H^i W_H^j \rangle &= 2D_H \delta_{ij} \int_t^{t+\Delta t} d\tau \\
 \langle W_H^i W_H^j \rangle &= 2D_H \Delta t \delta_{ij} \\
 \langle W_H^i W_H^j \rangle &= \sigma_H^2 \delta_{ij},
 \end{aligned} \tag{A.25}$$

donde se ha definido a $\sigma_H = (2D_H \Delta t)^{1/2}$.

A12. Torque Térmico de Wiener

A partir de la definición dada en la Ecuación 3.32 y de las reglas impuestas sobre el torque térmico en las expresiones 3.11 y 3.12, eliminando la notación primada por simplicidad, se demuestra que:

$$\begin{aligned}
 \langle \theta_{th}^i(\tau) \rangle &= 0 \\
 \int_t^{t+\Delta t} d\tau \langle \theta_{th}^i(\tau) \rangle &= 0 \\
 \left\langle \int_t^{t+\Delta t} d\tau \theta_{th}^i(\tau) \right\rangle &= 0 \\
 \langle W_\theta^i \rangle &= 0.
 \end{aligned} \tag{A.26}$$

Adicionalmente, se tiene que:

$$\begin{aligned}
 \langle \theta_{th}^i(\tau) \theta_{th}^j(\tau') \rangle &= 2D_\theta \delta_{ij} \delta(\tau - \tau') \\
 \int_t^{t+\Delta t} d\tau \int_{t'}^{t'+\Delta t'} d\tau' \langle \theta_{th}^i(\tau) \theta_{th}^j(\tau') \rangle &= \int_t^{t+\Delta t} d\tau \int_{t'}^{t'+\Delta t'} d\tau' 2D_\theta \delta_{ij} \delta(\tau - \tau') \\
 \left\langle \int_t^{t+\Delta t} d\tau \theta_{th}^i(\tau) \int_{t'}^{t'+\Delta t'} d\tau' \theta_{th}^j(\tau') \right\rangle &= 2D_\theta \delta_{ij} \int_t^{t+\Delta t} d\tau \int_{t'}^{t'+\Delta t'} d\tau' \delta(\tau - \tau') \\
 \langle W_\theta^i W_\theta^j \rangle &= 2D_\theta \delta_{ij} \int_t^{t+\Delta t} d\tau \\
 \langle W_\theta^i W_\theta^j \rangle &= 2D_\theta \Delta t \delta_{ij} \\
 \langle W_\theta^i W_\theta^j \rangle &= \sigma_\theta^2 \delta_{ij},
 \end{aligned} \tag{A.27}$$

donde se ha definido a $\sigma_\theta = (2D_\theta \Delta t)^{1/2}$.

A13. Campo Térmico: Correlación Corregida

Cuando se implementa la propiedad de correlación para el campo térmico propuesta por D. B. Reeves y J. B. Weaver (2015) [23] y, C. Shasha y K. M. Krishnan (2020) [24], se llega al imprevisto de que con ésta no se puede simular correctamente la dinámica del momento magnético bajo fluctuaciones térmicas. La forma para dicha expresión sigue el comportamiento:

$$\langle H_{th}^i(t) H_{th}^j(t') \rangle \propto \frac{1 + \alpha^2}{\alpha} \quad (\text{A.28})$$

en oposición a nuestra sugerencia (Ec. 2.20):

$$\langle H_{th}^i(t) H_{th}^j(t') \rangle \propto \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} \quad (\text{A.29})$$

La razón por la que hacemos este cambio es que cuando vamos a los límites de $\alpha \rightarrow 0$ y $\alpha \rightarrow \infty$, la expresión A.28 genera incongruencias. Para sustentar lo dicho usamos los desarrollos mostrados en el capítulo 3 y los resultados obtenidos mediante Reeves y Shasha son los que se muestran en la Figura A13.1.

