

TESIS DE LA UNIVERSIDAD  
DE ZARAGOZA

2020

148

Ángel Sanz Felipe

# ESTUDIO DE PROPIEDADES MAGNETO-ÓPTICAS DE FERROFLUIDOS

Departamento  
Física Aplicada

Director/es  
Martín Alonso, Juan Carlos

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

ISSN 2254-7606



Premsas de la Universidad  
Universidad Zaragoza



Tesis Doctoral

**ESTUDIO DE PROPIEDADES MAGNETO-ÓPTICAS  
DE FERROFLUIDOS**

Autor

**Ángel Sanz Felipe**

Director/es

Martín Alonso, Juan Carlos

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Física Aplicada

2020



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



Departamento de Física Aplicada

# Estudio de propiedades magneto-ópticas de ferrofluidos

Memoria presentada por

**Ángel Sanz Felipe**

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas,  
dirigida por el Doctor

**Juan Carlos Martín Alonso**

Abril de 2020



*“Se nos conoce por nuestros actos”*

Batman





## *Agradecimientos...*

*A mis padres, hermano y abuelas.*

*A mi director Juan Carlos, por compartir sufrimiento durante la tesis, darme libertad para pensar, proponer e imaginar en este proyecto, a la par que corregirme y dirigirme para que las cosas no se fueran por caminos más difíciles de lo que ya eran. Y a Juan, que no ha sido director pero sí jefe capital y promotor en partes iguales durante esta etapa.*

*A los siguientes amigos que me han acompañado estos años:*

*David B., compañero de doctorado, de congresos e incluso de habitación en Rumanía. Si no fuera porque me como sus postres, no veo el lado positivo de tanto compartir. A pesar de todo, ha merecido la pena llevar caminos paralelos (y amargas) estos años.*

*Julia M., compañera de despacho el último año, y la más buena de los tres doctorandos que hemos coincidido, aunque es cierto que se lo hemos puesto fácil. Una buena persona que siempre dormía una hora más que yo por las mañanas.*

*Adrián A., con el que he compartido muchas horas de baloncesto, barbacoas, fotos, cervezas y demás momentos desde hace ya muchos años, y los que vendrán. Siempre alguien con quien contar para lo que haga falta.*

*Adrián B., un vecino al que casi hemos adoptado y con el que planificar cines, hamburguesas, bicicleta, surf o cualquier tipo de actividad lúdico-festiva que sea necesaria, aquí y en parte del extranjero.*

*Elena C., la chica que se ríe en mayúsculas. Empezó torturándome, pero después nos fuimos llevando mejor y ahora es una amiga en la distancia que siempre muestra interés, ganas de reír y que da gusto conservar.*

*Samuel L., cuando me llama por teléfono tiemblo porque no sé qué nueva actividad se le ha ocurrido proponerme. Pero... aunque me ha tirado por varios barrancos, siempre merece la pena.*

*A la tropa que completa el departamento de Física Aplicada con los que hemos compartido, por encima de todo, actividades extraescolares: Nieves, Virginia, Viqui, Jesús, Laura, Angelines, Jorge y Marina. Muchos cafés, barbacoas, comidas, guerras de agua, excursiones, bromas, maldades, más comidas... y física en contadas ocasiones. Si encuentras un grupo que se lo quiere pasar bien además de trabajar, todo resulta más fácil. Y en eso he tenido mucha suerte.*

*Y hablando de grupos, la panda del gimnasio en sus diferentes franjas horarias. El primero cómo no, Juan Pablo, maestro, ponente y amigo a partes iguales. Hay pocos gimnasios en los que se debata de fuerzas fundamentales, agujeros negros, sabores de quarks, filosofía, música, superhéroes y demás chorradas. Mens sana in corpore sano. También a Raquel claro, juntos los tres tenemos la mejor foto que se ha hecho nunca en Loarre. Y les ha salido una hija electromagnética... La cuadrilla la completa Alejandro, Alba y Carlícos (gracias por las lecciones de química), junto a los míticos Enrique y Rafa, y la que me cura los golpes, Séfora. No habría sido lo mismo sin todas esas tardes en las que lo de menos era entrenar.*

*A los compañeros del CB Arrabal con quienes he compartido baloncesto y batallas muchos fines de semana durante estos años. Nunca me lo he pasado tan bien jugando a basket como en este equipo. El núcleo duro formado por José Miguel, Goyo, David, Kelo, Chema, Pedro y el capi Raúl, junto con los que ya pasaron y los que han ido viniendo. Un gran equipo por el que merece la pena madrugar cada domingo.*

*Și o parte din această teză trebuie să fie dedicată prietenilor români pe care i-am cunoscut în aceste veri și în lunile petrecute în Cluj-Napoca: Răzvan, Robert, Andreea, Vlad, Anca, fata care îsi aduce aminte de mine în multe zile de luni, și Adriana, fata care m-a ajutat să scriu aceste propoziții și care îmi trimite cărți poștale într-o spaniolă perfectă. Vreau să mulțumesc tuturor acestor oameni buni alături de care ne-am bucurat de călătorii, aventuri și momente minunate. De asemenea Ramonei, pentru sprijinul și îndrumarea din lunile de ședere.*

*Para ir acabando el recuento, tenemos dos chicas con quienes he compartido muchos momentos durante estos y otros años: Patri, que tiene un color especial y Muriel, que está almacenando postales mías desde todo el mundo. Y en el último tramo de esta etapa, el magnífico grupo de viaje por Islandia: Idoia, Arantza, Manuel, Antxon, Soraya, Lorena y el director Miguel, con los que compartí un gran recuerdo de paisajes, carreteras, cenas, auroras boreales y ballenas. Me hicieron trabajar explicándoles todos los fenómenos ópticos que encontramos, pero claro... quién les dice que no.*

*Este trabajo ha contado con la colaboración de los siguientes doctores y grupos de investigación que han aportado, cada uno en su especialidad, un ladrillo para construir esta tesis, bien sea para preparar las muestras, verlas o simularlas:*

*Gerardo Goya, Beatriz Sanz y Teobaldo Torres, dentro del Grupo de Hipertermia Magnética del Instituto de Nanociencia de Aragón.*

*Virginia Palero, Pilar Arroyo y Julia Lobera, dentro del Grupo de Holografía Digital del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Zaragoza.*

*Ismael Barba, miembro del Grupo de Electromagnetismo Computacional del Departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid.*



# Resumen

Los ferrofluidos, o fluidos magnéticos, son suspensiones coloidales de nanopartículas magnéticas inmersas en un fluido portador no magnético. La aplicación de un campo magnético externo sobre estos materiales puede provocar un cambio significativo en sus propiedades físicas, lo que los convierte en sustancias muy interesantes para diversas aplicaciones reológicas, tribológicas o biomédicas. En lo que respecta a este trabajo, la capacidad que estudiaremos en ellos es el control de algunas propiedades ópticas utilizando campos magnéticos de baja intensidad (apenas decenas de *gauss*).

Las nanopartículas de estos sistemas, con un tamaño típico entre 10 y 150 nm, están recubiertas con agentes estabilizadores para evitar que se agreguen entre sí en ausencia de campo magnético y que el ferrofluido pierda por ello sus propiedades de interés. Cuando son expuestas a un campo magnético homogéneo, las partículas se orientan y se desplazan para formar cadenas en la dirección de las líneas de campo. La aparición de estas estructuras modifica la transmisión de luz a través del fluido, lo que permite la manipulación y control de luz bajo aplicación de tales campos magnéticos, o bien la capacidad de detectar campos magnéticos mediante mediciones ópticas. El pequeño tamaño de las partículas, su alta respuesta magnética y el bajo coste energético que requieren, convierten a los ferrofluidos en un material muy prometedor de cara a su incorporación a dispositivos fotónicos como moduladores, controladores ópticos o sensores de campo magnético.

La complejidad de estos sistemas debida al alto número de parámetros que determinan su respuesta magnética y la consecuente respuesta óptica ofrece un verdadero reto para conseguir un estudio y descripción analítica completa que permita la predicción, control y optimización de su respuesta de cara a tales aplicaciones potenciales. Este trabajo está enfocado al estudio de la respuesta magneto-óptica de ferrofluidos y de su dependencia con los parámetros más relevantes, tanto de las características intrínsecas del coloide como de las condiciones externas que determinan esta respuesta. Para ello presentaremos un conjunto de medidas de transmisión óptica de diferentes ferrofluidos con características dispares para extraer la mayor información posible de todas las dependencias involucradas, y cuyos resultados serán analizados en base a modelos analíticos y numéricos. Con estos resultados, pretendemos entender las diferentes respuestas magneto-ópticas que se pueden obtener en función de las distintas características de cada ferrofluido y de sus condiciones de medida, de cara a tener una descripción lo más completa posible de las tendencias que se observan en todas ellas, y de lo cabe esperar con cualquier otro ferrofluido a partir de los parámetros que lo describen.



# Índice

<b>Capítulo 1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1.	Ferrofluidos .....	3
1.1.1.	Apuntes históricos .....	4
1.1.2.	Evolución de la investigación.....	5
1.1.3.	Aplicaciones de ferrofluidos .....	6
1.2.	Respuesta magnética .....	7
1.2.1.	Conceptos básicos de magnetismo .....	7
1.2.2.	Interacción entre partículas: formación de cadenas.....	12
1.2.3.	Movimiento browniano.....	15
1.2.4.	Preparación de las nanopartículas .....	16
1.3.	Respuesta óptica .....	21
1.3.1.	Atenuación óptica de un medio con pérdidas.....	21
1.3.2.	Respuesta magneto-óptica de un ferrofluido .....	23
1.3.3.	Repaso bibliográfico .....	23
1.4.	Planteamiento del estudio.....	31
1.4.1.	Objetivos generales .....	32
1.4.2.	Plan de trabajo .....	32
<b>Capítulo 2</b>	<b>Resultados experimentales .....</b>	<b>35</b>
2.1.	Montajes experimentales .....	38
2.1.1.	Fuente visible monocromática .....	38
2.1.2.	Fuente policromática en infrarrojo cercano.....	40
2.1.3.	Visualización de las muestras .....	41
2.1.4.	Procedimiento general de medida .....	42
2.2.	Muestra M1 .....	44
2.2.1.	Medidas de transmisión óptica .....	44
2.2.2.	Respuesta a campo magnético modulado .....	54
2.2.3.	Resumen de la muestra .....	56
2.3.	Muestra M2 .....	57
2.3.1.	Descripción y caracterización .....	57
2.3.2.	Medidas de transmisión óptica .....	59
2.3.3.	Resumen de la muestra .....	74
2.4.	Otras muestras.....	75
2.4.1.	Muestra M3: fluido portador y tamaño de partículas.....	76
2.4.2.	Muestras M4 y M5: magnetización de saturación .....	81
2.4.3.	Muestra M6: tipo de recubrimiento.....	85
2.5.	Conclusiones .....	87
<b>Capítulo 3</b>	<b>Análisis I: modelos analíticos .....</b>	<b>89</b>
3.1.	Scattering .....	92
3.1.1.	Estudio en ausencia de campo magnético .....	93
3.1.2.	Estudio bajo aplicación de campo magnético .....	103
3.1.3.	Resumen de los resultados.....	108

3.2.	Modelo de Elmore.....	109
3.2.1.	Marco teórico .....	110
3.2.2.	Aplicación a la muestra M2.....	112
3.2.3.	Evolución temporal de la relajación de los dipolos .....	116
3.2.4.	Resumen de los resultados .....	118
3.3.	Modelo de ley de mezclas.....	119
3.3.1.	Marco teórico .....	119
3.3.2.	Validez de la ley de mezclas en ausencia de campo magnético .....	125
3.3.3.	Estudio bajo aplicación de campo magnético .....	127
3.3.4.	Limitaciones de la ley de mezclas .....	132
3.3.5.	Resumen de los resultados .....	133
3.4.	Conclusiones.....	133
<b>Capítulo 4</b>	<b>Análisis II: modelos numéricos.....</b>	<b>137</b>
4.1.	Cálculo del movimiento de las partículas magnéticas .....	140
4.1.1.	Funcionamiento del programa .....	140
4.1.2.	Ejemplo de una simulación.....	151
4.1.3.	Influencia de diferentes parámetros en el ferrofluido simulado .....	155
4.1.4.	Resumen de resultados .....	166
4.2.	Cálculo de la evolución temporal de la transmisión óptica .....	166
4.2.1.	Correcciones al factor de aspecto de las simulaciones .....	167
4.2.2.	Ajuste a los resultados experimentales .....	168
4.2.3.	Resumen de resultados .....	171
4.3.	Software CST Studio Suite .....	172
4.3.1.	Funcionamiento y aplicación del programa CST.....	173
4.3.2.	Simulaciones realizadas .....	176
4.3.3.	Comparación de los resultados numéricos y experimentales .....	184
4.3.4.	Resumen de resultados .....	186
4.4.	Conclusiones.....	186
<b>Conclusiones</b>	<b>.....</b>	<b>189</b>
<b>Anexo</b>	<b>.....</b>	<b>191</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>.....</b>	<b>197</b>



# Capítulo 1

## Introducción

<b>1.1</b>	<b>Ferrofluidos .....</b>	<b>3</b>
1.1.1	Apuntes históricos .....	4
1.1.2	Evolución de la investigación .....	5
1.1.3	Aplicaciones de ferrofluidos .....	6
<b>1.2</b>	<b>Respuesta magnética .....</b>	<b>7</b>
1.2.1	Conceptos básicos de magnetismo.....	7
1.2.1.1.	Clasificación de materiales magnéticos.....	8
1.2.1.2	Superparamagnetismo .....	10
1.2.2	Interacción entre partículas: formación de cadenas .....	12
1.2.3	Movimiento browniano .....	15
1.2.4	Preparación de las nanopartículas.....	16
1.2.4.1	Síntesis del núcleo magnético .....	16
1.2.4.2	Estabilidad del coloide.....	17
1.2.4.2.1	Doble capa eléctrica .....	18
1.2.4.2.2	Surfactante .....	18
1.2.4.2.3	Recubrimiento polimérico .....	19
1.2.4.2.4	Solvatación .....	20
<b>1.3</b>	<b>Respuesta óptica.....</b>	<b>21</b>
1.3.1	Atenuación óptica de un medio con pérdidas.....	21
1.3.2	Respuesta magneto-óptica de un ferrofluido.....	23
1.3.3	Repaso bibliográfico.....	23
1.3.3.1	Estudio experimental.....	24
1.3.3.2	Estudio teórico.....	27
1.3.3.3	Estudio vía simulaciones.....	28
1.3.3.4	Aplicaciones fotónicas .....	29
<b>1.4</b>	<b>Planteamiento del estudio .....</b>	<b>31</b>
1.4.1	Objetivos generales .....	32
1.4.2	Plan de trabajo .....	32



Este capítulo inicial pretende introducir al lector en la temática de los ferrofluidos, materiales que son el foco de atención de nuestro trabajo y cuya respuesta magneto-óptica vamos a estudiar a lo largo de esta tesis. Para comenzar, hemos de exponer el conjunto de conocimientos fundamentales que son necesarios para comprender cómo se comportan estas sustancias y sus propiedades de interés, por las cuales hemos decidido abordar este trabajo.

Los ferrofluidos son sustancias realmente complejas que combinan en un mismo material propiedades magnéticas y ópticas particulares, y por la conexión entre ambas presentan una serie de oportunidades que pueden dar lugar a un campo muy prometedor en los próximos años. Por esta razón, en este capítulo presentaremos las bases físicas que sustentan estas propiedades con el objetivo de que sirvan de punto de partida de la comprensión de la respuesta magneto-óptica que resultará de la combinación de ambas facetas. La dificultad en su comprensión, control y capacidad de predicción, desde su síntesis hasta su respuesta y posible aplicación, constituyen un gran reto que a día de hoy está todavía por terminar de abordar, y que puede ser muy importante dadas las potenciales capacidades que presentan los ferrofluidos. Previamente, expondremos un breve repaso histórico y bibliográfico de la transcendencia y desarrollo que han tenido los ferrofluidos desde su primera aparición hasta nuestros días, con el fin de mostrar la situación de la investigación actual y centrar los objetivos y plan de trabajo que desarrollaremos.

El capítulo se divide en cuatro secciones. La primera de ellas introducirá de una forma general el tema central del trabajo, los ferrofluidos, con un breve repaso histórico de su estudio, evolución de su investigación y aplicaciones potenciales o ya en uso. La segunda sección presentará el comportamiento magnético que los caracteriza, la causa de las propiedades que los hace tan interesantes en esta u otras áreas científicas, así como un repaso de las interacciones involucradas en estos sistemas. La tercera sección mostrará brevemente la razón del comportamiento óptico que tienen los ferrofluidos como consecuencia de dicha respuesta magnética, además de un repaso bibliográfico profundo de la investigación centrada ya en la respuesta magneto-óptica, en la cual focalizaremos nuestro trabajo. Por último, dedicaremos una cuarta sección a presentar los objetivos generales y el plan de trabajo que desarrollaremos.

## **1.1. Ferrofluidos**

Un ferrofluido, también habitualmente denominado fluido magnético, nanofluido o coloide magnético, es una suspensión coloidal de nanopartículas magnéticas inmersas en un fluido portador. Este tipo de materiales presenta la peculiaridad de que sus propiedades físicas pueden verse significativamente modificadas bajo la aplicación de un campo magnético externo. El tamaño típico de estas partículas está comprendido entre 10 y 150 nm, con el objetivo de que presenten un comportamiento superparamagnético por el cual ofrecen una alta magnetización en presencia de campos magnéticos pequeños (unas pocas decenas o

centenas de *gauss*). Por esta razón, son materiales muy prometedores en la actualidad debido a sus potenciales aplicaciones [1–4]: reológicas y tribológicas (sellado térmico, amortiguación, prevención de la fricción, disipación de calor), biomédicas (terapia por hipertermia o focalización de fármacos), etc.

El material más común para fabricar las nanopartículas que los componen es la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), que las dota de una alta magnetización en ausencia de campos magnéticos. Dichas partículas son recubiertas con agentes químicos (cadenas poliméricas adheridas a su superficie o surfactantes añadidos al fluido). De este modo se evita su agregación en ausencia de campo magnético para asegurar la estabilidad y dispersión del coloide, y que no se pierdan las propiedades que lo hacen interesante. En el apartado 1.2.4 se expondrán con más detalle tales mecanismos.

Una de las posibilidades que ofrecen los ferrofluidos es el control de algunas de sus propiedades ópticas con el empleo de campos magnéticos homogéneos de baja intensidad (apenas decenas de *gauss*). Como respuesta al campo externo, las partículas se orientan y se disponen formando cadenas según las líneas de campo, minimizando así la energía del sistema [5]. La aparición de tales estructuras hace que el efecto al paso de luz se vea modificado en función de los parámetros característicos del coloide o de las condiciones de medida. En otras palabras, bajo la aplicación de un campo magnético se puede inducir una variación del índice de refracción complejo del ferrofluido y, por tanto, modificar la transmisión de la luz que pasa por él. Esta característica podría permitir la manipulación y control de luz por aplicación de campo magnético a estos materiales, así como la capacidad de detectar campos magnéticos mediante mediciones ópticas, ofreciendo grandes capacidades en ambos sentidos.

Su complejidad analítica y el alto número de parámetros involucrados hace que estos materiales ofrezcan un gran reto para el estudio, control, predicción y aplicación de su respuesta magneto-óptica, objetivo de gran actualidad y todavía lejos de alcanzar un marco general que lo sustente pese al gran avance en esta área durante las dos últimas décadas.

### 1.1.1. Apuntes históricos

Desde que el hombre descubrió el magnetismo en la naturaleza, todos los materiales que manejó con tales propiedades se encontraban en forma sólida, tanto los materiales magnéticos permanentes como aquellos en que se podía inducir fácilmente su imanación o desimanación. No fue hasta ya avanzado el siglo XX cuando se planteó la posibilidad de utilizar esta característica en un medio fluido.

En 1938, W.C. Elmore publicó por primera vez un trabajo relacionado con estos fluidos. En aquel momento, la utilidad de los ferrofluidos consistía en la deposición de sus partículas magnéticas sobre la superficie de materiales ferromagnéticos para analizar los dominios y direcciones magnéticas privilegiadas que pudieran aparecer en él [6]. Ese mismo año, Elmore consideró interesante estudiar la magnetización de estos coloides al ser expuestos a un campo magnético externo [7]. En 1940, C.W. Heaps relacionó por primera vez el comportamiento magnético de estas sustancias con la variación en la transmisión de luz a través de ellas [8], aproximando las cadenas que formaban las partículas como cilindros y estimando la transmisión óptica mediante las sombras que proyectaban según su orientación. Tras alguna corrección a esta primera aproximación [9], Elmore empleó este concepto para desarrollar un modelo teórico más completo con el que determinar dicha transmisión comparando el sistema con un gas paramagnético [10]. Pese a estos primeros estudios, y seguramente por las

dificultades en aquel momento para lograr que las partículas permanecieran dispersas en el medio, los ferrofluidos quedaron por un tiempo prácticamente en el olvido.

El interés por estos materiales se reactivó en la década de 1960, de la mano de Stephen Papell. En los primeros años del programa espacial de la NASA, Papell fue designado para el área de control y manipulación del combustible líquido de los cohetes en el espacio exterior. La ausencia de gravedad resultaba ser un problema: el combustible podía quedar flotando en el tanque dificultando su inyección en los motores de forma eficiente. Papell tuvo la ocurrencia de convertir el combustible en un líquido con propiedades magnéticas para controlarlo y bombearlo bajo gravedad cero con potentes campos magnéticos, y diseñó los primeros fluidos magnéticos compuestos por polvo de magnetita de un tamaño promedio de 100 nm, ácido oleico para dispersarlas y heptano o queroseno como fluido portador, obteniendo la patente en 1965 [11]. Sin embargo, su idea nunca fue puesta en práctica, la agencia espacial prefirió un cohete con combustible sólido.

Sentado este precedente, R. Rosensweig [12] y otros compañeros se dedicaron al estudio de estos materiales de cara a su uso comercial, consiguiendo mejorar su magnetización y estabilidad, e iniciando una nueva área de investigación: la ferrohodinámica. En 1968, Rosensweig y R. Moskowitz fundaron la compañía *Ferrofluids Corporation* destinada al desarrollo comercial de “ferrofluidos”, terminología dada por ellos mismos al producto y que pasó a ser la denominación más habitual.

Durante muchos años y hasta la actualidad se han buscado formas de entender, explicar y predecir los mecanismos involucrados en estas sustancias, mejorar y ampliar sus propiedades y capacidades, y desarrollar dispositivos que ya aprovechan sus cualidades en diferentes áreas. La Literatura es extensa en ese sentido aunque, por su gran complejidad, queda todavía camino por recorrer para su perfecto conocimiento y desarrollo.

### 1.1.2. Evolución de la investigación

Tras el comienzo de los estudios de Rosensweig y sus coetáneos, la investigación, desarrollo y avances en ferrofluidos de cara a su comprensión y aplicaciones ha sufrido una gran evolución, con un crecimiento exponencial en las últimas dos décadas gracias a la gran variedad de áreas de aplicación en las que se contemplan estos coloides. Esta tendencia puede verse claramente en la evolución anual del número de publicaciones relacionadas con ferrofluidos, como refleja la Fig. 1.1(a).

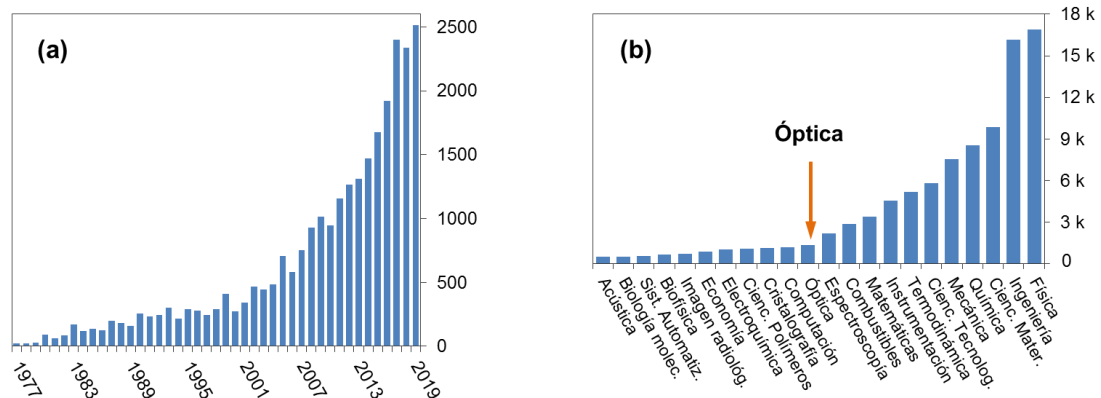


Fig. 1.1. (a) Evolución anual del número de publicaciones sobre ferrofluidos y (b) reparto de estas por áreas de investigación (fuente: ISI Web of Knowledge, fecha: 26-01-2020, búsqueda: “ferrofluids” / “magnetic fluids” / “nanofluids”).

Como muestra la Fig. 1.1(b), la mayoría de estas publicaciones se centran en áreas de investigación que estudian la ciencia básica implicada en sus propiedades y diseño (física y química) y aquellas más enfocadas a diferentes aplicaciones (ingeniería, ciencia de materiales, etc.). Una pequeña parte del volumen de investigación se destina al objetivo de nuestro trabajo: la conexión de los ferrofluidos con la óptica. Aunque esta parte es pequeña en comparación al resto, esto es indicativo de que se trata de un campo todavía por desarrollar y que brinda una gran oportunidad de futuro. De hecho, la Fig. 1.2 presenta la evolución de publicaciones (a) y citas (b) sobre ferrofluidos dentro del área óptica. Se hace evidente que en los últimos 5 o 10 años la tendencia es claramente al alza debido al reciente interés en el sector de las aplicaciones fotónicas y, por su necesidad para ello, a la investigación que trata de entender y explicar los efectos ópticos que acontecen en los ferrofluidos, todavía por acabar de definir con total determinación como veremos en el repaso bibliográfico.

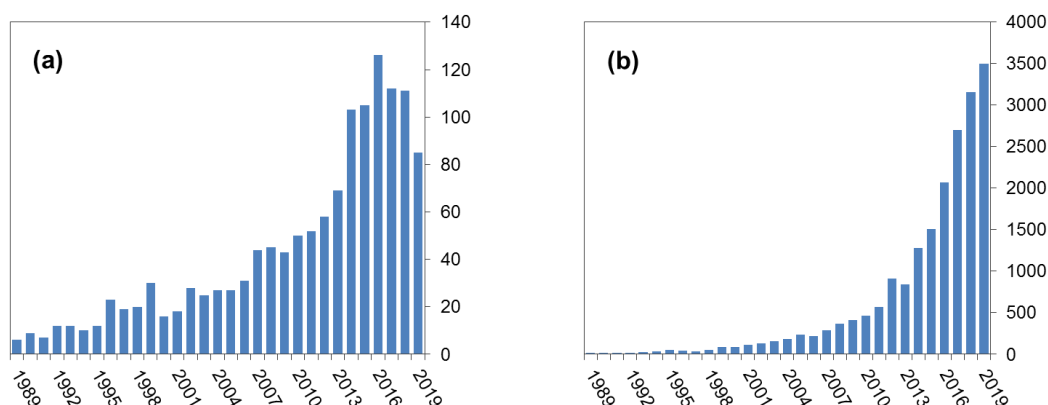


Fig. 1.2. (a) Evolución anual de las publicaciones sobre ferrofluidos en el área óptica de la Fig. 1.1 y (b) del número de citas relacionadas (fuente: ISI Web of Knowledge, fecha: 26-01-2020, búsqueda: “ferrofluids” / “magnetic fluids” / “nanofluids”).

En conclusión, la investigación de las propiedades ópticas de ferrofluidos se encuentra en proceso de crecimiento, síntoma de que se espera un interesante margen de mejora en su conocimiento y de cara a sus aplicaciones.

### 1.1.3. Aplicaciones de ferrofluidos

La aplicación de un campo magnético externo a un ferrofluido provoca que cambien sus diferentes propiedades físicas convirtiéndolos, como bien ha reflejado la Fig. 1.1, en unos materiales de gran interés en la actualidad por el amplio rango de aplicaciones, áreas de desarrollo y dispositivos a los que pueden ser destinados [1–4]. Algunas de ellas están muy avanzadas y son empleadas comúnmente en la actualidad mientras que otras están todavía en proceso de desarrollo y caracterización de sus capacidades.

Las más comunes son aquellas relacionadas con la reología [1,13] y tribología [14], ciencias que estudian la viscosidad y la fricción de materiales respectivamente, dentro de las cuales puede encuadrarse el uso de estos fluidos para el control de flujos o aislamiento térmico en mecanismos móviles como altavoces [15], y el desarrollo de motores y generadores [16]. De la misma manera, algunas investigaciones tratan de extenderlas a efectos termodinámicos para mejorar la conducción térmica y transferencia de calor [17,18].

Por otro lado, las propiedades que exhiben estos materiales (en las que entraremos en la siguiente sección) los convierten en un firme candidato para aplicaciones biomédicas tanto de diagnóstico como terapéuticas [19]. Las más desarrolladas son la interacción con otras

sustancias dentro del organismo para la detección de componentes clínicos [20], transporte y focalización de fármacos a una zona objetivo [21], e investigación en el desarrollo de partículas biocompatibles [22]. En particular, uno de los intereses de mayor actualidad es el posible tratamiento por hipertermia de regiones tumorales. Esta técnica se fundamenta en la fuerte absorción de energía por las nanopartículas del ferrofluido cuando se le aplica un campo magnético variable con una frecuencia característica, consiguiendo un enorme aumento de la temperatura en la zona a tratar [23,24]. Además de las técnicas terapéuticas, los ferrofluidos ofrecen la posibilidad de ser empleados en el apartado de diagnóstico para mejorar el contraste en imagen por resonancia magnética [25].

Por último, además de otros muchos campos en que pueden ser de utilidad y centrándonos ya en el de nuestro interés, los ferrofluidos son un material potencialmente muy útil para aplicaciones fotónicas. Las variaciones en las estructuras de partículas que generan los campos magnéticos aplicados modifican drásticamente la transmisión óptica del fluido. Más allá del fenómeno, en cuyo estudio entraremos en las siguientes secciones, en la Literatura se pueden encontrar varias aplicaciones fotónicas en las que se introducen estos materiales, centradas fundamentalmente en el uso de fibras ópticas en diferentes adaptaciones. En el apartado 1.3.3.4 se expondrán con más detalle dichas posibilidades.

Todo ello hace que, ochenta años después de las primeras investigaciones de su respuesta óptica, y cincuenta años tras el inicio de su desarrollo comercial, los ferrofluidos sigan siendo un tema de gran interés en investigación fundamental y desarrollo de aplicaciones. El bajo coste de producción, el pequeño tamaño de las partículas que las hace útiles para diferentes áreas y su respuesta tan significativa a campos magnéticos pequeños para modificar su forma y superficie, controlar su flujo, provocar fuerzas sobre superficies y objetos, modificar las propiedades reológicas y tribológicas, así como diversas opciones en el área de la biomedicina y óptica, hacen que estos sistemas sean muy versátiles y prometedores, por lo que se espera que sea un área de gran atracción en las décadas venideras.

## 1.2. Respuesta magnética

Para exponer las propiedades de los ferrofluidos, hemos de empezar necesariamente mostrando las características magnéticas que presentan. Dentro de esta parte no solo están incorporadas las consideraciones únicamente relativas al magnetismo, sino también aquellas que son requeridas para asegurar las propiedades buscadas y el correcto funcionamiento de estos materiales.

### 1.2.1. Conceptos básicos de magnetismo

Cuando un material magnético es expuesto a la acción de un campo magnético  $\vec{H}$ , cada momento magnético individual (atómico o molecular) contribuye a una respuesta global a dicho campo, que determina la inducción magnética en el material [26]:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.1)$$

siendo  $\mu_0$  la permeabilidad magnética del vacío y  $\vec{M}$  la magnetización o imanación definida como el momento dipolar magnético por unidad de volumen (en el resto de capítulos esta magnetización se manejará por unidad de masa en lugar de volumen, sin modificar la notación, por ser la forma habitual en que se suele medir experimentalmente). El origen de los

momentos magnéticos se debe tanto a corrientes eléctricas equivalentes causadas por el movimiento orbital de los electrones en el átomo, como al espín de estos [26]. El núcleo atómico también tiene un momento magnético pero es insignificante en comparación con el de los electrones. La magnetización efectiva de un material será la resultante del total de momentos magnéticos por unidad de volumen. En materiales lineales, homogéneos e isotropos (que representan la mayoría de los casos), se relaciona con  $\vec{H}$  en la forma:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.2)$$

siendo  $\chi$  la susceptibilidad magnética del material. No obstante, existen diversos materiales cuyas curvas  $M - H$  presentan mayor complejidad, gracias a lo cual resultan interesantes por sus propiedades magnéticas. Los materiales magnéticos son clasificados en función de cómo es la forma de esta curva  $M - H$  y los procesos físicos que dan lugar a ella.

### 1.2.1.1. Clasificación de materiales magnéticos

Cada átomo contiene un determinado número de electrones, cuyo momento magnético asociado a cada uno de ellos presenta una orientación determinada por la de su espín y la de su órbita. Al considerar el conjunto de electrones, el momento magnético resultante de dicho átomo será la suma de todos estos momentos electrónicos. Puede ocurrir que esta suma sea nula si están orientados de forma que se cancelen unos con otros y no exista momento magnético neto, o bien que esta cancelación sea parcial y el átomo tenga un momento magnético no nulo, de mayor o menor valor según sea dicha cancelación. Los materiales magnéticos se clasifican en función de si contienen o no átomos con momento magnético neto, y en caso de que los tengan, de si existe o no una interacción entre ellos y a qué se debe.

En primer lugar, los materiales diamagnéticos, que forman la gran mayoría de las sustancias en la naturaleza, son aquellos cuyos átomos no tienen un momento magnético intrínseco. A pesar de ello, sus cargas eléctricas tienden a apantallar ligeramente el interior del cuerpo cuando es expuesto a un campo magnético [27]. Por esta razón presentan una susceptibilidad magnética negativa,  $\chi < 0$ , y con valores absolutos típicos del orden de  $10^{-5}$ , por lo que su permeabilidad magnética es ligeramente inferior a la del vacío ( $\mu_r = \mu/\mu_0 \lesssim 1$ ). Por ello, la magnetización total del material se ve levemente reducida de forma proporcional al campo al que es expuesto, como describe la ecuación 1.2, y como muestra la Fig. 1.3, caso (a).

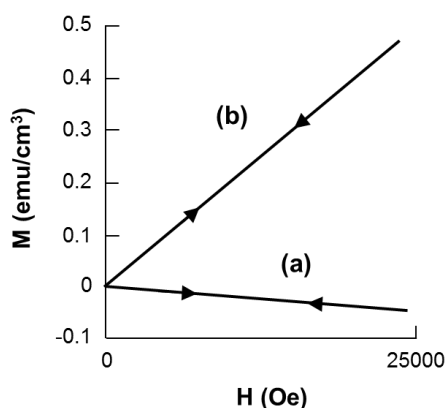


Fig. 1.3. Ejemplos de curvas de magnetización  $M - H$  de materiales diamagnético (a), y paramagnético (b).<sup>1</sup> Figura tomada de [26].

<sup>1</sup> Conversión de unidades CGS a S.I.:  $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$ ,  $\mu_0 \cdot 1 \text{ Oe} = 1 \text{ G}$



En segundo lugar, los materiales cuyos átomos sí que tienen un momento magnético intrínseco se clasifican según si existe o no interacción entre estos momentos individuales, y en su caso, cómo es esta interacción. Aquellos en los que no hay interacción se denominan materiales paramagnéticos. Al ser expuestos a un campo magnético, sus momentos magnéticos individuales tienden a alinearse en el mismo sentido que dicho campo, de forma que ahora el material presenta una imanación positiva, Fig. 1.3, caso (b). Cada momento magnético es independiente del resto (o puede despreciarse su interacción), y por ello su respuesta es lineal con el campo magnético aplicado cumpliendo la ecuación 1.2, al menos hasta que se alcanza una saturación cuando el conjunto de los dipolos tiendan a estar totalmente alineados. Por tanto, estos materiales presentan una susceptibilidad magnética positiva,  $\chi > 0$ , con valores típicos del orden de  $10^{-4}$  o  $10^{-5}$ , que refuerza la acción del campo externo, siendo su permeabilidad magnética ligeramente superior a la del vacío ( $\mu_r \approx 1$ ). Este tipo de materiales se rige únicamente por el alineamiento de los dipolos magnéticos individuales y, según prevé la ley de Curie-Weiss [26] y queda recogido en la teoría de Langevin (que veremos en el apartado 1.2.1.2), su respuesta es dependiente de la temperatura. Precisamente por ello, cuando no existe un campo magnético externo, los dipolos apuntan en una dirección aleatoria como consecuencia de la agitación térmica, de tal forma que la imanación neta del material en ausencia de campo es nula, como se ve en la Fig. 1.3.

En el caso en que una sustancia presente momentos magnéticos intrínsecos no nulos y además exista una interacción en mayor o menor grado entre ellos, la ecuación 1.2 deja de ser válida y la dependencia de la magnetización con el campo externo se vuelve más compleja. Debido a esta interacción, se produce un ordenamiento de los momentos magnéticos por el cual quedan alineados de forma espontánea en la misma dirección y sentido [26]. Sin embargo, esto no es extensible por completo a un material suficientemente grande: para minimizar la energía interna del sistema, aparecen en él lo que se conoce por dominios magnéticos, regiones del material que sí que presentan cada una de ellas un ordenamiento magnético y quedan separadas por fronteras con una cierta energía potencial [27], como representa la Fig. 1.4(a).

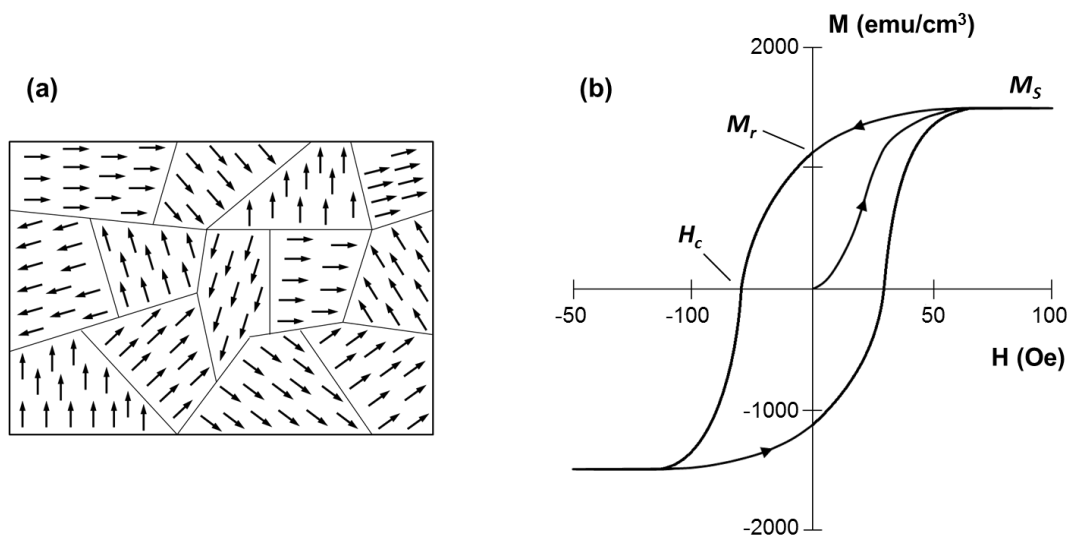


Fig. 1.4. (a) Estructura de dominios y (b) ejemplo de ciclo de histéresis característico de un material ferromagnético general.

La nueva dependencia  $M - H$  da lugar a las conocidas curvas de histéresis magnética, Fig. 1.4(b), por la cual tales sustancias presentan una magnetización no nula tras haber sido expuestas a un campo magnético externo, denominada magnetización remanente,  $M_r$ . Para recuperar una magnetización nula, es necesario aplicar un campo magnético en sentido

contrario, denominado campo coercitivo,  $H_c$ , que favorezca el giro de aquellos momentos magnéticos que no han sido capaces de rotar. Si el campo es suficientemente grande, la magnetización del material alcanza un valor de saturación,  $M_s$ , que corresponde a que todos los dominios apunten en el mismo sentido.

Dentro de este grupo, los materiales se diferencian según cómo es la interacción entre los momentos magnéticos y la respuesta a que conduce. El caso más habitual es el del ferromagnetismo, correspondiente a materiales que presentan una susceptibilidad magnética positiva y grande,  $\chi \gg 0$ , y cuya permeabilidad es mucho mayor que la del vacío ( $\mu_r \gg 1$ ). Como se aprecia en la Fig. 1.4(b), la magnetización alcanzada es mucho mayor que en la Fig. 1.3 con intensidades de campo mucho menores como consecuencia de esta fuerte interacción entre los momentos magnéticos. Un caso similar a este es el ferrimagnetismo, fenómeno que ocurre en compuestos en los que por una estructura cristalina más compleja, aparecen dos subredes con momentos magnéticos alineados de forma antiparalela pero de diferente magnitud, existiendo así una magnetización neta no nula en ausencia de campo magnético. Por esta misma razón, su susceptibilidad magnética es algo menor a la de un ferromagneto, aunque todavía muy superior a la de un paramagneto.

### **1.2.1.2. Superparamagnetismo**

Fuera de esta clasificación que considera solo materiales homogéneos, existe otro tipo de materiales magnéticos muy interesantes, y en particular para nuestro trabajo: los materiales superparamagnéticos. El superparamagnetismo, término acuñado en 1959 por Bean y Livingston [28], combina propiedades del ferro/ferrimagnetismo y del paramagnetismo para conseguir un sistema paramagnético pero con una susceptibilidad magnética mucho más elevada que la de un paramagneto homogéneo. Este comportamiento es propio de medios compuestos, no homogéneos, como es el caso de los ferrofluidos.

Combinar ambas propiedades requiere que las partículas tengan momentos magnéticos elevados y que las interacciones entre ellas sean débiles. Para lo primero, las partículas magnéticas se producen con materiales ferro o ferrimagnéticos, con un tamaño suficientemente pequeño como para que no aparezca en ellas una estructura interna de dominios. De esta manera, se consigue que todos los momentos magnéticos que componen la partícula lleven el mismo sentido y maximicen la magnetización intrínseca de esta. Los tamaños habituales para cumplir esta condición se mueven en torno a 10 – 150 nm [19,27], con los que el sistema no tiene energía suficiente para producir paredes de dominio. Este tamaño crítico depende de varios parámetros como la magnetización de saturación de la partícula, la energía de anisotropía del compuesto o la interacción de canje entre los espines individuales [19], pudiendo mantenerse esta condición en algunos materiales con tamaños algo mayores [29].

En segundo lugar, para conseguir que cada partícula actúe de forma individualizada al aplicar un campo magnético externo, es necesario que cada una de ellas quede aislada del resto en el fluido que las contiene. Para ello, se recubren con agentes estabilizadores que, mediante diferentes mecanismos (que detallaremos en el apartado 1.2.4.2), contrarrestan las interacciones atractivas (magnéticas y no magnéticas) que aparecen entre ellas, favoreciendo así su dispersión por agitación térmica. De esta manera, el comportamiento global del compuesto es el de un paramagneto clásico descrito por la ecuación (1.2), es decir, con magnetización nula en ausencia de campo y respuesta lineal al menos mientras no sature, pero con una susceptibilidad magnética mucho mayor, típica del material ferro o ferrimagnético que compone las partículas. La respuesta magnética de los tres tipos de materiales puede

comprobarse en la Fig. 1.5, donde la curva  $M - H$  de un superparamagneto refleja claramente las dos características mencionadas.