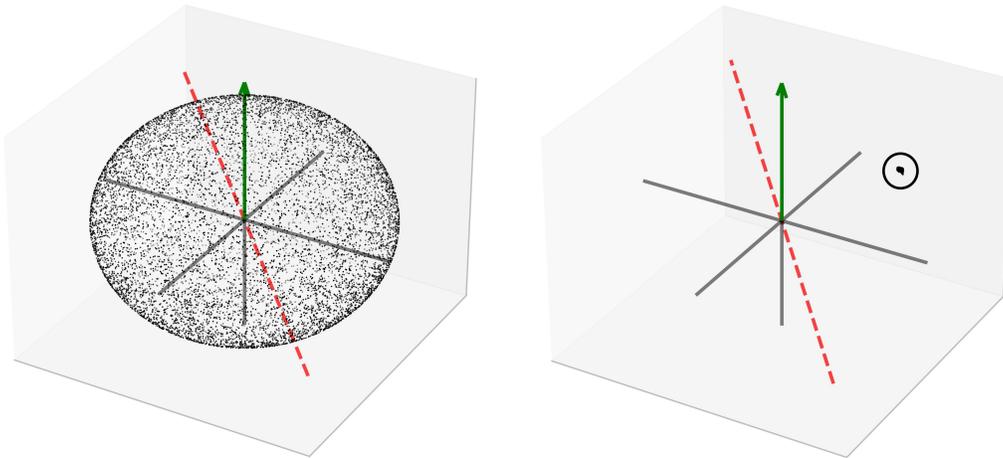


Figura A13.1. Microestados de momento magnético generados por la expresión de Reeves y Shasha [23, 24], para $\alpha \rightarrow 0$ (izquierda) y $\alpha \rightarrow \infty$ (derecha).

Para α muy pequeño el momento magnético manifiesta orientaciones aleatorias e igualmente probables, mientras que, para valores muy grandes de este parámetro se queda estático. Si analizamos en detalle la expresión de Landau–Lifshitz–Gilbert (Ec. 2.15) en estos límites, se concluye que para $\alpha \rightarrow 0$ el término dominante es el primero, el de precesión, lo que quiere decir que deberíamos observar como el momento magnético precesa alrededor del campo pero no lo hace. Si se hace $\alpha \rightarrow \infty$ ambos términos tienen a cero lo que se traduce en que el momento magnético no cambia con el tiempo, de modo que, permanece en su orientación inicial tal y como que se ve allí.

Si hacemos este mismo análisis para nuestra propuesta o corrección (Ec. A.29) se logran los resultados plasmados en la Figura A13.2. Cuando $\alpha \rightarrow 0$ se evidencia claramente como con el transcurso del tiempo el momento precesa tal cual como se predice y para $\alpha \rightarrow \infty$ nuevamente el momento permanece sin alteraciones.

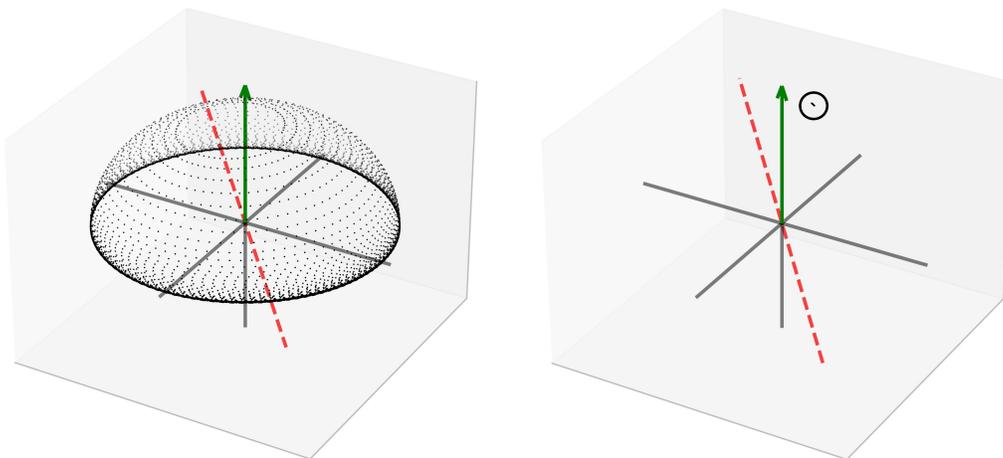


Figura A13.2. Microestados de momento magnético generados por la expresión 2.20, para $\alpha \rightarrow 0$ (izquierda) y $\alpha \rightarrow \infty$ (derecha).

Esta recomendación es entonces coherente con los pronósticos hechos mediante LLG, además, encontramos que J. L. García-Palacio y F. J. Lázaro (1998) [52] realizan un desarrollo matemático que concuerda con este hecho. Por lo tanto, la expresión 2.20 representa una modificación de la forma original descrita por Reeves y Shasha que busca dar una solución acorde con la realidad. Finalmente, creemos que los autores cometieron errores tipográficos allí, ya que por ejemplo Reeves expone un tiempo de intento de orientación $\tau_0 \propto \frac{1+\alpha^2}{\alpha}$ pero se sabe que $\tau \propto \frac{1}{D_H}$, por consiguiente, $D_H \propto \frac{\alpha}{1+\alpha^2}$ y no $D_H \propto \frac{1+\alpha^2}{\alpha}$ como ellos escriben.