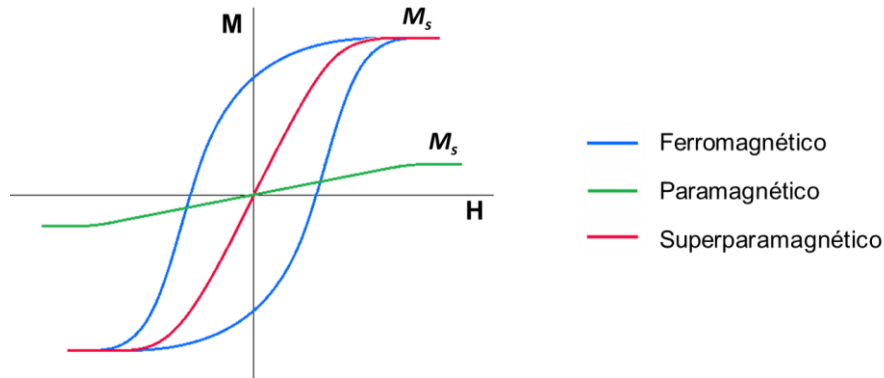


Fig. 1.5. Comparación de curvas  $M - H$  entre diferentes materiales magnéticos.

El material más habitual para producir las partículas de los ferrofluidos es la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $= \text{Fe}^{2+}\text{O}\cdot\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$ ). La magnetita es un compuesto ferrimagnético con una estructura cristalina cúbica de tipo espinela inversa, en la que la interacción entre los iones que ocupan posiciones tetraédricas y octaédricas da lugar a la aparición de las dos subredes de momentos magnéticos mencionadas [26]. Este material y otro tipo de ferritas como la ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , presentan una magnetización de saturación elevada a temperatura ambiente y permiten la síntesis de nanopartículas que sean monodominio. Por ello, son los materiales que forman los núcleos magnéticos de las muestras que analizaremos en el trabajo.

Como ya hemos adelantado antes, la ecuación (1.2) se cumple en materiales paramagnéticos solo cuando el campo externo es pequeño, siendo válida en ese caso la dependencia lineal mostrada en la Fig. 1.3(b). Para campos más altos, el material deja de ser lineal ya que en algún momento los dipolos alcanzan un límite en su orientación, así que su comportamiento magnético requiere un marco teórico más completo, como es la teoría de Langevin [30]. Esta teoría explica la respuesta paramagnética en función del campo magnético externo mediante el tratamiento estadístico de la magnetización del conjunto de dipolos que componen el material. Cuando se aplica un campo magnético  $\vec{B}$  a una partícula libre con momento magnético  $\vec{m}$ , la energía potencial de dicha partícula viene dada por [26]:

$$E_m = -mB\cos\theta \quad (1.3)$$

siendo  $\theta$  el ángulo entre  $\vec{m}$  y  $\vec{B}$ . Cuando consideramos el conjunto de la muestra paramagnética, cada momento magnético tiende a alinearse respecto a las líneas de campo de tal forma que la magnetización total del sistema sigue la ecuación de Langevin:

$$M(B, T) = NmL\left(\frac{mB}{k_B T}\right) = M_s L(a) \quad (1.4)$$

siendo  $N$  el número de momento magnéticos,  $M_s$  la magnetización de saturación del material cuando todos los dipolos estén alineados y  $L(a)$  la función de Langevin definida como:

$$L(a) = \coth a - \frac{1}{a} \quad (1.5)$$

donde el cociente  $a = mB/k_B T$  representa la competencia entre la energía magnética que tiende a alinear los momentos con el campo, y la agitación térmica que tiende a desalinearlos.

Cuando el valor de  $a$  es suficiente pequeño, la función de Langevin tiende a un valor constante  $L(a \rightarrow 0) = a/3$ , lo que implica que la magnetización del material tiene una relación lineal con el campo magnético aplicado, ecuación (1.2), e inversamente proporcional a la temperatura, como prevé la ley de Curie-Weiss [26].

En cuanto a la velocidad de este alineamiento, el tiempo de relajación característico de esta respuesta magnética fue descrito por L. Néel en 1949 [31], y viene dado por:

$$\tau_N = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (1.6)$$

donde  $K$  es la constante de anisotropía magnetocristalina (de primer orden) y  $V$  el volumen de la nanopartícula. El producto  $KV$  representa la energía necesaria para pasar de un mínimo de energía a otro, ambos definidos por dos posibles orientaciones del momento magnético respecto al eje fácil del material [19]. La constante  $\tau_0$  es un periodo de tiempo característico del propio material cuyo valor suele estar en torno a  $10^{-9}$  s [24,32]. Para radios de partícula superiores a 10 nm,  $\tau_N \gg 10^{-3}$  s en el caso de la magnetita [32]. Sin embargo, cuando se trata de sistemas coloidales como el caso de los ferrofluidos, las partículas están dispersas en un fluido portador teniendo más libertad de movimiento, así que los momentos magnéticos cambian su orientación por la propia rotación mecánica de la partícula. Este mecanismo viene descrito por la difusión rotacional browniana, con un tiempo de relajación dado por [12]:

$$\tau_B = \frac{4\pi\eta R^3}{k_B T} \quad (1.7)$$

siendo  $\eta$  la viscosidad del fluido y  $R$  el radio de la partícula considerando el núcleo magnético y el recubrimiento químico no magnético que se forma a su alrededor (como detallaremos en el apartado 1.2.4.2). El valor de  $\tau_B$  para los tamaños habituales de los ferrofluidos oscila entre  $10^{-6}$  y  $10^{-3}$  s. El tiempo efectivo de las rotaciones viene dado por el compendio entre ambas contribuciones:

$$\tau_{ef}^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1} \quad (1.8)$$

quedando determinado fundamentalmente por la respuesta que sea más rápida. En este caso, a la vista de los valores mencionados, el tiempo de la rotación browniana prevalece.

### 1.2.2. Interacción entre partículas: formación de cadenas

Además de la rotación inducida por el campo magnético externo sobre cada dipolo, la peculiaridad de la respuesta magnética de estos materiales radica en la formación de cadenas que conduce a una fuerte reordenación de las partículas, cambiando las propiedades ópticas del material (y también otras, como la viscosidad).

Las nanopartículas de un ferrofluido en ausencia de campo magnético se encuentran dispersas y en un pseudo-equilibrio debido a la agitación térmica. Si la partícula es monodominio, el valor de su momento magnético es igual al producto entre su magnetización de saturación y su volumen. Este dipolo magnético tenderá a alinearse en la dirección de las líneas de campo como hemos visto en el apartado anterior, modificando la energía de interacción entre cada pareja de dipolos en función de su orientación y posición relativa [1,19]:

$$U_{d-d,ij} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (1.9)$$

siendo  $\vec{r}_{ij}$  el vector que une los centros de las partículas  $i$  y  $j$ , las cuales tienen momentos  $\vec{m}_i$  y  $\vec{m}_j$  respectivamente. Cuando los dipolos estén alineados con el campo magnético externo, quedando entonces todos ellos paralelos entre sí, la energía de interacción dipolo-dipolo se puede deducir de la expresión anterior como [33]:

$$U_{d-d,ij}(r_{ij}, \varphi) = \frac{m^2 \mu_0}{4\pi} \left( \frac{1 - 3 \cos^2 \varphi}{r_{ij}^3} \right) \quad (1.10)$$

donde  $\varphi$  es el ángulo que forma el vector  $\vec{r}_{ij}$  con la dirección de  $\vec{B}$  (ahora la misma que la de  $\vec{m}$ ). Las orientaciones particulares en que se maximiza el valor absoluto de la energía dipolo-dipolo en esta ecuación corresponden, por un lado, a cuando los dipolos están alineados de forma encadenada ( $\varphi = 0^\circ$ ), Fig. 1.6(a), cuya interacción será atractiva (energía negativa) y, por otro, a cuando se encuentran en una posición lateral uno respecto al otro ( $\varphi = 90^\circ$ ), Fig. 1.6(b), cuya interacción será repulsiva (energía positiva).

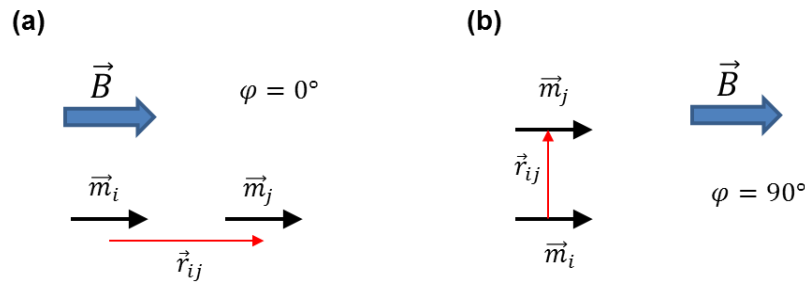


Fig. 1.6. Disposiciones especiales entre partículas alineadas con el campo externo en las que la energía dipolo-dipolo entre ellas se minimiza (a) o maximiza (b).

En cualquier otra disposición relativa, ambas partículas sufrirán el correspondiente desplazamiento para alcanzar la situación de mínima energía, caso (a). En otras palabras, con el paso del tiempo la interacción entre el conjunto de partículas las llevará a alinearse en la dirección del campo formando cadenas de una determinada longitud como muestran los resultados de la Literatura [5,34–36]. Cabe aclarar que esta interacción se producirá siempre entre cada pareja de partículas como indica la ecuación (1.9) y de manera simultánea al giro inducido por el campo externo. Este giro, bajo las condiciones habituales, suele ser bastante más rápido que el desplazamiento provocado y por ello se presenta la ecuación (1.10) aislada considerando ya a las partículas totalmente alineadas con el campo externo.

Por otro lado, las partículas están sometidas a la agitación térmica del propio fluido en que se encuentran, que provocará en cada una de ellas un pequeño giro y desplazamiento aleatorio (como veremos en la siguiente subsección), atenuando la respuesta magnética que acabamos de presentar. La capacidad del sistema para poder formar cadenas se describe habitualmente por una constante de acoplo,  $\Lambda$ , definida por el cociente entre la energía de interacción magnética y la energía térmica [5,37]:

$$\Lambda = -\frac{U_{d-d}}{k_B T} = \frac{\pi \mu_0 R^3 \chi^2 H^2}{9 k_B T} \quad (1.11)$$

Esta ecuación está calculada para el caso en que la interacción dipolo-dipolo entre dos partículas es máxima y atractiva, es decir, como en la situación de la Fig. 1.6(a) y en contacto entre sus superficies ( $r_{ij} = 2R$ , en este caso se considera por simplificación que las partículas no tienen recubrimiento). Cuanto mayor que la unidad sea  $\Lambda$ , mayor es la energía de

interacción entre partículas en comparación con la agitación térmica y, por tanto, se podrán formar cadenas más fácilmente. De lo contrario, el sistema no es capaz de salir de la situación de dispersión. Así pues, el nivel de agregación de las partículas depende de la intensidad del campo magnético externo y de parámetros intrínsecos del propio material como el tamaño y magnetización de las partículas o la temperatura del ferrofluido. Sin embargo, estos valores no son los únicos que entran en juego, sino que hay muchos otros como la concentración y viscosidad del fluido que intervienen respectivamente en determinar las distancias entre partículas (y por tanto, la intensidad de la fuerza atractiva) y la movilidad de estas en el fluido en que se encuentran. Además, en este parámetro no se considera otro tipo de interacciones que pueda haber involucradas, como las debidas a los agentes estabilizadores. Por tanto, esta constante de acoplo es más bien orientativa.

La Fig. 1.7 presenta de forma general la evolución de un ferrofluido bajo la aplicación de un campo magnético:

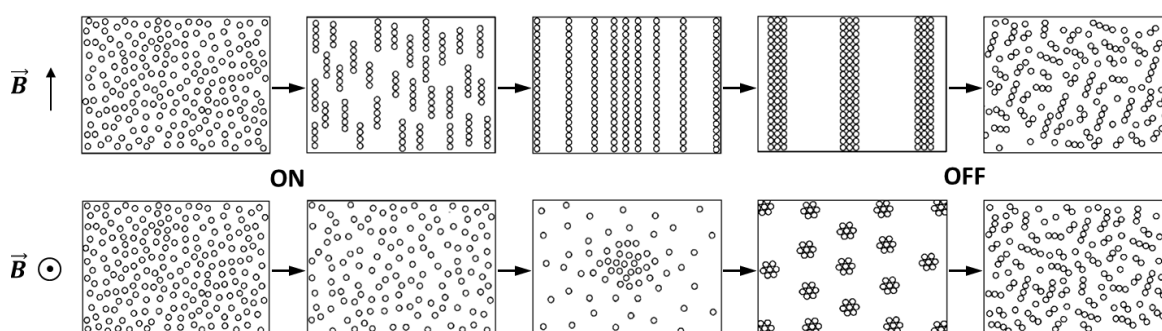


Fig. 1.7. Evolución de la formación de cadenas en el ferrofluido como respuesta al campo magnético aplicado. Se muestra la sección paralela (arriba) y perpendicular (abajo) a la dirección del campo. Figura tomada de [38].

La respuesta inicial del material tras ser alineados los momentos magnéticos individuales provoca la formación de cadenas cortas de unas pocas partículas. Conforme el sistema evoluciona, estas cadenas se hacen cada vez más largas. Entonces, las líneas de campo generadas por cada dipolo individual dentro de la cadena se ven alteradas por la cercana presencia del resto de dipolos encadenados, y la repulsión lateral que provocarían individualmente comienza a disminuir. En ese momento entran en juego otro tipo de fuerzas menos intensas pero también atractivas, como las fuerzas de Van der Waals [19]. Dichas fuerzas siempre están presentes y, junto con fluctuaciones que se puedan producir en las cadenas que modifican las líneas de campo a su alrededor [39], favorecen la coalescencia lateral entre cadenas. Si el sistema sigue su evolución en presencia del campo magnético, estos grupos de cadenas seguirán un proceso similar para continuar con la coalescencia que los irá engrosando cada vez más hasta una cierta estabilización. Cada uno de estos procesos por etapas más o menos pronunciadas (formación de cadenas, coalescencia de cadenas individuales, coalescencia de grupos de cadenas...) da lugar en ocasiones a la aparición de campos críticos que indican un cambio de fase o de estructuración en el material [5,39].

Finalmente, cuando el campo magnético aplicado es eliminado, las partículas se dispersan de nuevo por el fluido en caso de que los agentes estabilizadores cumplan correctamente su función. De hecho este es un punto esencial: todas las interacciones mencionadas en esta subsección tienen en definitiva un carácter atractivo, por lo que es necesario algún fenómeno que lo contrarreste para evitar que las partículas acaben pegándose siempre, incluso en ausencia de campo, y desembocando en la inutilidad del coloide. Esto se puede conseguir gracias a dos mecanismos: el primero es el movimiento browniano o

agitación térmica que ya hemos mencionado y veremos con más detalle a continuación, y el segundo consiste en recubrir las partículas con agentes químicos que contrarresten la atracción magnética, que describiremos con detalle en el apartado 1.2.4.2. Claro está que la evolución de la Fig. 1.7 dependerá del balance entre el conjunto de interacciones que tienen lugar en el ferrofluido, tanto atractivas como repulsivas y dispersivas.

### 1.2.3. Movimiento browniano

Se conoce por movimiento browniano a aquel movimiento aleatorio que describen las partículas inmersas en un fluido, bien sea gaseoso o líquido como es nuestro caso. Dicho movimiento microscópico se debe a los choques continuos con las moléculas del propio fluido debido a la agitación térmica que hace que estén en constante movimiento. Este fenómeno fue observado por primera vez en 1827 por el biólogo y botánico Robert Brown [40] quien, observando con un microscopio una suspensión de granos de polen, descubrió que estos se movían por el líquido sin encontrar un mecanismo que lo explicara.

Ya en 1905, Albert Einstein encontró una explicación teórica a tal efecto, y la relacionó con el movimiento de las moléculas en estado gaseoso que explica la teoría cinética de los gases [41]. En la dispersión se forman gradientes de concentración y las moléculas tienden a desplazarse desde una región con mayor concentración a otra con menos. Este efecto se conoce como difusión de traslación y viene expresado por el coeficiente  $D_t$ , el cual determina el recorrido libre medio de las partículas tras un determinado intervalo de tiempo  $\Delta t$ :

$$\Delta x = \sqrt{2D_t\Delta t} \quad (1.12)$$

de modo que la densidad de probabilidad de desplazamiento con  $N$  partículas viene dada por una distribución normal cuyo desplazamiento cuadrático medio es  $\langle x^2 \rangle = 2D_t\Delta t$ :

$$P(x, \Delta t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi D_t\Delta t}} e^{-x^2/4D_t\Delta t} \quad (1.13)$$

De forma análoga, se define una difusión de rotación que caracteriza el giro aleatorio de las partículas sobre sí mismas. Se trata de una adaptación de las ecuaciones (1.12) y (1.13) a rotaciones, donde el coeficiente de difusión, en este caso  $D_r$ , debe modificarse por la geometría del problema. La rotación promedio de las partículas tras un intervalo  $\Delta t$  viene dada por:

$$\Delta\theta = \sqrt{2D_r\Delta t} \quad (1.14)$$

Los coeficientes de difusión de traslación y rotación dependen de la temperatura y viscosidad del medio portador, y de la forma y tamaño de la partícula. En particular, si la partícula es esférica y de radio  $R$ , estos coeficientes vienen dados por [42]:

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad D_r = \frac{k_B T}{8\pi\eta R^3} \quad (1.15)$$

Estos movimientos aleatorios estarán siempre presentes en el coloide y serán un mecanismo por el que las partículas tienden a quedar dispersas de forma homogénea en el volumen de fluido, y por el que la imanación del ferrofluido es nula en ausencia de campo magnético externo. Ambos movimientos rebajarán la respuesta magnética provocada por el campo externo: el de rotación dificulta la alineación de los dipolos con el campo, incorporado

de forma natural en la teoría de Langevin, ecuación (1.4), mientras que el de traslación tiende a mantener a las partículas homogéneamente dispersas por el volumen, en contraposición a los posibles desplazamientos relativos entre ellas por la interacción dipolo-dipolo y otras fuerzas atractivas no magnéticas de menor influencia (como la de Van der Waals).

Sin embargo, generalmente este fenómeno no es suficiente por sí solo para contrarrestar las interacciones atractivas. Además estas se ven favorecidas al aplicar una excitación magnética que las oriente en la misma dirección. Por tanto, es necesario algo más que favorezca que las partículas queden aisladas y dispersas cuando no exista un campo magnético externo, o sean capaces de redispersarse tras haber sido expuestas a este.

#### **1.2.4. Preparación de las nanopartículas**

La síntesis de ferrofluidos no va a formar parte de este trabajo, las muestras que analizaremos serán suministradas por fabricantes especializados. No obstante, es fundamental conocer el proceso que conlleva esta preparación y la parte físico-química involucrada en él para entender los fenómenos que pueden afectar a las partículas al hacer futuras deducciones, aproximaciones o modelizaciones a lo largo del trabajo.

La producción de las partículas del ferrofluido juega un papel fundamental en la respuesta magnética (y por tanto óptica) final. Por un lado, la síntesis de las nanopartículas determina una mayor o menor magnetización de cada una de ellas y, en consecuencia, la magnitud de su respuesta superparamagnética. Por otro lado, a la hora de incorporarlas al fluido portador, se requiere de agentes químicos que garanticen la estabilidad de la dispersión y, por tanto, su efecto está igualmente involucrado en la respuesta resultante. A pesar de la dispersión térmica vista en la subsección anterior, la agregación mutua entre partículas en ausencia de campo es inevitable más tarde o más temprano con los parámetros habituales si no se añaden otro tipo de componentes a la mezcla. Todos estos aspectos son fundamentales para lograr las propiedades interesantes de cara a sus posibles aplicaciones ópticas:

- Maximizar en lo posible la respuesta magnética del ferrofluido, sin perder por ello la estabilidad de la dispersión en ausencia de campo.
- Evitar la agregación de partículas que no resulte únicamente como consecuencia de la aplicación de un campo magnético externo: esto puede conllevar la precipitación de estos agregados por gravedad, descartando la utilidad del compuesto.
- Favorecer la capacidad de revertir los efectos provocados por el campo a la situación inicial para que el sistema tenga un carácter reversible y se comporte con repetitividad.

##### **1.2.4.1. Síntesis del núcleo magnético**

El primer paso hacia la preparación de las nanopartículas es la síntesis química del núcleo magnético, proceso en el que se establece su tamaño y magnetización. La síntesis de los núcleos magnéticos no va a formar parte de nuestro trabajo y por ello no vamos a entrar en los detalles de las reacciones químicas y procedimientos involucrados, pero es importante destacar algunos aspectos fundamentales.

El proceso de síntesis de las nanopartículas es una labor ampliamente abordada en la Literatura desde que comenzó el desarrollo de los ferrofluidos, recogiendo un buen número de materiales con los que se pueden sintetizar los núcleos magnéticos [1,19], entre los cuales la magnetita es el material más habitual, seguida por otros óxidos de hierro. A pesar de ello, este



proceso es una difícil labor con un cierto grado de aleatoriedad y en la que no es sencillo el total control de parámetros tan importantes como la magnetización de las partículas. Las propiedades fundamentales que deben conseguirse en este proceso son que los tamaños de estos núcleos magnéticos sean suficientemente pequeños para ser monodominio, con una distribución de tamaños lo más homogénea posible y una alta magnetización. A ello habría que sumar el posible control de un tamaño mayor o menor para optimizar las ventajas o desventajas que puedan presentar en cada caso.

Para conseguir que las nanopartículas tengan una alta magnetización por unidad de volumen es fundamental la adecuada pureza cristalina del núcleo magnético. Aquí es donde aparecen los efectos de anisotropía de superficie o forma: al reducir las dimensiones de una partícula a la escala nanométrica de interés, los átomos de la superficie se encuentran en un entorno con menor simetría en comparación con los del interior del volumen, lo que puede modificar fuertemente el orden magnético en dicha superficie y rebajar la magnetización total de la partícula [43,44]. Por otro lado, también es esencial conseguir una selección y distribución homogénea de tamaños de partícula, pues es un parámetro determinante en cualquiera de sus áreas de aplicación. Esto se puede conseguir en mayor o menor medida según el proceso de síntesis empleado, los componentes escogidos para las nanopartículas, así como guardando un estricto control de las condiciones y tiempo de crecimiento de los núcleos [1,19,24]. Conseguir todas las propiedades adecuadas a la vez no es una tarea sencilla y constituye una parte crucial de la labor de investigación en estos materiales.

En ese sentido, tampoco entramos a mencionar el conjunto de técnicas experimentales de caracterización de las nanopartículas que van de la mano con el proceso de síntesis [1,26]. Las únicas técnicas que emplearemos solo para una de las muestras son la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para visualizar el tamaño y forma de las nanopartículas, y el magnetómetro por muestra vibrante (VSM) para caracterizar su curva  $M - H$  y su magnetización de saturación. El resto de muestras vendrán caracterizadas por los proveedores (salvo determinados casos y parámetros cuyo conocimiento únicamente será aproximado, o simplemente no contaremos con tal información).

Además de la síntesis del núcleo, la importancia de la fabricación se extiende a la preparación de otro tipo de materiales con los que optimizar sus características y capacidades de cara a las áreas de aplicación más comunes, tanto en lo que se refiere a los núcleos magnéticos como al recubrimiento y estabilización de estos: partículas de ferrita de cobalto [24,45], anisométricas [46,47], biocompatibles [22,48], con diferentes agentes estabilizadores [49] o formando compuestos de matriz polimérica [45].

#### **1.2.4.2. Estabilidad del coloide**

Como hemos mencionado en la subsección 1.2.3, las interacciones entre las partículas son puramente atractivas, exista o no el campo magnético externo, y la agitación térmica no es capaz por sí sola de mantener las partículas separadas. Para solucionarlo, lo más habitual es recubrir los núcleos magnéticos con un revestimiento polimérico, y en algunos casos añadir a la mezcla determinados agentes químicos que provoquen cierta repulsión entre cada pareja de partículas, contrarrestando la acción atractiva neta del resto de interacciones. A esta posibilidad hay que sumar que la existencia de una interfase (fluido-partícula) provoca siempre de forma natural la aparición de una serie de fenómenos químicos que pueden contrarrestar también en cierta medida dicha atracción. Estos fenómenos, que describimos con más detalle a continuación, son fundamentales para la estabilidad y dispersión de las partículas por el fluido y, en consecuencia, su durabilidad y también su capacidad de respuesta magnética.

### 1.2.4.2.1. Doble capa eléctrica

Siempre que existe una interfase entre materiales distintos, en este caso sólido y líquido, existe una diferencia de potencial que induce la formación de la conocida como doble capa eléctrica [50,51]. El primer modelo de esta doble capa se atribuye a Helmholtz en 1879, que trató este fenómeno como un condensador en el que se generan distribuciones superficiales de carga. Entre las dos fases de una dispersión coloidal se forma una estructura como la esquematizada en la Fig. 1.8, que contiene una distribución de carga que puede deberse a diferentes orígenes como la ionización de grupos poliméricos superficiales o la adsorción de iones.

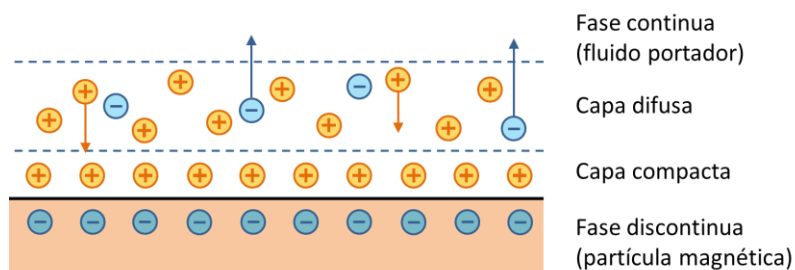


Fig. 1.8. Representación de la doble capa eléctrica en la interfase del coloide.

De esta manera, cerca de la superficie de la partícula se genera una capa llamada capa de Stern o capa compacta que, como su propio nombre indica, se adhiere en cierta medida a la propia partícula. Alrededor de ella se forma una región denominada capa difusa, una zona de transición en la que poco a poco el fluido recupera las condiciones normales de la fase continua. Este fenómeno origina una carga superficial no nula alrededor de las partículas que provoca la repulsión electrostática entre ellas.

### 1.2.4.2.2. Surfactante

Una manera de favorecer la estabilidad de estos coloides, sin duda la más empleada, es la adición de sustancias tensoactivas o surfactantes al fluido. El término surfactante (que procede de “*Surface active agent*”) se refiere a sustancias que, por medio de la tensión superficial, ejercen una determinada influencia en la zona de contacto entre ambas fases. Estos materiales tienen un carácter anfifílico: poseen simultáneamente un grupo fuertemente polar y otro fuertemente apolar de manera que son afines a sustancias polares y apolares respectivamente [51]. Por ello, se disponen en la interfase provocando la separación de las dos fases. La manifestación más evidente de estos materiales es la formación de micelas en la interfase, Fig. 1.9, representadas típicamente por una cabeza polar y una cola apolar [51].

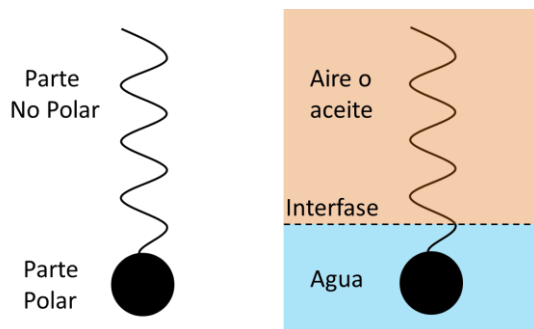


Fig. 1.9. Representación de las partes características de una micela y su incorporación a la interfase entre dos medios.

Los surfactantes se dividen fundamentalmente en iónicos y no iónicos que, como su propio nombre indica, difieren en si la parte polar posee o no carga eléctrica neta, o en caso de que no posea, si es o no dissociable y puede formar un ion. Uno de los más comunes entre los surfactantes iónicos es el SDS (dodecilsulfato sódico), de tipo aniónico, utilizado comúnmente en ferrofluidos basados en agua por su fuerte hidrofilia. La parte no polar en ambos casos está formada generalmente por una larga cadena alifática (cadena abierta de hidrocarburos).

Dependiendo del tipo de componentes que se utilicen en la partícula y en el medio portador, estas micelas se ubican alrededor de la nanopartícula magnética (NMP) en una u otra orientación, Fig. 1.10, según la afinidad por cada tipo de medio.

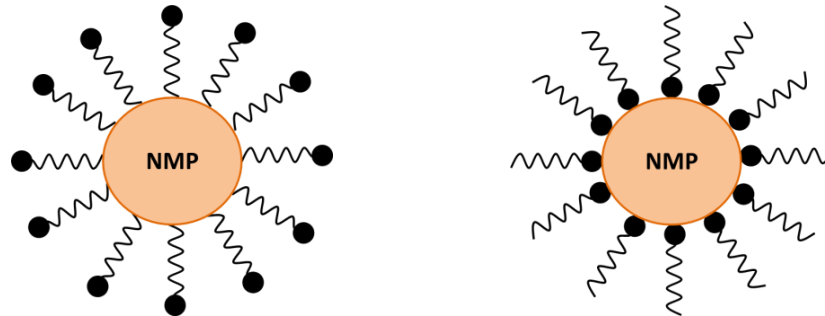


Fig. 1.10. Representación de las posibles adhesiones de micelas a la nanopartícula magnética (NMP) en función de los agentes empleados: orientación cabeza-cola (izda.) y cola-cabeza (dcha.), siendo el origen de orientación la NMP.

### 1.2.4.2.3. Recubrimiento polimérico

En ocasiones, la partícula se rodea con un polímero que puede ser suficiente para estabilizar la mezcla aunque no existan surfactantes. Esta estabilización ocurre por el efecto estérico producido por el volumen que ocupa cualquier grupo funcional en una molécula y que impide o desfavorece (en otros casos favorece) que tenga lugar un proceso físico o reacción química [51]. Este efecto se produce porque las cadenas poliméricas unidas a la partícula adquieren una conformación tipo “ovillo”, Fig. 1.11, totalmente plegadas y enrolladas en sí mismas, así que cuando dos partículas se acercan, ya no pueden “acomodarse” entre sí para adoptar otra conformación en que las cadenas se entrelacen (para lo que implicaría vencer ciertas barreras de energía). El resultado es que ambas partículas se repelen por este hecho. Para ello es fundamental que las partículas estén totalmente recubiertas de forma que la única manera de relajar la tensión generada sea por repulsión entre sí. Si las cadenas poliméricas estuvieran desplegadas, tenderían a entrelazarse dando paso a la agregación de las partículas.

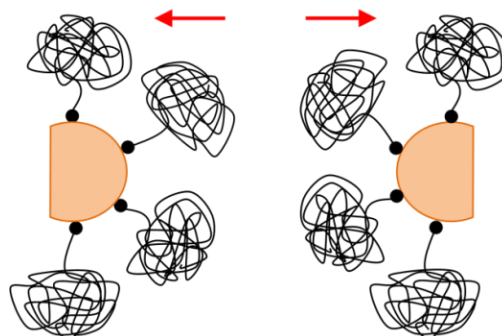


Fig. 1.11. Representación de la repulsión estérica por los polímeros añadidos a la superficie de los núcleos magnéticos de las partículas.

Además de ello, los surfactantes también pueden tener carácter estérico, tanto por el grupo iónico (si lo tienen) que no permite el acercamiento para que pueda haber cualquier tipo de reacción, como por tratarse de cadenas largas carbonadas con un grupo funcional polar en el extremo. Este sería el caso del SDS y el ácido oleico, que son los surfactantes empleados en las muestras que analizaremos en este trabajo. Por último, como extensión a este tipo de recubrimientos, existe una opción más drástica como es desarrollar sistemas similares a los ferrofluidos en que las nanopartículas se encuentran incorporadas dentro de un gel o matriz polimérica [45] para asegurar que no tiene lugar su agregación.

#### 1.2.4.2.4. Solvatación

Finalmente, otro de los procesos químicos que tienen lugar en cualquier suspensión es la solvatación, aquel por el cual las moléculas del disolvente se disponen adecuadamente para rodear al soluto [52]. Este efecto se hace más marcado en el caso de disoluciones acuosas: las moléculas de agua interaccionan por medio de puentes de hidrógeno con los grupos superficiales polarizados localizados alrededor de la partícula, Fig. 1.12, formando una fina capa interna en que las moléculas quedan ordenadas, y que se van desordenando a medida que nos alejamos de la superficie de la partícula hasta recuperar el estado natural del fluido. Esta capa se asemeja a la estructura del agua sólida, y puede modificar la movilidad de las partículas en el fluido además de favorecer la estabilidad de la mezcla.

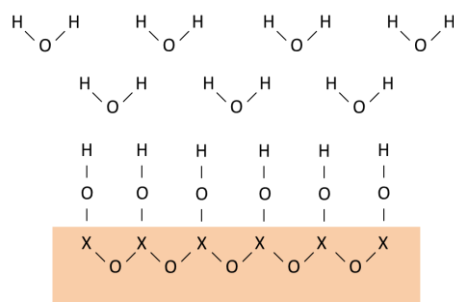


Fig. 1.12. Disposición de las moléculas de agua del fluido portador en torno al grupo superficial polar X que forma o recubre la partícula.

El grupo superficial polar, designado por X en la Fig. 1.12, puede referirse al propio material de la nanopartícula (como ocurriría en la figura) o al grupo polar del surfactante o del polímero. Evidentemente, en función del signo de la carga de este grupo, la solvatación puede ocurrir como se representa en la imagen o con los hidrógenos orientados hacia la superficie.

Todos estos fenómenos estabilizadores pueden aumentar considerablemente la masa y volumen de lo que a efectos mecánicos podemos considerar la partícula, es decir, todo lo que forma un cuerpo que se traslada y gira sin deformarse o sin deformarse mucho, alterando considerablemente la movilidad que tengan las partículas en su respuesta magnética. La Fig. 1.13 muestra un ejemplo de una nanopartícula en una suspensión acuosa. Este ejemplo representa las partículas de una de las muestras que vamos a emplear (más adelante denominada M2). En tal caso, el núcleo magnético está recubierto (por orden desde el núcleo hacia fuera) por un polímero al que se adhieren las micelas que forma el surfactante, SDS, que se encuentra suspendido en el fluido portador, agua, cuyas moléculas se solvatan alrededor de la parte polar de las micelas.

Todos estos mecanismos de estabilidad de las partículas son necesarios por las razones mencionadas al principio de esta subsección, pero a su vez tienen una cierta implicación

contraproducente: como su objetivo es reducir la capacidad atractiva entre las partículas, es posible que rebajen o ralenticen también la respuesta magnética al aplicar el campo externo, pudiendo incluso llegar a impedirla en determinados casos. Por ello, el proceso de fabricación en sí mismo conlleva una alta complejidad para optimizar el compromiso entre estabilidad y capacidad de respuesta.

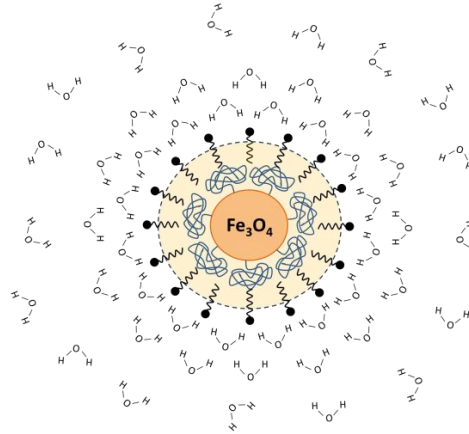


Fig. 1.13. Representación de los componentes y efectos químicos que pueden producirse en las nanopartículas de una de nuestras muestras (M2).

### 1.3. Respuesta óptica

Nuestro trabajo se va a centrar en la modificación de las propiedades ópticas de los ferrofluidos bajo la aplicación de un campo magnético. Estos cambios son consecuencia de la formación de cadenas, inducidas por la interacción entre partículas al verse expuestas a dicho campo, como hemos explicado en la sección anterior. La reorganización de las partículas se traduce en una modificación del índice de refracción efectivo que presenta el ferrofluido, lo que provoca cambios en la transmisión de un haz de luz que lo atraviese.

La escala de tamaños de las partículas del ferrofluido (10-150 nm que pueden tener los núcleos magnéticos, a lo que sumar los diferentes agentes químicos que lo cubran) y de las estructuras que se forman en la respuesta magnética, son comparables a las longitudes de onda del visible e infrarrojo cercano, aquellas regiones del espectro electromagnético más interesantes de cara a aplicaciones fotónicas y en las que centraremos el estudio. La interacción entre luz y materia en ese caso se torna realmente compleja y muy sensible a los parámetros involucrados en ella (tamaño de partícula, índices de refracción, longitud de onda de la luz o concentración de partículas), y puede dar paso a diferentes fenómenos ópticos (múltiple *scattering*, resonancias, guiado de luz, dicroísmo) que hacen que la respuesta óptica de la muestra pueda ser muy diferente. Por esta razón, una parte fundamental del desarrollo de estos materiales en el área óptica ha sido y es el análisis y modelización de los efectos ópticos provocados en el ferrofluido y su conexión con la respuesta magnética que los genera.

#### 1.3.1. Atenuación óptica de un medio con pérdidas

El campo eléctrico de una onda plana que se propaga por un medio en la dirección Z y con polarización en dirección X se puede expresar como:

$$\vec{E}(z) = E_0 e^{-\gamma z} \hat{x} \quad (1.16)$$

donde  $E_0$  es la amplitud del campo eléctrico de la onda incidente y el parámetro  $\gamma$  es la constante de propagación compleja del medio definida como [53]:

$$\gamma = i\omega\sqrt{\mu\varepsilon'} \left(1 - i\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^{1/2} \quad (1.17)$$

siendo  $\mu$  su permeabilidad magnética,  $\varepsilon$  su permitividad eléctrica, y  $\omega$  la frecuencia de oscilación de dicho campo. Por simplicidad, se ha asumido que las pérdidas del medio están representadas solo mediante su permitividad eléctrica compleja  $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ . La constante de propagación se escribe habitualmente como:

$$\gamma = \alpha_C + i\beta \quad (1.18)$$

donde  $\beta$  es la constante de fase y  $\alpha$  el coeficiente de atenuación, en el cual se ha utilizado el subíndice "C" para indicar que se refiere a intensidades de campo eléctrico, aclaración necesaria para los cálculos que vienen a continuación. La expresión (1.17) se puede reescribir como:

$$\gamma = i\frac{\omega}{c}(n' - in'') \quad (1.19)$$

siendo  $n'$  y  $n''$  las componentes real e imaginaria del índice de refracción complejo. De estas dos últimas ecuaciones se deduce que:

$$\alpha_C = \frac{\omega}{c}n'', \quad \beta = \frac{\omega}{c}n' \quad (1.20)$$

De esta forma la ecuación (1.16) se puede reescribir como:

$$\vec{E}(z) = E_0 e^{-\alpha_C z} e^{-i\beta z} \hat{x} \quad (1.21)$$

La propagación de la intensidad óptica de esta onda, proporcional al cuadrado del campo eléctrico propagado, viene dada entonces como:

$$I(z) = I_0 e^{-2\alpha_C z} \quad (1.22)$$

Si definimos ahora el coeficiente de atenuación para potencias,  $\alpha_P = 2\alpha_C$ , la transmisión óptica de una muestra de longitud  $L$  queda descrita por:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha_P L} \quad (1.23)$$

Esta ecuación representa la bien conocida ley de Beer (o ley de Beer-Lambert), relación empírica que conecta la absorción de luz con las propiedades del material atravesado. Para el resto del trabajo, dado que utilizaremos algunos subíndices para indicar la dirección de cálculo, omitiremos este subíndice "P" por simplicidad puesto que siempre nos referiremos a valores referidos a potencias. Así, el coeficiente de atenuación queda expresado sencillamente como:

$$\alpha = 2kn'' \quad (1.24)$$

siendo  $k = \omega/c$  el número de ondas (en el vacío) de la onda plana incidente.

### 1.3.2. Respuesta magneto-óptica de un ferrofluido

En un medio heterogéneo como es cualquier ferrofluido, cada uno de sus componentes (fluido portador y partículas) tiene una permitividad eléctrica compleja característica, de modo que el coeficiente de atenuación correspondiente al conjunto del coloide estará definido por una permitividad efectiva resultante de considerar ambos medios en la proporción en que se encuentren. Al aplicar un campo magnético, tal y como hemos visto en la sección anterior, se induce en el ferrofluido una reestructuración de las nanopartículas que desemboca en la modificación de la permitividad e índice de refracción efectivos del ferrofluido y, por lo tanto, también de su coeficiente de atenuación. En consecuencia con lo que acabamos de ver, la transmisión óptica de la muestra se verá alterada según la dirección en la que se formen las cadenas, Fig. 1.14, y del tamaño y forma que tomen.

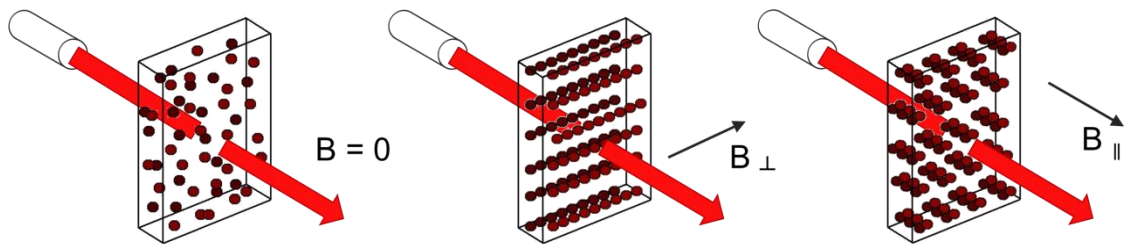


Fig. 1.14. Formación de cadenas de partículas con diferente orientación del campo magnético externo que modifican el paso del haz de luz incidente.

La dificultad radica en ser capaces de determinar el coeficiente de atenuación en cada situación a partir de los parámetros intrínsecos del ferrofluido (tamaños y formas de partículas o agregados, índices de refracción de todos los componentes, concentración de partículas) y de la onda plana incidente (longitud de onda, polarización, intensidad). Como hemos dicho, a la escala de tamaños de las partículas y sus agregados, las dependencias de este coeficiente con todos estos parámetros son altamente sensibles. En ese caso, la componente imaginaria del índice de refracción efectivo en la ecuación (1.24) recoge dos contribuciones, la absorción de energía al propagarse la onda incidente por el medio y el *scattering* de esta misma onda provocado por cada partícula con un índice de refracción distinto al del medio que le rodea. Precisamente, este *scattering* es más importante cuando tamaños y longitud de onda son comparables. La teoría fundamental que describe analíticamente la extinción de luz (suma de absorción y *scattering*) por partículas en base a estas dependencias es la teoría de Mie [54]. En el Capítulo 3 la analizaremos con más detalle.

Por otro lado, como hemos visto en la sección anterior, la respuesta magnética también es altamente sensible a los parámetros intrínsecos del ferrofluido y ser capaces de describir la evolución de un fluido a partir de todos ellos no es sencillo en absoluto. En definitiva, la combinación de ambas respuestas, lo que habitualmente se conoce como respuesta magneto-óptica, es la que determina la transmisión óptica del ferrofluido y los cambios que se produzcan al aplicar un campo magnético. El elevado número de parámetros que intervienen hace que la respuesta magneto-óptica de un ferrofluido sea de extremada dificultad en su análisis, modelización y carácter predictivo, siendo todo ello un tema todavía en plena investigación y desarrollo en la Literatura.

### 1.3.3. Repaso bibliográfico

El estudio de la respuesta magneto-óptica a lo largo de la Literatura ha despertado bastante interés en las dos últimas décadas de investigación, como vimos en la subsección

1.1.2, abarcando un alto número de resultados experimentales y teóricos que analizan buena parte de los aspectos generales de los ferrofluidos. Antes de centrar los objetivos de nuestro trabajo es necesario un repaso de las investigaciones ya realizadas en esta área para sustentar gran parte de la base científica del trabajo así como para encontrar los aspectos que, a nuestro juicio, están todavía por completar y ofrecen una oportunidad interesante. La bibliografía que incluiremos es una pequeña muestra que recoge los aspectos y resultados más significativos para exponer la situación actual.

### 1.3.3.1. Estudio experimental

El primer paso ante unos materiales tan complejos es el estudio experimental de su respuesta. Son muchos los autores que han realizado medidas con diferentes ferrofluidos para tratar de discriminar las dependencias de diversos parámetros intrínsecos del material y de las diferentes condiciones de medida.

En primer lugar, se comprueba fácilmente que los ferrofluidos ofrecen un cambio notable en su transmisión óptica con campos de baja intensidad. Brojabasi *et al* [33] muestra variaciones de transmisión que pueden alcanzar cambios de un 70–75% con campos magnéticos entre 400 y 600 G, mismo orden de magnitud que recoge Laskar *et al* [37] con campos en torno a apenas 120 G (grosor de la muestra no indicado). Otros autores presentan cambios igual o más significativos con grosores de muestra realmente pequeños: hasta un 80% con 250 G ( $L = 6 \mu\text{m}$ ) [34], 30% con campos de apenas 20 G ( $L = 0.2 \text{ mm}$ ) [55] o incluso hasta del 370% con tan solo 80–100 G ( $L = 0.1 \text{ mm}$ ) en las condiciones óptimas [5]. Todo ello refleja la gran capacidad de dar lugar a cambios sustanciales de transmisión óptica con campos magnéticos pequeños, e incluso con volúmenes de muestra muy pequeños. No debemos olvidar que, de cara a dispositivos fotónicos, la posibilidad de inducir cambios de transmisión apreciables con campos tan bajos sienta las bases para producir un dispositivo compacto, sencillo y controlable con una inversión de energía reducida.

En cualquier caso, la fenomenología no es tan sencilla y estos resultados dependen fuertemente de las condiciones del ferrofluido o de la propia medida. El primer factor a tratar es la dependencia con la orientación relativa entre el campo magnético aplicado y la dirección de incidencia del haz de luz. Así pues, [34] y [55] reflejan una tendencia opuesta entre ambas orientaciones: la primera de ellas presenta una disminución de transmisión en orientación perpendicular del campo, y la segunda, un aumento en orientación paralela. Sin embargo, otros autores obtienen respuestas contrarias bajo la misma orientación: en [34], al aplicar un campo de 250 G en dirección paralela, se observa un aumento de transmisión en torno al 80%, mientras que en [37], al aplicar un campo de 120 G en la misma dirección, la transmisión ahora disminuye en torno al 75%. De hecho, esto no solo ocurre al comparar referencias diferentes sino que para una misma muestra, bajo idénticas condiciones salvo la intensidad del campo magnético aplicado, se pueden obtener las dos tendencias contrarias, aumento o disminución de la transmisión óptica inicial en ausencia del campo, como refleja la Fig. 1.15.

Otro parámetro relativo a las condiciones de medida es la longitud de onda del haz de luz. Wu *et al* [56] muestra que, para una misma orientación y resto de condiciones idénticas, la respuesta de la transmisión puede dar lugar a cambios de transmisión mayores o menores en función de la longitud de onda, e incluso inducir un aumento o disminución de la transmisión para unas u otras longitudes de onda en la misma muestra.



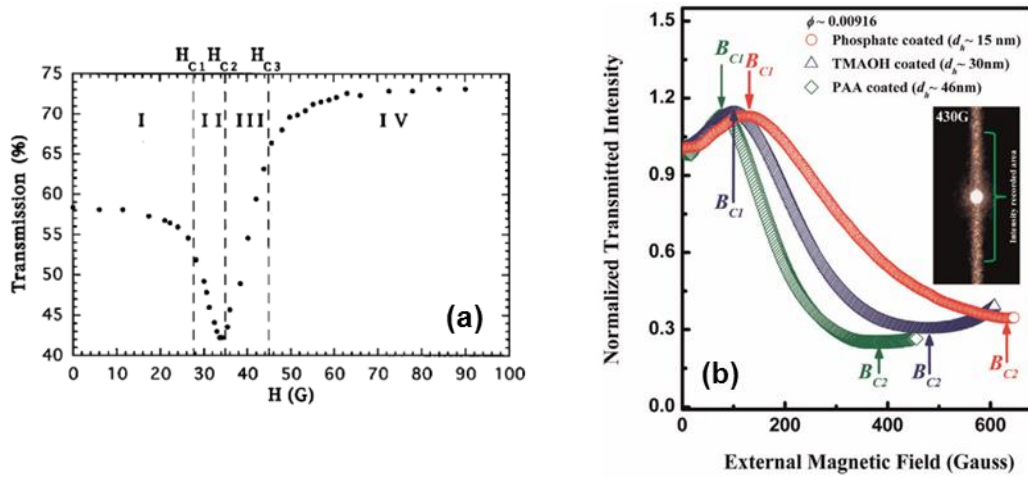


Fig. 1.15. Transmisión óptica obtenida en función del campo magnético aplicado en (a) orientación paralela [5] y (b) orientación perpendicular [33].

En cuanto a los parámetros intrínsecos del ferrofluido, un parámetro importante es el tamaño de las partículas que, como refleja la Fig. 1.15(b), puede modificar sensiblemente la respuesta. De hecho, en algún caso se observan incluso tendencias contrarias [57], con un aumento o disminución de la transmisión según el tamaño de la partícula. Por otro lado, la concentración de partículas determina la distancia mutua entre partículas y, en consecuencia, sus interacciones. En ese sentido, en [37] se comprueba cómo el tiempo en que se inicia la agregación de partículas comienza antes cuanto mayor es la concentración. Sin embargo, esta dependencia parece ser algo más compleja ya que puede conllevar la existencia de una concentración específica en la que se maximizan los cambios de transmisión, como se puede apreciar en los resultados de [5]. Además de ello, existen otras variables a considerar, como son la posible influencia del fluido portador [56], o la tasa a la que se incrementa la intensidad del campo magnético que es aplicado [34,37,55] que, aunque es algo que nosotros no estudiaremos, puede determinar claramente la respuesta resultante.

Todas estas dependencias hacen que al comparar dos ferrofluidos diferentes, la respuesta magneto-óptica de cada uno pueda resultar totalmente dispar, como recoge [58] y se aprecia en la Fig. 1.16: no solo la tendencia es contraria en cuanto al aumento o disminución de la transmisión, sino que la velocidad de la respuesta y su evolución mientras se mantiene aplicado el campo magnético es muy distinta.

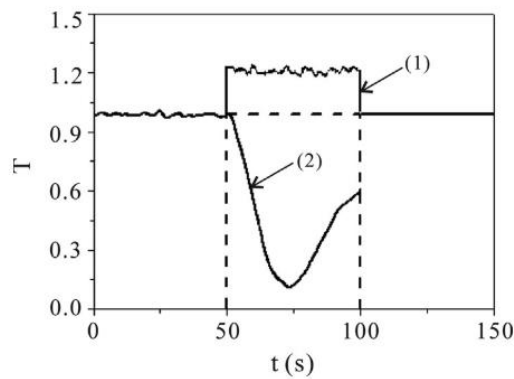


Fig. 1.16. Respuesta magneto-óptica de dos ferrofluidos, (1) y (2), bajo aplicación de campo magnético de 300 G en dirección paralela al haz de luz durante el intervalo de tiempo 50-100 s [58].

De hecho, el conjunto de los parámetros mencionados determina la evolución temporal de la respuesta magneto-óptica, tanto aquellos implicados en la interacción magnética de las partículas, como los que favorecen o frenan su movilidad, como los que se encargan de conseguir la estabilidad y reversibilidad del ferrofluido. Como muestra la Fig. 1.16, esto hace que podamos encontrar respuestas prácticamente instantáneas (1), que pueden ser descritas con un sencillo ajuste exponencial [59], o de una lenta evolución (2). En este último ejemplo se observa la particularidad de que la evolución de la transmisión sufre una inversión de la tendencia inicial, recogida también por otros autores [33,39]. En la Literatura se pueden encontrar varios ejemplos de observación de la formación de estructuras cada vez mayores y más definidas [5,34,56], y habitualmente se suelen atribuir estas inversiones a los cambios de organización de las cadenas, mostrados en la Fig. 1.7. Tal deducción suele basarse en la aparición de campos críticos, como los que aparecen en la Fig. 1.15, que aportarían la energía suficiente al sistema para vencer la agitación térmica y dar pie a un cambio generalizado de ordenamiento. Sin embargo, no existe una explicación que conecte verdaderamente estas respuestas magnéticas con la evolución de la transmisión óptica a que se atribuyen.

Por otro lado, más allá de modificar la cantidad de luz transmitida por el ferrofluido, estas estructuras dan lugar a fenómenos ópticos dado que los tamaños de los agregados son comparables a la longitud de onda, y que el campo magnético los induce a formar estructuras claramente anisótropas. Por ello, algunos resultados muestran que la respuesta puede ser dependiente del estado de polarización de la luz incidente [58,60], dando lugar a fenómenos como la birrefringencia o el dicroísmo [34,61,62] que provoquen un giro de la polarización de la luz transmitida al modificar la intensidad del campo magnético [63]. De hecho, muchos de estos fenómenos confirman, sin tener que observar directamente la muestra, que efectivamente se forman las cadenas. La Fig. 1.17 muestra dos ejemplos del patrón de difracción a que da lugar la formación de las cadenas en orientación paralela [37,39,64] (arriba) o perpendicular [33,35,64] (abajo) respecto a la dirección del haz de luz. En algún caso, analizando dicha difracción se puede estimar el grosor de las cadenas [65].

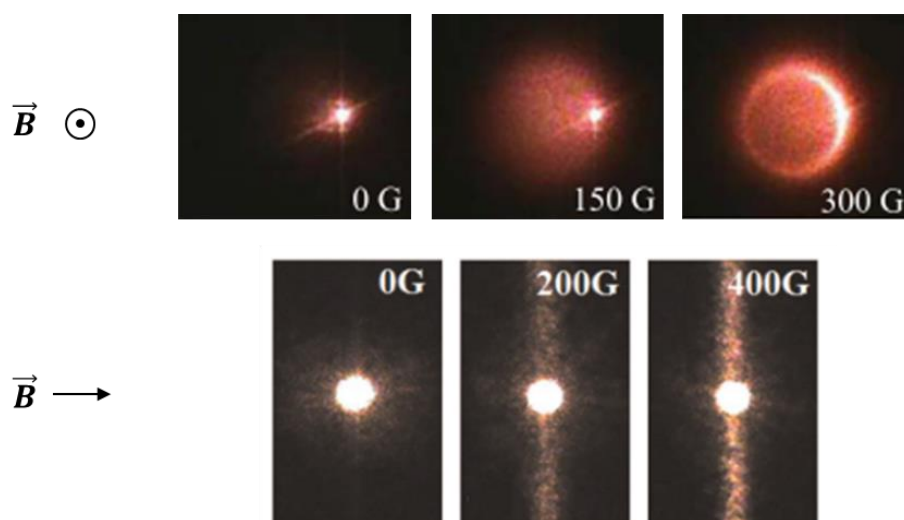


Fig. 1.17. Patrón de difracción generado por las cadenas cuando se alinean de forma paralela [37] (arriba) o perpendicular [33] (abajo) al haz de luz incidente.

Por último, cabe mencionar que a todas estas dependencias se puede añadir la variación en la respuesta como consecuencia del desgaste de los agentes estabilizadores con el paso del tiempo [66], algo que puede ser totalmente decisivo como veremos en nuestras muestras. Aun así, cabe destacar que un aspecto tan complejo como la estabilidad, reversibilidad y durabilidad de estas sustancias está vagamente estudiado en la Literatura.

En resumen, hemos observado que existe un buen número de trabajos de caracterización experimental de la respuesta magneto-óptica en función de los diferentes parámetros repasados, pero del conjunto de todos ellos se puede alcanzar la siguiente conclusión: encontramos tendencias variadas e incluso opuestas, en las cuales generalmente se estudia una o alguna dependencia concreta de la muestra en cuestión, llegando a conclusiones aceptables en cada caso pero sin existir una descripción única que las contenga a todas ellas. Sin embargo, hay que reconocer que la extrema dificultad por el alto número de parámetros que hay involucrados es un gran escollo para una descripción completa.

### 1.3.3.2. Estudio teórico

Para explicar y entender las respuestas observadas experimentalmente, tanto en la vertiente magnética u óptica separadamente como en su conjunto, existen en la Literatura varias contribuciones que consideran modelos teóricos más o menos complejos. La cantidad de parámetros involucrados no solo dificulta entender la contribución aislada de cada uno de ellos, sino que también dificulta conseguir un marco teórico general que pueda describir analíticamente la respuesta de cualquier ferrofluido.

Buena parte del estudio teórico de los ferrofluidos fue desarrollado por Rosensweig [12], iniciando lo que se conocería desde entonces como ferrohodinámica. Esta investigación se centró fundamentalmente en su proceso de producción, estabilización y descripción de propiedades más bien destinadas a aplicaciones reológicas o tribológicas, conducción del calor o cálculo del tensor de esfuerzos en este tipo de sistemas. De hecho, la única base teórica para explicar la formación de cadenas como consecuencia de la aplicación de un campo magnético es tan básica como lo ya expuesto en el apartado 1.2.1.2 para la rotación de las partículas y en la subsección 1.2.2 para sus desplazamientos por las interacciones dipolo-dipolo. Sin embargo, estos conceptos no permiten mucho más en ese sentido como para dar lugar a estructuras más grandes. Por ejemplo, no hemos encontrado expresiones analíticas que puedan determinar a partir de los parámetros intrínsecos del coloide qué longitud media alcanzarían las cadenas, o que describa la coalescencia de estas cuando son suficientemente largas.

En ese sentido, en la Literatura se propone algún modelo analítico que describe la existencia de campos magnéticos críticos observados experimentalmente (Fig. 1.15), atribuidos a diferentes transiciones estructurales de las partículas o cadenas (Fig. 1.7) cuando el campo externo aporta la energía suficiente para superar la agitación térmica y dar lugar a estructuras mayores de forma generalizada. Ivey *et al* [5] estima una definición analítica para estos campos en base a la interacción entre partículas o entre cadenas de menor o mayor longitud. Esta descripción depende de la concentración y tamaño de partículas, así como de las distancias entre cadenas. Sin embargo, no queda claro que las ecuaciones sean extensibles a otro ferrofluido con características diferentes (como por ejemplo el recubrimiento que estabiliza las partículas o su movilidad). Además, se basa en una situación estática del coloide, no parece considerar que bajo una misma intensidad de campo magnético la muestra evolucione como se observa experimentalmente, pudiendo pasar por diferentes fases estructurales de forma localizada e incluso global. En cualquier caso, esta descripción analítica no es capaz de dar cuenta de los procesos fundamentales que tienen lugar.

Por otro lado, para estudiar únicamente la parte óptica existe un buen número de estudios teóricos que tratan el problema de la absorción y *scattering* de luz por partículas y cadenas en ambas orientaciones. La teoría básica para determinar la atenuación o extinción de luz por partículas esféricas dispersas en un medio es la desarrollada por Mie [54], que permite realizar estimaciones a partir de los tamaños de las partículas y de los índices de refracción de

los componentes [67]. Sin embargo, bajo la aplicación del campo magnético, la formación de cadenas hace que el modo de abordar su comportamiento óptico deba ser reconsiderado. La propia teoría de Mie ofrece una sencilla adaptación cuando las cadenas se orientan de forma perpendicular, tratándolas como cilindros suficientemente largos. En la Literatura existen varios modelos que tratan de desarrollar analíticamente esta misma situación de forma más profunda [68,69]. De igual manera, la orientación paralela también es analizada con mayor profundidad [69–71], configuración algo más compleja de tratar: ahora las partículas quedan unas detrás de otras y pueden aparecer reflexiones múltiples, resonancias, guiado de luz o una extinción diferente por el hecho de ubicarse de forma concatenada. Sin embargo, estos desarrollos analíticos en ambas orientaciones son de bastante complejidad como para poder ser incorporados a un modelo sencillo y servir fácilmente para analizar o prever la respuesta de un ferrofluido a partir de sus parámetros intrínsecos más determinantes: ello requeriría una alta precisión de la gran mayoría de parámetros, grosor de las cadenas o del número de partículas que las componen, que difícilmente se puede conseguir o estimar.

Finalmente, y como consecuencia de la complejidad de ambas respuestas por separado, diversos autores tratan de describir la respuesta magneto-óptica por medio de modelos simplificados, incorporando la dependencia magnética en la respuesta óptica. Los primeros intentos, como hemos mencionado en la subsección 1.1.1, fueron llevados a cabo por Heaps [8] y, de una forma más elaborada, por Elmore [10], quienes describieron la respuesta del ferrofluido a partir de la orientación estadística de un gas paramagnético en el que los dipolos magnéticos eran los agregados de partículas considerados con forma de cilindro o elipsoide, y de cuya rotación para alinearse con el campo se inducía un cambio de la sección eficaz promedio de las partículas del ferrofluido. Este tratamiento queda bastante limitado ya que se fundamenta en que la respuesta se debe exclusivamente a la orientación de las estructuras, sin considerar que las partículas se van agregando para formar las cadenas. Estudios más recientes parten de una idea conceptualmente similar, incorporando directamente la función de Langevin, ecuación (1.5), a una magnitud implicada en la respuesta óptica como puede ser la permitividad eléctrica [58,72], el índice de refracción [73] o la polarizabilidad eléctrica [66] de las partículas. En el caso más simplificado encontramos algún análisis puramente descriptivo que ajusta la respuesta magneto-óptica a un comportamiento de tipo exponencial [59,74,75] tanto en la respuesta al campo como en su relajación al ser apagado, o para describir diferentes etapas de la formación de cadenas [76]. Es cierto que, como veremos, este tipo de ajustes resulta útil para analizar comparativamente algún tipo de respuestas, aunque no tiene mayor recorrido teórico.

En resumen, el estudio teórico de ferrofluidos que se puede encontrar en la Literatura no es capaz de conseguir una descripción analítica profunda de la respuesta magneto-óptica, y la búsqueda de una descripción más sencilla queda bastante limitada por tener que asumir ciertas aproximaciones no del todo realistas para simplificar el problema. Esto hace que no exista un modelo completo que permita determinar la respuesta magneto-óptica de un ferrofluido cualquiera a partir de sus parámetros intrínsecos.

### **1.3.3.3. Estudio vía simulaciones**

Como consecuencia de que estas respuestas sean difícilmente modelables y de que los diversos resultados experimentales no aclaren cómo es la respuesta magneto-óptica general de un ferrofluido, se busca entender los fenómenos mediante simulaciones computacionales. Diversos autores tratan de simular la agregación de las partículas a partir de sus interacciones mutuas y bajo la aplicación del campo magnético externo [77–80], algunas de las cuales tienen como objetivo verificar la formación de cadenas más grandes y de su coalescencia [81,82], Fig.

1.18(a). Asimismo, algunas simulaciones estudian situaciones más específicas como considerar de forma adecuada la polidispersidad de las partículas [83,84], la diferente forma de interpretar la acción repulsiva del recubrimiento estabilizador [80,85], consecuencias del “envejecimiento” del ferrofluido por desgaste del recubrimiento u oxidación del propio material magnético [83], la extensión a otros tipos de fenómenos como la birrefringencia [86], o enfocadas a otras áreas como la termodinámica [87].

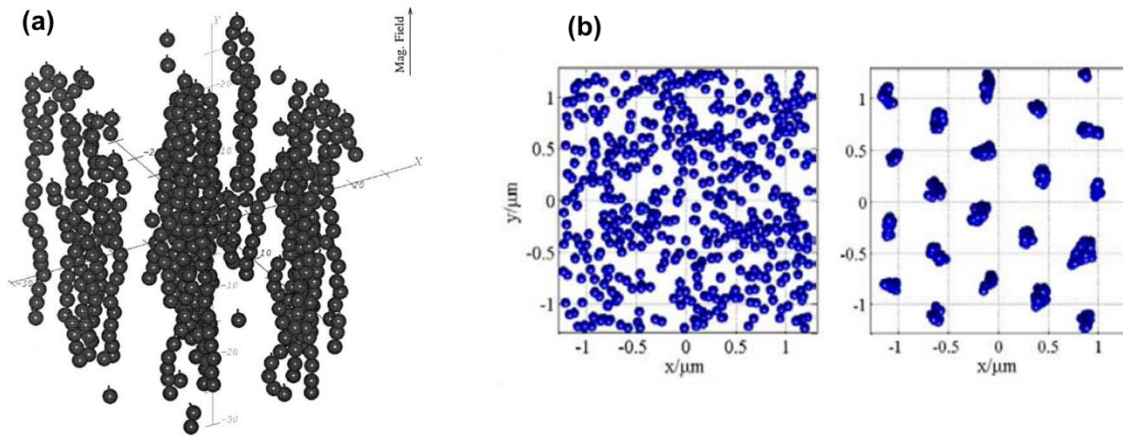


Fig. 1.18. (a) Simulación de la formación y coalescencia de cadenas de partículas [81] y (b) comparación entre la proyección del área transversal de las partículas en ausencia (izda.) y presencia (dcha.) del campo magnético [88].

Sin embargo, estas simulaciones no suelen ir más allá de comprobar o entender la respuesta puramente magnética, y pocas de ellas tratan de calcular la transmisión óptica del ferrofluido simulado. Los autores que sí lo hacen se basan en calcular la proyección del área transversal que presentan las partículas a la dirección de propagación, Fig. 1.18(b). Con ello determinan la atenuación de luz que les correspondería por medio de la teoría de Mie [88] o por el cálculo directo de la propagación de una onda plana [89], o bien determinan la birrefringencia del ferrofluido [86]. Dada la complejidad de todas las interacciones que sufren las partículas y la necesidad de hacer alguna aproximación, conseguir una relación directa entre la respuesta magnética de las simulaciones y la transmisión óptica correspondiente suele ir acompañada de algún tipo de ajuste que compense posibles efectos no considerados en la respuesta magnética o en la respuesta óptica al tener en cuenta la cercanía de las partículas.

En resumen, en la Literatura se pueden encontrar simulaciones que tratan de verificar la respuesta magnética de un ferrofluido, pero son escasos los estudios que de alguna manera estiman la transmisión óptica consecuente para correlacionar ambas respuestas y verificar los resultados experimentales. Además, no hemos encontrado simulaciones que consideren el carácter temporal de la respuesta óptica, que tan necesario parece a la vista de la investigación experimental [33,39,58], Fig. 1.16.

### 1.3.3.4. Aplicaciones fotónicas

Aunque no nos proponemos poner a punto ninguna aplicación concreta en este trabajo, no podemos obviar la perspectiva práctica de los ferrofluidos y de su respuesta magneto-óptica. De hecho, gran parte de la investigación básica de esta respuesta se orienta hacia sus posibles aplicaciones fotónicas, mucho más de hecho que lo que hemos podido encontrar en relación al estudio teórico o de simulaciones. En ese sentido, en la última década se han propuesto un buen número de dispositivos fotónicos en los que se incluyen los ferrofluidos y, en algunos casos, alcanzando prestaciones más que interesantes.

Dado que se trata de medios fluidos con partículas en la escala nanométrica, y que un pequeño volumen puede inducir cambios sustanciales de transmisión óptica (como hemos visto en el apartado 1.3.3.1), una de las prácticas más comunes es su inclusión en fibras ópticas. El uso de fibras ópticas para el desarrollo de sensores de diferentes magnitudes físicas (elongación, curvatura, torsión, presión, temperatura...) se ha extendido ampliamente en las últimas décadas. Su fundamento consiste en fabricar un interferómetro, en diferentes modalidades. Una de ellas es la inserción de una pequeña sección de fibra óptica (que hará la vez de sensor) a la fibra óptica principal. Esta sección es soldada por ambos extremos, produciendo así una reflexión de luz en los cambios de medio al propagarse la luz por ella, y dando lugar a la interferencia entre ambas ondas. Un caso habitual para este segmento de fibra es el empleo de fibras de núcleo hueco o de fibras de cristal fotónico (PCF), Fig. 1.19(a). Este tipo de fibras contienen canales vacíos (o el propio núcleo) que pueden ser rellenados con los ferrofluidos [90–93].

Otro caso bastante común es que la sección interferométrica se fabrique generando un estrechamiento o cintura en la fibra para provocar que parte de la luz guiada salga fuera de su núcleo (lo que se conoce como modos evanescentes), y vuelva a acoplarse a él al final del estrechamiento, Fig. 1.19(b). La recombinación de los modos que van por dentro y fuera del núcleo es la que genera las interferencias. En este caso, la incorporación del ferrofluido al dispositivo consiste en cubrir dicha región con el coloide para que las variaciones del índice de refracción complejo provocadas por el campo magnético modifiquen la propagación de los modos evanescentes [74,94–97].

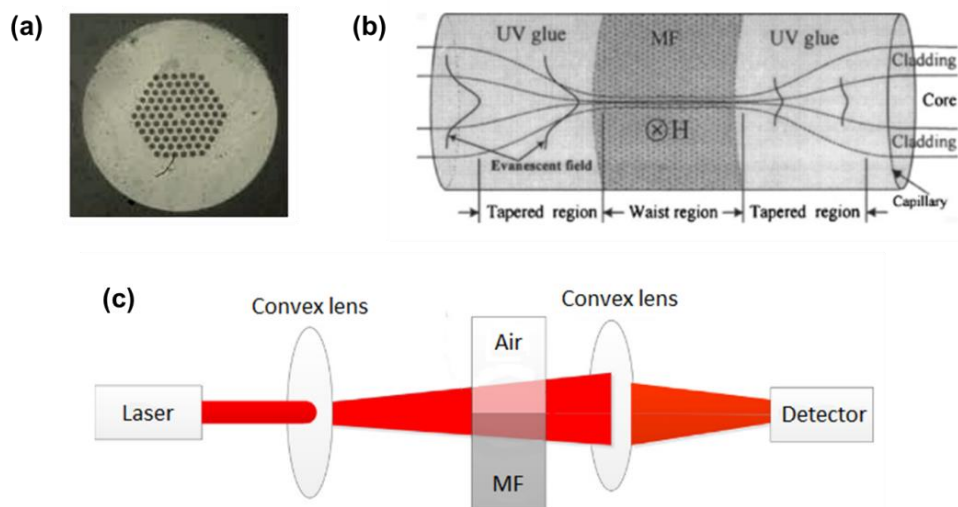


Fig. 1.19. (a) Sección transversal de una fibra de cristal fotónico (PCF) en la que se ven los canales huecos en estructura hexagonal que rellenan con ferrofluido [98], (b) zona de cintura o estrechamiento cubierta por el ferrofluido para modificar la propagación de los modos evanescentes [95] y (c) interferómetro Mach-Zehnder de haz simple incorporando el fluido magnético (MF) [99].

Ambas opciones se pueden aplicar a otro tipo de fibras conocidas como *long-period grating fibers* (LPG), que se caracterizan por poseer una perturbación periódica del índice de refracción. Esta perturbación hace que parte de la luz sea guiada por el *cladding* o revestimiento del núcleo, provocando las interferencias al acoplarse con el modo fundamental del núcleo. Este efecto podría ser manipulado con los ferrofluidos rellenando dicha fibra [98] o actuando igual que antes sobre los modos evanescentes [100]. Además existen otras posibilidades como que la sección interferométrica sea una simple cavidad hueca rellena con

el ferrofluido [101] o, fuera del uso de fibras ópticas, utilizar el ferrofluido para producir un interferómetro Mach-Zehnder [99] como el de la Fig. 1.19(c).

Sin entrar en mucho más detalle de estos dispositivos, todos ellos aprovechan la variación del índice de refracción complejo del ferrofluido cuando se ve expuesto a un campo magnético para modificar la señal de luz transmitida. Las aplicaciones pueden encaminarse a controladores o filtros de luz [94,98], moduladores o interruptores [90,95,99], control del giro de la polarización [63], o bien su uso como sensores de campo magnético [91,97,100,101] utilizando el desplazamiento que se produce en longitud de onda de las interferencias. En algunos casos más recientes este tipo de dispositivos consiguen una sensibilidad bastante prometedora en torno a 4 nm/mT [96], e incluso pueden ser extendidos a sensores de temperatura [93] al quedar la respuesta del ferrofluido determinada por la contraposición entre energía magnética y agitación térmica.

Recordemos que los campos magnéticos necesarios para provocar cambios de intensidad lumínica en los ferrofluidos son pequeños (apartado 1.3.3.1), por lo que la aplicación de estas sustancias a dispositivos fotónicos de este tipo requiere un bajo coste energético que, combinado con las propiedades y el pequeño tamaño de las fibras ópticas, hacen más que interesantes este tipo de aplicaciones. Sin embargo, en todas ellas se observa que los resultados no se asientan de forma clara en una base teórica que prevea sus respuestas, sino que más bien ocurre que se desarrollan los dispositivos y se caracteriza su respuesta. Ante esta situación, es evidente que es necesaria una modelización de estos sistemas que favorezca la optimización de la respuesta del ferrofluido y del dispositivo que lo contenga, así como una capacidad de predicción que permita, en la medida de lo posible, conocer de antemano el comportamiento del dispositivo sin necesidad de ponerlo a prueba.

## **1.4. Planteamiento del estudio**

A la vista del repaso bibliográfico, podemos destacar los siguientes aspectos de la investigación actual en cuanto a la respuesta magneto-óptica de los ferrofluidos:

- Los resultados experimentales muestran tendencias muy diversas e incluso contrarias sin que exista una descripción completa de la respuesta magneto-óptica de estos materiales que abarque todas las respuestas observadas, ni desde el punto experimental ni teórico.
- Las simulaciones que tratan de completar los estudios teóricos se centran en verificar la formación de cadenas y su coalescencia, pero rara vez son conducidas al cálculo de la transmisión óptica que le correspondería, y mucho menos a tratar de simular la evolución temporal de la respuesta magneto-óptica de un ferrofluido.
- La aplicación de ferrofluidos a dispositivos fotónicos representa un campo con un gran potencial de cara a los próximos años, y por ello conviene entender con profundidad estos materiales y sus comportamientos para ser capaces de optimizar y controlar sus capacidades y la de sus aplicaciones.

Bajo nuestro parecer, estos aspectos representan los puntos débiles de esta área de investigación y a su vez las oportunidades sobre las que centrar los objetivos generales y el plan de trabajo de esta tesis.

### 1.4.1. Objetivos generales

Nuestro trabajo se va a enfocar en intentar cubrir las debilidades más importantes encontradas en las diferentes áreas del repaso bibliográfico. Para ello los objetivos generales que nos planteamos son los siguientes:

1) Llevar a cabo un análisis experimental profundo de las dependencias con diversos parámetros determinantes para la respuesta magneto-óptica de los ferrofluidos, de manera que podamos establecer una descripción de dicha respuesta generalizable a cualquier otra muestra, y que nos permita entender qué parámetros y qué valores son más favorables para optimizar estos materiales.

2) Intentar explicar los resultados experimentales obtenidos en base a modelos analíticos, más o menos simplificados, que nos permitan completar la descripción del punto anterior así como hacer algún tipo de estimación o previsión de la respuesta que cabría esperar en base a las características intrínsecas de cada ferrofluido.

3) Utilizar modelos numéricos para reproducir la respuesta magneto-óptica de un ferrofluido considerando todos los parámetros que influyen en ella, así como para establecer relaciones causa-efecto entre la formación de estructuras y la transmisión óptica correspondiente, que sean comparadas con los resultados experimentales.

### 1.4.2. Plan de trabajo

Para tratar de cubrir los objetivos generales propuestos, el trabajo se va a dividir en tres bloques fundamentales:

- La primera parte, recogida en el Capítulo 2, se centrará en la obtención de resultados experimentales de transmisión óptica de varios ferrofluidos, para analizar los diferentes parámetros relevantes implicados en la respuesta magneto-óptica. Se utilizarán dos muestras que presentan comportamientos claramente diferentes. Además se utilizarán otra serie de muestras con respuestas menos marcadas para completar el análisis de todos los parámetros posibles. En esta parte se analizarán los resultados únicamente de manera descriptiva.
- La segunda parte, recogida en el Capítulo 3, pretenderá utilizar dos modelos teóricos que hemos mencionado en el repaso bibliográfico: la teoría de Mie y el modelo de Elmore. Con ellos se analizarán los resultados experimentales obtenidos en el Capítulo 2. El primero servirá para estudiar las dependencias de la respuesta óptica usando un modelo fundamental de interacción de luz con este tipo de sistemas, y el segundo servirá para mostrar las limitaciones que podemos encontrar en la Literatura en relación a modelos que incorporan la respuesta magnética. Asimismo, se propondrá un modelo teórico que pretende ser sencillo y con una conexión novedosa entre la respuesta magnética y óptica por medio de la forma de los agregados de partículas, para tratar, no solo de dar cuenta de los resultados, sino también de correlacionarlos con la causa magnética que los provoca.
- La tercera parte, recogida en el Capítulo 4, se destinará al desarrollo de un programa que simula la evolución de un ferrofluido a partir de las interacciones más importantes entre sus partículas cuando son expuestas al campo magnético externo. Los resultados de estas simulaciones serán empleados para calcular numéricamente la transmisión óptica resultante y compararla con los resultados experimentales.



A pesar de este esquema que utilizaremos para exponer el trabajo desarrollado en esta tesis, hemos de remarcar que los tres bloques se han llevado a cabo en cierta medida de forma casi simultánea.

Finalmente, cerraremos el trabajo con las conclusiones generales alcanzadas en base a los resultados del conjunto de la investigación, en las que analizaremos la consecución de los objetivos propuestos.



# Capítulo 2

## Resultados experimentales

<b>2.1 Montajes experimentales .....</b>	<b>38</b>
2.1.1 Fuente visible monocromática.....	38
2.1.2 Fuente policromática en infrarrojo cercano .....	40
2.1.3 Visualización de las muestras .....	41
2.1.4 Procedimiento general de medida .....	42
<b>2.2 Muestra M1 .....</b>	<b>44</b>
2.2.1 Medidas de transmisión óptica.....	44
2.2.1.1 Inestabilidad de la dispersión .....	45
2.2.1.2 Dependencia con el campo magnético y la longitud de onda .....	48
2.2.1.3 Dependencia con la concentración .....	50
2.2.2 Respuesta a campo magnético modulado.....	54
2.2.3 Resumen de la muestra .....	56
<b>2.3 Muestra M2 .....</b>	<b>57</b>
2.3.1 Descripción y caracterización .....	57
2.3.2 Medidas de transmisión óptica.....	59
2.3.2.1 Estabilidad de la dispersión .....	60
2.3.2.2 Dependencia con el campo magnético aplicado.....	62
2.3.2.3 Sensibilidad a la polarización de la luz incidente.....	66
2.3.2.4 Dependencia con la concentración .....	68
2.3.2.5 Dependencia con la longitud de onda.....	71
2.3.2.6 Dependencia con la temperatura .....	72
2.3.3 Resumen de la muestra .....	74
<b>2.4 Otras muestras .....</b>	<b>75</b>
2.4.1 Muestra M3: fluido portador y tamaño de partículas .....	76
2.4.2 Muestras M4 y M5: magnetización de saturación .....	81
2.4.3 Muestra M6: tipo de recubrimiento .....	85
<b>2.5 Conclusiones.....</b>	<b>87</b>



Como se ha mencionado en el capítulo anterior, los ferrofluidos son suspensiones coloidales de partículas magnéticas que responden a la aplicación de un campo magnético externo formando estructuras complejas que modifican el paso de la luz a través de su volumen total. En este capítulo pretendemos observar, cuantificar y analizar esta respuesta óptica en diferentes muestras para entender cómo depende de los parámetros característicos más relevantes del coloide o de las condiciones de medida, de cara a su comprensión y posible optimización para favorecer tal respuesta óptica.

Este capítulo se plantea como una exposición de diferentes muestras, cada cual con un comportamiento que puede ser muy diferente en cuanto a estabilidad, magnitud de respuesta, transmisión absoluta, respuesta temporal, etc. Algunas presentan más facilidades que otras para ser manipuladas, medir con precisión y sacar conclusiones cuantitativas. Por eso, nos hemos centrado en medir más o menos detalles según la capacidad e interés que ofrezca cada muestra en particular. En los Capítulos 3 y 4 se ahondará más detalladamente en proporcionar explicaciones de los resultados experimentales (vía modelos analíticos y numéricos respectivamente).

Dada la fuerte dependencia que presentan estos materiales con el conjunto de parámetros del ferrofluido introducidos en el Capítulo 1, tanto en la respuesta magnética que se induce en ellos como en la respuesta óptica a que da lugar cada situación, exhibiremos la variedad de tendencias que pueden presentar estos materiales incluso en condiciones similares, tal y como queda reflejado también a lo largo de la Literatura (subsección 1.3.3). Por tanto, no debe extrañar la gran diferencia que encontraremos entre muestras y condiciones de medida. Esto hace que el trabajo que presentamos en este capítulo tenga un alto número y variedad de medidas, propias de intentar conocer el comportamiento de cada ferrofluido así como de optimizar el proceso de trabajo en cada situación particular. Así pues, algunos resultados que mostramos son únicamente parte del proceso de elección de las condiciones adecuadas de medida, lo que no deja de ser fundamental por ser parte del trabajo experimental y la base para abstraer la información más relevante de cada ferrofluido que nos conduzca a las conclusiones finales.

De la misma manera, todo este proceso experimental ha sido dinámico: se toman medidas, se analizan, se buscan y adaptan modelos, aparecen novedades interesantes para completar o realizar más medidas, etc. Debido a ello, entre medidas diferentes pudo transcurrir un periodo de tiempo considerable. Tratándose de muestras que se pueden deteriorar o simplemente cambiar su comportamiento [66,83], en algún momento puede darse alguna discrepancia entre resultados medidos en condiciones idénticas pero en momentos muy alejados entre sí (algunos meses) que tendremos en consideración en tal caso, o simplemente quedar en el tintero alguna comprobación concreta que, por la experiencia adquirida en todo el proyecto, nos gustaría haber completado pero no puede hacerse por estar ya inservible la muestra en cuestión.

El capítulo se divide en cinco secciones. La primera de ellas presenta los montajes experimentales empleados para el conjunto de las medidas. Las dos siguientes se destinan a

mostrar los resultados de los dos ferrofluidos estudiados con más profundidad por su capacidad de respuesta. La cuarta sección se dedica al estudio de otras muestras con las que no ha sido posible o no ha resultado interesante llevar a cabo un conjunto de medidas tan completo, pero sí que han servido para estudiar de forma comparativa y complementaria alguna especificación diferente de las anteriores que pueda resultar interesante. Finalmente, el capítulo se cerrará con las conclusiones alcanzadas a partir de los diversos resultados experimentales y muestras estudiadas.

## 2.1. Montajes experimentales

El primer objetivo de este trabajo es la observación y análisis de la respuesta magneto-óptica de ferrofluidos, por lo que la gran mayoría de medidas experimentales para caracterizar las muestras se va a enfocar hacia la medición de los cambios de transmisión óptica como reacción a una excitación magnética externa ante diversas condiciones del material o de la medida. El esquema fundamental de este tipo de montajes consta de una fuente de luz que hacemos incidir en la muestra, un sistema de detección de la cantidad de luz transmitida en la dirección de propagación y, para nuestro caso en particular, un sistema de generación de campo magnético. Algunos componentes del sistema óptico variarán en función del tipo de medida o dependencia que vayamos a estudiar: longitud de onda, polarización o visualización directa del ferrofluido.

### 2.1.1. Fuente visible monocromática

El montaje de transmisión óptica en el rango visible se presenta en la Fig. 2.1. Con él podemos realizar medidas de transmisión óptica en función de la intensidad de campo magnético externo que apliquemos, de su orientación respecto a la del haz de luz incidente, de la polarización e intensidad del haz y de varios parámetros intrínsecos del propio ferrofluido que iremos viendo en cada muestra en particular.

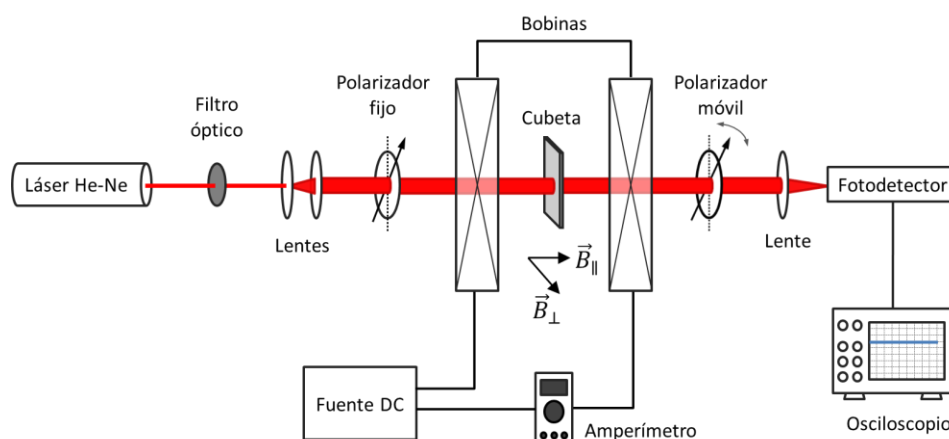


Fig. 2.1. Montaje experimental de transmisión óptica con fuente de luz visible monocromática.

Para el sistema de emisión de luz se ha utilizado un láser He-Ne (Spectra-Physics Inc., modelo 106-1,  $\lambda = 632.8$  nm, 20 mW). Este tipo de láser es elegido por ser el más convencional para estudios en el rango visible y por ello tener un alto uso en la Literatura para estos casos. Su utilización en gran parte de las medidas permitirá hacer un análisis comparativo entre el

propio conjunto de medidas y muestras, así como respecto a la gran mayoría de trabajos publicados. Tras el láser se coloca un filtro óptico con el que atenuar la intensidad de luz que haremos incidir sobre la muestra para que la señal en el fotodetector no llegue a saturar por la alta transmisión que pueda presentar el coloide en situaciones particulares de la medida. El haz láser tiene un diámetro de unos 2 mm, y será expandido y colimado por un sistema de lentes con el fin de medir la transmisión óptica de una sección de muestra lo más grande posible (en este caso 9.5 mm de diámetro, que corresponde a la anchura de la cubeta que contiene el ferrofluido). Dado que se trata de una fuente de luz coherente, la interferencia mutua entre frentes de onda difractados por el alto número de partículas del coloide y el movimiento difusivo de estas por el fluido provocará fluctuaciones en la transmisión. Como en la mayoría de casos la transmisión de la muestra va a ser muy pequeña, un haz demasiado estrecho introduciría ruido que minimizamos al expandir el haz.

Este láser He-Ne produce un haz de luz que prácticamente puede considerarse linealmente polarizada. En determinados casos, como consecuencia de la anisotropía generada al inducir la formación de cadenas en orientación perpendicular al haz incidente, es posible observar diferencias en la respuesta óptica dependiendo de su polarización, diferencias cuantitativas que normalmente son pequeñas [63]. En otros casos la dependencia es mínima y sus efectos indetectables, al menos por nuestro montaje. De existir estas dependencias, diferenciar las respuestas con ambas polarizaciones implica alargar considerablemente los tiempos de medida por su duplicidad para comprobar cada polarización, de modo que solo se ha hecho así en una selección de casos con campo perpendicular al haz de luz. En el resto, bajo esta orientación del campo magnético se ha tomado una sola medida haciendo incidir la luz con polarización a 45° respecto a la orientación de las cadenas, para lo cual se coloca un polarizador fijo con dicha orientación, asegurando así tener igual intensidad en las polarizaciones vertical y horizontal. Únicamente cuando queramos estudiar con detalle las diferencias con el estado de polarización de la luz incidente, se colocará un polarizador móvil tras la muestra como se indica en el montaje. En el apartado 2.3.2.3 se ofrecerán más detalles acerca del modo de ajuste de estos polarizadores.