A14. Perspectivas

Gracias a los desarrollos y los esfuerzos para llevar a cabo este trabajo se obtienen como productos finales, códigos numéricos funcionales que permite estudiar sistemas de nanopartículas magnéticas ya sea en suspensión coloidal con un fluido no magnético o en polvo seco. En esta tesis se estudia un caso simple donde se desprecian las interacciones entre partículas, sin embargo, los algoritmos puede ser en teoría modificados y adaptados para incluir interacciones dipolares magnéticas entre los momentos, así como también, interacciones moleculares tipo Lennard-Jones, entre otras.

En el mismo orden de ideas, esta investigación representa un estudio entorno a la anisotropía magnética uniaxial, pero cabe la posibilidad de un trabajo más complejo donde se involucren términos de energía de anisotropía de forma y de superficie. Asimismo, la anisotropía cúbica y las transiciones estructurales que induzcan a cambios energéticos magneto-cristalinos uniaxiales-cúbicos son escenarios que pueden ponerse en práctica con los códigos actuales y que resultarían en investigaciones novedosas en este campo. Por otro lado, la constante de anisotropía efectiva y el parámetro de amortiguamiento pueden modelarse para depender explícitamente de la temperatura, de igual forma, la magnetización de saturación de los núcleos. Por otra parte, puede proporcionársele propiedades magnéticas a la coraza e indagar un posible sesgo de intercambio (*exchange bias*) que modifique considerablemente las propiedades magnéticas del compuesto.

Finalmente, puede explorarse la posibilidad de que el método MCMC pueda tener en cuenta los efectos del solvente e incluir la viscosidad. Además, de establecer una transformación entre pasos Monte Carlo y tiempo en unidades del Sistema Internacional que permita realizar una conexión entre ambos esquemas. Todo lo descrito con anterioridad nos impulsa a seguir trabajando en nuestros modelos para buscar nuevas fuentes de conocimiento y para aumentar el valor de las aplicaciones ya conocidas y explorar algunas nuevas.

Referencias

- [1] Boris Polyak and Gary Friedman. Magnetic targeting for site-specific drug delivery: applications and clinical potential. *Expert Opin. Drug Deliv*, 6(1):53–70, 2019.
- [2] R. Weissleder and P. Reimer. Superparamagnetic iron oxides for MRI. *Eur. Radiol*, 3:198–212, 1993.
- [3] Andreas Jordan, Regina Scholz, Peter Wust, Horst Fähling, and Roland Felix. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 201:413–419, 1999.
- [4] Gabriella Fabbrocini, Norma Cameli, Maria Concetta Romano, Maria Mariano, Luigia Panariello, Dario Bianca, and Giuseppe Monfrecola. Chemotherapy and skin reactions. *Journal of Experimental & Clinical Cancer Research*, 31(50), 2012.
- [5] Zeev Blumenfeld. Chemotherapy and fertility. *Best Practice and Research Clinical Obstetrics and Gynaecology*, 26:379–390, 2012.
- [6] Eduardo G. Moros, Jose Peñagaricano, Petr Novák, William L. Straube, and Robert J. Myerson. Present and future technology for simultaneous superficial thermoradiotherapy of breast cancer. *Int. J. Hyperthermia*, 26(7):699–709, 2010.
- [7] Xiaoming Liu, Guangshuai Shan, Junsheng Yu, Wei Yang, Zhaodi Ren, Xiaohui Wang, Xi Xie, Hui jiu Chen, and Xiaodong Chen. Laser heating of metallic nanoparticles for photothermal ablation applications. *AIP Advances*, 7:025308, 2017.
- [8] P.P. Lele. Induction of deep, local hyperthermia by ultrasound and electromagnetic fields. *Radiat. Environ. Biophys.*, 17:205–217, 1980.
- [9] Rohan Dhavalikar, Ana C. Bohórquez, and Carlos Rinaldi. Image-Guided Thermal Therapy Using Magnetic Particle Imaging and Magnetic Fluid Hyperthermia. In Raluca Maria Fratila and Jesús Martínez De La Fuente, editors, *Nanomaterials for Magnetic and Optical Hyperthermia Applications*, chapter 10, pages 265–286. Elsevier, 2019.
- [10] W. M. Haynes, Thomas J. Bruno, and David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, pages 3–5. CRC Press, 96th edition, 2016.