Las muestras de ferrofluido se colocan dentro de una cubeta de *special optical glass* (110-2-40 OS) o de  *cuarzo Suprasil* (110-2-20 QS), fabricante Hellma Analytics®. Ambas cubetas presentan propiedades ópticas idénticas en el rango de longitudes de onda que utilizaremos, por lo que serán usadas indistintamente. La transmisión de estas cubetas en el espectro visible e infrarrojo que vamos a medir es aproximadamente del 87% tal y como especifica el fabricante. Estas pérdidas se deben a las reflexiones en los cambios de medio aire-vidrio [102]. Las dimensiones internas de la cubeta son 9.5 mm × 36.8 mm × 2 mm, donde esta última corresponde a la dirección de propagación de la luz. Con estas dimensiones, la capacidad de la cubeta es de 0.7 mL.

El sistema de generación de campo magnético se compone de dos bobinas (16.5 cm de radio) conectadas en serie a una fuente de corriente continua y colocadas en configuración Helmholtz (separadas entre sí una distancia igual a su radio). Esta disposición produce un campo magnético altamente homogéneo en una amplia región centrada entre las bobinas donde se va a colocar la cubeta, siendo esto crucial para que las partículas magnéticas solo roten para orientar sus dipolos a lo largo de las líneas de campo. Si el campo magnético no fuera homogéneo, las partículas se desplazarían como resultado del gradiente de campo que existiera. La cubeta con el ferrofluido se coloca en el punto central del sistema de bobinas de forma perpendicular a la dirección de incidencia de la luz. El campo máximo generado por las bobinas es de 72 G (cuyo valor es controlado por la corriente eléctrica aplicada, a una tasa de 32.4 G/A). La desviación teórica de este campo en la región central es apenas de un  $1.5 \times 10^{-3}\%$  cuando nos alejamos 1 cm de la posición media (experimentalmente esta desviación es del

0.14%, cuya diferencia respecto a la teórica está asociada únicamente a la resolución del propio sensor de campo magnético utilizado para esta comprobación). En comparación con el tamaño de la cubeta, esto asegura que el valor del campo que actúa en su ubicación es en la práctica homogéneo e idéntico al obtenido en la calibración de las bobinas. La constante de tiempo del circuito RL resultante es de 23.5 ms, tiempo despreciable para algunas de las respuestas temporales que veremos, pero a tener en cuenta en otras más rápidas a fin de diferenciar la reacción que corresponde únicamente a la respuesta magnética del ferrofluido de la que corresponde a ese pequeño retardo en la generación completa del campo magnético.

El sistema de bobinas puede rotar en torno a un eje vertical perpendicular al haz láser de forma que la dirección del campo magnético externo puede ser la misma que la de incidencia, que por convenio denominaremos en adelante paralela (como en la Fig. 2.1), o perpendicular, ambas necesarias para el desarrollo de las medidas. Para la colocación de la cubeta entre las bobinas, se ha fabricado un portamuestras específicamente diseñado para evitar el paso de luz por los laterales de la ventana de trabajo de la cubeta y poder ser ubicado siempre en una posición fija centrada entre las bobinas.

Finalmente, el sistema de detección consta de una lente que focaliza el haz de luz transmitido en un fotodetector de luz visible. Además, una cubierta (omitida en el esquema) evita que el sistema de detección recoja luz exterior ajena al experimento. El detector, previa amplificación eléctrica (que se ha omitido en el esquema por simplificación), envía la señal al osciloscopio donde es observada y registrada.

### 2.1.2. Fuente policromática en infrarrojo cercano

El estudio de la respuesta magneto-óptica de estos materiales en función de la longitud de onda resulta también interesante. Para ello, el montaje experimental puede ser adaptado fácilmente tal y como se muestra en la Fig. 2.2, donde el láser es sustituido por una fuente policromática y se incluye un monocromador al sistema de detección para elegir la longitud de onda específica. Este montaje será destinado únicamente al estudio de la respuesta óptica en el rango espectral de infrarrojo cercano (NIR).

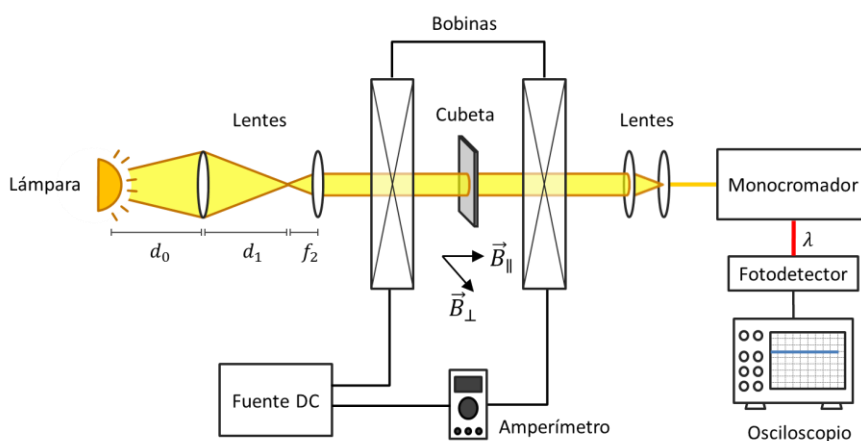


Fig. 2.2. Montaje experimental de transmisión óptica con fuente de luz policromática.

Como fuente de luz se utiliza una lámpara Philips Projection Lamp (Type 7787 EVD A1/239, 36 V, 400 W, G6.35). A diferencia del montaje anterior, esta fuente proporciona luz



natural, por lo que únicamente se introducirán ambos polarizadores cuando queramos comprobar dependencias con la polarización incidente en este rango espectral. Por otro lado, la fuente no es puntual ni está colimada, por lo que el sistema de lentes es diferente y se deben seleccionar adecuadamente las posiciones relativas de la lámpara y las dos lentes que coliman el haz de luz: la imagen de la lámpara creada por la primera de las lentes ( $f_1 = 10$  cm) debe formarse en el punto focal de la segunda ( $f_2 = 5.3$  cm) para conseguir colimar el haz saliente. Las distancias  $d_0$  y  $d_1$  en la Fig. 2.2 se ajustan para maximizar por un lado la anchura del haz colimado que atraviesa la muestra mediante los correspondientes aumentos y, por otro, la cantidad de luz que recogemos de la lámpara y hacemos que atraviese la muestra.

Por otro lado, entre la muestra y el detector se coloca un monocromador (Cornerstone™ 260 1/8 m VIS-NIR, Dual Grating, resolución 0.1 nm), que contiene una red de difracción para infrarrojo cercano (900 – 2800 nm, 600 l/mm, longitud de onda principal 1600 nm, modelo 74169). Tanto la salida como la entrada del monocromador cuentan con una rendija ajustable manualmente con la que seleccionar la cantidad de luz que entra y sale de él. Los rangos de eficiencia espectral del detector empleado y de la red del monocromador limitan el espectro de detección de la señal, comprendido entre 900 y 1800 nm. En la práctica, contando con las pérdidas que conlleve alguna de las muestras, este rango puede verse reducido a 1000 – 1700 nm. En cualquier caso, puesto que todas las medidas corresponden a transmisión óptica absoluta o relativa, es decir, a un cociente de intensidades detectadas, no es necesario tener en cuenta la respuesta espectral de los sistemas de selección y detección (siempre y cuando sea mínimamente sensible).

### 2.1.3. Visualización de las muestras

De manera complementaria, es importante visualizar la evolución de las cadenas en el ferrofluido cuando sea posible, y poder establecer una relación con las medidas de transmisión óptica. El montaje empleado para ello se muestra en la Fig. 2.3, que es una adaptación sencilla del montaje de la Fig. 2.1 en el que todo el sistema de detección es sustituido por una cámara.

En primer lugar se ha empleado el montaje de la Fig. 2.3(a), en el cual se utiliza una cámara de alta velocidad Pco.edge 5.5 (sensor sCMOS, resolución  $2560 \times 2160$  px<sup>2</sup>, 100 fps). Para este montaje se ha usado un láser Cobolt Fandango™ ( $\lambda = 514.4$  nm, 100 mW). El haz láser es expandido para iluminar toda la anchura de la cubeta. Una lente de focal  $f = 10.5$  cm forma la imagen de la muestra en el sensor de la cámara con un aumento  $M = 2.36$ , de manera que la resolución de las imágenes registradas con este montaje es de  $2.75$   $\mu\text{m}/\text{px}$ . El campo magnético es generado en dirección perpendicular al haz de luz, en este caso usando dos imanes ubicados en los laterales de la cubeta, consiguiendo un campo aproximadamente homogéneo (al menos en la región central de la cubeta). Estas primeras medidas se han realizado únicamente para comprobar si se forman las cadenas en las dos primeras muestras que presentaremos, y por ello se han utilizado estos imanes que generan un campo magnético algo más intenso que las bobinas de nuestras medidas habituales para favorecer así la formación de cadenas. Por otro lado, para incorporar este sistema a la instalación de la Fig. 2.1, debido a algunas dificultades por el tamaño y manejo de las bobinas, el montaje empleado es el de la Fig. 2.3(b). En este caso se ha utilizado una cámara Pulnix TM-1327GE (sensor CCD, resolución  $1392 \times 1040$  px<sup>2</sup>, 30 fps) con menor velocidad pero suficiente para ver la respuesta de las partículas. Una lente de focal  $f = 12.5$  cm, colocada a la misma distancia  $d = 2f$  de la cámara que de la muestra, permite enfocar la región central de la cubeta, la cual se encuentra ya en su posición habitual para las medidas del resto del trabajo. De esta forma, el aumento en este caso es  $M \cong 1$ , lo que implica que la resolución de las imágenes con este montaje es de  $6.32$   $\mu\text{m}/\text{px}$ .

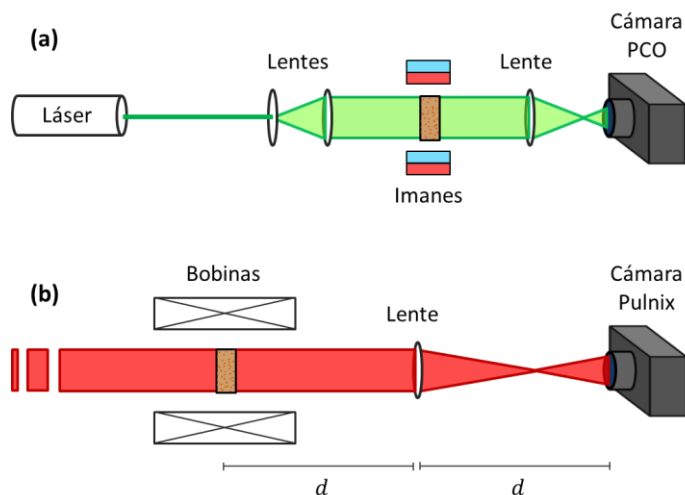


Fig. 2.3. (a) Montaje experimental para la primera visualización de las cadenas de partículas y (b) montaje incorporado al de la Fig. 2.1 para registrar imágenes en las mismas condiciones de medida que las de transmisión óptica.

Obviamente, no es necesario el uso de los polarizadores ya que su utilidad solo afecta a la transmisión óptica mientras que ahora se ajustará lo necesario el tiempo de exposición de la cámara en cada caso particular para que la cantidad de luz registrada sea la conveniente para visualizar y enfocar las formaciones de partículas.

Finalmente, una tercera forma de extraer información sobre la evolución de la muestra consiste en observar el *scattering* del haz láser sin ser expandido. Este procedimiento será empleado solo en algún momento puntual para mostrar fenómenos de *scattering* relevantes en alguno de nuestros ferrofluidos, fenómenos visualmente evidentes que revelan que se forman las estructuras a pesar de que en algún caso no puedan ser resueltas individualmente por la cámara debido a su pequeño tamaño. De esta manera podremos ver desde varias perspectivas cómo evoluciona la muestra.

#### 2.1.4. Procedimiento general de medida

En las sucesivas muestras estudiadas en este trabajo, se han realizado diversas medidas de su transmisión óptica con los montajes explicados previamente. En cada una de ellas se realiza una aplicación del campo magnético externo y el correspondiente apagado para registrar la evolución temporal de la transmisión óptica de la muestra tras ambas circunstancias (salvo situaciones especiales que solo nos interese su evolución bajo la acción del campo mantenida en el tiempo o la aplicación de una excitación periódica). El procedimiento general para todas ellas es el siguiente:

- 1°) Antes de ubicar la cubeta en el portamuestras, el ferrofluido debe partir de un estado inicial con las partículas lo más dispersas posible sin que haya rastros de agregación. Antes de cada medida es fundamental agitar la cubeta para dispersar las partículas, tanto si la muestra ha estado en reposo tiempo suficiente como para que una cantidad de partículas haya precipitado, como si acabamos de realizar una medida de la que pueden quedar agregados remanentes incluso tras retirar el campo magnético.
- 2°) En segundo lugar, dado que con la manipulación, uso y desgaste del propio material puede tenerse algo de suciedad o agregados residuales en la muestra, es aconsejable dejar un tiempo de espera una vez la cubeta ha sido ubicada en su posición, para que

toda la posible suciedad precipite al fondo y no tener señales erróneas. De esta manera también dejamos que los posibles flujos provocados por la agitación previa desaparezcan, quedando el ferrofluido estable. Este tiempo de espera depende de cada caso en particular, pudiendo ser de unos 2–10 segundos, o incluso no ser necesario cuando la muestra está en perfectas condiciones. En particular, para las muestras que tienen problemas de agregación y precipitación en ausencia de campo, este tiempo previo puede conllevar diferencias sustanciales en la respuesta, lo que requerirá un tratamiento muy cuidadoso que será indicado en cada caso.

- 3°) Una vez cumplidos los pasos previos, se aplicará la excitación magnética externa durante un tiempo que consideremos apropiado para el efecto que analicemos en particular o hasta alcanzar un nivel estable de transmisión óptica si es posible y necesario. Es evidente que los tiempos de medida apropiados se decidirán fruto de la realización de sucesivas medidas que nos den un esbozo de cómo se comporta cada ferrofluido para un mejor análisis.
- 4°) Tras este periodo, se interrumpirá la excitación magnética externa para ver la evolución de la muestra hacia al estado inicial de dispersión. En algunos casos estos procesos de encendido y apagado del campo pueden realizarse repetidamente en una misma medida para comprobar su evolución en el tiempo.
- 5°) La señal que registramos corresponde a la luz transmitida por la muestra, pero no tenemos simultáneamente la referencia directa del haz. En cada medida se tomará como referencia la transmisión absoluta en el instante inicial y final, así como la intensidad de la onda incidente en ambos casos. De esta forma descartamos posibles inestabilidades de la fuente lumínica o del sistema de detección a lo largo de la medida. Todos los sistemas son encendidos con tiempo previo suficiente para asegurar su estabilidad, pero su sensibilidad a cambios de temperatura u otras causas ajenas a los resultados en cuestión (luz exterior, filtro óptico, equipos, etc.) pueden provocar cambios considerables que afecten a las medidas de larga duración. La medida será válida si los cambios durante el registro son inexistentes o muy pequeños, y en ese caso son compensados de forma proporcional al tiempo de medida para que la señal eléctrica inicial y final coincidan. Si hay alguna variación que resulte extraña a lo largo del registro (sin descartar que la cause la evolución de la muestra), la medida debe ser repetida para confirmarse o para ser descartada. Así también detectamos si ha habido algún efecto de precipitación en la muestra o si los procesos ocurridos son o no reversibles.

Para hacer comparaciones entre las diferentes muestras y casos particulares de cada una de ellas, en lugar de basarnos en la transmisión absoluta resulta más apropiado tratar con la transmisión óptica normalizada, definida como  $T_n = T/T_0$ , donde  $T_0$  es la transmisión inicial en ausencia de campo magnético y  $T$  la transmisión absoluta en cada instante de la medida. En la práctica, este cociente es equivalente al cociente entre la señal eléctrica del fotodiodo en cada instante de tiempo y en el instante inicial:  $T_n = V/V_0$ . En todo caso,  $T_0$  también se mide para estimar la concentración de cada muestra (cálculos que se detallarán en la sección 3.1).

Generalmente, cuando la intención no sea un estudio detallado de la dependencia con la intensidad del campo magnético, sino hacer comprobaciones de alguna propiedad concreta u obtener directamente las imágenes del ferrofluido, utilizaremos por defecto la mayor intensidad de campo de nuestro equipo, 72 G. En caso contrario, o cuando este valor pueda verse modificado levemente por cuestiones del equipo, detallaremos el valor específico que corresponda.

En los ferrofluidos existen numerosos parámetros característicos de cada muestra como concentración, magnetización, tamaño de partículas, viscosidad, etc. Por otra parte, la respuesta de cada una dependerá de la intensidad de campo magnético, longitud de onda de la luz incidente, etc. Sería deseable un estudio experimental detallado de cada parámetro por separado, pero también es evidente que no todos pueden modificarse con la misma facilidad. Por ello, nuestras medidas se centran especialmente en la dependencia con la intensidad del campo magnético aplicado, con la longitud de onda y con la concentración.

## 2.2. Muestra M1

La primera de las muestras de ferrofluidos que presentamos ha sido preparada por el Grupo de Hipertermia Magnética del Instituto de Nanociencia de Aragón. Sus nanopartículas son de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), con un diámetro promedio de 35 nm, y el fluido portador en que están inmersas es agua. Este ferrofluido presenta un gran problema de estabilidad: las partículas, incluso en ausencia de campo, forman pequeños agregados y comienzan rápidamente a precipitar en escasas decenas de segundos. La razón es que la muestra ya tenía una cierta antigüedad cuando fue recibida, y los agentes encargados de mantener dispersas a las partículas en el volumen habrían dejado de tener efecto. Por ello, el coloide presenta una serie de complicaciones en medidas de tiempos de varios segundos o decenas de segundos, y requiere de un cuidado especial para su estudio. Sin embargo, ha ofrecido resultados interesantes, implicando también algunas ventajas y oportunidades que analizaremos a lo largo de la sección. Además, al ser la primera muestra empleada, ha servido para optimizar la puesta a punto del montaje experimental completo y afinar el procedimiento experimental general de cara a la medida de los diferentes efectos, tendencias y dependencias que ocasione la modificación de algún parámetro en la medida.

### 2.2.1. Medidas de transmisión óptica

La Fig. 2.4 presenta el coeficiente de atenuación  $\alpha$  (definido en la subsección 1.3.1) de la muestra M1 en el rango espectral medido para una concentración de 6.5 mg/mL de masa de partículas por volumen de suspensión, junto con el correspondiente al fluido portador aislado, inmersos ambos en la cubeta de trabajo detallada en la subsección 2.1.1.

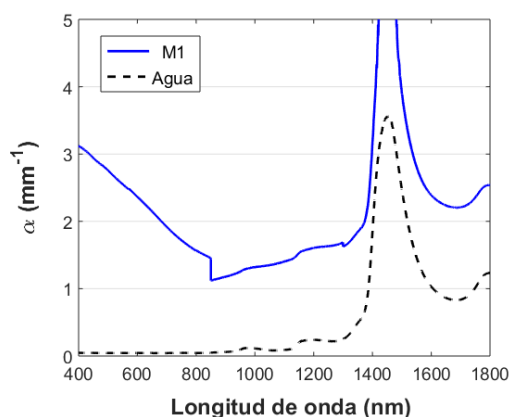


Fig. 2.4. Coeficiente de atenuación de la muestra M1 ( $\varphi = 6.5$  mg/mL) y de su fluido portador aislado, en el rango de longitudes de onda de interés para este trabajo.

El espectro de la muestra ha sido medido en un espectrofotómetro de doble haz Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent). Este equipo será empleado únicamente cuando se desee obtener el espectro completo entre 400 y 1800 nm dado que nuestro montaje solo permite registrar el rango NIR especificado en la subsección 2.1.2. La medida se ha tenido que dividir en tres etapas: 1800 – 1300 nm, 1300 – 850 nm y 850 – 400 nm. Las dos primeras se han realizado así para minimizar las consecuencias de la inestabilidad de las partículas mencionada antes. En  $\lambda = 1300$  nm se observa una pequeña discontinuidad que evidencia la dificultad que ofrece la muestra en ese sentido, tratándose de un medida que tarda apenas unos cuantos segundos. La tercera etapa se debe a un cambio de lámpara y detector en el equipo (cambio de IR a visible), lo que provoca el salto que vemos en  $\lambda = 850$  nm. Los espectros obtenidos con este equipo han servido además como referencia para posteriores comprobaciones de que nuestro montaje trabaja correctamente y las medidas que hacemos con él en función de la longitud de onda son válidas.

Por otro lado, el espectro medido del fluido portador, agua destilada sin entrar a considerar otros agentes estabilizadores que pueda contener el fluido de la muestra, es bastante fiel a lo que se puede encontrar en la Literatura [103] y nos servirá como factor de corrección cuando corresponda descontar pérdidas por el conjunto cubeta – agua al analizar los resultados. Comprobamos que existe un pico bastante pronunciado centrado en torno a 1450 nm, causado exclusivamente por la absorción del agua (en el espectro de la muestra, este pico satura la resolución del espectrofotómetro y por eso diverge). En longitudes de onda del visible, el agua apenas ofrece pérdidas más allá de las debidas a reflexiones por los diferentes cambios de medio que sufre la luz, siendo las partículas de la muestra las causantes de una atenuación mucho mayor. Algo similar ocurre en el resto de longitudes de onda de infrarrojo cercano donde las pérdidas del agua no son despreciables pero bastante menores que las del ferrofluido en su conjunto.

En esta muestra, casi todas las medidas que se presentan a continuación se han realizado con el campo magnético aplicado en dirección paralela al haz ya que es la configuración en la que mayor respuesta se ha detectado. Al emplear la orientación perpendicular se han obtenido cambios muy pequeños aplicando el máximo valor de campo, por lo que, salvo algún caso particular que nos interese mostrar su tendencia, no se prestará más atención a esta orientación. Por esta razón, al hacer las medidas únicamente en paralelo, la polarización de la luz incidente no influye (teóricamente es lo esperable y experimentalmente también se ha comprobado), así que no se ofrece ningún resultado en este sentido. En la orientación perpendicular, en la que uno esperaría que pudiera existir alguna dependencia con dicha polarización por una geometría claramente anisótropa, no se han detectado diferencias, al menos dentro de la sensibilidad de nuestro equipo.

### **2.2.1.1. Inestabilidad de la dispersión**

Como hemos mencionado, en este ferrofluido se observa una importante agregación de las partículas ya antes de aplicar el campo magnético, y su consecuente precipitación al adquirir un tamaño considerable. El agente estabilizador que incorpore esta muestra no es capaz de evitar que se peguen las partículas entre sí y queden homogéneamente dispersas en el fluido. Esto queda de manifiesto en la Fig. 2.5. La muestra recién agitada, Fig. 2.5(a), ofrece un moteado correspondiente a la interferencia de los frentes de onda provenientes de cada partícula. Las áreas grandes algo ensombrecidas que aparecen en esta imagen (así como en el resto que mostremos en este capítulo) se deben únicamente a efectos de difracción de la propia fuente de luz. Cuando se deja evolucionar la muestra en ausencia de campo magnético durante un tiempo suficiente ( $t = 3$  minutos en este caso), se hace evidente la formación de

agregados con un diámetro que puede alcanzar hasta 0.3 mm, Fig. 2.5(b). En la imagen, las zonas oscuras corresponden a los agregados de partículas y las regiones claras a aquellas por donde la luz pasa a través de la muestra. Estos “vacíos” se deben a la agregación de las partículas, pero también a la precipitación que ha tenido lugar por el tiempo transcurrido entre ambas imágenes: al formarse los agregados, la masa total que adquieren hace que no puedan quedar dispersos en el fluido y precipiten.

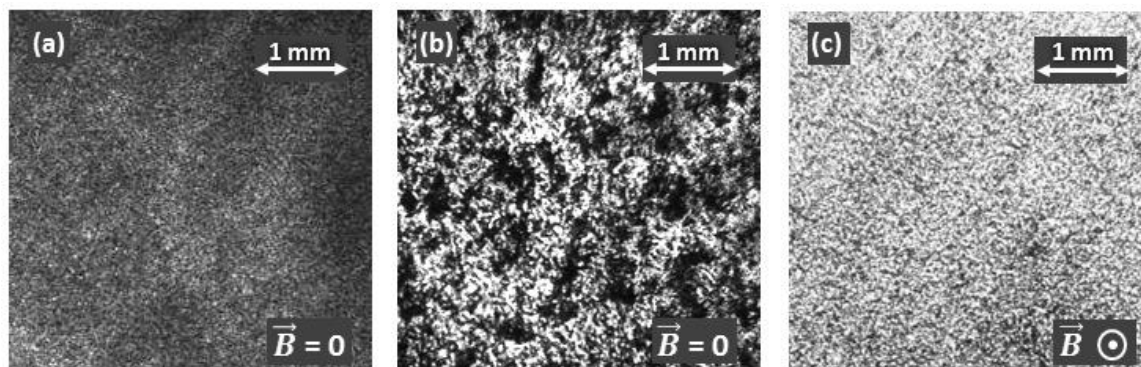


Fig. 2.5. Imagen de la región central de la cubeta con la muestra M1 ( $\varphi = 6.5$  mg/mL) con (a) las partículas dispersas, (b) agregados formados en ausencia de campo magnético tras  $t = 3$  min de evolución y (c) bajo aplicación de campo magnético en orientación paralela tras  $t = 3$  s de exposición ( $B = 72$  G).

Por otro lado, al aplicar un campo magnético en orientación paralela respecto a la de incidencia de la luz, Fig. 2.5(c), la transmisión óptica de esta muestra aumenta claramente debido a la formación y estilización de las cadenas en esa misma dirección tras apenas  $t = 3$  s de exposición al campo.

La consecuencia de este efecto en la transmisión óptica de la muestra queda reflejada en la Fig. 2.6. En ausencia de campo magnético, la transmisión inicial (con un valor del 0.7% para esta concentración) se ve multiplicada por un factor 10 en apenas 5 minutos. Tras un tiempo de espera, la transmisión alcanza 100 veces su valor inicial y comienza a estabilizarse una vez han precipitado todos los agregados posibles (algunos de ellos pueden quedar pegados a las paredes, y seguramente algunas partículas quedar todavía dispersas en el fluido).

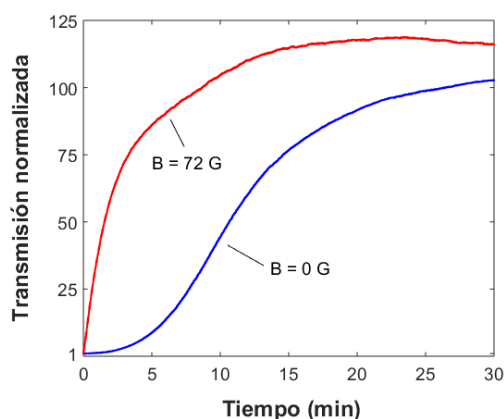


Fig. 2.6. Evolución de la transmisión óptica de la muestra M1 ( $\varphi = 6.5$  mg/mL,  $\lambda = 632.8$  nm) en ausencia y presencia de campo magnético (orientación paralela).

En presencia del campo magnético en orientación paralela ( $B = 72$  G), este aumento de transmisión es considerablemente más rápido a causa de la facilidad de agregación de las partículas en esta muestra. Ahora, en apenas minuto y medio de exposición al campo, la transmisión aumenta hasta 50 veces la inicial como consecuencia únicamente de la respuesta magneto-óptica. Tras ella, en mucho menos tiempo que antes, la muestra tiende al máximo de transmisión alcanzado en ausencia de campo por simple precipitación de los agregados (ahora cadenas). Sin embargo, se ha observado que el ritmo al que precipitan es mucho menor: el hecho de que las cadenas, con una forma alargada (como se aprecia en la Fig. 2.7), estén todas horizontales de forma perpendicular a la dirección de su propia precipitación, puede aumentar de forma significativa la viscosidad de la muestra [104], lo que frenaría sensiblemente sus movimientos. En todo caso, el aumento de transmisión en los primeros instantes bajo aplicación de campo se asocia en mayor medida a la respuesta magneto-óptica inducida.

Este comportamiento presenta un serio problema para trabajar con la muestra por varias razones. La primera es que estamos interesados en el efecto exclusivamente magneto-óptico, que ya es bastante complejo por sí solo como para que aparezca solapado con la precipitación. Desde el primer instante que la cubeta es ubicada en su posición, el ferrofluido comienza a formar agregados antes de aplicar el campo y precipitar, lentamente al principio pero más claramente tras algunas decenas de segundos, de manera que tan solo los primeros segundos se pueden considerar estables. En segundo lugar, esto conlleva la necesidad de una estricta rigurosidad al realizar las medidas para partir en todas ellas de una misma situación de origen de la muestra.

Otra consecuencia de la incapacidad del sistema para dispersar las partículas es que las cadenas que se forman como efecto del campo magnético no se deshacen cuando se apaga la excitación que las induce. En la Fig. 2.7(a) se observan las cadenas formadas en dirección horizontal, perpendicular al haz de luz, como consecuencia de la aplicación mantenida de campo magnético durante  $t = 1$  min (orientativo, registrada con imanes más potentes, montaje de la Fig. 2.3(a)). Algunas de estas cadenas llegan a tener longitudes de incluso 1 mm y un grosor en torno a  $20 - 50 \mu\text{m}$ . Al apagar el campo magnético, Fig. 2.7(b), las cadenas no se deshacen y comienzan a precipitar más claramente. Este problema da lugar a la irreversibilidad de la respuesta magnética y, por ello, a una “memoria” en el sistema.

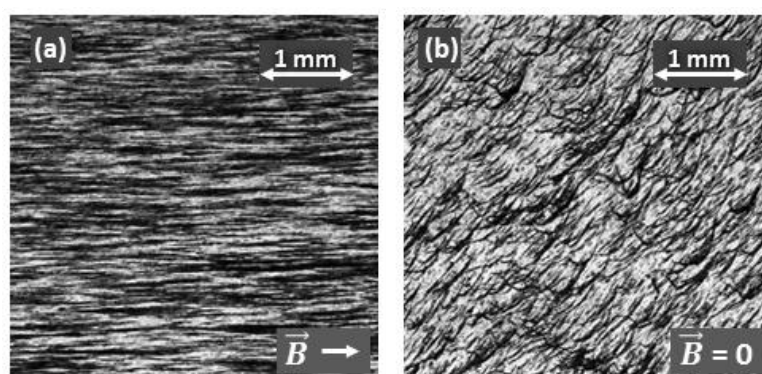


Fig. 2.7. (a) Cadenas formadas en la muestra M1 al aplicar un campo magnético en dirección perpendicular al haz de luz y (b) precipitación de tales cadenas que no se deshacen al eliminar la excitación magnética.

En cualquier caso, como se ve en la Fig. 2.6 y veremos a lo largo de la sección, el hecho de que no funcionen bien los agentes que se oponen a la agregación de partículas también ofrece un aspecto que puede resultar positivo: favorece que los cambios de transmisión sean especialmente grandes, y por ende, también interesantes.

### 2.2.1.2. Dependencia con el campo magnético y la longitud de onda

El parámetro más importante a estudiar en ferrofluidos, ya que es el que desencadena la respuesta magneto-óptica, es el campo magnético externo. Por ello, vamos a comprobar la dependencia de la respuesta óptica con la intensidad de campo cuando el ferrofluido puede considerarse todavía estable. Los cambios se estudiarán en cuanto a su magnitud, tendencia y tiempos característicos. Las medidas que realicemos serán llevadas a cabo en dos longitudes de onda diferentes para estudiar la implicación de este parámetro en la respuesta óptica resultante.

Tras numerosas observaciones y medidas preliminares para decidir las mejores condiciones y metodología con las que extraer información de este ferrofluido evitando los problemas que presenta, se ha optado por realizar medidas en las que el campo magnético es aplicado durante 3 s. Tras ellos se vuelve a apagar y se registran otros 3 s para ver cómo la muestra recupera el estado inicial. Estos tiempos se han elegido así porque se ha comprobado en los primeros instantes de la Fig. 2.6 que los problemas de agregación y precipitación no son todavía evidentes, y podemos considerar que los efectos se deben exclusivamente a la respuesta magnética dentro de este intervalo. Es importante que en todas ellas el ferrofluido parta de la misma situación inicial, por lo que la muestra se agita y se espera un tiempo previo a la medida de 10 s desde que es ubicada en su posición hasta que se aplica el campo magnético. Este procedimiento se ha realizado para dos longitudes de onda: 632.8 y 1250 nm (esta última elegida dentro del espectro NIR por ser cuya señal detectada es máxima en nuestro montaje). Los resultados se muestran en la Fig. 2.8.

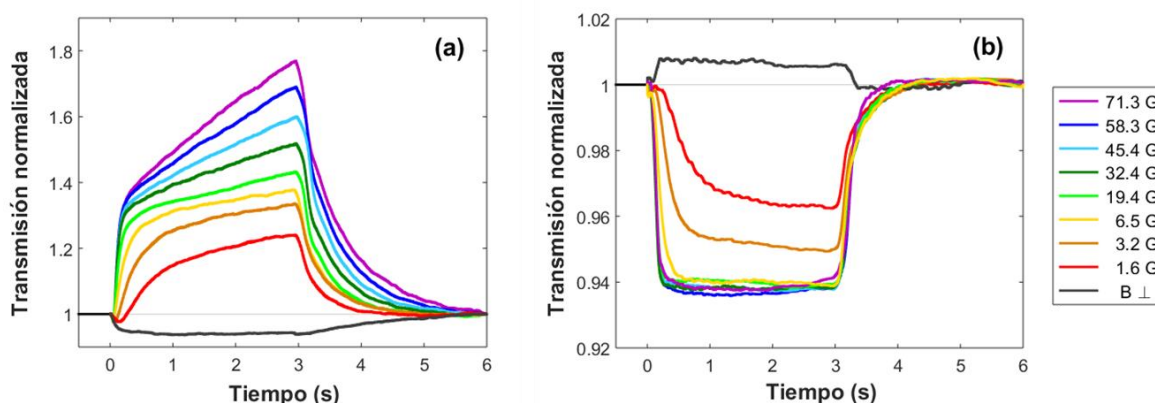


Fig. 2.8. Transmisión de la muestra M1 ( $\varphi = 6.5 \text{ mg/mL}$ ) en función de la intensidad de campo magnético para (a)  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  y (b)  $\lambda = 1250 \text{ nm}$ . La orientación del campo es paralela al haz de luz salvo en el caso que se indica perpendicular, cuya intensidad es 71.3 G. La aplicación del campo magnético comienza en  $t = 0$  y termina en  $t = 3 \text{ s}$ .

En la respuesta con  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ , Fig. 2.8(a), se observa en orientación paralela un fuerte aumento de transmisión con una rápida reacción inicial (a una tasa de cambio de transmisión normalizada en torno a  $3.8 \text{ s}^{-1}$  por encima de  $B = 40 \text{ G}$ ) seguida de un aumento más progresivo que depende de la intensidad del campo magnético (a una tasa de  $2.1 \times 10^{-3} \text{ G}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , que para la mayor intensidad de campo da lugar a una tasa de  $0.15 \text{ s}^{-1}$ ). Si miramos con más detalle la respuesta inicial podemos apreciar ligeramente que en los primeros instantes antes de este aumento se produce una leve disminución. Con campos altos este descenso inicial se invierte tan rápido que pasa casi desapercibido. Este comportamiento será aclarado más adelante. Por el contrario, la orientación perpendicular refleja un pequeño descenso de transmisión que, siendo que se ha realizado con la máxima intensidad de campo magnético, no



ofrece mucha más posibilidad de ser estudiado con detalle en comparación a la orientación paralela.

Por otro lado, las medidas con  $\lambda = 1250$  nm, Fig. 2.8(b), ofrecen una respuesta con tendencias opuestas a la medida en visible: ahora en el caso paralelo se observa una disminución de transmisión, y en el perpendicular, un aumento. Aunque esta diferencia entre ambas longitudes de onda puede extrañar, [56] ya refleja la posibilidad de que la respuesta pueda ser contraria entre longitudes de onda diferentes dentro de una misma muestra y mismas condiciones de medida, si bien los autores no explican las razones de tal efecto. Siguiendo con esta figura, ahora no se observa un cambio progresivo tras la reacción inicial sino que la transmisión queda estable en estos tiempos de medida. La diferencia con la Fig. 2.8(a) es fruto tan solo de que existe una clara dependencia de la respuesta óptica con la longitud de onda de trabajo más allá de los procesos magnéticos, que en estos casos son equivalentes en ambas medidas al tratarse de tiempos idénticos. En el apartado 2.2.1.3 y siguientes veremos que es necesario utilizar un tiempo de exposición mayor para que aparezca una evolución progresiva similar a la respuesta en visible y se analizará su tasa de cambio.

En la Fig. 2.8(b) se puede apreciar cómo la respuesta de la muestra es idéntica para intensidades de campo magnético por encima de aproximadamente 7 G (salvo variaciones propias únicamente de tratarse de medidas separadas). Algo similar, de forma menos clara, ocurre en la Fig. 2.8(a), en la que el aumento inicial es similar por encima de 7 – 10 G (valores comprobados con una serie más completa de intensidades de campo, de las cuales hemos mostrado solo una selección por claridad de la figura). En este caso, el siguiente aumento progresivo sí que depende ya de la intensidad de campo magnético empleada.

En todos los casos, tras apagar el campo magnético, la transmisión óptica recupera prácticamente su valor original dentro de la precisión del detector. Sin embargo, se trata de una reversibilidad aparente que se ha conseguido por la adecuada elección de los tiempos de medida para aislar la respuesta magneto-óptica que nos interesa, pero el efecto de la agregación y la precipitación siempre estará presente tal y como hemos visto en la Fig. 2.6, y ambos no son reversibles salvo agitación de la muestra.

Para estudiar con más detalle su dependencia con la intensidad de campo magnético, las curvas correspondientes al apagado del campo pueden ajustarse a sencillos comportamientos exponenciales [59,75]:

$$T_n(t) = 1 \pm \Delta T_n e^{-(t-t_o)/\tau_c} \quad (2.1)$$

donde  $t_o$  es el instante de tiempo en que se produce el cambio en la excitación magnética externa,  $\tau_c$  es el tiempo característico de la respuesta,  $\Delta T_n$  es el cambio total de transmisión normalizada (definido siempre positivo), y el signo ( $\pm$ ) debe elegirse en función de si la transmisión disminuye (+) o aumenta (–) hacia el estado original. El tiempo característico del ajuste para ambas longitudes de onda se muestra en la Fig. 2.9, donde se obtienen resultados muy diferentes entre ambas longitudes de onda. Con  $\lambda = 632.8$  nm los tiempos tienden a ser más lentos cuanto mayor es el campo, lo que podría conectarse con el estado de agregación que alcanza la muestra en función del campo aplicado. En cambio, con  $\lambda = 1250$  nm se da un proceso más rápido y que no depende tan marcadamente del campo magnético empleado. Esto evidencia de nuevo que, pese a que el proceso magnético es el mismo para ambas longitudes de onda, las tendencias en transmisión y ritmo de evolución son drásticamente diferentes.

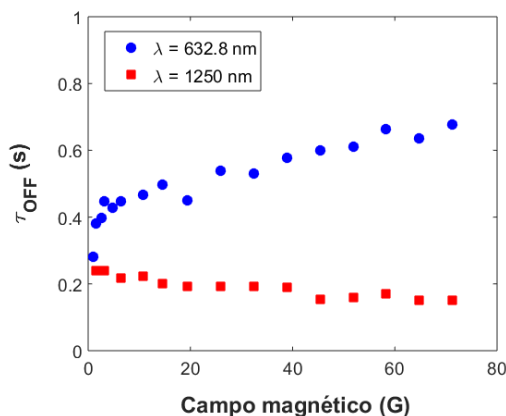


Fig. 2.9. Tiempo característico de la respuesta magneto-óptica al apagar el campo magnético en la Fig. 2.8, para ambas longitudes de onda y en función de la intensidad de campo aplicada.

### 2.2.1.3. Dependencia con la concentración

Uno de los parámetros más relevantes en la respuesta magnética de un ferrofluido es la concentración de partículas, considerado por ello en la Literatura [5,37] aunque quizá no con toda la profundidad que debiera para lo determinante que es. Como es obvio, mayor concentración implica menor distancia promedio entre partículas. Como el conjunto de interacciones físicas entre ellas dependen fuertemente de la distancia (lo que detallaremos en el Capítulo 4), un mínimo aumento de concentración puede implicar una respuesta magnética más intensa, que haga que las partículas se agreguen de forma más rápida [37] y que tales formaciones puedan crecer en mayor grado.

Por estas razones, debemos estudiar no solo la dependencia con la concentración en su reacción inicial a un cambio en el campo magnético, sino también en la evolución temporal de estos agregados. Por ello, resulta interesante elegir unos tiempos de medida más prolongados que los del apartado anterior y ver cómo cambia su comportamiento en función de la concentración. Para estas medidas hemos preferido utilizar una longitud de onda más larga ya que, como veremos en los resultados a continuación, la evolución de la respuesta óptica es más lenta y discrimina mejor las distintas fases del comportamiento del ferrofluido. Así pues, en esta sección realizaremos medidas con  $\lambda = 1300$  nm en las que aplicaremos diferentes intensidades de campo magnético externo en orientación paralela durante 170 s, seguidos de su apagado para ver cómo la transmisión recupera su estado inicial, procedimiento que se muestra con más detalle en la Fig. 2.10.

Como una primera aproximación a estudiar la dependencia con la concentración, en este conjunto de medidas utilizaremos tres concentraciones de la muestra:  $\varphi_a = 6.5$  mg/mL,  $\varphi_b = 3.5$  mg/mL y  $\varphi_c = 2.6$  mg/mL. La primera, que es la que hemos utilizado hasta el momento, ha sido medida en el laboratorio, mientras que las otras dos, que se obtuvieron rebajando la concentración  $\varphi_a$ , han sido estimadas a partir de esta otra suponiendo que se cumple la relación exponencial que prevé la ley de Beer. Para ello se han usado los valores de transmisión absoluta previa aplicación de campo magnético que vemos en la Fig. 2.10, donde se comprueba que una concentración mayor implica mayores pérdidas de transmisión.

La Fig. 2.10 aclara la diferencia entre las Fig. 2.8(a) y (b). Como adelantamos brevemente entonces, la Fig. 2.8(a) tiene también la primera respuesta en que desciende la transmisión, pero es tan rápida que apenas es apreciable y se ve solo el fuerte aumento que la sigue. Por el

contrario, la Fig. 2.8(b) no llega a mostrar tal aumento de transmisión porque el tiempo de aplicación del campo magnético empleado en aquel momento ( $t = 3$  s) no era suficiente para ver esta evolución. Esto parece indicar que la respuesta en ambos casos sería similar salvo que para ser apreciada con longitudes de onda mayores requiere tamaños de agregados también mayores para que la relación entre estos dos parámetros sea la misma. Esta dependencia entre tamaños y longitud de onda, algo más compleja que esta simple hipótesis, será analizada con más profundidad en el Capítulo 3.

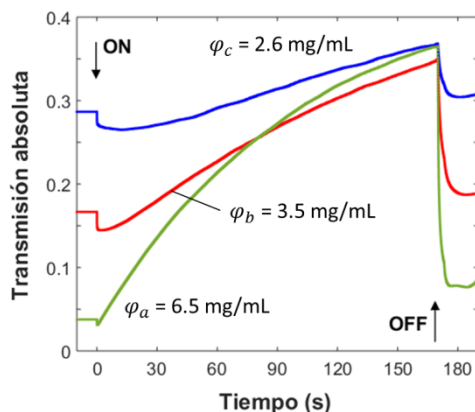


Fig. 2.10. Comparación de la evolución temporal de la transmisión para tres concentraciones de la muestra M1, usando  $\lambda = 1300$  nm y un campo magnético de 72 G en orientación paralela.

A grandes rasgos, la Fig. 2.10 indica que cuanto mayor es la concentración, más rápidos y mayores son los cambios de transmisión producidos. Los resultados obtenidos para las tres concentraciones, presentados ya como transmisión normalizada, se muestran en la Fig. 2.11, donde incluimos además las curvas obtenidas con diferentes valores de intensidad de campo magnético. Se representa conjuntamente en cada caso la evolución de la transmisión en ausencia de campo (línea discontinua) para mostrar que, aunque para estos tiempos de medida se detecta ya una cierta variación como consecuencia de la agregación de partículas, la respuesta óptica final vuelve al correspondiente valor si no se hubiera aplicado un campo magnético en ella. La escala del eje vertical en la figura se ha elegido cuidadosamente para hacer ostensible cuantitativa y visualmente el fuerte aumento de los cambios al aumentar la concentración como ya anunciaba la Fig. 2.10.

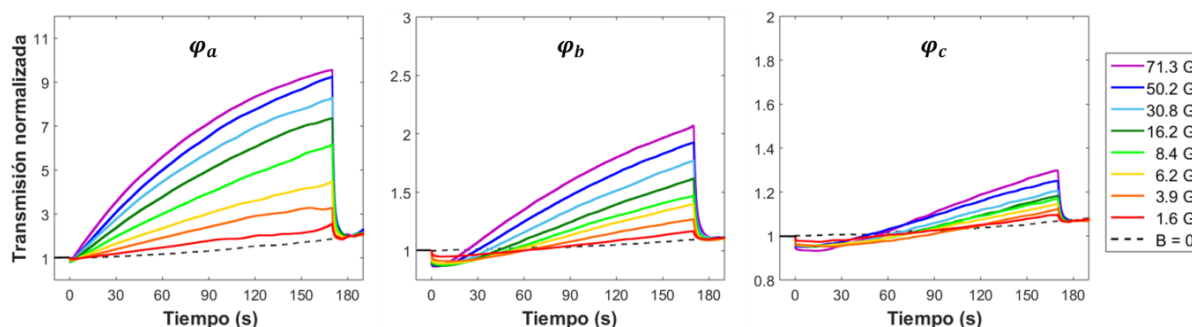


Fig. 2.11. Evolución de la transmisión óptica con diferentes valores de intensidad de campo empleando las tres concentraciones de la Fig. 2.10.

Estas respuestas temporales son similares a las obtenidas por Laskar *et al* [39], si bien el aumento de transmisión que observamos en nuestras medidas es claramente superior. Por otro lado, en cuanto a la orientación perpendicular, otros autores obtienen comportamientos

análogos en cuanto a la aparición de una inversión de la respuesta inicial: Brojabasi *et al* [33] recoge una disminución inicial seguida del aumento de transmisión, mientras que Sakhnini *et al* [76] obtienen precisamente la tendencia contraria. En nuestro caso, con la orientación perpendicular en esta longitud de onda no hemos observado ninguna de estas dos situaciones: solo un leve aumento inicial seguido del mismo aumento progresivo visto en el conjunto de estas figuras. No mostramos resultados en ese sentido porque, como hemos indicado al comienzo de este apartado, no aportaba nada novedoso respecto a la orientación paralela y se descartó un estudio detallado con ella. Ambos autores atribuyen estas inversiones de transmisión a diferentes etapas de formación de estructuras que podrían darse en el ferrofluido: formación de las primeras pequeñas cadenas, que crecerían hasta desembocar en una coalescencia lateral entre ellas, y así sucesivamente hasta formar cadenas mucho más gruesas. Sin embargo, la explicación de estos fenómenos rara vez suele apoyarse en una base teórica más allá de relacionarlas con campos críticos o inversiones en la transmisión. Precisamente uno de los objetivos fundamentales del conjunto de nuestro trabajo será comprobar justificadamente si estas atribuciones son apropiadas para esta y el resto de muestras fundamentándonos en modelos analíticos y numéricos en los siguientes capítulos.

Dada la complejidad de esta respuesta, dividiremos su estudio en tres fases de evolución. La primera corresponde a la respuesta inicial que provoca una rápida disminución de transmisión. La segunda hace referencia a la progresión justo después de invertirse la transmisión, sobrepasando el valor inicial en mayor o menor grado según la concentración e intensidad aplicada. Por último, la tercera fase corresponde al descenso de transmisión como consecuencia de apagar el campo magnético y su retorno hacia una situación de “dispersión”.

- Fase 1:

La primera respuesta, que presenta una disminución de transmisión óptica, se puede caracterizar mediante un ajuste a un simple decaimiento exponencial como el de la ecuación (2.1) antes de la inversión de transmisión. Los cambios de transmisión y tiempos característicos de tales ajustes se muestran en la Fig. 2.12.

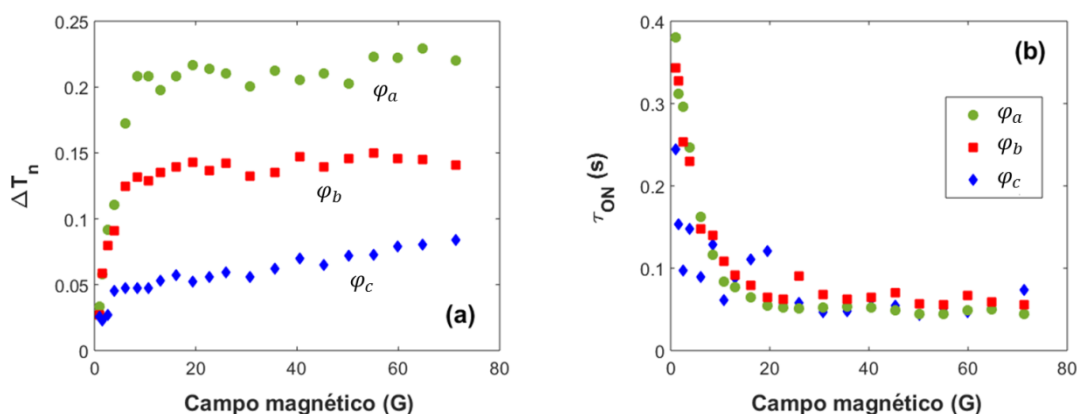


Fig. 2.12. (a) Cambios de transmisión y (b) tiempos característicos por ajuste de la respuesta óptica inicial en la aplicación del campo magnético de las medidas de la Fig. 2.11.

La Fig. 2.12(a) evidencia cómo una mayor concentración favorece cambios de transmisión mayores. En los tres casos, igual que se mencionó brevemente en el apartado anterior, se observa que existe un campo crítico en torno a 7 – 10 G por encima del cual la respuesta queda aproximadamente saturada. En cuanto a los tiempos característicos, la Fig. 2.12(b) refleja que la velocidad de este primer proceso parece independiente de la

concentración. La tendencia en los resultados de  $\varphi_c$  no es tan clara porque se trata de cambios muy pequeños y por ello ajustes con mayor error, aunque no se aleja mucho de lo que muestran las otras dos. Los tiempos característicos una vez superado un campo de 15 – 20 G están en torno a 0.05 – 0.07 s.

- Fase 2:

Tras esta primera reacción, la respuesta óptica se invierte: la transmisión alcanza un valor mínimo a partir del cual comienza a aumentar progresivamente. En primer lugar, se ha comprobado que el tiempo que tarda en producirse esta inversión en la Fig. 2.11 se reduce drásticamente con el aumento de la concentración, pasando de unos 12 s para la concentración más baja,  $\varphi_c$ , a apenas 0.3 s para la más alta,  $\varphi_a$ , siendo en todos los casos aproximadamente independiente de la intensidad del campo empleada (al menos por encima del campo crítico de 7 – 10 G). Por otro lado, al calcular la tasa de cambio de transmisión en los segundos posteriores a esta inversión, hemos comprobado que esta inversión se hace igualmente más pronunciada a mayor concentración, con un valor de  $0.1 \text{ s}^{-1}$  para la mayor concentración e intensidad de campo. El valor obtenido con  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  en la Fig. 2.8(a) para esta misma fase era claramente superior,  $3.8 \text{ s}^{-1}$ , evidenciando que la evolución de la respuesta óptica es más lenta al usar una longitud de onda mayor. Los cambios totales son igualmente más grandes con concentraciones mayores, con una dependencia con el campo magnético similar a la observada con  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  en la Fig. 2.8(a). Por simplificación, no se muestran estos resultados por separado, pero todas estas tendencias pueden entrecerse en la propia Fig. 2.11.

- Fase 3:

Por último, cuando apagamos el campo magnético tenemos un nuevo decaimiento exponencial en que la muestra recupera un estado de transmisión correspondiente a estar dispersas las partículas (o, en este caso, a deshacerse en cierta medida las cadenas formadas). Este mismo comportamiento se analizó ya en la Fig. 2.9. Sin embargo, ahora el tiempo de exposición y de evolución es mucho mayor y, como ya se ha señalado, la redispersión en este caso ya no puede considerarse completa pues los agregados no llegan a deshacerse y la transmisión no recupera verdaderamente su nivel original. Los resultados de ajustar estos decaimientos a la ecuación (2.1) se muestran en la Fig. 2.13.

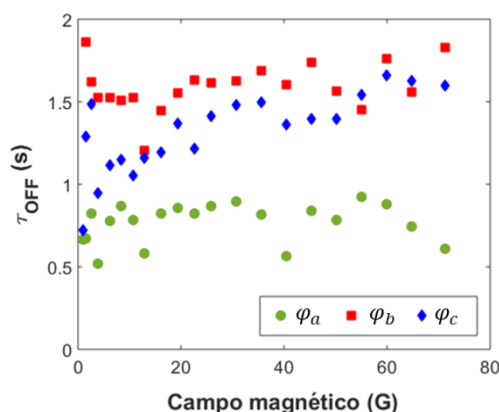


Fig. 2.13. Tiempos característicos del ajuste de la respuesta óptica al apagado del campo magnético de las medidas de la Fig. 2.11.

En este resultado se deduce que los tiempos característicos de la respuesta son prácticamente independientes del campo magnético aplicado (salvo en la concentración  $\varphi_c$

por ser quizá pequeña). Esto parece indicar que, como cabe esperar, este comportamiento tras un largo tiempo de evolución quede gobernado únicamente por la dispersión browniana, y por esa razón no dependen del campo que haya sido aplicado (aunque la velocidad del proceso sí que es algo diferente según la concentración).

### 2.2.2. Respuesta a campo magnético modulado

Como ya hemos visto, las partículas en este ferrofluido no se redispersan una vez se han agregado si no es por agitación de la muestra. Esto implica que al apagar la excitación magnética queda en el coloide una “memoria” del grado de agregación que ha alcanzado previamente, lo que condiciona por completo su futura respuesta óptica de no ser agitada. La Fig. 2.14 muestra un ejemplo de este efecto usando  $\lambda = 1300$  nm y una concentración  $\varphi = 3.5$  mg/mL (que corresponde a  $\varphi_b$  del apartado anterior).

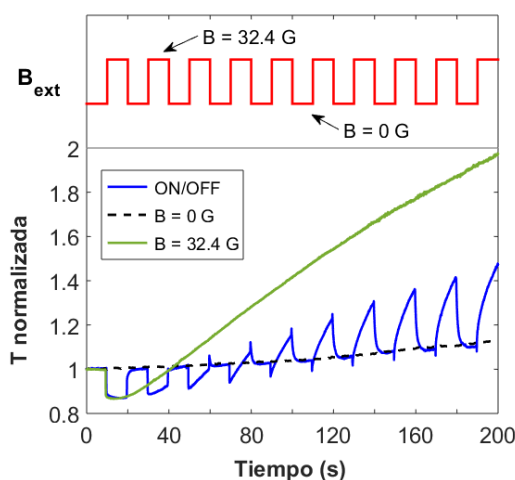


Fig. 2.14. Evolución de la transmisión óptica de la muestra M1 ( $\varphi = 3.5$  mg/mL,  $\lambda = 1300$  nm) ante la aplicación de un campo magnético con modulación de onda cuadrada de 20 s de periodo. Comparación con su evolución bajo ausencia y aplicación continua de este campo ( $B = 32.4$  G).

En esta figura vemos la diferente transmisión de la muestra en ausencia del campo magnético externo, cuando es expuesta de forma continua a este y cuando se utiliza una excitación cuadrada con un periodo de 20 s. Las dos primeras situaciones dan lugar a una respuesta como las vistas hasta ahora: un leve aumento en ausencia de campo, y un fuerte aumento con campo magnético constante. En cambio, cuando la aplicación de campo se hace de manera alterna cada 20 s, se ve una clara evolución en la respuesta a cada nueva aplicación del campo. En el primer encendido tiene una respuesta idéntica como es lógico, pero en el segundo empieza a presentar un aumento progresivo de la transmisión, que ya no queda estable tras encender el campo. Esta tendencia se va haciendo más pronunciada hasta que es capaz de sobrepasar la transmisión original y provocar un fuerte aumento de transmisión. Cada nuevo encendido provoca una respuesta más drástica que la anterior, haciendo que la tasa de cambio de transmisión tras esa inversión de la respuesta óptica inicial (lo que hemos denominado fase 2 en el apartado 2.2.1.3) crezca muy rápidamente con cada nuevo pulso, como queda reflejado en la Fig. 2.15.

De aquí se concluye que los agregados o cadenas formadas no se deshacen y cada vez que aparece una nueva excitación magnética responden alineándose y estilizándose en la dirección del campo, ahorrándose el proceso previo de agregación. Además, durante cada nuevo intervalo de aplicación hay un tiempo suficiente para que cada grupo atraiga más

partículas, y por ello la magnitud de la respuesta aumenta cada vez más. Pese a todo, la transmisión óptica es capaz de recuperar el valor inicial (en este caso el correspondiente a cada instante de tiempo en la curva sin campo), lo cual no implica que las partículas estén de nuevo dispersas en el fluido sino que la situación de agregación del coloide no afecta a la transmisión de referencia en tal caso (al menos en estas condiciones de medida).

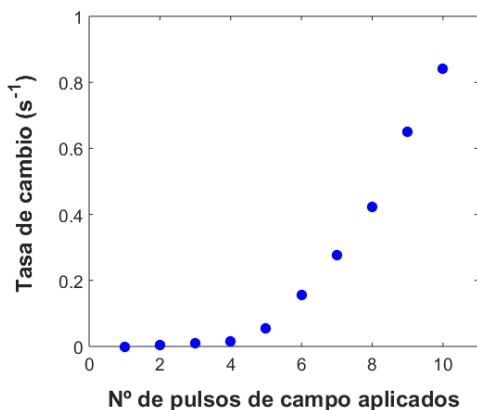


Fig. 2.15. Tasa de cambio de la transmisión normalizada en la fase 2 de la respuesta a cada nueva aplicación del campo magnético en la Fig. 2.14.

Para profundizar algo más en las causas de estos efectos y diferenciar la contribución de la agregación en ausencia de campo magnético respecto a la respuesta que este provoca en la muestra, resulta interesante ver cómo son los cambios de transmisión en función del tiempo de espera que dejamos el ferrofluido tras ser colocado en su posición de medida. Desde el primer instante tras agitar la muestra y colocarla en su ubicación de medida ( $t = 0$  s), las partículas del ferrofluido comienzan a agregarse y precipitar aunque no exista campo externo. La Fig. 2.16(a) recoge la evolución de la transmisión de la muestra (bajo las mismas condiciones de medida que la Fig. 2.14) cuando el campo magnético es aplicado tras diversos tiempos de espera. Finalmente, el campo es apagado en  $t = 180$  s. Se incluye también la evolución de la transmisión en ausencia de campo (línea discontinua).

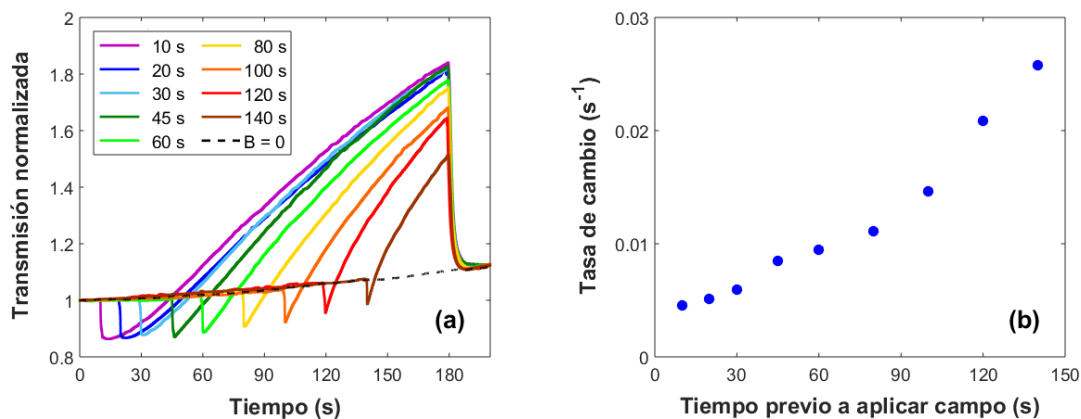


Fig. 2.16. (a) Evolución de la transmisión óptica de la muestra M1 ( $\varphi = 3.5$  mg/mL,  $\lambda = 1300$  nm) en función del tiempo previo a la aplicación del campo magnético ( $B = 32.4$  G) y (b) tasa de cambio de la transmisión en los segundos iniciales de la fase 2 de cada curva.

Cuanto mayor es el tiempo previo a aplicar el campo magnético, más rápido se produce la inversión de la transmisión y más pronunciado es el aumento posterior. Esto se refleja en la tasa de cambio de la fase 2, Fig. 2.16(b), calculada con la evolución de la respuesta en los

primeros segundos justo después de la inversión, quedando claro que el proceso de agregación de las partículas en ausencia de campo es fundamental para el devenir de la respuesta magneto-óptica posterior. Esto mismo, pero de forma más drástica ocurrirá cuando se deje un tiempo determinado en presencia de un campo magnético que acelera los procesos de agregación.

La evidente irreversibilidad de este ferrofluido, pese a ser un defecto de la muestra, abre una vía interesante: un mayor estado de agregación previo a aplicar el campo magnético (sea por agregación de las partículas en ausencia de campo o por haber aplicado antes otra excitación magnética) permite obtener cambios más rápidos, porque no se tiene que dar el proceso inicial de agregación, y de mayor magnitud, porque lo que se orientan son agregados en bloque. Por tanto, lo que podría parecer un problema, puede ofrecer ventajas de cara a posibles aplicaciones prácticas. Una vez investigados todos estos procesos y las condiciones que los generan, pueden elegirse adecuadamente todos los parámetros de la muestra y de la medida (concentración, tiempo previo de exposición, longitud de onda e intensidad de campo) para optimizar la respuesta magneto-óptica de cara a su uso en aplicaciones como puede ser un conmutador, Fig. 2.17(a), en el que la transmisión óptica en el estado ON es mucho mayor que en el OFF, habiendo alcanzado hasta un factor 160 en el mejor de los casos, Fig. 2.17(b), si se consiguen las condiciones adecuadas.

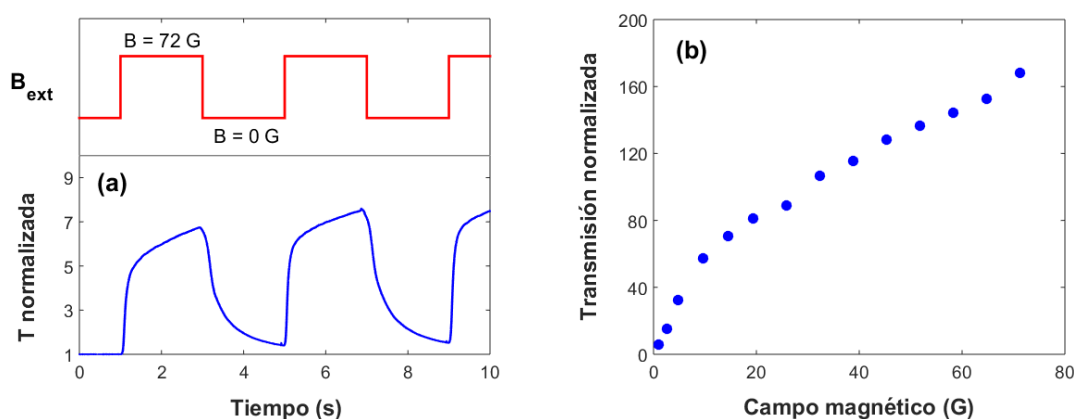


Fig. 2.17. (a) Respuesta magneto-óptica del ferrofluido con las condiciones optimizadas para “seguir” un pulso cuadrado de excitación magnética y (b) cambios máximos alcanzables bajo las condiciones más óptimas.

En cualquier caso, es evidente que estos resultados están lejos de ser aprovechables en la práctica: pese a que los cambios de transmisión son muy interesantes por su gran magnitud, los tiempos de reacción son lentos como para seguir una excitación en forma de pulso cuadrado, como refleja la Fig. 2.17(a). Además de ello, debería solucionarse la precipitación que aparece cuando se forman los agregados o la muestra dejaría de ser útil tras un determinado tiempo, o cuanto menos perdería gran parte de su capacidad.

### 2.2.3. Resumen de la muestra

Este es el primer ferrofluido que hemos estudiado, sirviendo de herramienta para empezar a conocer las dependencias y comportamientos en este tipo de materiales, así como poner a punto el sistema y procedimientos de medida a pesar de las dificultades que ha ofrecido en cuanto a inestabilidad de sus partículas que desemboca en su agregación y precipitación.



Los resultados han mostrado que la respuesta óptica se ve favorecida por una intensidad de campo magnético mayor, si bien la orientación es fundamental para la tendencia a que dé lugar, mostrando en función de ella respuestas ópticas diferentes e incluso opuestas. En ese sentido también es importante la longitud de onda de trabajo ya que determina la velocidad de la respuesta óptica. Combinando ambas características, utilizando  $\lambda = 632.8$  nm hemos obtenido un aumento de transmisión en orientación paralela y un leve descenso en orientación perpendicular, mientras que para  $\lambda = 1250$  nm se ha observado una tendencia contraria en los primeros instantes de la respuesta. Sin embargo, la evolución de este caso ampliando el tiempo de observación nos indica que ambas situaciones siguen un esquema similar en su respuesta magneto-óptica con diferentes ritmos de evolución (en el primer caso mucho más rápidos), que indica una clara dependencia entre tamaños y longitud de onda que será analizada en el Capítulo 3. A su vez, todos estos efectos son claramente dependientes de la concentración de partículas, mucho más pronunciados cuanto mayor es esta. Por último, se puede destacar que en todos los resultados se ha evidenciado la existencia de un campo crítico a partir del cual los cambios sufren una cierta saturación o se rebaja su tasa de evolución.

Por otro lado, las propiedades en cuanto a inestabilidad e irreversibilidad que presenta desembocan en una memoria del sistema dependiente de los procesos ocurridos previamente. Esto puede ser aprovechado para conseguir respuestas mucho más drásticas e interesantes para su posible aplicación fotónica optimizando todos los parámetros que han sido analizados aquí. No obstante, esto no evita que dicha inestabilidad suponga una seria dificultad de cara a su uso en aplicaciones.

## 2.3. Muestra M2

En contraste con la muestra anterior, analizaremos ahora un ferrofluido mucho más estable en el tiempo y reversible a los cambios producidos por el campo magnético externo. Este ferrofluido ofrece una gran capacidad para mantener las partículas dispersas en el coloide sin presentar los problemas de agregación de la muestra anterior: la precipitación de las partículas no se observa hasta pasadas varias horas e incluso días, tiempo suficientemente largo para cualquier medida. Obviamente estas son características fundamentales para cualquier posible aplicación práctica de estas sustancias, pero sobre todo lo es de cara al análisis de la respuesta magneto-óptica y los procesos que puedan acontecer en ellas, alguno de los cuales no ha podido ser estudiado con suficiente detalle en la muestra M1. En esta muestra M2, los agentes estabilizadores que incorpora son los que favorecen estas propiedades, pero ello hace que la respuesta magneto-óptica sea considerablemente más lenta.

Por estas razones, este ferrofluido ofrece la posibilidad de estudiar, analizar y modelizar los comportamientos que tienen lugar en él en función de diversos parámetros característicos que presentamos aquí. Todo ello hace que esta muestra sea trascendental para el desarrollo de nuestro trabajo: el conjunto de medidas más completo se ha realizado con ella y los futuros cálculos y modelizaciones que se introducirán en los próximos capítulos se centrarán en la comparación con los resultados de este ferrofluido.

### 2.3.1. Descripción y caracterización

Tanto para el análisis como para la posterior modelización y simulación del ferrofluido, son drásticamente relevantes un gran número de parámetros relacionados con las partículas

como su tamaño, magnetización, cantidad de recubrimiento, concentración, etc. Por esa razón, es necesaria una caracterización previa de las nanopartículas que componen el coloide.

La muestra, suministrada por la empresa NanoMyp<sup>®</sup>, contiene nanopartículas MagP<sup>®</sup> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con un tamaño hidrodinámico promedio de 184 nm (índice de polidispersidad: Pdl = 0.176) suspendidas en agua con SDS (dodecilsulfato sódico) como fluido portador y agente surfactante respectivamente (referencia 05-01-250 NanoMyp<sup>®</sup>). De cara a posteriores cálculos y modelizaciones, nos interesa conocer el tamaño concreto del núcleo magnético de las partículas. Para ello es necesario el uso de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), método habitual para este tipo de caracterizaciones [26] y que es capaz de resolver tamaños nanométricos. Las imágenes de las nanopartículas de este ferrofluido, Fig. 2.18, manifiestan que el núcleo de magnetita tiene una forma aproximadamente cúbica de unos 80 – 90 nm de lado. El polímero que las recubre y estabiliza en el fluido está compuesto por metacrilato de metilo y etilenglicol di-metacrilato (MMA-co-EGDMA), 58% y 42% en peso respectivamente tal y como indica el suministrador. Este polímero se puede observar más claramente en la Fig. 2.18(b) como la región de tono grisáceo alrededor de los núcleos de magnetita (más oscuros).

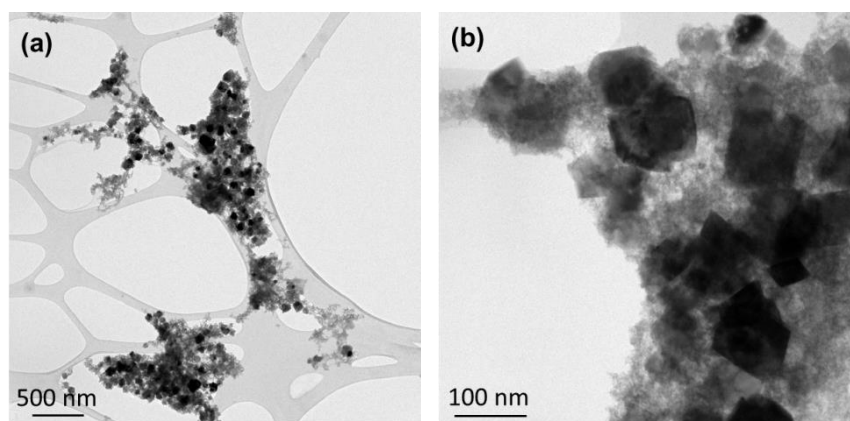


Fig. 2.18. (a) Imagen TEM de las nanopartículas del ferrofluido M2 sin el fluido portador y (b) detalle de un grupo de nanopartículas rodeadas por el polímero.

Por otro lado, uno de los parámetros más relevantes en la respuesta magnética del ferrofluido es su magnetización de saturación por unidad de volumen (o de masa como se representa en estos casos por comodidad). En el caso de nanopartículas con un tamaño suficientemente pequeño para ser consideradas monodominio, este sería también el valor de su magnetización individual. La magnetización de saturación de esta muestra se ha obtenido realizando una curva  $M - B$  de los núcleos de magnetita con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) (modelo 7407, Lake Shore Cryotronics) [26]. La Fig. 2.19 ofrece el resultado obtenido y el ajuste a la teoría de Langevin, ecuación (1.4).

Para este procedimiento, las partículas del ferrofluido deben ser limpiadas para retirar el recubrimiento polimérico que las estabiliza, evitando que este enmascare la señal magnética pudiendo añadir una respuesta diamagnética que no queremos, o sumando una masa extra que no contribuye a la magnetización total. Para ello se han seguido las indicaciones de lavado que ofrece el suministrador para aislar la masa de los núcleos magnéticos de las partículas. La técnica VSM permite obtener la curva  $M - B$  con intervalos variables en la intensidad de campo magnético. La medida se realiza con mayor resolución para campos bajos donde el cambio en la respuesta del material es más crítico.

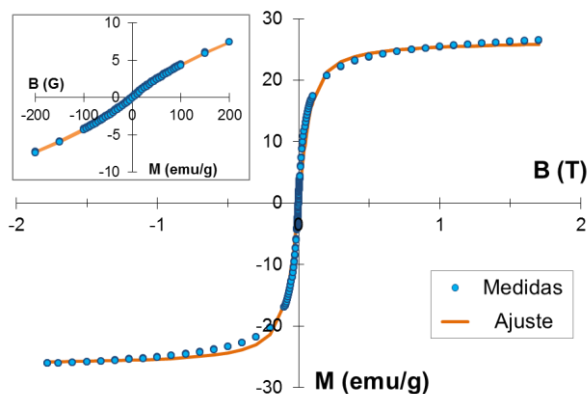


Fig. 2.19. Curva  $M - B$  de las nanopartículas de la muestra M2 a temperatura ambiente.<sup>1</sup> La figura interior muestra con detalle la respuesta con campos magnéticos próximos a  $B = 0$ .

El detalle de la respuesta magnética de las nanopartículas del ferrofluido en campos próximos a cero, figura interior de la Fig. 2.19, confirma que no presentan histéresis magnética en ausencia de campo y por tanto son monodominio, algo fundamental para el comportamiento superparamagnético del ferrofluido. Aumentando la intensidad del campo magnético, el material alcanza un valor de saturación de 26.4 emu/g con campos de apenas décimas de tesla. Consideraremos que, dado su tamaño y en vista de este resultado, podemos suponer cada partícula como monodominio [19,27] con este valor de magnetización para cada una de ellas. Pese a que la magnetita en *bulk* tiene una magnetización de saturación del orden de 90–92 emu/g a temperatura ambiente [26,105], cuando los tamaños de partícula alcanzan la escala nanométrica, se ha observado que dicho valor puede verse reducido hasta un rango en torno a 30 – 50 emu/g [43], debido a la aparición de efectos de forma y superficie que toman más relevancia en tamaños tan pequeños.

### 2.3.2. Medidas de transmisión óptica

La Fig. 2.20(a) ofrece el coeficiente de atenuación de la muestra M2 para el rango visible y NIR con una concentración  $\varphi = 7.1$  mg/mL de masa total de partículas (considerando núcleos magnéticos y polímero estabilizador) por volumen de suspensión.

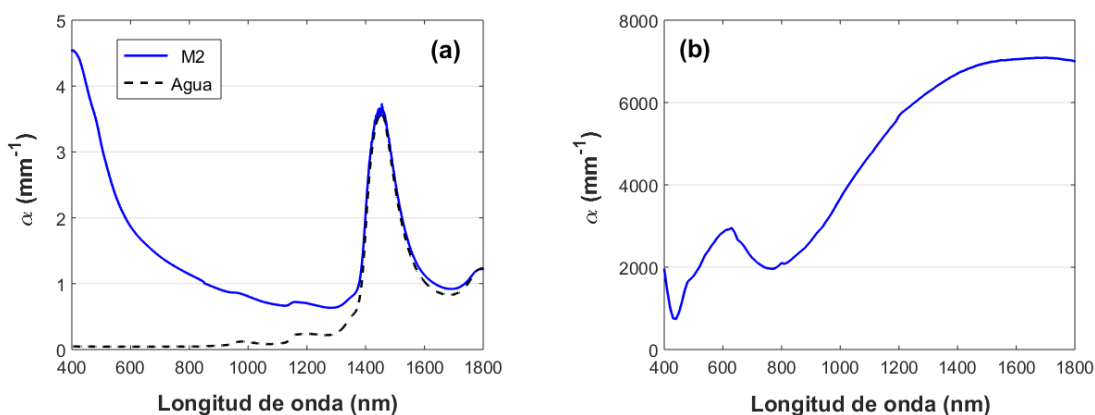


Fig. 2.20. Coeficiente de atenuación de (a) la muestra M2 ( $\varphi = 7.1$  mg/mL) y su fluido portador aislado y (b) de la magnetita [106], ambos en el rango de longitudes de onda de interés para este trabajo.

<sup>1</sup> Conversión de unidades CGS a S.I.:  $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$

Por encima de 1400 nm todas las pérdidas se deben prácticamente en exclusiva a la absorción correspondiente al agua del fluido portador (el espectro aislado del agua es el ya mostrado anteriormente en la Fig. 2.4). Esto nos indica algo llamativo: las partículas no parecen añadir apenas pérdidas para esas longitudes de onda a pesar de que la parte imaginaria del índice de refracción de la magnetita (y por tanto sus pérdidas por absorción), son bastante mayores en ese rango [106], como indica la Fig. 2.20(b). Por tanto, debe existir alguna causa que produzca esta discrepancia respecto a lo que uno espera usando los valores de la Literatura. En la sección 3.1 comprobaremos si la razón puede deberse a la existencia del recubrimiento y la cantidad de este alrededor del núcleo de magnetita.

Hacia longitudes de onda más cortas vemos cómo las pérdidas aumentan a causa de las partículas inmersas en el fluido. Como veremos con más detalle en la sección 3.1, esto se debe por un lado a la absorción de las partículas y, por otro y fundamentalmente, al *scattering* que provocan conforme la longitud de onda se hace más corta y comparable a su tamaño. Ambos espectros de la Fig. 2.20(a) han sido obtenidos usando el espectrofotómetro citado en la subsección 2.2.1. En particular, conviene aclarar que se ha comprobado que el valor obtenido con  $\lambda = 632.8$  nm en esta figura es inferior al medido con nuestro montaje: aquí hemos obtenido  $\alpha = 1.68 \text{ mm}^{-1}$  mientras que con nuestro montaje tenemos un valor  $\alpha = 2.42 \text{ mm}^{-1}$ . Esta diferencia se debe únicamente a la contribución del considerable *scattering* que se observa en la muestra (mucho más notable que en el resto de muestras, como veremos en la sección 3.1). Cuando el *scattering* es tan alto en este tipo de medidas, es posible que parte de la luz enviada en otras direcciones fuera de la de incidencia acabe llegando al detector del espectrofotómetro (vía reflexiones o por medio de las propias paredes de la cubeta que podrían guiar parte de esa luz) y falsee el resultado ofreciendo un valor de atenuación menor. Esto no ocurre en nuestro montaje: primero, la última de las lentes focaliza en el detector únicamente la luz que llega en la dirección de incidencia y, segundo, el detector se encuentra suficientemente alejado y aislado para asegurar que no llega a él luz reflejada en el conjunto del montaje. Además, este problema es exclusivo de esta muestra y esta región del espectro: en el pico centrado en 1450 nm no ocurre ya que ese pico corresponde únicamente a absorción de luz. Todo ello parece indicar que las pérdidas más importantes de este ferrofluido se deben principalmente al *scattering* de las partículas que lo componen.

### **2.3.2.1. Estabilidad de la dispersión**

Como ya hemos mencionado, este ferrofluido tiene una gran estabilidad en el tiempo. La Fig. 2.21(a) lo corrobora presentando la evolución de su transmisión óptica en  $\lambda = 632.8$  nm con una concentración de partículas  $\varphi = 3.5$  mg/mL: tras más de 15 minutos no hay un cambio significativo en su transmisión. Por ello puede considerarse que, en los tiempos de medida que nos van a interesar en esta muestra, no hay problemas de estabilidad y cualquier resultado se deberá únicamente a la respuesta magneto-óptica del coloide.

Primero de todo, es importante saber cómo afecta este hecho a la evolución de la respuesta magneto-óptica para adecuar los tiempos de medida a lo que nos vamos a encontrar. La exposición a campo magnético constante en ambas orientaciones, Fig. 2.21(b), revela que la respuesta magneto-óptica en la orientación perpendicular tarda bastante en llegar a una situación estable (en torno a 12–15 minutos), mientras que en la orientación paralela se alcanza un valor mínimo mucho antes (6 minutos) y entonces se invierte la tendencia, dando cuenta de que la respuesta magnética no alcanza realmente una situación de equilibrio, sino que sigue evolucionando lentamente. Por tanto, el comportamiento en dicha orientación no es muy alejado de la respuesta general que vimos en la muestra M1, salvo que los procesos en M2 son mucho más lentos.

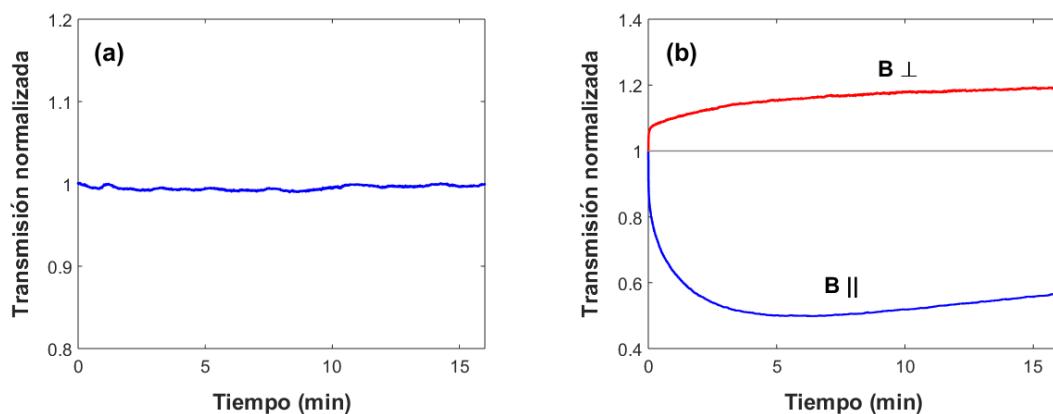


Fig. 2.21. (a) Estabilidad de la transmisión de la muestra M2 en ausencia de campo magnético y (b) evolución de su transmisión en presencia de un campo magnético constante ( $B = 72 \text{ G}$ ) en ambas orientaciones ( $\varphi = 3.5 \text{ mg/mL}$ ,  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ).

En cualquier caso, el aumento de transmisión tras dicha inversión es claramente más leve y progresivo, indicando que el grado de evolución de los agregados no es mucho más significativo, como sí lo era en M1 (al menos en cuanto a su efecto en la transmisión óptica). Esto último se observa mejor en la Fig. 2.22(a) con un tiempo de exposición al campo magnético de 45 minutos (para una concentración algo menor en este caso,  $\varphi = 3.1 \text{ mg/mL}$ ). En ella también se observa que la transmisión de la muestra recupera el valor original cuando se apaga el campo magnético, dando cuenta de la gran estabilidad frente a la agregación y precipitación en comparación con la muestra M1, y de su capacidad para ser reversible pese a haber estado expuesta a campo magnético un tiempo tan prolongado.

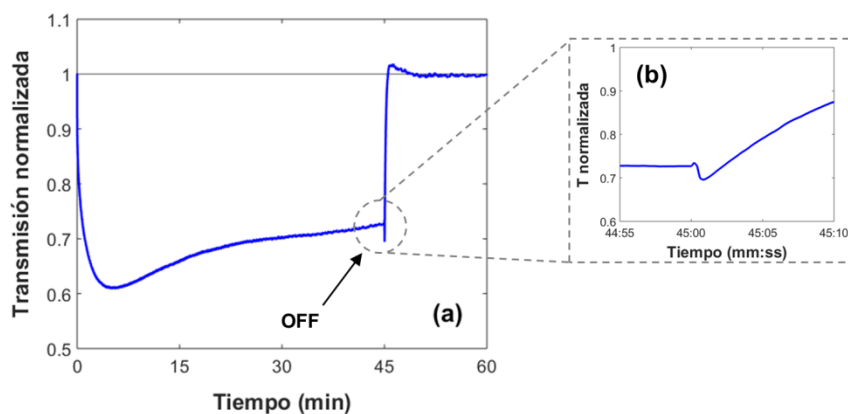


Fig. 2.22. (a) Exposición prolongada a campo magnético paralelo ( $B = 72 \text{ G}$ ) y (b) detalle de la respuesta al ser apagado el campo ( $\varphi = 3.1 \text{ mg/mL}$ ,  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ).

La Fig. 2.22(b) muestra con más detalle la respuesta del ferrofluido al apagar el campo, en la que aparece un pequeño repunte como si la transmisión recorriera en cierto modo el camino inverso. Esto solo se ha observado en esta medida de entre todas las realizadas con la muestra M2, lo cual seguramente está relacionado con el tiempo tan grande de exposición al campo externo que se utiliza, y por tanto del grado de formación que alcancen las estructuras. Este repunte se observa también en algún caso de la Literatura [82].

El tamaño de los agregados que se forman en ella cambia drásticamente respecto a la muestra M1. La Fig. 2.23 presenta una imagen de la muestra M2 con el campo magnético aplicado en dirección perpendicular a la incidencia de la luz. En ella no se pueden apreciar los

agregados como sí ocurría en la Fig. 2.7, lo que indica que su tamaño queda por debajo de la resolución del sistema de visualización (en este caso el correspondiente al montaje de la Fig. 2.3(a):  $2.75 \mu\text{m}/\text{px}$ ), incluso habiendo registrado esta imagen tras 600 s de exposición al campo magnético. En su lugar tenemos el moteado correspondiente a la luz pasando a través del volumen de partículas. Pese a todo, el cambio de transmisión óptica sí que tiene lugar como demuestran las figuras anteriores, indicando que debe existir una respuesta magnética en el ferrofluido que lo provoque, aunque no la podamos apreciar con la cámara.

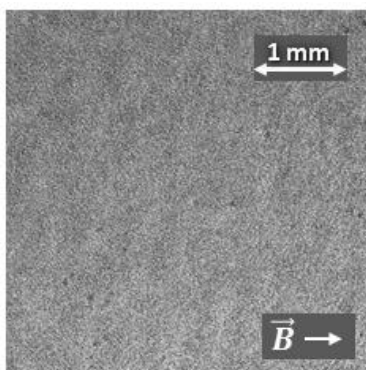


Fig. 2.23. Imagen de la región central de la cubeta con la muestra M2 tras ser expuesta durante 600 s al campo magnético ( $B = 72 \text{ G}$ ) aplicado en dirección perpendicular a la de incidencia de la luz.

### 2.3.2.2. Dependencia con el campo magnético aplicado

El siguiente paso es ver la diferencia que existe en la respuesta en función de la intensidad del campo magnético externo para ambas orientaciones de aplicación respecto a la del haz incidente. Para ello se han realizado medidas con varias intensidades de campo magnético en las mismas dos longitudes de onda que la muestra M1: 632.8 y 1250 nm. Como veremos en el siguiente apartado, ahora la anisotropía generada por el campo en dirección perpendicular sí que va a dar lugar a respuestas dependientes de la polarización de la luz incidente, algo que no se ha observado en la muestra anterior. Por esta razón, es fundamental que en la medida se coloque el polarizador fijo girado  $45^\circ$  (para  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) como indicamos al explicar el montaje (Fig. 2.1), o se trabaje con luz despolarizada (NIR), evitando así influencias de la polarización que serán estudiadas por separado en el apartado 2.3.2.3. Esto mismo se hará en el resto de medidas de esta sección.