- [11] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*, page 258. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 3rd edition, 1999.
- [12] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, pages 215-223. Springer, New York, New York, 1st edition, 1991.
- [13] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*, pages 274-275. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 3rd edition, 1999.
- [14] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, pages 436-453. Springer, New York, New York, 1st edition, 1991.
- [15] Tran Nguyen Lan and Tran Hoang Hai. Using Monte Carlo Method to Study Magnetic Properties of Frozen Ferrofluid. In Shaul Mordechai and Shaul Mordechai, editors, *Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering*, chapter 19, pages 495-512. InTech, 2011.
- [16] I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, and F. H. Sánchez. Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *J. Appl. Phys.*, 118:184304, 2015.
- [17] Charles P. Poole Jr. *Encyclopedic Dictionary of Condensed Matter Physics*, volume 1, page 599. Elsevier Academic Press, 2004.
- [18] C. Scherer and A. M. Figueiredo Neto. Ferrofluids: Properties and Applications. *Brazilian Journal of Physics*, 35(3A), 2005.
- [19] N. Paunovic, Z. V. Popovic, and Z. D. Dohcevic-Mitrovic. Superparamagnetism in iron-doped CeO₂-y nanocrystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24, 2012.
- [20] Slavko Kralj and Darko Makovec. Magnetic Assembly of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Clusters into Nanochains and Nanobundles. *ACS Nano*, 9, 10:9700-9707, 2015.
- [21] Jos van Rijssel, Bonny W. M. Kuipers, and Ben H. Ern e. Bimodal distribution of the magnetic dipole moment in nanoparticles with a monomodal distribution of the physical size. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 380:325-329, 2015.
- [22] R.E. Rosensweig. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252:370-374, 2002.
- [23] Daniel B. Reeves and John B. Weaver. Combined Néel and Brown rotational Langevin dynamics in magnetic particle imaging, sensing, and therapy. *Applied Physics Letters*, 107:223106, 2015.

-
- [24] Carolyn Shasha and Kannan M. Krishnan. Nonequilibrium Dynamics of Magnetic Nanoparticles with Applications in Biomedicine. *Adv. Mater.*, 1904131, 2020.
- [25] Charles P. Poole Jr. *Encyclopedic Dictionary of Condensed Matter Physics*, volume 1, pages 1462–1463. Elsevier Academic Press, 2004.
- [26] Hans Vogel. Das Temperaturabhaengigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Physikalische Zeitschrift.*, 22:645, 1921.
- [27] Gordon S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8:339–355, 1925.
- [28] G. Tammann and W. Hesse. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156:245–257, 1926.
- [29] Liquid Dynamic Viscosity Calculation by Vogel Equation. <http://ddbonline.ddbst.com/VogelCalculation/VogelCalculationCGI.exe>, 2021. En línea: accedido el 15-02-2021.
- [30] William Fuller Brown Jr. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. *Phys. Rev.*, 130(5):1677, 1963.
- [31] Robert J. Deissler, Yong Wu, and Michael A. Martens. Dependence of Brownian and Néel relaxation times on magnetic field strength. *Medical Physics*, 41:012301, 2014.
- [32] P. Debye. *Polar Molecules*, pages 83–86. The Chemical Catalog Company, Inc, 1929.
- [33] Kenya Murase. Specific Loss Power in Magnetic Hyperthermia: Comparison of Monodispersion and Polydispersion. *International Journal of Applied Physics*, 4(1), 2017.
- [34] N. Maniotisa, A. Nazlidis, E. Myrovali, A. Makridis, M. Angelakeris, and T. Samaras. Estimating the effective anisotropy of ferromagnetic nanoparticles through magnetic and calorimetric simulations. *Journal of Applied Physics*, 125:103903, 2019.
- [35] R. M. Fratila and J. M. de la Fuente. *Nanomaterials for Magnetic and Optical Hyperthermia Applications*, pages 13-19. Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands, 2019.
- [36] Sophie Laurent, Silvio Dutz, Urs O. Häfeli, and Morteza Mahmoudi. Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166:8–23, 2011.
- [37] Ângela Andrade, Roberta Ferreira, José Fabris, and Rosana Domingues. *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*, pages 157–176. InTech, 2011.
- [38] Gao, G.T.; Zeng, X.C and Wang, W. Vapor–liquid coexistence of quasi-two-dimensional Stockmayer fluids. *Chem. Phys.*, 106, 3311, 1997.
-