Como se analizará con detalle más adelante, y gracias a la experiencia adquirida con M1, los tiempos para que la respuesta de transmisión óptica alcance un valor estable (o el mínimo previo a la inversión) dependen fuertemente de la longitud de onda, siendo la respuesta óptica más lenta para mayores longitudes de onda. Por esta razón, los tiempos de exposición al campo magnético son diferentes para cada longitud de onda, elegidos apropiadamente para no hacer excesivo el tiempo de medida, ya que el interés ahora es únicamente ver la dependencia con el campo magnético aplicado.

Las medidas en 632.8 nm se han realizado con un tiempo de exposición a campo magnético de 180 s, seguidos de otros 180 s para ver el retorno al estado inicial. Las concentraciones empleadas son 7.1 y 3.5 mg/mL para comprobar dos casos diferentes. Los cambios de transmisión, Fig. 2.24, muestran una tendencia opuesta según la dirección del campo: la transmisión óptica del ferrofluido disminuye cuando las cadenas son inducidas en paralelo a la dirección de incidencia, mientras que aumenta cuando lo son en la dirección

perpendicular. Este efecto es mayor cuanto mayor es el campo magnético y, como ocurría en M1, se ve reducido y ralentizado al disminuir la concentración. En cualquier caso, la dependencia con la concentración es más compleja de lo que ofrecen únicamente los resultados con estos dos valores, y será analizada más detalladamente en el apartado 2.3.2.4.

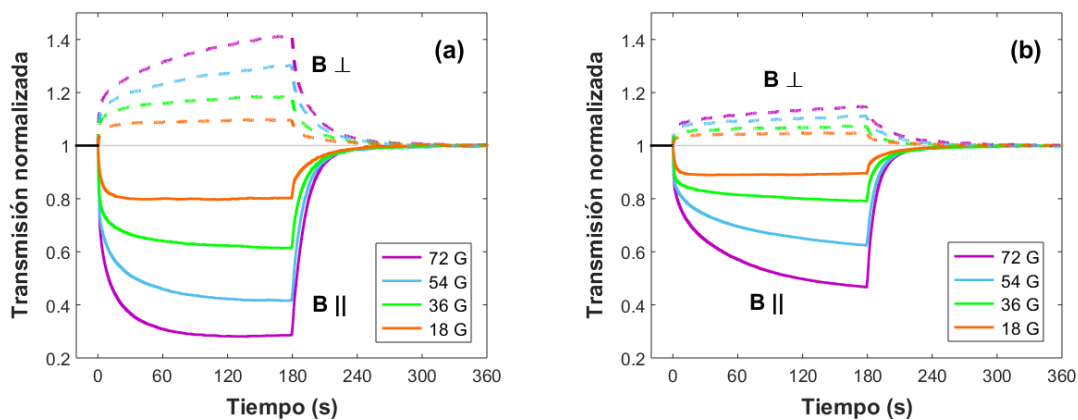


Fig. 2.24. Evolución de la transmisión óptica del ferrofluido ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) con diferentes intensidades y orientaciones de campo magnético para dos concentraciones:  $\varphi = 7.1$  y  $3.5 \text{ mg/mL}$ , (a) y (b) respectivamente.

En ambos resultados se confirma la tendencia de la Fig. 2.21(b), en la que el caso perpendicular queda lejos de estabilizarse con estos tiempos de medida y tiene una evolución más lenta a pesar de que la respuesta inicial es relativamente rápida. En cuanto al caso paralelo, sí que se alcanza este valor estacionario aparente (solo debido a que por ahora no medimos tiempos más largos para ver la inversión de transmisión). Cuando los campos son pequeños, se alcanza un nivel de saturación que podría indicar que los procesos de formación de agregados o cadenas llegan a una situación estable. Esto no ocurre para campos suficientemente intensos. Finalmente, la muestra recupera el estado de transmisión inicial cuando la excitación magnética desaparece, evolucionando de una manera más rápida que cuando fue aplicada. La Fig. 2.25 recoge los valores de la transmisión normalizada alcanzada al final de la exposición al campo magnético ( $t = 180 \text{ s}$ ) para ambas concentraciones y orientaciones de la Fig. 2.24. En ella se incluyen todos los valores de intensidad de campo empleados en las medidas, omitidos en la figura anterior por claridad. Se observa que la respuesta magneto-óptica depende de una manera aproximadamente proporcional a la intensidad de campo magnético, al menos en el rango que nos movemos.

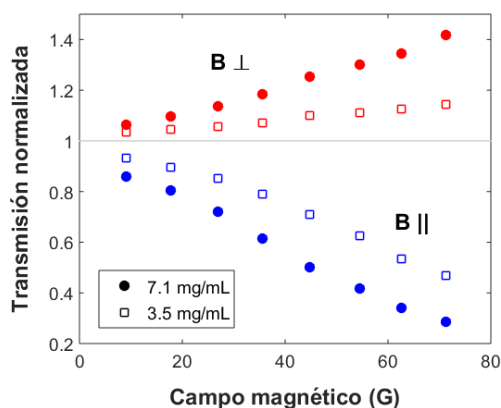


Fig. 2.25. Transmisión alcanzada tras  $t = 180 \text{ s}$  en la Fig. 2.24 en función de la intensidad de campo magnético. Se incluyen los resultados de todas las intensidades aplicadas, omitidas antes por claridad.

Para las medidas con  $\lambda = 1250$  nm se han empleado tiempos de exposición mayores (como preveíamos según lo visto en M1) para que los cambios de transmisión alcancen una situación análoga a lo que ocurre en visible: 600 s de aplicación de campo y 300 s tras su apagado. En este caso nos centraremos en una única concentración,  $\varphi = 7.1$  mg/mL. La Fig. 2.26 recoge los resultados obtenidos.

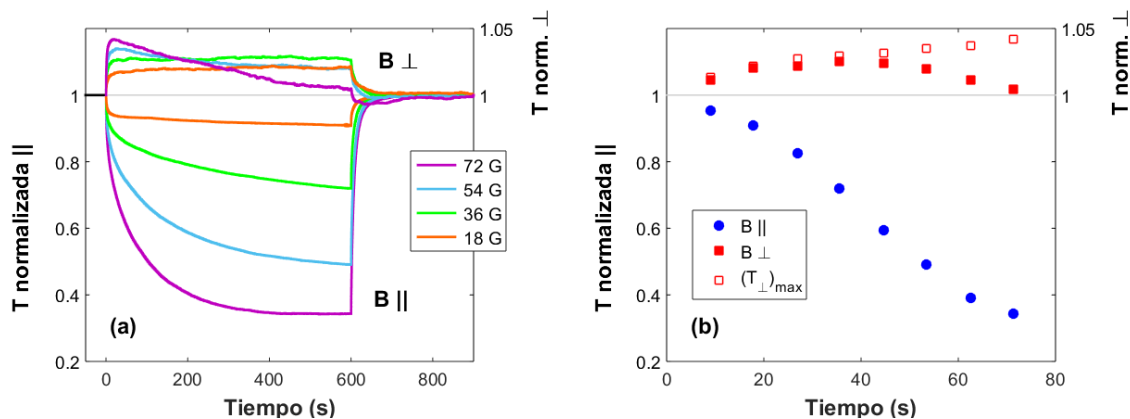


Fig. 2.26. (a) Evolución de la transmisión óptica del ferrofluido y (b) cambio alcanzado tras  $t = 600$  s en función del campo magnético aplicado en ambas orientaciones ( $\varphi = 7.1$  mg/mL,  $\lambda = 1250$  nm). En esta última se incluyen todas las intensidades de campo empleadas, así como el cambio máximo alcanzado con orientación perpendicular antes de la inversión de transmisión ( $\square$ ).

Con la orientación paralela, la Fig. 2.26(a) presenta un comportamiento similar al anterior más allá de ser tiempos de evolución más lentos. Sin embargo, con la orientación perpendicular los resultados son bastante diferentes. La escala de transmisión perpendicular en la Fig. 2.26(a) ha sido aumentada para ver con más detalle esta evolución ya que se trata de cambios muy pequeños (apenas un 4% frente al 40% con la  $\lambda$  del visible). Tras una respuesta inicial de unos 20 s que provoca un leve aumento de transmisión, se produce una inversión de la tendencia en la respuesta óptica que depende claramente del campo magnético, como refleja la Fig. 2.26(b): para campos pequeños en nuestro rango de trabajo, la transmisión queda “rápidamente” estabilizada; a partir de un campo en torno a 35 – 40 G, los cambios de transmisión se invierten. En todo caso, ambas tendencias son mayores conforme mayor es la intensidad de campo empleada. Este efecto es similar al que recoge Sakhnini *et al* [76] quien asocia cada una de las tendencias a un cambio de estructuración en las partículas: una primera fase de formación de agregados y una segunda de fusión de estos. Sin embargo, esta evolución no se ha observado en  $\lambda = 632.8$  nm (ni siquiera en medidas más prolongadas que las mostradas en ese caso, como se comprueba en el siguiente apartado), por lo que no podemos concluir que efectivamente sea esa la razón. No obstante, esto hace evidente que la evolución de las partículas y agregados no llega a saturar aunque la respuesta óptica en estas condiciones de medida sí que lo haga en la orientación paralela.

En cuanto a la respuesta temporal cuando el campo magnético es apagado, la evolución para volver al estado original del coloide es similar a las medidas anteriores en visible. Es llamativo que, a pesar de que el ritmo de evolución en cada longitud de onda es muy diferente, la reacción al apagado es bastante parecida (considerando además que no se trata de tiempos de exposición iguales). Esto se verifica realizando un ajuste de dicha respuesta a la ecuación (2.1) para la orientación paralela del campo. En este caso, las curvas no se ajustan tan fielmente a un comportamiento exponencial único con tiempo característico  $\tau$ , como refleja la Fig. 2.27(a), así que se han realizado también incluyendo una segunda respuesta exponencial adicional en la ecuación (2.1), teniendo ahora tiempos característicos  $\tau_1$  y  $\tau_2$  cada una de las



exponenciales, Fig. 2.27(b). De esta manera, las curvas sí que se ajustan adecuadamente a los resultados.

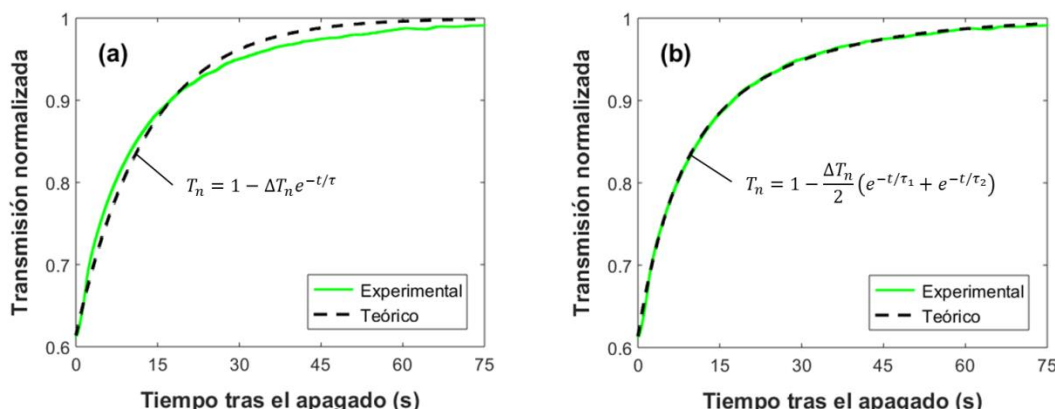


Fig. 2.27. Ajustes exponenciales con uno y dos tiempos característicos, (a) y (b) respectivamente, de la curva de transmisión tras el apagado del campo magnético paralelo de la medida con  $B = 36$  G de la Fig. 2.24(a).

Los tiempos característicos ajustados (tanto como una única exponencial como con dos) para las curvas de apagado del campo magnético para el conjunto de medidas en orientación paralela se muestran en la Fig. 2.28.

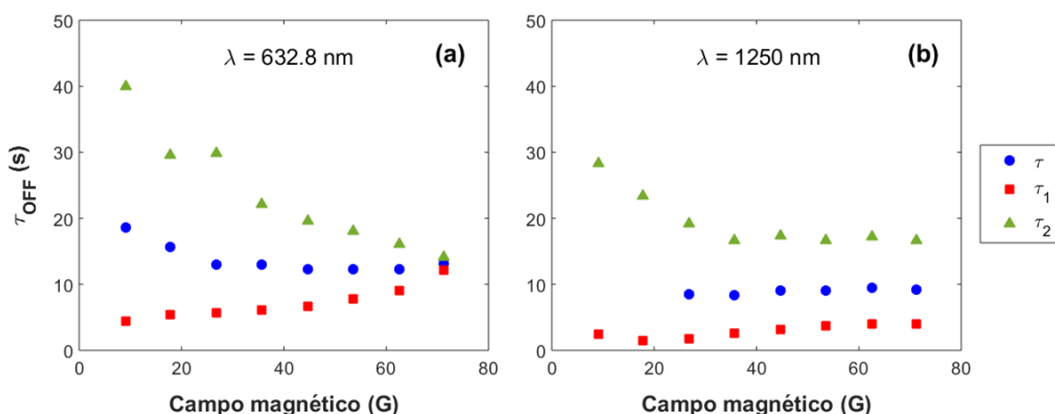


Fig. 2.28. Tiempo característico de la respuesta magneto-óptica de la muestra M2 al apagar el campo magnético en orientación paralela en función del campo magnético aplicado para las dos longitudes de onda de trabajo. Se muestra el tiempo propio  $\tau$  ajustado a partir de la ecuación (2.1), y los correspondientes  $\tau_1$  y  $\tau_2$  al añadir un segundo término exponencial al ajuste.

Esto indicaría que este tipo de respuesta es algo más compleja que un simple ajuste exponencial. Solo cuando el campo magnético aplicado es grande en  $\lambda = 632.8$  nm, los ajustes con un comportamiento exponencial simple son razonablemente fieles a las curvas experimentales. Conforme la intensidad de campo es menor, sobre todo por debajo de un campo característico en torno a 27 G, más se aleja este ajuste de los resultados, hasta el punto de que algún caso en 1250 nm ha tenido que ser descartado, siendo necesario utilizar dos exponenciales que dan lugar a un ajuste más fiel a lo experimental, como hemos visto en la Fig. 2.27. Los tiempos en ambas longitudes de onda no difieren mucho a pesar de que la evolución cuando el campo está encendido sí que lo hace. Por otro lado, no ofrecemos el ajuste para las relajaciones de la orientación perpendicular porque la diferencia que aparece entre ambas longitudes de onda es realmente difícil de interpretar, al menos de forma sencilla.

Las medidas presentadas en este apartado revelan que no se alcanza en ningún momento una situación de equilibrio en la respuesta magnética puesto que queda claro en ambos casos que el ferrofluido sigue sufriendo cambios, más allá de lo progresiva que sea su implicación en la respuesta óptica. Más bien lo que se deduce es que la relación entre tamaños de agregados y longitud de onda sí que hace que la respuesta óptica (no la magnética) pueda alcanzar un equilibrio en un tiempo determinado. Esto es interesante de cara a sacar información de los procesos que tienen lugar en el coloide.

### 2.3.2.3. Sensibilidad a la polarización de la luz incidente

Existen numerosos estudios en la Literatura que describen respuestas ópticas diferentes en ferrofluidos según la polarización de la luz incidente [60,72,86]. El campo magnético induce estructuras con una dirección privilegiada, convirtiéndose en un sistema claramente anisótropo y un posible candidato a favorecer una polarización concreta o girar la polarización incidente [63,107]. Para comprobar si existen estos efectos en nuestras muestras utilizamos el segundo polarizador como ya indicamos en la Fig. 2.1 y mostramos con más detalle en la Fig. 2.29. Recordemos que el caso de interés es únicamente aquel en que el campo magnético se aplica en la dirección perpendicular a la de incidencia de la luz.

El haz de luz incidente llega a la cubeta con polarización lineal tras pasar por el primer polarizador ( $P_1$ ). Antes de continuar, es conveniente aclarar el convenio de ángulos que usaremos: se tomará el eje vertical como referencia,  $\theta = 0$ , con rotación dextrógira respecto al sentido de propagación de la luz como eje de giro, de modo que el ángulo de  $P_1$  será de  $-45^\circ$ , Fig. 2.29. Según este convenio, la dirección en la que es aplicado el campo magnético tiene un ángulo de  $90^\circ$  y nos interesará estudiar las polarizaciones paralela ( $E_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $E_{\perp}$ ) a este, es decir, horizontal ( $90^\circ$ ) y vertical ( $0^\circ$ ) respectivamente.

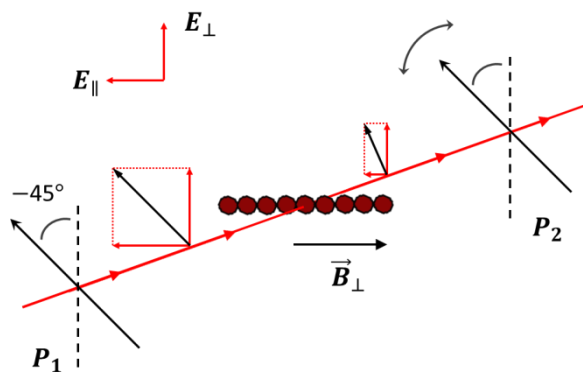


Fig. 2.29. Montaje experimental de los polarizadores para estudiar el cambio en la polarización de la luz incidente debido a la anisotropía generada por el campo magnético en orientación perpendicular.

En primer lugar se ha medido la evolución temporal de la transmisión óptica para ambas polarizaciones del haz de luz incidente. La concentración empleada ha sido  $\varphi = 7.1$  mg/mL por ser la que mayores cambios presenta (como veremos en el siguiente apartado), y se ha empleado la longitud de onda  $\lambda = 632.8$  nm y nuestro campo magnético máximo ( $B = 72$  G) por ser las condiciones en que se maximiza la diferencia entre polarizaciones en esta muestra. Como vimos con esas mismas condiciones en la Fig. 2.24(a), la evolución temporal con esta orientación no llegaba a estabilizarse en los tiempos utilizados entonces, así que ahora ampliaremos el tiempo de aplicación del campo magnético hasta 600 s. Los resultados se muestran en la Fig. 2.30, donde se incluye también una medida sin el segundo polarizador por comparación.

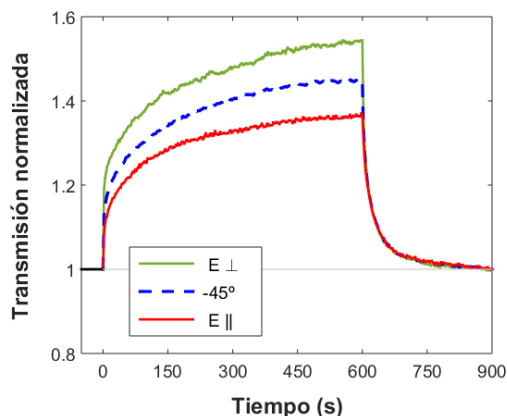


Fig. 2.30. Evolución de la transmisión óptica del ferrofluido detectada con las diferentes polarizaciones estudiadas respecto a la dirección del campo magnético ( $\varphi = 7.1 \text{ mg/mL}$ ,  $\lambda = 632.8$ ).

Se observa que la transmisión con polarización perpendicular a las cadenas se ve favorecida respecto a la polarización paralela. Este resultado está de acuerdo con las tendencias observadas en la Literatura [60], sin entrar a comparar la magnitud de los cambios que será específica de cada ferrofluido.

A la vista de este resultado dependiente de la polarización, hemos de comprobar si existe birrefringencia en el ferrofluido al ser expuesto al campo magnético como ocurre en algunos estudios [86]. Esta comprobación consiste en medir la intensidad de luz transmitida en función del ángulo del segundo polarizador,  $P_2$ . Los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones que antes se muestran en la Fig. 2.31, en la cual se ha normalizado la intensidad transmitida respecto al máximo de cada serie de medidas para poder comparar los resultados entre sí.

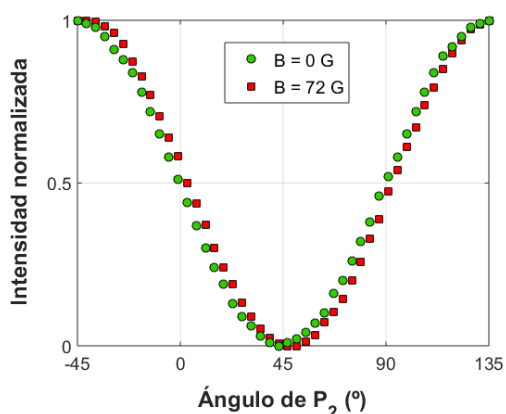


Fig. 2.31. Intensidad a la salida de la muestra normalizada respecto al máximo en ausencia y presencia del campo magnético ( $B = 72 \text{ G}$ ) en función del ángulo del segundo polarizador,  $P_2$ .

La primera medida corresponde a la intensidad transmitida en ausencia de campo magnético en función del ángulo de  $P_2$ . Este resultado muestra una dependencia como la prevista por la conocida ley de Malus: la intensidad transmitida en ausencia de campo es la misma para las polarizaciones vertical y horizontal ( $0^\circ$  y  $90^\circ$ ), y nula al quedar ambos polarizadores cruzados (cuando  $P_2$  está puesto a  $+45^\circ$  según nuestro convenio). Esto corrobora que el polarizador  $P_1$  está perfectamente alineado como pretendíamos, algo fundamental para el resto de medidas de transmisión óptica en que nos interese evitar dependencias con la

polarización. Obviamente este procedimiento forma parte de la preparación del montaje aunque, por conveniencia respecto a la muestra empleada para ello, resulta más adecuado mostrarlo ahora.

La segunda medida corresponde a la misma dependencia una vez es aplicado el campo magnético externo. Como hemos visto hasta ahora en esta muestra, la transmisión óptica bajo esta orientación tarda mucho en alcanzar un nivel estable. Para asegurar que la intensidad de luz transmitida no dependa de la evolución temporal del coloide a lo largo del registro de medidas, el campo magnético es aplicado durante un tiempo previo de 20 minutos, el cual hemos comprobado que es suficiente para que la transmisión pueda considerarse estabilizada. Ahora, la curva obtenida sufre un ligero desplazamiento respecto al resultado sin campo magnético como consecuencia de la anisotropía inducida. Comprobamos que sigue habiendo un ángulo determinado en que la luz se extingue, por tanto no se aprecia birrefringencia en el coloide: lo observado aquí es únicamente dicroísmo, según el cual una de las dos polarizaciones (en este caso la paralela) sufre mayor atenuación, lo que provoca un giro del plano de polarización de  $3.5^\circ$  hacia el eje perpendicular a las cadenas.

Bajo otras condiciones del ferrofluido o de la propia medida (longitud de onda, concentración, o menor intensidad de campo), este giro del plano de polarización es claramente inferior, así que no vemos necesario profundizar más en ese sentido al tratarse ya de diferencias sensiblemente pequeñas en comparación con el error de las medidas. Por otro lado, en la muestra M1 no se ha observado esta dependencia con el estado de polarización del haz de luz (al menos con la sensibilidad de nuestro montaje), y las razones de ello se analizarán en la sección 3.1. Lo mismo ocurre en las muestras que se expondrán en la sección 2.4. En ellas, igual que en M1, los cambios de transmisión en esta orientación del campo son bastante pequeños, lo que hace que en caso de que realmente existan, sean difícilmente observables.

En resumen, aunque representadas en transmisión normalizada se trata de diferencias significativas, la respuesta magnética de este ferrofluido revela un pequeño giro del plano de polarización. No obstante, es interesante haber comprobado este efecto para su comparación con posteriores cálculos del trabajo, así como para tener los cuidados oportunos en el resto de medidas donde no interesa esta contribución. Además, dado que en esta muestra no somos capaces de visualizar las estructuras que se forman, este resultado verifica que sí que tienen lugar, como comprobaremos en la sección 3.1. En cualquier caso, los efectos no suponen un cambio mucho más interesante donde profundizar experimentalmente (además del retraso de tiempo que conllevaría duplicar cada medida en orientación perpendicular), por lo que el resto de medidas realizadas en esta muestra M2 se hará únicamente con el primer polarizador fijo a  $-45^\circ$  para igualar las contribuciones paralela y perpendicular a la entrada de la muestra.

#### **2.3.2.4. Dependencia con la concentración**

Como vimos en la muestra M1, la concentración de partículas en el ferrofluido es un factor muy importante para la respuesta magneto-óptica. En aquel caso realizamos una primera aproximación con tan solo tres concentraciones debido a las dificultades de aquella muestra. Sin embargo, como recogen algunos autores en la Literatura [5], la dependencia de la respuesta magneto-óptica con la concentración no es aparentemente sencilla. La estabilidad y la respuesta mucho más lenta que presenta M2 ofrecen una gran oportunidad para estudiar detalladamente cómo afecta la concentración del coloide a la respuesta óptica resultante. Para ello, se ha decidido utilizar la longitud de onda de 632.8 nm visto que los tiempos necesarios para ver todas las fases de evolución son considerablemente menores y, dado que el número de medidas es grande, el tiempo de trabajo en el laboratorio es asumible de esta forma.

En primer lugar, es bien conocido como consecuencia de la ley de Beer, y así se puede concluir en los modelos teóricos que usaremos en el Capítulo 3, que la transmisión óptica de una suspensión de partículas depende de la concentración de partículas de una manera exponencial para concentraciones suficientemente bajas. Esta relación se comprueba en nuestra muestra como refleja la Fig. 2.32, donde la transmisión absoluta medida con diferentes concentraciones se ajusta perfectamente a una curva exponencial.

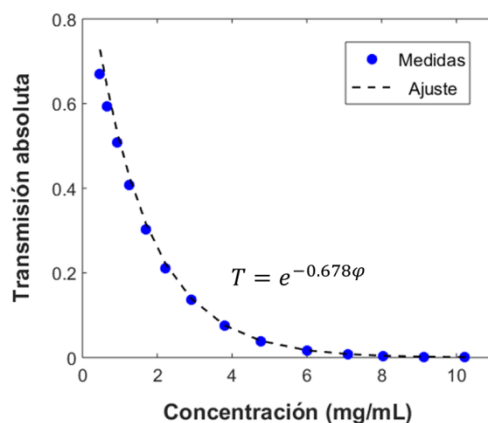


Fig. 2.32. Transmisión óptica absoluta del ferrofluido M2 en función de su concentración de partículas y ajuste de los puntos a una curva exponencial.

Por encima de 7 mg/mL la transmisión se ve reducida a un valor por debajo del 0.1%. La limitación de concentraciones que podremos utilizar viene marcada por la capacidad del sistema de detección para discriminar entre señal procedente de la muestra y ruido electrónico. Por esta razón, la concentración más alta que hemos podido emplear es de 10.2 mg/mL, valor hasta el cual se ha comprobado que se mantiene la dependencia exponencial expuesta en la Fig. 2.32.

Para comprobar la dependencia de la respuesta magneto-óptica con la concentración del coloide, se ha medido la evolución de la transmisión óptica para cada concentración de la figura anterior. Por agilidad en el proceso de medida, para concentraciones bajas no se han realizado todas las medidas con ambas orientaciones del campo. La orientación paralela es la que ha ofrecido en todo momento cambios mayores y que parecen incorporar más información a la vista de la inversión que tiene lugar en la evolución, por lo que a bajas concentraciones (donde se espera que los cambios de transmisión sean cada vez menos sensibles) se utilizará esta orientación preferentemente. Sin embargo, sí que se harán algunas medidas selectivamente en la orientación perpendicular para confirmar las tendencias. Los tiempos de aplicación y apagado del campo magnético son 600 y 300 s respectivamente, utilizando en cada caso cuatro valores de intensidad de campo magnético. Este cambio en los tiempos respecto a los de la Fig. 2.24(a) se debe a que, pese a usar la misma longitud de onda, cabe esperar que la reducción de la concentración frene considerablemente la evolución de los procesos, por lo que es conveniente hacer medidas más prolongadas que entonces.

Hemos de mencionar que, fruto de que el conjunto de la investigación es dinámica por la experiencia que se va adquiriendo de los resultados mostrados en este y siguientes capítulos, las medidas de ambas figuras se realizaron con una separación en el tiempo de un año. De ello podemos destacar un aspecto interesante: la estabilidad de la muestra no se ha visto perjudicada con el paso del tiempo. Se ha comprobado que, salvo que la reacción en los segundos iniciales tras la aplicación del campo es algo más rápida conforme la muestra “envejece”, la magnitud de la respuesta apenas se ha visto afectada, como sí que ocurre en

algunos estudios [66,83]. Este es un aspecto realmente positivo a la vista de la dificultad de conseguir la estabilidad de los ferrofluidos como ha quedado evidenciada en M1.

La Fig. 2.33 muestra la evolución de la respuesta óptica bajo el valor máximo de campo magnético empleado ( $B = 72$  G) en cada una de las concentraciones. Los resultados se han separado por claridad en dos gráficas por debajo, (a), y por encima, (b), de una concentración de 7.1 mg/mL en la que, como puede observarse, se invierte la tendencia de los cambios de transmisión que tienen lugar. Se representa en cada una de ellas la curva correspondiente a la concentración de 7.1 mg/mL para poder compararlas más fácilmente.

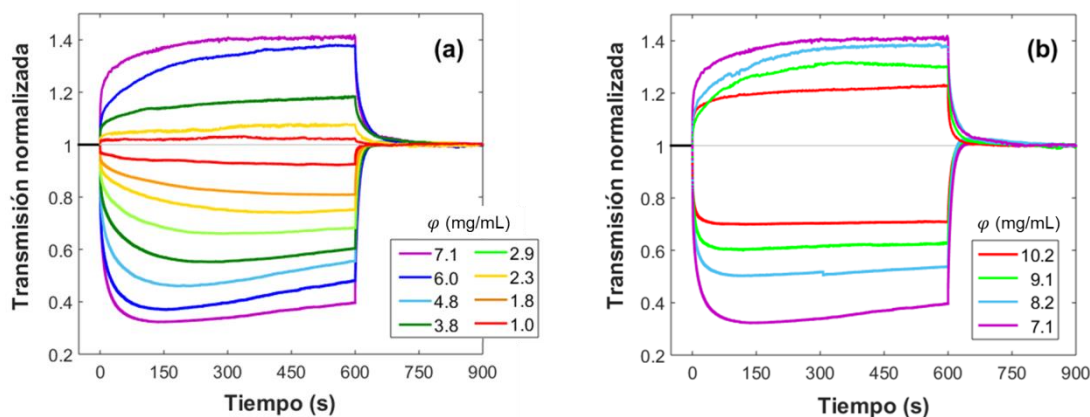


Fig. 2.33. Evolución de la respuesta magneto-óptica de la muestra M2 en función de la concentración en ambas orientaciones del campo magnético ( $B = 72$  G). Por claridad, se presentan por separado las curvas medidas para bajas y altas concentraciones, (a) y (b) respectivamente.

Por encima de una concentración suficiente (en torno a 2.3 mg/mL), se observa un mínimo en la evolución de la respuesta magneto-óptica bajo la orientación paralela del campo magnético, tal y como vimos en la Fig. 2.22 y en la muestra M1. El tiempo que tarda la curva en alcanzar este mínimo de transmisión depende claramente de la concentración, algo que ya se observó sin entrar en más detalles en la muestra M1 (apartado 2.2.1.3).

Los tiempos a los que se produce la inversión de la respuesta óptica bajo orientación paralela se muestran en la Fig. 2.34(a). Los valores de transmisión óptica alcanzada en los mínimos y máximos de la respuesta en orientación paralela y perpendicular respectivamente quedan recogidos en la Fig. 2.34(b). En la orientación paralela este valor corresponde al alcanzado en los tiempos de la Fig. 2.34(a), mientras que en la orientación perpendicular coincide en todos los casos en  $t = 600$  s ya que esa respuesta no se ve invertida. En ambas figuras se incluyen los resultados obtenidos con cuatro intensidades de campo magnético.

En la Fig. 2.34(a) se aprecia cómo los tiempos necesarios para que se produzca esta inversión son más cortos conforme aumenta la concentración. Estos valores son similares para todas las intensidades empleadas salvo para la de menor valor, 18 G. En ese caso, la muestra no evoluciona mucho más allá de la primera reacción inicial. Esta diferencia entre intensidades de campo coincide con el campo característico o campo crítico observado en los ajustes de la Fig. 2.28 en torno a 27 G. Por otro lado, en la Fig. 2.34(b) se comprueba la compleja dependencia de la transmisión con la concentración de partículas. Hasta una concentración en torno a 7 mg/mL, los cambios de transmisión aumentan de forma aproximadamente lineal con la concentración. A partir de ese valor, esta tendencia se invierte y da lugar a respuestas menores. Esta dependencia es similar a la que se puede apreciar en los resultados recogidos por Ivey *et al* [5].

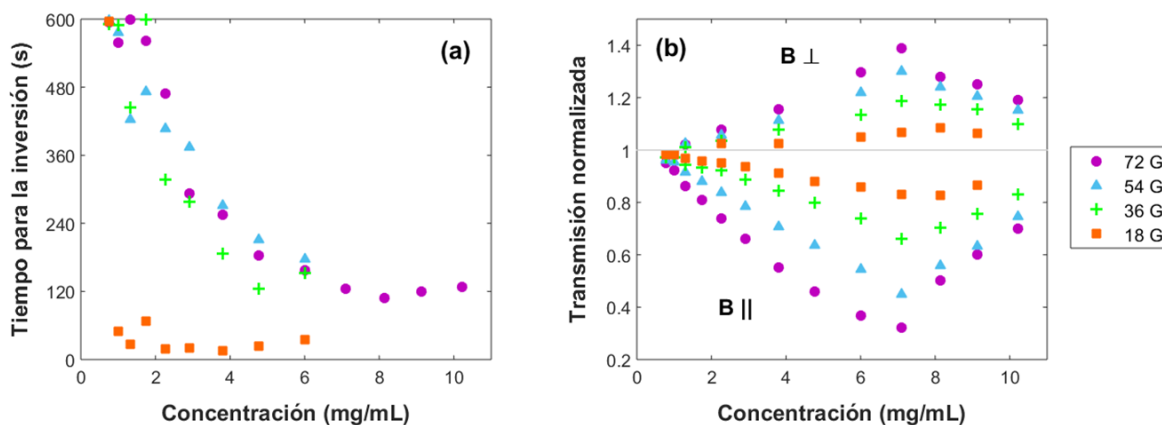


Fig. 2.34. (a) Tiempo en el que se produce la inversión en la transmisión óptica de las medidas con campo magnético en orientación paralela de la Fig. 2.33, y (b) transmisión mínima o máxima alcanzada en cada orientación en función de la concentración de partículas, para cuatro valores del campo magnético aplicado.

En resumen, queda evidente que la concentración es un parámetro fundamental para tener en cuenta en cualquier estudio y modelización de ferrofluidos así como para la optimización de las capacidades de su respuesta óptica, tanto en magnitud como en el tiempo de evolución. El análisis de estos resultados será mucho más claro una vez se expongan los Capítulos 3 y 4, en los que volveremos a ellos.

### 2.3.2.5. Dependencia con la longitud de onda

Este ferrofluido también nos permite estudiar con más detalle la dependencia con la longitud de onda, vista su importancia en la respuesta magneto-óptica. El cambio de las propiedades ópticas de la suspensión no tiene por qué ser el mismo para todas las longitudes de onda, la interacción entre luz y materia desemboca en fenómenos que dependen de la longitud de onda de la luz [54]. Por un lado, el índice de refracción complejo de los materiales depende fuertemente de  $\lambda$ , tanto el del fluido portador como el de la propia magnetita, como hemos visto en los correspondientes espectros. Por otro, el *scattering* de luz por partículas esféricas tiene una relación compleja con  $\lambda$  incluso si los índices de los materiales fueran constantes (para ello dedicaremos la sección 3.1). Y por último, fenómenos como la difracción e interferencias por supuesto también dependen de  $\lambda$ . Hay que sumar a todo ello la variación de tamaños y formas como consecuencia de la agregación de las partículas. Por lo tanto, es evidente que la respuesta magneto-óptica debe depender de la longitud de onda, tanto en su magnitud como en su evolución temporal en tanto en cuanto estará ligada al cambio de tamaño de los agregados dispersos en el fluido portador.

Para comprobar estos fenómenos, mediremos la respuesta para varios valores de  $\lambda$  en el rango NIR que permite nuestro montaje. La razón de hacer las comprobaciones en esta región es que en ella, salvando el pico de absorción, la muestra presenta menos pérdidas (de haber querido hacerlo en visible habría sido necesaria una fuente policromática mucho más potente para que la señal detectada fuera mínimamente distinguible del ruido electrónico). Para ello, se ha realizado una medida con aplicación (600 s) y apagado (300 s) del campo magnético en varias longitudes de onda discretas del NIR. Visto que la orientación perpendicular en  $\lambda = 1250$  nm (Fig. 2.26) mostró cambios muy pequeños y con una evolución muy dependiente del tiempo (que no pretendemos analizar en este apartado), se ha optado por hacer las medidas de este apartado solo con la orientación paralela del campo magnético. La concentración de

partículas utilizada es de nuevo  $\varphi = 7.1$  mg/mL. Los resultados se muestran en la Fig. 2.35(a) observándose una clara diferencia en la magnitud y evolución de la respuesta óptica.

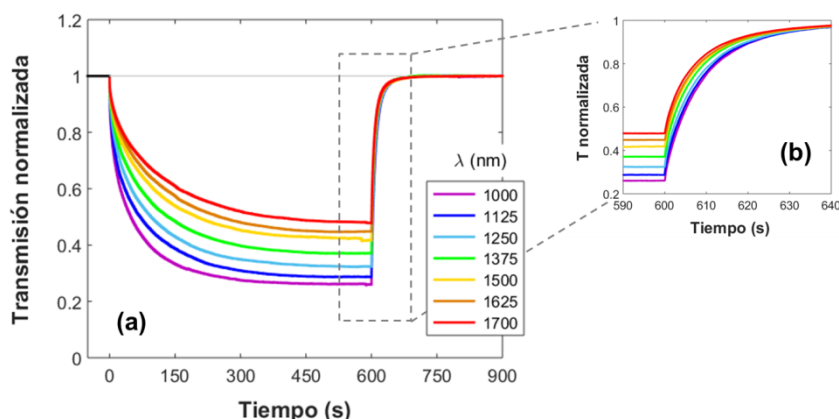


Fig. 2.35. (a) Transmisión del ferrofluido M2 en función del tiempo para diferentes longitudes de onda empleadas en NIR ( $B = 72$  G,  $\varphi = 7.1$  mg/mL) y (b) detalle de las respuestas al apagar la excitación magnética.

Es evidente que, dado que la concentración y el valor de campo magnético es el mismo para todas ellas ( $B = 72$  G), y por tanto la respuesta magnética en la suspensión debe ser la misma en cada instante de tiempo, estas diferencias son únicamente debidas a la diferente interacción de la luz con las partículas o agregados de partículas de la suspensión para cada longitud de onda. Más allá de los distintos fenómenos mencionados antes que pueden influir en detalles de estas respuestas ópticas, a grandes rasgos se puede pensar que si  $\lambda$  aumenta, el cociente entre tamaño de partículas y  $\lambda$  disminuye, produciendo cambios de transmisión menores como refleja la Fig. 2.35(a). A esto hay que sumar que, como la evolución magnética del ferrofluido debe ser la misma en cada curva, la evolución de dicho cociente también se hace menos relevante al aumentar  $\lambda$  propiciado cambios más lentos. Estas dependencias se analizarán con más detalle en el Capítulo 3.

Por otro lado, la Fig. 2.35(b) muestra el detalle de la respuesta al apagar el campo magnético. En este caso, no se observa que la evolución dependa de la longitud de onda, sufriendo en todos los casos la misma respuesta temporal con tiempos característicos similares a los obtenidos en la Fig. 2.28 con esta intensidad de campo (omitimos mostrar los resultados del ajuste por simplificación). Esto sí que resulta llamativo puesto que la evolución al aplicar campo sí que es temporalmente diferente como se ve a simple vista en la Fig. 2.35(a).

### 2.3.2.6. Dependencia con la temperatura

Por último, y aunque sea solo de forma cualitativa para tener una visión general, es interesante hacernos una idea de la influencia de la temperatura en los fenómenos que estudiamos. La respuesta magnética del ferrofluido depende de la temperatura por dos vías. Una es de manera directa en el cociente entre energía térmica y magnética (ecuación (1.4)), aquel que determina si la energía que aporta el campo externo a las partículas es capaz de vencer a la dispersión térmica para orientarlas. La segunda tiene que ver con la viscosidad del fluido portador, la cual depende de la temperatura según el medio en cuestión, en este caso agua, como muestra la Fig. 2.36. La viscosidad interviene en la capacidad de difusión de traslación y rotación de las partículas, ecuación (1.15), así como en la fricción a sus movimientos (como detallaremos en el apartado 4.1.1.2). Por ello se espera que existan diferencias en los comportamientos en la transmisión óptica, tanto en su magnitud como en su



evolución temporal, si bien es difícil descifrar estrictamente una dependencia concreta teniendo en cuenta que está involucrada por diferentes vías.

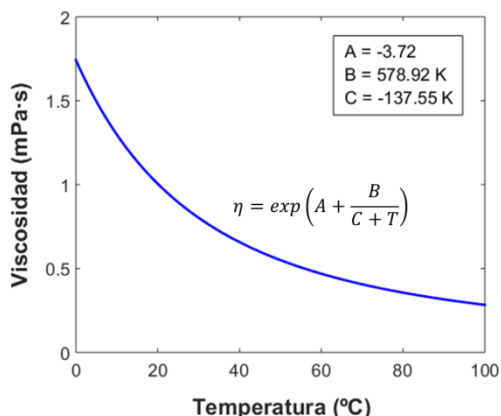


Fig. 2.36. Viscosidad dinámica del agua en función de la temperatura a partir de la ecuación de Vogel [108].

Para comprobarlo se medirá la evolución de la transmisión óptica del ferrofluido con cuatro temperaturas. Dado que el montaje no permite un control estricto de la temperatura, estas serán únicamente orientativas puesto que solo nos interesa observar los diferentes comportamientos. La medida más simple corresponde a temperatura ambiente (22°C), tal y como se han realizado el resto de medidas en todo este capítulo. El resto de temperaturas se consiguen sumergiendo la muestra en baños térmicos (5°C y 60°C), o bien calentándola aproximándola lo suficiente a la fuente de luz del segundo montaje. En estos casos, no podemos mantener la temperatura de la muestra estable una vez es colocada en su posición de medida ya que complicaría mucho el experimento, por lo que cabe esperar que la muestra se caliente o enfríe en cada caso a lo largo de la medida. Las medidas se van a realizar con una concentración de 7.1 mg/mL y  $\lambda = 632.8$  nm. En esas condiciones se ha visto previamente una respuesta óptica más grande y más rápida, así que nos limitaremos a medidas de 180 s de aplicación de campo magnético y 180 s tras su apagado. El campo magnético ( $B = 72$  G) se aplicará únicamente en la orientación paralela. La Fig. 2.37 muestra los resultados obtenidos.

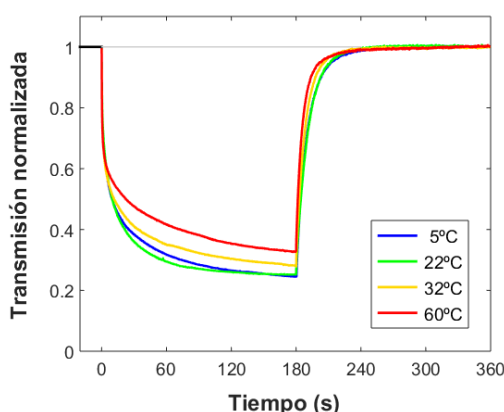


Fig. 2.37. Evolución de la transmisión óptica de la muestra M2 ( $\varphi = 7.1$  mg/mL,  $\lambda = 632.8$  nm) aplicando el campo magnético ( $B = 72$  G) en orientación paralela con varias temperaturas del coloide.

La primera consecuencia que se observa a grandes rasgos es que el cambio máximo de transmisión depende significativamente de la temperatura del ferrofluido: cuanto mayor es la

temperatura de la muestra, menor es el cambio producido. Dado que la transmisión alcanzada en cada caso es algo diferente, para poder analizar la dependencia temporal es recomendable renormalizar las curvas de la Fig. 2.37 para que los puntos inicial y final de ambas respuestas al encendido y al apagado del campo magnético coincidan. Para ello, se representará el porcentaje del cambio producido a cada instante de tiempo respecto al máximo alcanzado tras  $t = 180$  s. La Fig. 2.38 muestra esta comparativa en la que se amplían los primeros 50 segundos de cada curva para ver las reacciones a los cambios de campo magnético.

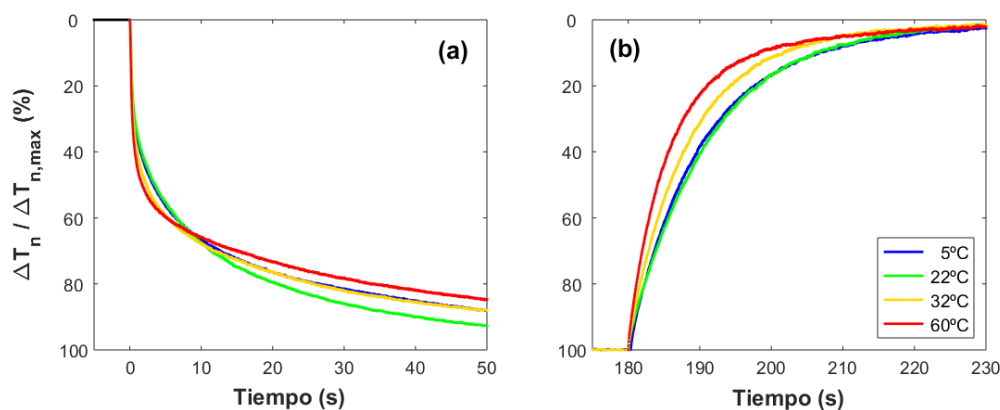


Fig. 2.38. Ampliación de la respuesta temporal en (a) la aplicación y (b) el apagado del campo magnético en la Fig. 2.37. En ambas figuras se ha normalizado la evolución respecto al cambio máximo alcanzado en  $t = 180$  s para comparar adecuadamente los ritmos de evolución.

En lo correspondiente a la aplicación de campo magnético, Fig. 2.38(a), se pueden apreciar dos etapas diferentes. La primera de ellas se da en los segundos iniciales, donde la respuesta es más rápida cuanto mayor es la temperatura. Esto parece indicar que en estos momentos domina la dependencia de la viscosidad: mayor temperatura implica menor viscosidad (Fig. 2.36) favoreciendo la movilidad de las partículas, tanto en su rotación para orientarse con las líneas de campo, como en su traslación para comenzar a formar los agregados. En la segunda, la evolución es más lenta a mayores temperaturas. Interpretamos que ahora es la agitación térmica la que se impone, dificultando la evolución de los agregados que necesitarían recoger partículas más alejadas que antes. Es por tanto lógico que la energía de su interacción se reduzca y se haga más comparable a la agitación térmica, ralentizando su efecto en la transmisión óptica. Por este mismo motivo, el cambio final es menor para temperaturas mayores puesto que esa dependencia es la que termina determinando la tendencia global.

En cuanto a la reacción tras el apagado del campo magnético, Fig. 2.38(b), los procesos se deben únicamente a la agitación térmica que deshace los agregados y redispersa las partículas. En este caso, tanto la agitación térmica como la viscosidad van de la mano favoreciendo la difusión cuando la temperatura de la muestra es mayor. Podemos ver que la temperatura más fría es muy similar a la ambiente, seguramente porque al cabo de la medida la muestra se ha podido calentar lo suficiente.

### 2.3.3. Resumen de la muestra

Este segundo ferrofluido ha mostrado un comportamiento totalmente estable y reversible, ofreciéndonos la posibilidad de hacer un estudio mucho más completo para describir los efectos magneto-ópticos que tienen lugar en estas sustancias. Esto ha permitido estudiar con detalle dependencias respecto a parámetros de la medida como intensidad y

orientación del campo magnético, longitud de onda y sensibilidad a la polarización, así como parámetros intrínsecos del propio material como su temperatura y concentración de partículas. En todos ellos se ha observado un comportamiento generalizado de disminución de la transmisión en la orientación paralela, seguida de una incipiente inversión en la respuesta óptica, mientras que al aplicar un campo magnético en dirección perpendicular se ha observado un aumento de la transmisión.

Por otro lado, la respuesta óptica inducida es claramente mayor conforme aumenta la intensidad de campo o conforme se utiliza una longitud de onda menor, si bien ante otros parámetros como la temperatura del medio portador o la concentración de partículas, las tendencias se tornan más complejas. En ese sentido, un resultado interesante es la existencia de una concentración concreta a la que los efectos ópticos provocados se maximizan. Esta particularidad, que no se comprobó en la muestra M1 por sus problemas de estabilidad, será considerada en las muestras que estudiamos en la siguiente sección, para trabajar siempre con concentraciones que optimicen los cambios de transmisión en ellas.

Esta muestra por sí sola refleja la dificultad de describir y modelizar la respuesta magneto-óptica de un ferrofluido en base a todos los parámetros involucrados. Por esta misma razón, al tener una serie de medidas tan completa y habiendo aislado en lo posible cada una de las dependencias, este ferrofluido será objeto principal de estudio con modelos analíticos en el Capítulo 3 de cara a dar cuenta de todos los resultados, tendencias y procesos observados o deducidos en esta sección. De igual manera, será empleado como ferrofluido de referencia con el que poner a punto las simulaciones que desarrollaremos en el Capítulo 4. Es importante remarcar que en esta muestra no se han observado directamente las formaciones que tienen lugar, pero sí los efectos en la transmisión que provocan así como evidencias indirectas como es el efecto sobre la polarización. En los siguientes capítulos trataremos de comprobar si el hecho de que se formen estructuras aparentemente pequeñas concuerda con estos resultados en base a los modelos que emplearemos en ambos capítulos.

## **2.4. Otras muestras**

Como se ha expuesto en las secciones anteriores, hay una fuerte contraposición entre la estabilidad del ferrofluido y su respuesta magneto-óptica, en magnitud y velocidad. Ambas son fundamentales para cualquier posible estudio y aplicación, de modo que es necesaria una correcta elección del tipo y cantidad de recubrimiento que optimice las propiedades del coloide. Otra posibilidad para favorecer la estabilidad es modificar la viscosidad del fluido portador. Este parámetro es determinante para la fricción a los movimientos de traslación y rotación de las partículas que interactúan también con el medio [42]. Sin embargo, también es protagonista en la dispersión térmica en el ferrofluido (subsección 1.2.3). Un fluido menos viscoso (como en esta sección será el hexano) opondrá menos resistencia al movimiento de las partículas en su reacción al campo magnético, pero también favorecerá su dispersión térmica. Esta misma dependencia ocurre de forma similar entre el tamaño de partícula y su movilidad en el fluido. De nuevo, tenemos una contraposición de intereses entre estabilidad y respuesta.

Además de ello, otro parámetro importante que se deriva del proceso de síntesis de los ferrofluidos es la respuesta magnética característica de las nanopartículas, definida por su magnetización de saturación. Esta contribuye a la movilidad de las partículas en la rotación inducida por el campo magnético externo (y al ejercido por sus partículas vecinas), así como a la atracción o repulsión entre ellas (ecuación (1.10)).

Varios resultados en la Literatura analizan el uso de diferentes fluidos portadores [56], materiales del recubrimiento [33] y tamaños de las partículas magnéticas [33,57] para comprobar las ventajas o diferencias que puede ofrecer cada caso. Así que esta sección estará dedicada a comparar otras muestras con alguna de estas características diferentes, en las que no se va a profundizar tanto como en las ya expuestas hasta ahora por varios motivos:

- Dificultades de medida: tener mucha absorción en longitudes de onda del visible bajo concentraciones similares a la de los casos anteriores, ofrecer poco cambio al aplicar campo magnético en ambas direcciones, la volatilidad del hexano que conlleva un difícil control de su concentración, etc.
- No aportan grandes novedades respecto a las muestras ya presentadas M1 y M2, y solo pretendemos ilustrar cómo puede cambiar el comportamiento en función de los parámetros mencionados: fluido portador y tamaño de las partículas magnéticas (M3), magnetización de saturación (M4 y M5) y polímero estabilizador (M6).

De ambas orientaciones del campo magnético respecto a la dirección de incidencia de la luz, el caso perpendicular es el que menos respuesta óptica ha ofrecido, en ciertos casos tan pequeña que no se puede distinguir del ruido que tiene la propia señal. Por ello, todos los resultados y medidas de esta sección se refieren únicamente a la configuración paralela del campo (salvo al registrar imágenes del ferrofluido por obvia necesidad).

Por último, dadas las dificultades por la gran volatilidad del hexano, no se mostrarán medidas en función de la concentración en ninguna de las muestras basadas en este fluido portador (el hexano es capaz de evaporarse y escapar del propio bote cerrado). Pero sí que hemos de aclarar que las concentraciones elegidas para las medidas de la respuesta magneto-óptica han sido optimizadas para conseguir maximizar los cambios de respuesta óptica como en M2 (apartado 2.3.2.4), y nos centraremos en las diferencias específicas de cada muestra respecto a las anteriores.

#### **2.4.1. Muestra M3: fluido portador y tamaño de partículas**

La primera muestra de esta sección se diseñó tratando de conseguir un ferrofluido de respuesta magnética rápida, conjugando partículas pequeñas y fluido poco viscoso. Ambas características irían en favor de la movilidad de las partículas por reducir la fuerza de rozamiento con el fluido, además de favorecer una mayor estabilidad por incrementar los coeficientes de dispersión browniana. En cuanto al fluido portador, su elección conlleva también la de los componentes químicos adecuados (subsección 1.2.4) para lograr la dispersión de las partículas en un medio acuoso u orgánico. En cualquier caso, esa parte de preparación de muestras no corresponde a nuestro trabajo.

El fluido elegido es el hexano, cuya viscosidad es de 0.294 mPa·s a temperatura ambiente, algo más de tres veces menor que la del agua, por lo que se espera que se vea favorecida considerablemente la dispersión y la velocidad de movimiento de las partículas por él, y en consecuencia presente tiempos de respuesta más rápidos. Esta muestra ha sido preparada en el Grupo de Hipertermia Magnética del Instituto de Nanociencia de Aragón. Sus partículas, compuestas por magnetita, tienen un diámetro promedio aproximado de 15 nm. El coeficiente de atenuación de la muestra y del hexano en función de la longitud de onda se presenta en la Fig. 2.39. La concentración empleada para tal medida es de  $\varphi = 3$  mg/mL, valor estimado con la teoría de la sección 3.1 (en el momento de la medida solo se conocía de forma orientativa que su concentración estaba entre 2 y 4 mg/mL). La muestra presenta unas pérdidas algo menores que en los casos previos para las longitudes de onda largas del visible, y

mucho mayores por el contrario en aquellas más cortas (en este caso únicamente debido a absorción, ya que no se observa apenas *scattering* fuera de la dirección de incidencia). En el rango NIR, salvo en algunas longitudes de onda donde encontramos leves picos de absorción del hexano que coinciden con la Literatura [109] (aun así menores que los del agua), la muestra tiene pérdidas pequeñas, por lo que nos resulta más cómodo medir su respuesta en esa zona. Esta es una de las ventajas que ofrece este fluido portador frente al agua.

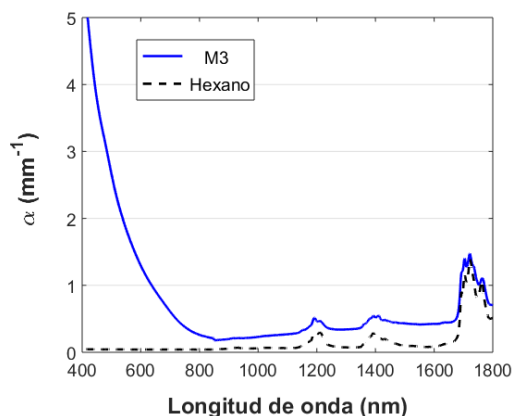


Fig. 2.39. Coeficiente de atenuación de la muestra M3 ( $\varphi = 3 \text{ mg/mL}$ ) y de su fluido portador aislado en el rango de longitudes de onda de interés para este trabajo.

Esta muestra ofrece una cierta similitud a los resultados obtenidos en M1, a excepción de que ahora sí que se observa una estabilidad casi perfecta: las partículas no precipitan en ningún momento aunque sí parece existir un muy leve grado de agregación en ausencia de campo como en aquella muestra. Esto se comprueba en la Fig. 2.40(a) que recuerda en cierta manera a la Fig. 2.6. En ausencia de campo magnético, la transmisión aumenta de manera gradual tras los primeros segundos hasta alcanzar un nivel en que comienza a saturar. Se deduce que este efecto es debido a la agregación de algunas partículas, sin llegar a alcanzar ni mucho menos los niveles de M1. Queda descartado por completo que los motivos se deban a la precipitación por dos razones: la primera es que los cambios que tienen lugar no son tan grandes como sucedía en M1 (ahora la transmisión aumenta un 12% en 15 minutos mientras que en aquel caso era un 7500%), y la segunda es que dicho fenómeno sencillamente no se ve a simple vista en la muestra (por mucho tiempo que pase, incluso meses, las partículas siguen estando dispersas en el fluido).

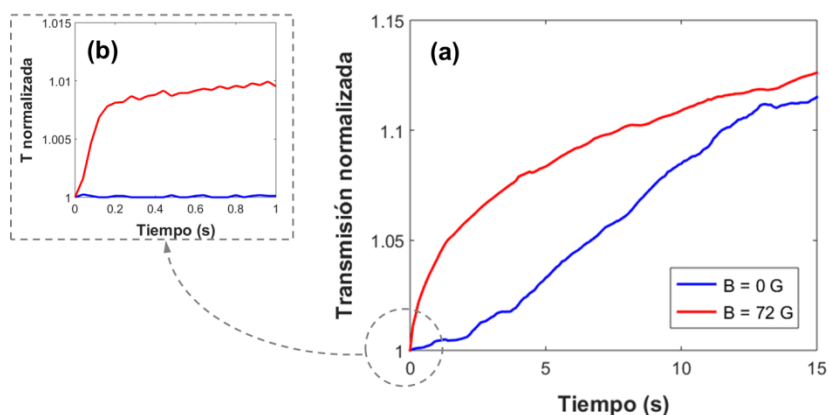
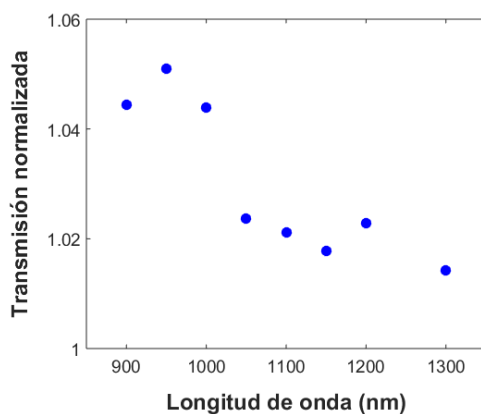


Fig. 2.40. (a) Transmisión de la muestra M3 ( $\varphi = 5.3 \text{ mg/mL}$ ,  $\lambda = 950 \text{ nm}$ ) en ausencia y presencia de campo magnético en dirección paralela y (b) detalle del primer segundo de medida en ambos casos.

Por otro lado, el comportamiento en presencia del campo magnético acelera estos cambios de transmisión de manera semejante a la Fig. 2.6. El hecho de que ambas curvas acaben tendiendo a un valor parejo refuerza la hipótesis de que los efectos se deben exclusivamente a la propia agregación de las partículas, sin que exista precipitación (esto no era tan claro en M1). Si ampliamos el primer segundo de la medida, Fig. 2.40(b), observamos que existe una respuesta inicial al campo magnético mucho más pronunciada. Esta se deberá a la rápida orientación de las partículas y seguramente a la estilización de los pequeños agregados formados.

La concentración empleada en esta figura y en adelante ha sido  $\varphi = 5.3$  mg/mL (también estimada por no tener una medida precisa), siendo aquella en la que mayores cambios de transmisión se han detectado tras varios ensayos. La longitud de onda,  $\lambda = 950$  nm, se ha seleccionado también por ser en la que se maximizan los efectos (considerando tanto la respuesta magneto-óptica como las limitaciones de nuestros equipos de medida). En otros casos más habituales,  $\lambda = 632.8$  nm, el cambio no era distinguible. Este proceso de selección se ha realizado aplicando pulsos cuadrados de 7 s con el campo magnético máximo ( $B = 72$  G) y midiendo en diferentes longitudes de onda de nuestro espectro de NIR. La Fig. 2.41 presenta la transmisión normalizada alcanzada con cada una de ellas. Pese a que el rango de longitudes de onda estudiado ha sido mayor, mostramos solo las que han ofrecido una respuesta detectable, 900 – 1300 nm, bien por impedimentos del montaje, una elevada atenuación de la muestra con  $\lambda = 632.8$  nm, o sencillamente porque la respuesta en otras longitudes de onda no fue apreciable (al menos por nuestro sistema). Esto último se hace evidente en los resultados: el cambio de transmisión disminuye conforme aumenta la longitud de onda, algo que ya se observó en M2, Fig. 2.35(a). Aquí queda de manifiesto que la longitud de onda  $\lambda = 950$  nm es la que ofrece un cambio mayor y por ello es la utilizada en las medidas de esta subsección.



*Fig. 2.41. Transmisión normalizada alcanzada por la muestra M3 tras 7 segundos de aplicación del campo magnético ( $B = 72$  G,  $\varphi = 5.3$  mg/mL) en función de la longitud de onda.*

Para comprobar la dependencia con la intensidad de campo magnético, se ha realizado una medida similar a la que se hizo con M1 (Fig. 2.8), a fin de evitar que el coloide entre en una fase en que la propia agregación de las partículas pueda falsear los resultados (a pesar de su estabilidad, veremos que esto sigue siendo necesario). La medida consiste de nuevo en un pulso de campo magnético orientado en dirección paralela con una duración de 7 s, seguido de su apagado para ver la relajación del sistema hacia el estado de transmisión inicial. Antes de este pulso, una vez colocada la muestra en el montaje, se espera un tiempo previo a la medida de 180 s, elegido así porque se comprobó que de esta manera se optimiza al cambio total de transmisión. La Fig. 2.42(a) ofrece los resultados obtenidos aplicando diferentes intensidades de campo magnético.

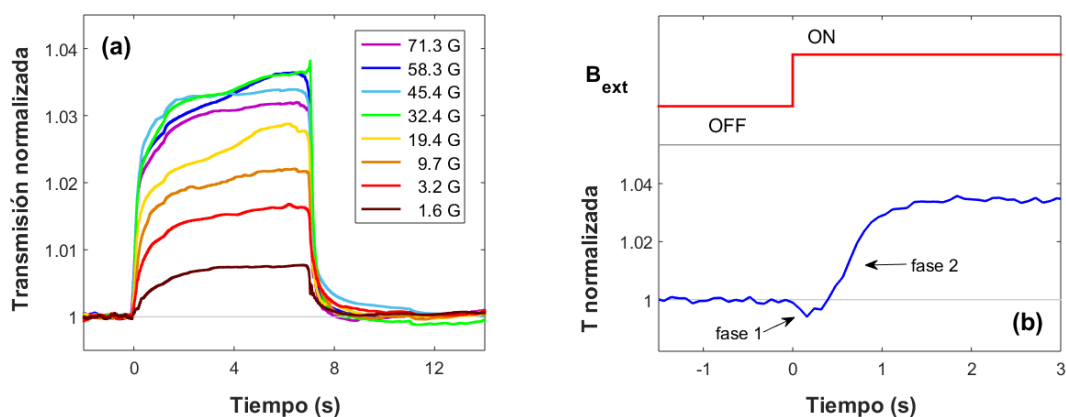


Fig. 2.42. (a) Respuesta magneto-óptica de la muestra M3 ( $\varphi = 5.3$  mg/mL,  $\lambda = 950$  nm) a un pulso cuadrado de campo magnético de 7 s en función de la intensidad aplicada y (b) detalle de la respuesta inicial ( $B = 72$  G).

Es evidente que los cambios inducidos en la transmisión óptica son notablemente menores que en la muestra M1 (Fig. 2.8): las condiciones de medida y del ferrofluido ( $\lambda$  y  $\varphi$ ) se han optimizado para obtener los máximos cambios posibles en esta muestra, y aun así han dado lugar a apenas un 3.5% en estos tiempos de medida. La diferencia se puede atribuir al hecho de que las partículas sean más pequeñas que en M1, y que la viscosidad del medio es menor. Todo ello estaría dificultando la formación de agregados y, por tanto, los cambios de transmisión producidos son pequeños. Otro resultado significativo es que la respuesta de M3 en el rango NIR presenta un rápido incremento de transmisión en esta orientación paralela del campo magnético, algo que en M1 solo ocurría en estas longitudes de onda tras un tiempo mucho mayor. De hecho, observando con más detalle los primeros instantes de la respuesta, Fig. 2.42(b), se comprueba que la transmisión lleva una evolución similar a M1: una primera reacción que disminuye levemente la transmisión (fase 1), seguida de un fuerte aumento (fase 2) hasta quedar en un valor estable. Esto evidencia que esta muestra es mucho más rápida pues esta primera reacción pasa casi inadvertida, de forma similar a M1, con una longitud de onda menor en ese caso ( $\lambda = 632.8$  nm). Cabe aclarar que en la Fig. 2.42(a) no se aprecia esta reacción inicial y la curva de la Fig. 2.42(b) corresponde a una medida diferente para hacer esta comprobación bajo las mismas condiciones: al tratarse de cambios tan pequeños, en ocasiones esta reacción no era fácil de apreciar según la resolución con la que se registrara.

En la Fig. 2.43 se presenta el tiempo característico de la relajación de las curvas de la Fig. 2.42(a) cuando es apagado el campo magnético. Por encima de un campo en torno a 20 G, la respuesta tiene un tiempo característico en torno a 0.1 s, valor más rápido que los observados habitualmente en M1.

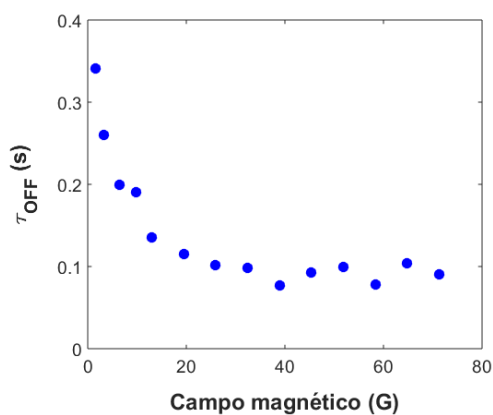


Fig. 2.43. Tiempo característico de la relajación en las medidas de la Fig. 2.42(a).

Este resultado confirma que la respuesta de M3 es mucho más rápida que las muestras anteriores en ambas reacciones a cambios del campo magnético externo. A la vista de estos resultados, llegamos a la conclusión de que la respuesta magneto-óptica de este ferrofluido puede ser utilizada para seguir un pulso cuadrado de aplicación/apagado del campo magnético como presentamos en la Fig. 2.44, dando cuenta de una mayor capacidad para seguir dicha excitación (en comparación con la Fig. 2.17(a) con la muestra M1).

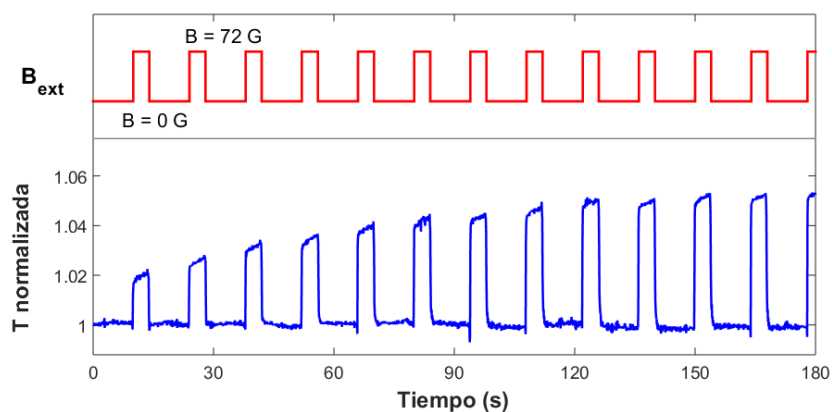


Fig. 2.44. Respuesta óptica de la muestra M3 ( $\varphi = 5.3 \text{ mg/mL}$ ,  $\lambda = 950 \text{ nm}$ ) a la aplicación sucesiva de pulsos cuadrados de 4 segundos de aplicación del campo magnético ( $B = 72 \text{ G}$ ).

En la evolución de estos pulsos se observa cómo el cambio de transmisión provocado sufre un incremento gradual acorde al de la Fig. 2.40(a). Mientras que en ese caso el campo aplicado era constante, ahora se ve interrumpido por la propia forma alterna de la excitación, de manera que permitimos al ferrofluido recuperar el estado inicial y por ello se alcanzan unos cambios de transmisión algo menores que en aquel caso. Sin embargo, de forma similar a M1, de esto se deduce que existe un cierto grado de “memoria” en los sucesivos pulsos y por ello un ligero aumento cada vez que el campo es aplicado nuevamente, indicando que la reversibilidad de la muestra no es completa. En cualquier caso, la transmisión sí que recupera su valor inicial cada vez que el campo es apagado, o al menos no se pueden apreciar diferencias como consecuencia de esa reversibilidad parcial. Esa “memoria” queda reflejada en la Fig. 2.45, en la que se representa la tasa de cambio de la fase 2 de la respuesta en cada uno de los pulsos aplicados en la Fig. 2.44.

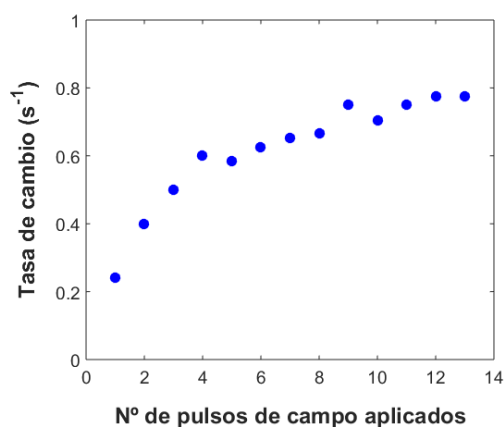


Fig. 2.45. Evolución de la tasa de cambio de transmisión en la fase 2 de la respuesta a la aplicación sucesiva de pulsos de la Fig. 2.44.



Se puede apreciar cómo la respuesta es cada vez más rápida: tras cada pulso habrá más agregados formados que no se han podido disgregar y cuya reacción al campo produce un cambio de transmisión más pronunciado. Tras los primeros pulsos, como es lógico esperar, esta progresión se va frenando, y la respuesta se hace casi idéntica tanto en velocidad como en cambio de transmisión (esto último se puede ver en la Fig. 2.44). En el caso de la relajación al apagar el campo, el tiempo característico obtenido para cada uno de estos pulsos es similar, en torno a 0.1 s, valor idéntico al obtenido en la Fig. 2.43(b) para esta intensidad de campo magnético.

En resumen, esta muestra refleja un comportamiento similar al analizado en M1 más allá de las características de las nanopartículas en cuestión. Sin embargo, el uso de un fluido portador menos viscoso y un tamaño de partículas menor cambian varios aspectos:

- Reversibilidad tras la aplicación de campo: las respuestas observadas muestran que la transmisión del ferrofluido es capaz de recuperar su nivel original. Sin embargo, sí parece que los efectos de agregación entre partículas provoquen que la magnitud de la respuesta pueda ser ligeramente distinta hasta que alcanza una saturación tras los primeros 150 – 180 s.
- Estabilidad de la dispersión: no hay precipitación de las partículas si bien se han observado cambios de transmisión en ausencia de campo que indican una ligera agregación. Por contra, esto provoca que los cambios de transmisión sean mucho menos significativos que en las muestras anteriores ya que ambos factores característicos de este coloide favorecen la dispersión térmica.
- Los tiempos de respuesta son más rápidos que en las muestras anteriores. Queda claro que este aspecto está fuertemente marcado por la viscosidad del medio y el tamaño de las partículas que se han empleado.

#### 2.4.2. Muestras M4 y M5: magnetización de saturación

Pasamos ahora a estudiar un segundo caso de nanopartículas suspendidas en hexano, ambas producidas simultáneamente por el Grupo de Hipertermia Magnética del Instituto de Nanociencia de Aragón. En este caso, los núcleos magnéticos están compuestos por ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , que tiene una estructura cristalina idéntica a la de la magnetita pero en la que los iones  $\text{Fe}^{2+}$  son sustituidos por  $\text{Co}^{2+}$ . Este material presenta una constante de anisotropía magnetocristalina ( $K$ , ecuación (1.6)) un orden de magnitud mayor que cualquier otro óxido con la misma estructura cristalina [24,26], lo que sumado a su estabilidad química los convierte en materiales muy interesantes para su aplicación en materiales de grabación magnética o en el desarrollo de nanopartículas pequeñas con alta magnetización. El proceso llevado a cabo para su síntesis, visualización por TEM, caracterización de tamaño, propiedades magnéticas, relación Co–Fe, cantidad de surfactante, etc., pueden encontrarse en la referencia [24] (donde ambas muestras M4 y M5 están designadas como AV08 y AV09 respectivamente).

Las muestras contienen partículas con un diámetro promedio de 8.8 nm (M4) y 9.5 nm (M5), con índices de polidispersidad  $\text{Pdl} = 0.192$  y  $0.341$  y diámetros hidrodinámicos en hexano de 8.9 y 12.3 nm respectivamente. Los tamaños hidrodinámicos de las partículas inmersas en hexano son mucho más parecidos al tamaño del núcleo porque la estructura que se genera alrededor de este es mucho más sencilla que en el agua (ver Fig. 1.13). Ambas están recubiertas con una capa de ácido oleico que permite una gran estabilización y falta de agregación [24]. La magnetización de saturación de sus partículas es de 43 y 70 emu/g

respectivamente (en este último caso bastante próxima al valor a temperatura ambiente del material en *bulk*: 80 emu/g [26]), lo que sobre todo en la segunda de ellas implica una respuesta magnética mayor que en el resto de ferrofluidos. La concentración de partículas se ha ajustado para conseguir la mayor respuesta óptica posible. Puesto que la respuesta no va a suponer un enorme avance respecto a la muestra M3, no se ha profundizado en más dependencias porque el aspecto que queremos estudiar como novedoso aquí es la implicación del valor de la magnetización de saturación entre dos muestras con el resto de características bastante similares. No se ha medido en este caso el espectro de transmisión porque es irrelevante para las comparaciones que vamos a hacer. Por facilidad en el montaje, realizaremos las medidas con  $\lambda = 632.8$  nm.

En la muestra M4 se ha comprobado que este ferrofluido no ofrecía respuesta magneto-óptica apreciable bajo ninguna condición en los rangos de medidas de este trabajo. A pesar de ello, este resultado negativo es muy relevante pues refleja la dificultad que implica conseguir un ferrofluido que optimice todas las propiedades de cara a su respuesta magneto-óptica. Conseguir una muestra totalmente estable a la agregación y precipitación (destacar que desde que fueran producidas estas muestras para [24] hasta que medimos con ellas transcurre al menos año y medio) puede acarrear no solo una importante disminución de la respuesta magneto-óptica como ocurre en M3, sino incluso impedir que las partículas formen agregados a pesar de la energía aportada por el campo magnético externo (para este tamaño de partícula y dentro de nuestro rango de intensidades de campo).

En cuanto a la muestra M5, sus nanopartículas tienen una magnetización más elevada, por lo que cabe esperar que la respuesta magnética en ella sea mayor. La concentración utilizada para las medidas es de 2.9 mg/mL, valor estimado con los cálculos de la sección 3.1 por no tener un valor nominal preciso, pero que concuerda con el rango orientativo de concentraciones que conocíamos: 2 – 4 mg/mL. Con ella se realizó una medida con pulsos cuadrados de campo magnético externo (72 G) a intervalos de 4 s, como recoge la Fig. 2.46.

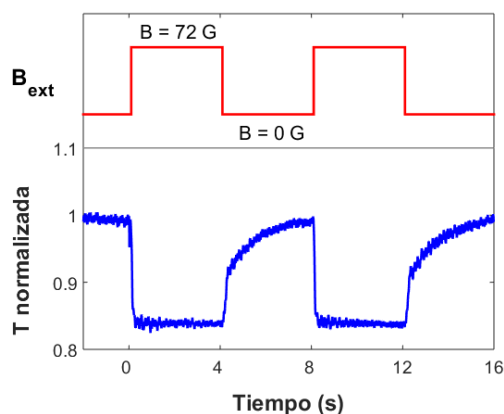


Fig. 2.46. Respuesta de la transmisión óptica de la muestra M5 a pulsos cuadrados de 4 s de campo magnético externo.

Los resultados muestran que se produce la disminución inicial de transmisión (en otros casos denominada fase 1) y queda entonces estabilizada sin mayor evolución. De hecho, la respuesta de la transmisión óptica a estos pulsos es perfectamente estable y reversible en el tiempo. Ajustando la respuesta a la ecuación (2.1) (tal y como hemos hecho en M1 para esta fase), el tiempo característico correspondiente a la aplicación del campo magnético es de 0.042 s, muy similar a la muestra M1, Fig. 2.12(b). Esto parece indicar, que esta primera reacción se debe exclusivamente a simples reacciones de rotación de las partículas y de los pequeños agregados que puedan existir previamente, así como a la posible estilización de

estos en cadenas cortas según la dirección del campo aplicado. En comparación a la muestra M3, aquí sí que observamos una respuesta óptica más significativa, con un cambio en torno al 16% frente al apenas 5% que ofreció M3 en el mejor de los casos (sin valorar que fuera en otra longitud de onda). Por otro lado, la redispersión al apagar el campo externo es algo más compleja: la respuesta no se ajusta estrictamente a una curva exponencial sino que presenta una reacción inicial rápida y una segunda algo más progresiva con tiempos característicos de 0.334 y 1.846 s respectivamente, también parecidos a los de M1. Estos valores reflejan que es bastante más lenta en este sentido que la muestra M3, lo cual no es de extrañar por contar ahora con una magnetización tan alta: una vez pegadas las partículas tendrían más dificultad para redispersarse porque la energía dipolo-dipolo aumenta con la magnetización, ecuación (1.10).

A la hora de visualizar directamente las formaciones en el volumen, como ocurría en la muestra M2, no fue posible distinguir en primera instancia ningún tipo de cadenas o agregados (al menos no son visibles con nuestra resolución). Sin embargo, con la sucesiva manipulación de la muestra y el paso del tiempo, se detectó que empezaban a verse pequeños agregados (así como leves señales de agregación y precipitación como ocurría en M1). En esa situación se pudieron registrar imágenes de cómo estos agregados respondían a la aplicación del campo magnético externo en ambas orientaciones. Las imágenes, que se muestran en la Fig. 2.47, han sido registradas a 25 fps desde la aplicación de campo ( $t = 0$  s) y donde solo mostramos los primeros fotogramas hasta que deja de haber un cambio apreciable en las cadenas. Los agregados se orientan rápidamente según las líneas de campo, estilizándose con la orientación paralela hasta quedarse en un fino cilindro que apenas puede ser enfocado, y formando cadenas de 0.1 – 0.3 mm de longitud como se ve en la orientación perpendicular.

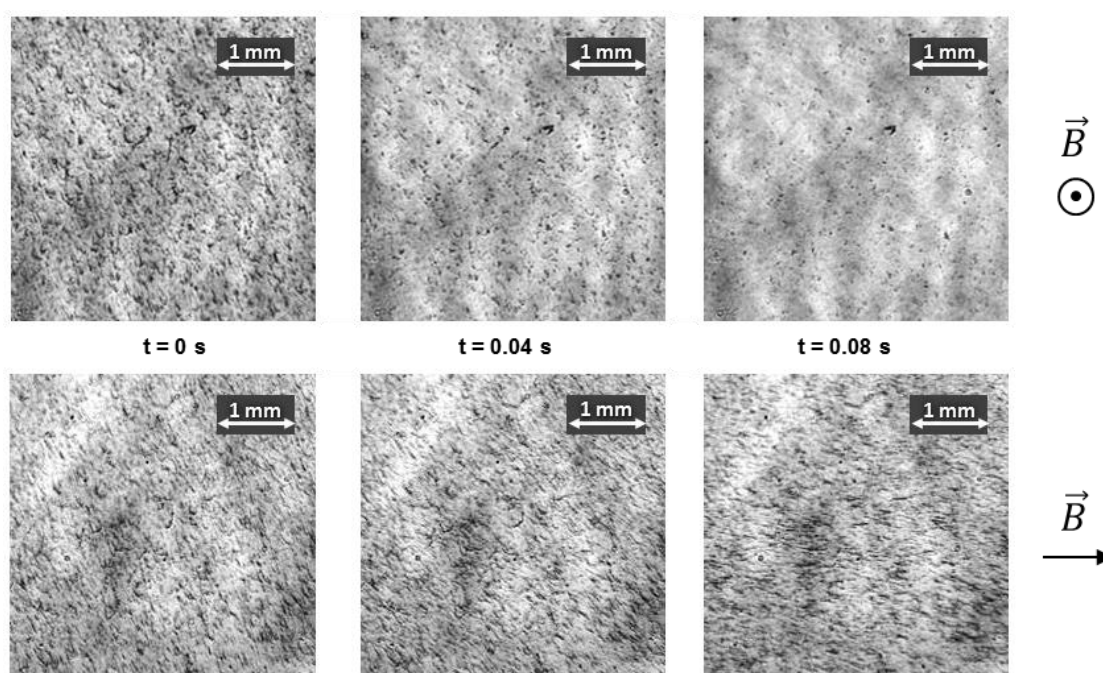


Fig. 2.47. Imágenes de la muestra M5 en la respuesta a aplicación de campo magnético paralelo (arriba) y perpendicular (abajo) a la dirección de la luz. El campo es aplicado en  $t = 0$  s y se registran imágenes a 25 fps de la reacción de las cadenas. Para tomar estas imágenes, la concentración de la muestra ha sido algo rebajada respecto a la de las medidas experimentales.

Los tiempos de respuesta en estas imágenes están de acuerdo con los obtenidos a partir de la señal de transmisión óptica. Sin embargo, lo particular de esta situación es que, mientras

que cuando las cadenas no eran visibles se obtenía una disminución de la transmisión óptica (Fig. 2.46), ahora lo que se obtiene es un aumento con tiempos de respuesta similares como presenta la Fig. 2.48(a). Este resultado parece contradictorio pero podemos deducir que se debe a que el ferrofluido comenzó a sufrir cierta agregación e incluso cadenas residuales que no podían deshacerse, algunas de ellas tan grandes que su propio peso no les permite reaccionar al campo magnético, como se aprecia en la Fig. 2.48(b).

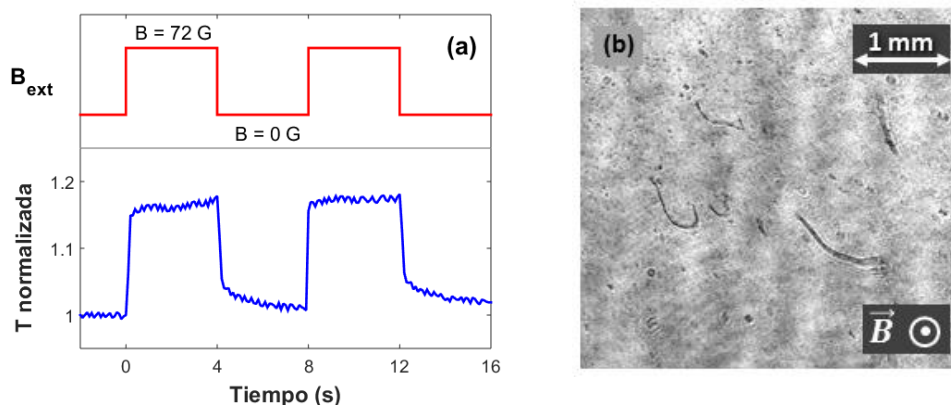


Fig. 2.48. (a) Respuesta de la transmisión óptica de la muestra M5 a un pulso de excitación cuadrada cuando ya se observan indicios de formaciones residuales, mostradas en (b), que quedan “bloqueadas” y son ajenas a la respuesta magnética.

En comparación con los resultados obtenidos en las muestras M1 y M2, la explicación concuerda perfectamente con ambas situaciones en orientación paralela: cuando no se ha observado ninguna formación (M2) se ha obtenido un descenso de la transmisión óptica (recordemos que nos referimos ahora a  $\lambda = 632.8$  nm únicamente), mientras que cuando han aparecido signos de agregación de partículas en ausencia de campo y se han formado cadenas suficientemente grandes (M1), ha sido posible entonces visualizar las formaciones y los cambios de transmisión se han correspondido con un rápido incremento de la señal (asumiendo la respuesta inicial de la fase 1 como instantánea, fase que en esta nueva situación no hemos podido comprobar por no tener resolución temporal suficiente en las medidas aquí realizadas).

En resumen, en esta subsección se ha comprobado que la magnetización de saturación de las partículas debe tener un valor superior a un cierto umbral para que al aplicar campo magnético se supere la energía térmica que las mantiene dispersas en el volumen. Por otro lado, se hace evidente que, pese a que el proceso de producción en las muestras M4 y M5 es el mismo (salvo pequeños detalles que desembocan en su diferente tamaño y magnetización), la complejidad y dificultad de control que conlleva la preparación de estos materiales hace que den lugar a diferentes características [24], que terminan por ser tan trascendentales en su respuesta magneto-óptica.

Por último, hemos de subrayar un resultado muy importante obtenido en esta última muestra M5: la existencia de dos respuestas ópticas opuestas en función del estado de agregación. Cuando la muestra no alcanzaba una agregación suficiente para ser visible con la cámara, la transmisión disminuye con la aplicación del campo externo en orientación paralela, Fig. 2.46, mientras que cuando la agregación se hace ya evidente, la transmisión sufre un aumento con la respuesta al campo Fig. 2.48(a). Este resultado observado dentro de la misma muestra, reafirma las tendencias obtenidas por separado en las muestra M1 y M2, y será muy importante para la comparación que hagamos en base a modelos numéricos (Capítulo 4).

### 2.4.3. Muestra M6: tipo de recubrimiento

Por último, vamos a considerar otra característica importante en los ferrofluidos que interviene de manera directa en la dispersión y, por ello, también en la respuesta magnética resultante del ferrofluido. Se trata del recubrimiento que evita que las partículas se adhieran unas a otras y permanezcan así dispersas en el fluido portador. Cuando hablamos de recubrimiento, este debe entenderse como el polímero que se utiliza para generar una capa externa al núcleo de la partícula más la capa “química” que se produce a su alrededor (como se ha explicado en el apartado 1.2.4.2). Como hemos visto a lo largo de las muestras, este aspecto es fundamental para lograr la estabilidad del ferrofluido. En este caso analizaremos una muestra de características similares a la M2 con un cambio en la composición del polímero de las partículas.