- [39] Kristóf, T. and Szalai, I. Magnetic properties in monolayers of a model polydisperse ferrofluid. *Phys. Rev. E*, 72, 041105, 2005.
- [40] Kristóf, T. and Szalai, I. Magnetization of two-dimensional magnetic fluids. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 204111, 2008.
- [41] Máté, Z. and Szalai, I. Heat capacities of dipolar fluids: ferromagnetic colloids. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 204112, 2008.
- [42] Peña, M.D. *Termodinámica Estadística*, páginas 384-386. Alhambra S. A., Madrid, España, 1ra edición, 1979.
- [43] Python. <https://www.python.org/>, 2021. En línea: accedido el 02-06-2021.
- [44] NumPy. <https://numpy.org/>, 2021. En línea: accedido el 02-06-2021.
- [45] Binder, K. and Heermann, D.W. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics. An Introduction*, pages 5-19. Springer, Berlin, Germany, 5th edition, 2010.
- [46] Khodadadian, A.; Stadlbauer, B. and Heitzinger, C. Bayesian inversion for nanowire field-effect sensors. *J. Comput. Electron.*, 19, 147-159, 2020.
- [47] Stuart, A.M. Inverse problems: A Bayesian perspective. *Acta Numer.*, 19, 451-559, 2010.
- [48] Melenev, P.V.; Raikher, Y.L.; Rusakov V.V. and Perzynski R. Time quantification for Monte Carlo modeling of superparamagnetic relaxation. *Phys. Rev. B*, 86, 104423, 2012.
- [49] Dimitrov, D.A. and Wysin, G.M. Magnetic properties of superparamagnetic particles by a Monte Carlo method. *Phys. Rev. B*, 54, 9237, 1996.
- [50] Link, W.A. and Eaton, M.J. On thinning of chains in MCMC. *Br. Ecol. Soc.*, 3, 112-115, 2012.
- [51] Gatsonis, C.; Carriquiry, A.; Kass, R.E.; Gelman, A.; Higdon, D.; Pauler, D.K. and Verdinelli, I. *Case Studies in Bayesian Statistics*, 1st ed.; Springer: New York, NY, USA, 2002; Volume 6, pp. 214–215.
- [52] José Luis García-Palacios and Francisco J. Lázaro. Langevin-dynamics study of the dynamical properties of small magnetic particles. *Phys. Rev. B*, 58(22):14937, 1998.
- [53] Werner Scholz, Thomas Schrefl, and Josef Fidler. Micromagnetic simulation of thermally activated switching in fine particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 233:296–304, 2001.
- [54] Henrik Rogge, Marlitt Erbe, Thorsten M. Buzug, and Kerstin Lüdtke-Buzug. Simulation of the magnetization dynamics of diluted ferrofluids in medical applications. *Biomed. Tech.*, 58(6):601–609, 2013.

-
- [55] G. E. P. Box and Mervin E. Müller. A Note on the Generation of Random Normal Deviates. *The Annals of Mathematical Statistics*, 29(2):610–611, 1958.
- [56] S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, G. Woltersdorf, and H. Ebert. First-principles calculation of the Gilbert damping parameter via the linear response formalism with application to magnetic transition-metals and alloys. *Physical Review B*, 87:014430, 2013.
- [57] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240 (826): 599–642, 1948.
- [58] U. M. Engelmann, C. Shasha, E. Teeman, I. Slabu and K. M. Krishnan. Predicting size-dependent heating efficiency of magnetic nanoparticles from experiment and stochastic Néel-Brown Langevin simulation. *J. Magn. Magn. Mater.*, 450-456, 2019.
- [59] E. Garaio¹, O. Sandre, J. M. Collantes, J. A. Garcia, S. Mornet and F. Plazaola. Specific absorption rate dependence on temperature in magnetic field hyperthermia measured by dynamic hysteresis losses (ac magnetometry). *Nanotechnology*, 26, 015704, 2015.
- [60] P. Tancredi, P. C. Rivas-Rojas, O. Moscoso-Londoño, D. Muraca, M. Knobel and L. M. Socolovsky. Significant coercivity enhancement at low temperatures in magnetically oriented cobalt ferrite nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 115:263104, 2019.