La muestra contiene nanopartículas MagP<sup>®</sup> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con un diámetro hidrodinámico promedio de 108.4 nm (Pdl = 0.239), suspendidas en agua/SDS (referencia 05-02-250 NanoMyp<sup>®</sup>). Nominalmente, la magnetización de saturación de los núcleos magnéticos es de 30 emu/g, igual que la anterior muestra producida por esta misma casa (M2). La diferencia importante entre ambas reside en el recubrimiento, con los mismos componentes que el otro caso pero con la adición de un grupo hidroxilo: metacrilato de metilo, 54% en peso, hidroxietil metacrilato, 15%, y etilenglicol dimetacrilato, 31% (MMA-co-HEMA-co-EGDMA). Esta pequeña proporción del grupo –OH hace que la muestra, según indica el proveedor, tenga una hidrofilia mejorada y mayor facilidad para quedar las partículas dispersas en el medio acuoso. La concentración de partículas empleada en las medidas ha sido de 2 mg/mL, y se ha usado de nuevo  $\lambda = 632.8$  nm. No se ha medido su espectro de transmisión porque no se profundizará más allá de estas comparaciones generales, y se ha comprobado que no se podían visualizar con la cámara las formaciones que puedan tener lugar al aplicar el campo magnético, como ocurría en M2.

Se ha observado que ofrece una perfecta estabilidad a la precipitación y, como hemos visto en otros casos, precisamente por ello una respuesta óptica pequeña y lenta. La Fig. 2.49(a) ofrece dicha respuesta, donde la muestra es expuesta a un campo magnético constante durante una hora ( $B = 72$  G, en orientación paralela al haz de luz). Esto era de esperar dadas sus características en comparación con lo que hemos analizado en el resto de ferrofluidos, sobre todo con M2, si bien en aquel caso los cambios alcanzados eran significativamente mayores.

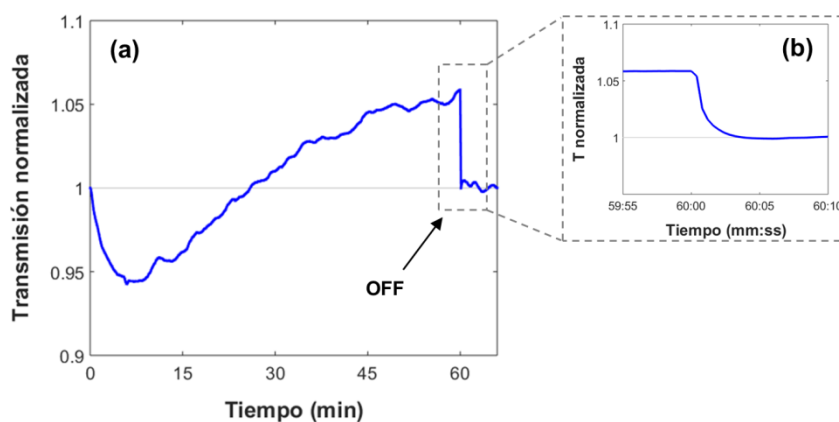


Fig. 2.49. (a) Evolución de la transmisión óptica de la muestra M6 expuesta a campo magnético ( $B = 72$  G) durante una hora ( $\lambda = 632.8$  nm). (b) Detalle de la rápida respuesta al apagar el campo magnético.

De nuevo, la respuesta detectada es similar a las observadas de forma general con campos magnéticos en orientación paralela: una disminución inicial seguida de un aumento que invierte la transmisión relativa, si bien las diferencias entre uno y otro caso radican principalmente en la velocidad a la que se da cada fase y si es capaz o no de invertirse la respuesta hasta superar la transmisión inicial.

La particularidad más importante que se observa ahora respecto a M2 es que no solo se invierte la tendencia en la transmisión, sino que además es capaz de superar el valor que tenía originalmente. Este efecto no se llegaba a observar en M2 por mucho tiempo que tuviéramos la muestra expuesta a campo magnético (Fig. 2.22). Además, otro aspecto a destacar es que cuando miramos con detalle la respuesta al apagar el campo magnético externo, Fig. 2.49(b), la transmisión vuelve muy rápidamente al valor original dando cuenta de una perfecta reversibilidad. El tiempo característico de esta respuesta es de 0.65 s, obtenido de nuevo por ajuste a la ecuación (2.1). Este tiempo es realmente rápido en comparación con el comportamiento visto en M2 (en torno a 10 s, Fig. 2.28), lo que asociamos al componente -OH del polímero que favorece la redispersión de las partículas.

Para completar su estudio, se han realizado medidas en función de la intensidad de campo magnético con tiempos de exposición de 300 s cuyos resultados se muestran en la Fig. 2.50. Los cambios máximos alcanzados en  $t = 300$  s, Fig. 2.50(b), dependen de una forma aproximadamente lineal con la intensidad de campo, de manera análoga a como ocurría en M2 (ver Fig. 2.25). Sin embargo, en este caso esto sucede solo a partir de un campo crítico en torno a 25 G. Por debajo de ese valor la única diferencia de transmisión se debe a la primera respuesta inicial que se puede apreciar en la Fig. 2.50(a), la cual, como ocurre en otros casos, podría deberse sencillamente a la orientación de partículas y formación de las primeras cadenas cortas de unas pocas partículas. Por esta razón se ha omitido mostrar en la figura curvas de evolución por debajo de ese campo crítico ya que no aportaban nada significativo al tratarse de cambios de transmisión tan pequeños.

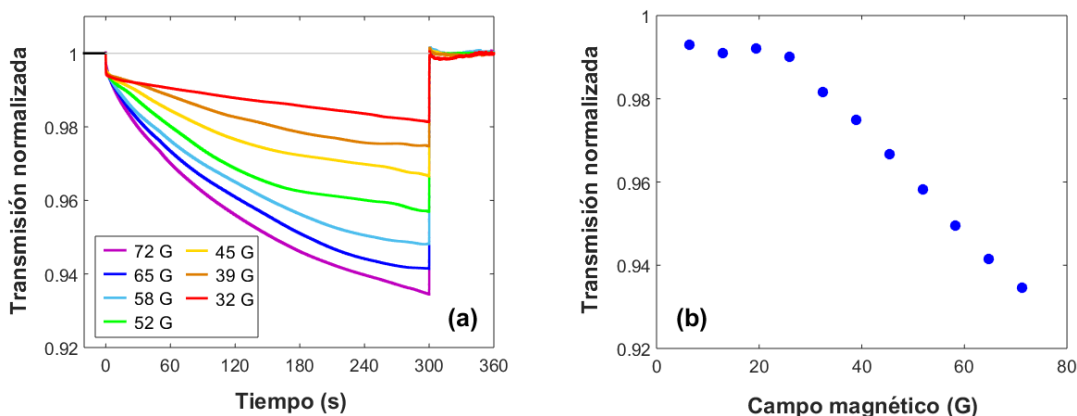


Fig. 2.50. (a) Evolución de la transmisión óptica de la muestra M6 ( $\varphi = 2$  mg/mL,  $\lambda = 632.8$  m) y (b) transmisión alcanzada tras 300 s de exposición a diferentes intensidades de campo magnético.

Cabe destacar que pese a que la respuesta magnética es evidentemente lenta, tanto la primera reacción a la aplicación de campo magnético como el apagado son muy rápidas, algo que no se veía en absoluto en la muestra M2. En ambos casos, el tiempo característico es de 0.08 s, valor bastante similar a los tiempos típicos observados con las muestras de hexano. La reacción al apagado es mucho más rápida que el valor mencionado antes en la Fig. 2.49, seguramente porque en aquel caso había sido expuesto al campo magnético un tiempo mucho más largo, permitiendo por tanto una mayor evolución.

En resumen, la elección del recubrimiento polimérico es igualmente trascendental en el comportamiento magneto-óptico. En este caso, una modificación respecto de la muestra M2 como la adición de un grupo -OH en el recubrimiento, ha hecho que muestre un comportamiento muy distinto en magnitud y ritmo de evolución. Por otra parte, resulta evidente que la respuesta al apagado del campo magnético es drásticamente más rápida que la vista en la muestra M2.

## 2.5. Conclusiones

En la variedad de resultados obtenidos a lo largo de todas las muestras analizadas en este capítulo, queda evidente que cualquier modificación en las características analizadas del ferrofluido (tamaño de partículas, concentración, viscosidad del fluido portador, temperatura, magnetización y recubrimiento) o en las propias condiciones de medida (intensidad y orientación relativa del campo magnético, longitud de onda, polarización), puede desembocar en una respuesta magneto-óptica muy diferente, en magnitud, velocidad y evolución de la tendencia.

Por los resultados observados en el conjunto de las muestra, podemos decir que la respuesta en orientación paralela tendría un comportamiento similar: una primera reacción que hace disminuir la transmisión óptica y que iría seguida (en su caso) de una inversión y aumento de la transmisión. Esta reacción se ha observado en todas las muestras (salvo M4 que no ha ofrecido respuesta apreciable, y M5 en que no hemos medido con resolución suficiente como para comprobarlo), y las diferencias únicamente radican en la velocidad a la que tienen lugar estos procesos y lo pronunciada que es la segunda fase para dar lugar a una transmisión que puede llegar a aumentar muy significativamente (M1). Por otro lado, la orientación perpendicular no ha ofrecido un resultado tan claro: en la mayoría de los casos (salvo M2), hayan sido mostrados en el capítulo o simplemente comprobados en el laboratorio, la respuesta ha sido mucho más leve y por ello no han sido estudiados con tanto detalle (salvo particularidades que analizaremos más adelante). Sí que podemos decir que en casi todos los casos ha dado lugar a un aumento de transmisión, siendo particular la medida con M2 en NIR en que sí que se ha visto una inversión análoga a la orientación paralela, aunque solo en esas condiciones de medida.

Es evidente que la intensidad de campo aplicada favorece que las respuestas sean más destacadas, y que el uso de una longitud de onda específica determina el ritmo de evolución de dicha respuesta. En cambio, la dependencia con la concentración de partículas no es tan clara: como se ha mostrado en M2, parece existir una concentración crítica en la que la respuesta magneto-óptica se optimiza y las causas deben ser estudiadas con más detalle. Por otro lado, los parámetros específicos del proceso de producción de cada ferrofluido (tamaño de partículas, fluido portador, magnetización o recubrimiento) han mostrado que pueden ser claramente determinantes en la respuesta de la muestra en cuestión. Un fluido menos viscoso favorece que las respuestas sean mucho más rápidas y que tras la respuesta inicial la transmisión óptica quede en un valor estable (que sin duda sería útil para cualquier posible aplicación), mientras que el valor de magnetización puede ser tan importante como para determinar si el ferrofluido es o no capaz de dar lugar a una respuesta óptica. La cantidad y tipo de recubrimiento también son fundamentales: en el caso de recubrimientos poliméricos grandes, la evolución de la respuesta magneto-óptica queda significativamente ralentizada.

Por último, cabe destacar el problema de la estabilidad. De cara a cualquier posible aplicación fotónica, esta propiedad es fundamental para que el ferrofluido tenga una durabilidad suficiente y, sobre todo, para que los procesos inducidos por la excitación magnética sean reversibles. Ha quedado claro que la estabilidad se contrapone a la respuesta magneto-óptica que nos interesa: en los ferrofluidos estables se han obtenido respuestas muy lentas (M2, M6), pequeñas (M3, M5 o M6) e incluso inapreciables (M4). Precisamente la muestra M1, la menos estable con diferencia, es la que ha dado cambios notablemente mayores. Por tanto, es importante que para maximizar la respuesta de un ferrofluido estable deba seleccionarse adecuadamente el resto de parámetros, en su proceso de fabricación o directamente aquellos que sean manipulables en el coloide o en las condiciones de medida para optimizar la respuesta magneto-óptica. Precisamente para ello, es fundamental entender con más detalle los procesos que tienen lugar en los ferrofluidos, las razones que determinan la respuesta óptica en cada caso y examinar las diferentes dependencias aquí observadas. Para profundizar en ese sentido, dedicaremos los dos siguientes capítulos a tratar de explicar las respuestas observadas en base a modelos analíticos y numéricos, tanto desde el punto de vista magnético como óptico, para dar cuenta de los resultados y las causas o procesos a que se deben.



# Capítulo 3

## Análisis I: modelos analíticos

<b>3.1</b>	<b>Scattering .....</b>	<b>92</b>
3.1.1	Estudio en ausencia de campo magnético.....	93
3.1.1.1	Teoría de Mie: <i>scattering</i> por esferas .....	93
3.1.1.2	Efecto del recubrimiento.....	96
3.1.1.3	Estimación de la concentración de partículas.....	99
3.1.1.4	Dependencia con la relación tamaño / longitud de onda .....	100
3.1.1.5	Dependencia con el índice de refracción efectivo de la partícula.....	102
3.1.2	Estudio bajo aplicación de campo magnético .....	103
3.1.2.1	Orientación perpendicular: <i>scattering</i> por cilindros .....	103
3.1.2.1.1	Dependencia con la polarización.....	104
3.1.2.1.2	Patrón de difracción .....	106
3.1.2.2	Orientación paralela: dependencia con la longitud de onda .....	107
3.1.3	Resumen de los resultados .....	108
<b>3.2</b>	<b>Modelo de Elmore .....</b>	<b>109</b>
3.2.1	Marco teórico.....	110
3.2.1.1	Enfoque geométrico del modelo .....	111
3.2.2	Aplicación a la muestra M2.....	112
3.2.2.1	Validez y adaptación a los resultados.....	113
3.2.2.2	Dependencia con la orientación e intensidad del campo .....	114
3.2.3	Evolución temporal de la relajación de los dipolos .....	116
3.2.3.1	Dependencia con la orientación e intensidad del campo .....	116
3.2.4	Resumen de los resultados .....	118
<b>3.3</b>	<b>Modelo de ley de mezclas .....</b>	<b>119</b>
3.3.1	Marco teórico.....	119
3.3.1.1	Cálculo de la transmisión óptica .....	122
3.3.1.2	Cálculo del factor de aspecto a partir de las medidas.....	124
3.3.2	Validez de la ley de mezclas en ausencia de campo magnético.....	125
3.3.3	Estudio bajo aplicación de campo magnético .....	127
3.3.3.1	Validez del modelo con campo magnético.....	127
3.3.3.2	Dependencia con la intensidad del campo magnético.....	129
3.3.3.3	Dependencia con la concentración .....	130
3.3.4	Limitaciones de la ley de mezclas .....	132
3.3.5	Resumen de los resultados .....	133
<b>3.4</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>133</b>



Una vez se han presentado todas las medidas y se ha hecho un primer análisis sobre ellas, es momento de tratar de entenderlas. Para ello analizaremos los fenómenos físicos involucrados en los experimentos y buscaremos en la Literatura o propondremos modelos teóricos que reflejen cualitativa y cuantitativamente en la medida de lo posible los comportamientos observados. La descripción de estos sistemas, de sus dependencias y de la consecuente tendencia en cada caso es fundamental para entender los procesos que tienen lugar en ellos, así como para tratar de conseguir una descripción generalizable a cualquier otro ferrofluido con vistas a su optimización y control de cara a posibles aplicaciones fotónicas.

Este propósito no es sencillo en vista del alto número de parámetros y dependencias mostradas en el Capítulo 2. En sistemas tan complejos, donde hay muchos grados de libertad que afectan a sus propiedades, es muy difícil que un modelo teórico sea capaz de tratar con precisión todos ellos. Por eso muchos modelos se basan en aproximaciones con rango de validez limitado y en ignorar algunas particularidades. Por este motivo hemos considerado varios modelos, todos útiles para explicar algunos efectos, pero ninguno capaz de proporcionar una descripción completa. En ese sentido, en este capítulo nos centraremos en la aplicación de modelos analíticos, los cuales facilitan explicaciones cualitativas de los resultados aunque fallan en lo cuantitativo por sus propias limitaciones y por la precisión de los parámetros que incorporan. El Capítulo 4 lo enfocaremos a utilizar modelos numéricos que sí permiten un mejor ajuste cuantitativo a las medidas.

Para ello, tomaremos como muestra de referencia la M2 porque, primero, es de la que tenemos un conjunto de medidas y dependencias con los parámetros involucrados mucho más completo, y segundo, es la que mejores síntomas de estabilidad y reversibilidad ha dado, con una respuesta significativa y de lenta evolución que nos permitirá analizar los procesos que tengan lugar con más detalle. En cualquier caso, en ocasiones también resultará útil comparar sus tendencias con las de la muestra M1 o con el resto de las muestras fugazmente, pues de sus diferencias podremos deducir determinados efectos y conclusiones que nos ayudarán a entender los procesos involucrados y el comportamiento óptico resultante en todas ellas.

El capítulo se divide en cuatro secciones. La primera de ellas presenta la teoría de *scattering* por partículas esféricas, a partir de la cual se intentarán explicar los fenómenos desde los principios básicos. La segunda se destina a la utilización del modelo de Elmore basado en el comportamiento de un gas paramagnético, como ejemplo de modelo proporcionado por la Literatura que pretende sintetizar mediante ecuaciones relativamente simples el comportamiento magneto-óptico de un ferrofluido. Ante lo limitado de sus prestaciones, en la tercera sección presentamos un modelo desarrollado por nosotros basado en una ley de mezclas, para intentar entender la respuesta magneto-óptica de estos sistemas de una manera algo más sencilla, mejorar el acuerdo cuantitativo entre experimento y predicciones teóricas respecto a las del modelo de Elmore, y aportar una metodología novedosa que conecta la respuesta óptica con la forma de los agregados inducidos por el campo magnético. Finalmente, el capítulo se cerrará con las conclusiones alcanzadas en el conjunto de las descripciones teóricas, capacidades destacadas y limitaciones que podamos encontrar en cada caso.

### 3.1. Scattering

Todas las respuestas ópticas observadas en el Capítulo 2 son consecuencia directa de la interacción entre luz y materia, compuesta en este caso por partículas inmersas en un fluido portador. La materia está formada por cargas eléctricas discretas que, al incidir sobre ellas una radiación electromagnética, son capaces de oscilar como efecto de esta onda incidente dando lugar a una nueva emisión de radiación conocida como *scattering*. A su vez, parte de la energía será absorbida en el proceso, lo cual viene expresado a través de un índice de refracción complejo. Por tanto, las partículas de nuestro sistema dan lugar a la atenuación de un haz de luz que atraviese el ferrofluido por dos fenómenos: el de absorción y el de *scattering* de luz [54]. Ambos fenómenos, por la escala de tamaños en que nos movemos, dependen altamente de las magnitudes que entran en juego en esta interacción: relación entre el tamaño de las partículas y longitud de onda, e índices de refracción de los medios.

La pérdida neta de intensidad del haz incidente es lo que se denomina extinción o atenuación. En 1908, Gustav Mie obtuvo una solución analítica de las ecuaciones de Maxwell para la difusión de radiación electromagnética por una partícula esférica [54,110]. La teoría de Mie es también llamada de Lorenz-Mie debido al desarrollo independiente de Ludvig Lorenz de la dispersión de una onda electromagnética plana por una esfera dieléctrica, publicado únicamente en danés en 1890 [111]. Esta teoría predice la extinción provocada por una nube de partículas inmersas en un medio portador a partir de la correspondiente a una única partícula en dicho medio. A una escala de tamaños comparables con la longitud de onda, los fenómenos y dependencias son altamente sensibles y complejos. De hecho, la comparación entre ambas magnitudes se divide en tres regiones determinadas por el cociente entre radio de la esfera,  $R$ , y longitud de onda [54] como muestra la Fig. 3.1, expresado este a través del conocido como parámetro de tamaño,  $x = 2\pi R/\lambda$ , que utilizaremos en esta sección:

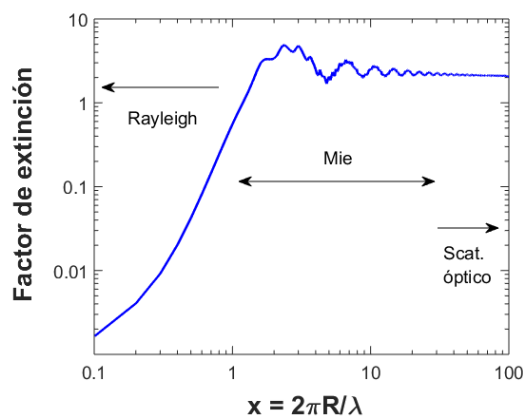


Fig. 3.1. Factor de eficiencia de extinción de luz, calculado a partir de la ecuación (3.10), de una esfera de índice  $n = 1.8 - 0.01i$ , en el vacío, en función de su parámetro de tamaño.

- $x \ll 1$ : región de la aproximación de Rayleigh, en donde la extinción aumenta progresivamente con el parámetro de tamaño,
- $x \approx 1$ : región de *scattering* de Mie, también llamada zona de resonancias por presentar una fuerte dependencia con el parámetro de tamaño dando lugar a resonancias que modifican sensiblemente la extinción,
- $x \gg 1$ : región de *scattering* óptico u óptica geométrica, donde la extinción es prácticamente independiente del parámetro de tamaño.

En función del tamaño de las partículas del ferrofluido, o de los agregados de estas, la extinción provocada puede ser muy diferente y dar lugar a respuestas ópticas dispares como las vistas en la Literatura y en el Capítulo 2.

La motivación de esta sección radica en buscar una justificación a algunas tendencias observadas a través de un marco teórico que parte de las ecuaciones fundamentales del electromagnetismo. No esperamos que este modelo permita obtener resultados cuantitativos ajustados a nuestras medidas ya que muchos de los parámetros necesarios para el cálculo se desconocen o se conocen con poca precisión. Además, la teoría de Mie se centra en esferas aisladas: las partículas que tratamos ni son esferas ni al agruparse en cadenas están aisladas. Sin embargo, explica cualitativamente muchas de las tendencias observadas en el capítulo anterior, incluyendo algunas que los otros modelos del capítulo no llegan a reproducir, pese a que sean modelos mucho más específicos que una teoría general de *scattering*.

### 3.1.1. Estudio en ausencia de campo magnético

Cuando el ferrofluido se encuentra en ausencia de campo magnético externo, las partículas que lo componen (aisladas individualmente o formando pequeños agregados en el caso de una estabilidad insuficiente de la muestra) pueden aproximarse estadísticamente como esferas. Para estudiar los espectros de transmisión de las muestras, estimar sus concentraciones y tratar de entender algunas dependencias con los parámetros involucrados (tamaño de partícula, recubrimiento, longitud de onda o índice de refracción) recurrimos a la teoría de Mie, que proporciona la solución para el *scattering* por partículas esféricas.

#### 3.1.1.1. Teoría de Mie: *scattering* por esferas

El cálculo de la extinción de una onda plana por una esfera se basa en resolver las ecuaciones de Maxwell para una región esférica homogénea rodeada de un medio infinito sobre el que incide dicha onda. La resolución detallada de tales ecuaciones se puede encontrar en la Literatura [54]. A continuación presentamos el marco teórico que determina la extinción de luz que ocasiona una partícula esférica en el vacío sobre una zona de campo lejano, es decir, a una distancia de ella mucho mayor que la longitud de onda empleada.

El tratamiento general se realiza usando la conocida como matriz de *scattering*,  $S(\theta, \varphi)$ , una matriz compuesta por cuatro funciones de amplitud complejas,  $S_1, S_2, S_3$  y  $S_4$ , que determinan el campo eléctrico dispersado en la dirección  $(\theta, \varphi)$  en un sistema de coordenadas esféricas en donde el eje Z es la dirección de propagación de la onda plana incidente:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \cdot \frac{e^{-ikr+ikz}}{ikr} \begin{pmatrix} E_{\parallel,0} \\ E_{\perp,0} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

siendo  $E_{\parallel,0}$  y  $E_{\perp,0}$  las componentes del campo eléctrico de la onda incidente,  $k$  el número de onda y  $r$  la distancia al objeto dispersor. Cuando se trata de partículas esféricas, los únicos términos de la matriz que no son nulos son aquellos de la diagonal:

$$\begin{aligned} S_1(\theta) &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{2j+1}{j(j+1)} \{a_j \pi_j(\cos \theta) + b_j \tau_j(\cos \theta)\} \\ S_2(\theta) &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{2j+1}{j(j+1)} \{b_j \pi_j(\cos \theta) + a_j \tau_j(\cos \theta)\} \end{aligned} \quad (3.2)$$

en las que aparecen las siguientes funciones dependientes del ángulo de *scattering*:

$$\begin{aligned}\pi_j(\cos \theta) &= \frac{1}{\sin \theta} P_j^1(\cos \theta) \\ \tau_j(\cos \theta) &= \frac{d}{d\theta} P_j^1(\cos \theta)\end{aligned}\tag{3.3}$$

siendo  $P_j^1(x)$  los polinomios de Legendre de primer orden. En las ecuaciones (3.2), los denominados coeficientes de Mie  $a_j$  y  $b_j$  vienen dados por:

$$\begin{aligned}a_j &= \frac{\psi'_j(y)\psi_j(x) - n\psi_j(y)\psi'_j(x)}{\psi'_j(y)\zeta_j(x) - n\psi_j(y)\zeta'_j(x)} \\ b_j &= \frac{n\psi'_j(y)\psi_j(x) - \psi_j(y)\psi'_j(x)}{n\psi'_j(y)\zeta_j(x) - \psi_j(y)\zeta'_j(x)}\end{aligned}\tag{3.4}$$

Los argumentos de las funciones que aparecen en ambas expresiones son:

$$x = \frac{2\pi R}{\lambda} = kR, \quad y = nkR\tag{3.5}$$

siendo  $R$  el radio de la esfera,  $\lambda$  la longitud de onda de la luz en el vacío y  $n$  el índice de refracción complejo de las partículas. Las funciones  $\psi$  y  $\zeta$  están relacionadas con las funciones esféricas de Bessel de primera y segunda especie de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\psi_j(x) &= \sqrt{\pi x/2} J_{j+1/2}(x) \\ \chi_j(x) &= -\sqrt{\pi x/2} Y_{j+1/2}(x) \\ \zeta_j(x) &= \psi_j(x) + i\chi_j(x)\end{aligned}\tag{3.6}$$

Al determinar el factor de eficiencia de extinción de una esfera en la dirección de propagación de la luz ( $\theta = 0$ ), por simetría respecto a ambas polarizaciones, las funciones  $S_1$  y  $S_2$  en la ecuación (3.2) quedan reducidas a un mismo valor, indicando que la extinción de luz en este caso es independiente del estado de polarización:

$$S(0) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1)(a_j + b_j)\tag{3.7}$$

a la cual se llega haciendo uso de la relación:

$$\pi_j(1) = \tau_j(1) = \frac{1}{2}j(j+1)\tag{3.8}$$

La sección eficaz de extinción de la partícula viene dada por [54]:

$$C_{ext} = \pi R^2 Q_{ext}\tag{3.9}$$

siendo  $Q_{ext}$  el llamado factor de eficiencia de extinción de una partícula:

$$Q_{ext} = \frac{4}{x^2} Re\{S(0)\}\tag{3.10}$$

Dado que nuestras medidas corresponden únicamente a la detección de luz en el sentido de la propagación,  $\theta = 0$ , en adelante simplificaremos las expresiones que sean dependientes del ángulo de *scattering* omitiendo incluir este argumento en la magnitud que corresponda, como acabamos de hacer con  $C_{ext}$  y  $Q_{ext}$  en las expresiones anteriores.

Como se ha mencionado antes, esta extinción de luz se debe a dos contribuciones: *scattering* y absorción. Ambas se pueden separar en esta teoría, obteniendo sus respectivos factores de eficiencia:

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) (|a_j|^2 + |b_j|^2) \quad (3.11)$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}$$

con las que se puede calcular la sección eficaz correspondiente a cada una de ellas de manera análoga a la ecuación (3.9).

Mientras la concentración de partículas sea suficientemente pequeña, la ley de Beer prevé que la intensidad del haz incidente decrece con la distancia de muestra atravesada,  $L$ , de manera exponencial del tipo  $e^{-\alpha L}$ , donde  $\alpha$  representa el coeficiente de atenuación por unidad de longitud, tal y como se ha definido en la subsección 1.3.1. Este coeficiente se puede expresar como la sección eficaz de extinción del conjunto de  $N$  partículas (esferas idénticas) por unidad de volumen:

$$\alpha = NC_{ext} \quad (3.12)$$

La generalización de estas ecuaciones a la existencia de un medio portador diferente del vacío es sencilla: sean las esferas de índice de refracción  $n_1$  (complejo) y el medio portador de índice  $n_2$  (real), los valores del índice  $n$  y de la longitud de onda  $\lambda$  incorporados a las ecuaciones deben ser [54]:

$$n = n_1/n_2 \quad \lambda = \lambda_{vac}/n_2 \quad (3.13)$$

En una situación real, cualquier medio portador va a presentar un índice de refracción que no es estrictamente real, con una componente imaginaria de mayor o menor magnitud. Sin embargo, en los materiales que componen nuestras muestras, la parte imaginaria del medio portador puede considerarse despreciable frente a la de las esferas (tres o cuatro órdenes de magnitud menor en el peor de los casos: pico de absorción del agua en el infrarrojo cercano, NIR), por lo que podemos dar por válido que a tales efectos se considere el medio portador con índice de refracción real. La parte imaginaria del índice del fluido únicamente contribuirá a las pérdidas que produce este al propio paso de luz por él, haya o no partículas, corrección que será necesaria cuando manejemos valores absolutos de la transmisión experimental.

A partir de las expresiones (3.9) y (3.12) se concluye que la transmisión óptica de una muestra con partículas esféricas resulta:

$$T = e^{-\alpha L} = \exp\{-N\pi R^2 Q_{ext} L\} \quad (3.14)$$

De esta manera, la transmisión de la suspensión queda determinada por el factor de extinción que las partículas provoquen dado su tamaño, longitud de onda empleada e índices

de refracción de ambos componentes. Además, se concluye que, tal y como comprobamos en la Fig. 2.32 para la muestra M2, la transmisión depende exponencialmente de la concentración de partículas por unidad de volumen, o si nos interesa relacionarla más apropiadamente con los datos del Capítulo 2, expresada en masa de partículas por volumen de suspensión con un sencillo cambio:

$$\varphi = N\rho \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (3.15)$$

siendo  $\rho$  la densidad del material que compone las partículas.

### 3.1.1.2. Efecto del recubrimiento

La teoría de Mie para partículas esféricas puede ampliarse a esferas con dos capas de materiales homogéneos, lo que resulta interesante en nuestro caso para considerar la composición de la partícula: núcleo magnético y recubrimiento estabilizador con diferentes propiedades ópticas. Esto conlleva que, a partir de los tamaños y permitividades de ambos componentes, se pueda deducir el equivalente a una esfera única con una permitividad efectiva como muestra la Fig. 3.2.

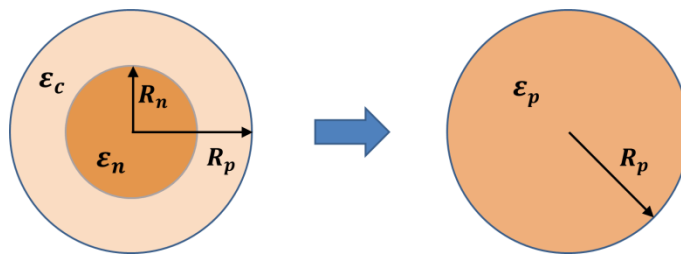


Fig. 3.2. Adaptación de una esfera con núcleo y recubrimiento a una esfera única con propiedades efectivas equivalentes.

Puede comprobarse que la expresión de la permitividad efectiva de tal partícula viene dada por [112]:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_c \frac{R_p^3(\varepsilon_n + 2\varepsilon_c) + 2R_n^3(\varepsilon_n - \varepsilon_c)}{R_p^3(\varepsilon_n + 2\varepsilon_c) - R_n^3(\varepsilon_n - \varepsilon_c)} \quad (3.16)$$

donde los subíndices  $n$  y  $c$  se refieren al núcleo magnético y a la cubierta estabilizadora que lo recubre respectivamente. Por motivos obvios, el radio de la partícula equivalente es el mismo que el radio total cuando distinguimos ambas partes. Al introducir esta expresión en las ecuaciones de la teoría de Mie, podemos calcular los factores de eficiencia para la nueva partícula equivalente en función del tamaño de su recubrimiento.

La Fig. 3.3 presenta los factores de eficiencia de extinción, *scattering* y absorción calculados con la teoría de Mie para el rango completo de longitudes de onda empleado en el Capítulo 2. En ella se compara cómo dependen los tres factores para diferentes tamaños de recubrimiento, partiendo del núcleo magnético totalmente descubierto. Para el tamaño del núcleo se ha utilizado  $R_n = 50$  nm que corresponde al valor estimado para la muestra M2 considerando las partículas como esféricas. Los índices de refracción empleados para cada componente y su dependencia con la longitud de onda corresponden a las referencias [106] y [103] para la magnetita y el agua respectivamente (solo la componente real en el caso del fluido portador), mientras que para el recubrimiento se ha utilizado un valor de 1.46 estimado



como valor promedio en torno al que se mueve el conjunto de materiales que lo componen [113–115] (polímeros que indican las especificaciones de la subsección 2.3.1 y SDS). Este último valor se ha tomado independiente de la longitud de onda por no haber encontrado datos en la Literatura al respecto y, en cualquier caso, el interés de este apartado es analizar cualitativamente la contribución de dicho recubrimiento. En cuanto a su grosor, se han considerado varios valores para mostrar su influencia y, en particular, el grosor de 42 nm corresponde a un radio total de partícula de 92 nm, equivalente al radio hidrodinámico indicado por el proveedor.

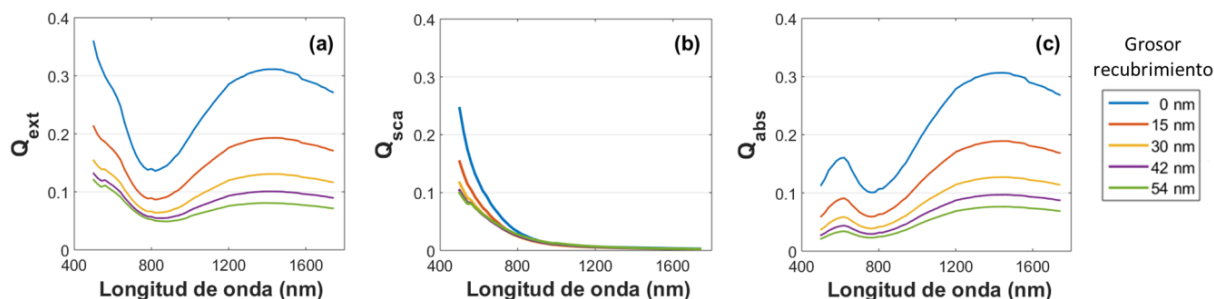


Fig. 3.3. Factores de eficiencia de extinción (a), scattering (b) y absorción (c) en función de la longitud de onda y del grosor del recubrimiento indicado.

Cabe insistir en que los resultados de este cálculo se refieren únicamente a la extinción de luz provocada por las partículas en el medio que las contiene, y no dan cuenta de las pérdidas que tenga el fluido portador por sí mismo, ya que se ha considerado solo la componente real del índice de refracción del agua. Como consecuencia, en estas gráficas no aparece el fuerte pico de absorción del agua en torno a 1450 nm de las muestras M1 y M2.

La primera característica que vemos a simple vista en la Fig. 3.3 es que el factor de eficiencia de extinción (y por tanto las pérdidas) se ve reducido muy significativamente al considerar este recubrimiento. Si nos centramos en longitudes de onda del NIR con el núcleo magnético desprovisto de recubrimiento, vemos que este factor es bastante alto a causa de una mayor componente imaginaria en el índice de la magnetita, como mostró la Fig. 2.20(b). Aquel resultado parecía no encajar en la muestra M2 con el espectro experimental, Fig. 2.20(a), pues se observó que las partículas no tienen apenas implicación en las pérdidas totales en esa región, así que debía existir algo que suavizara drásticamente la absorción esperada si se tratara solo de magnetita. Si observamos ahora la Fig. 3.3(c), comprobamos que el factor de eficiencia de absorción disminuye de forma clara conforme aumenta el recubrimiento. Esto reduce drásticamente las pérdidas en la zona del infrarrojo, lo que confirmaría que las partículas de M2 tienen un recubrimiento grande. La razón de que esto ocurra es que a mayor recubrimiento, más se reduce el índice efectivo de la partícula y más se parece al del agua, reduciendo por ello las pérdidas. Por otro lado, en cuanto al factor de eficiencia de *scattering*, este apenas se ve modificado en el rango del NIR: las pérdidas que conllevarían estas variaciones de tamaño parecen compensarse con la reducción del índice efectivo de la partícula, haciendo que las diferencias sean poco significativas, únicamente evidentes en longitudes de onda más cortas.

Por otro lado, esta disminución de pérdidas en NIR no es tan evidente en el espectro de la muestra M1 (Fig. 2.4) donde, seguramente por tener un recubrimiento mucho menor, sí que tiene pérdidas que se añaden a las producidas por el fluido portador. La muestra M3 sería un caso intermedio: cabe esperar que tenga un recubrimiento significativo dada su estabilidad como para anular estas pérdidas tan claras en esta región del infrarrojo, pero manteniendo un valor apreciable que sumaría a las escasas pérdidas del medio, en este caso hexano (Fig. 2.39).

Por último, a la falta de concreción del índice de refracción del recubrimiento (por no haberla encontrado en la Literatura para todo el rango de estas longitudes de onda y por la combinación de diferentes componentes en él), se le suma que esta capa es más compleja que una simple capa homogénea rodeando el núcleo magnético, dados los diferentes fenómenos químicos mencionados en el apartado 1.2.4.2. Esto hace que su índice de refracción sea difícil de precisar y que pueda variar algo respecto a los valores nominales encontrados. A modo de ejemplo, la Fig. 3.4 presenta cómo se vería afectado el factor de extinción al modificar el índice empleado para el recubrimiento, considerando 42 nm de grosor para dicha capa. Se observa que, más allá de un leve aumento generalizado en  $Q_{ext}$  conforme aumenta el índice, aparece un aumento más significativo en las longitudes de onda más cortas debido a la contribución de  $Q_{sca}$  a este factor. Esto llega a multiplicar las pérdidas por un factor 1.75 aproximadamente para nuestra longitud de onda de trabajo en visible (632.8 nm) entre los índices más alto y más bajo empleados en esta figura.

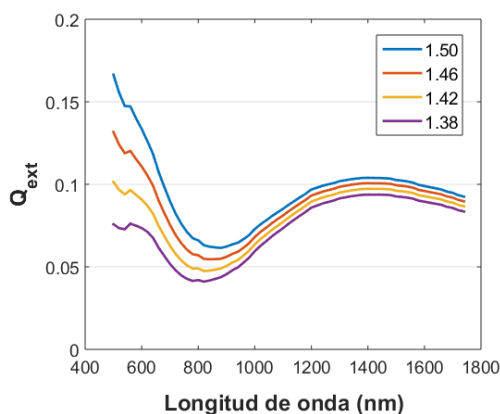


Fig. 3.4. Dependencia del factor de eficiencia de extinción con la longitud de onda para diferentes índices de refracción empleados para el recubrimiento.

Los valores empleados del índice de refracción en la figura anterior no se alejan mucho de los encontrados a lo largo de la Literatura para los diferentes materiales que componen el recubrimiento (pudiendo oscilar entre 1.41 y 1.49 según el material: MMA, EGDMA, SDS [113–115]), o incluso algo más próximos al del agua si consideramos que más bien se trata de un tamaño hidrodinámico, no solo constituido por el polímero y el surfactante. Cualquier pequeña desviación del valor empleado, sea por la composición exacta del recubrimiento, por los índices concretos de cada material, o por la compleja estructura micelar que se forme al estar inmersos en el agua, hace que los resultados cuantitativos puedan desviarse significativamente, aun si pudiera considerarse válida la aproximación al ser entonces el recubrimiento no homogéneo.

En resumen, comprobamos que el recubrimiento tiene una influencia trascendental en la extinción de luz que provocan las partículas, lo cual añade importantes complicaciones a la hora de poder usar el modelo cuantitativamente. En estos materiales normalmente se desconoce su cantidad exacta, no todas las partículas van a ser idénticas ni de una forma esférica tan ideal y concéntrica, e incluso la propia ecuación (3.16) no tendría por qué ser válida estrictamente con nuestras partículas si el recubrimiento no es un medio homogéneo como parece ocurrir. En cualquier caso, los resultados a partir de esta aproximación ofrecen comparaciones cualitativas más que interesantes que han permitido justificar los espectros de transmisión observados en las diferentes muestras, y permiten ciertas estimaciones que presentamos a continuación.

### 3.1.1.3. Estimación de la concentración de partículas

A partir de la expresión (3.14) podemos estimar las concentraciones de nuestras muestras. Para ello nos centraremos en la longitud de onda de 632.8 nm, tomando la transmisión absoluta correspondiente para las medidas realizadas con cada muestra, cuya concentración nominal está indicada en la Tabla 3.1.

Los índices de refracción empleados para los materiales que componen nuestras muestras en la longitud de onda mencionada son los siguientes: 2.3604 – 0.1472i para la magnetita [106], 2.5 – 0.15i para la ferrita de cobalto [114,116], 1.3319 para el agua [103] y 1.3742 para el hexano [117], despreciando la parte imaginaria del fluido portador en esta longitud de onda (en torno a  $1.6 \times 10^{-8}$  para el caso del agua). En el caso de partículas cuyo tamaño de recubrimiento conocemos (o estimamos), se va a emplear para él un índice de refracción de 1.46, valor promedio utilizado en el apartado anterior partiendo de los diferentes componentes del polímero de la muestra M2 [113–115] o del ácido oleico de la muestra M5 [114]. A la hora de estimar la concentración en masa de partículas por volumen de suspensión, será necesario considerar la densidad de los materiales que constituyen las partículas: 5170 kg/m<sup>3</sup> para la magnetita [114], 5300 kg/m<sup>3</sup> para la ferrita de cobalto [118], 983 kg/m<sup>3</sup> para el polímero de la muestra M2 [114] (compendio entre los polímeros que lo forman según la proporción indicada en la subsección 2.3.1) y 894 kg/m<sup>3</sup> para el ácido oleico de M5 [114]. En el caso de que la partícula esté recubierta, su densidad deberá calcularse como el cociente entre la masa total (contando ambas capas en la proporción que corresponda) y el volumen que ocupa. Para la muestra M2, como no conocemos la cantidad exacta de SDS involucrada, a la hora de determinar la densidad efectiva de sus partículas asumiremos que su recubrimiento está formado únicamente por la capa de polímero. En cualquier caso, la densidad estimada para el SDS es 1030 kg/m<sup>3</sup> [118], muy parecida a la del polímero, lo que supondría una corrección muy pequeña.

Los valores nominales y calculados con cada muestra se ofrecen en la Tabla 3.1.

Muestra	$\varphi_{exp}$ (mg/mL)	$T_0$ (%)	$R$ (nm)		$Q_{ext}$	$\varphi$ (mg/mL)	$\langle d \rangle$ (nm)
			$R_n$	$R_p$			
M1	6.5	0.7	17.5	-	0.0443	6.8	258
M2	7.1	0.8	50	92	0.1012	4.9	1036
M3	4 – 6	2.6	7.5	-	0.0178	5.3	120
M5	2 – 4	19.0	4.75	6.15	0.0068	2.9	100

Tabla 3.1. Concentración estimada de las suspensiones a partir de la teoría de Mie con los tamaños de partícula y la transmisión absoluta de cada muestra,  $T_0$ , medida en la cubeta de 2 mm de espesor. (En las muestras en que se han usado varias concentraciones, se presenta aquí la más empleada en las medidas).

Cabe destacar que la teoría de Mie aplicada a una nube de partículas esféricas, ecuación (3.14), se basa en considerar que la distancia promedio que separa las partículas vecinas,  $\langle d \rangle$ , es mucho mayor que la longitud de onda [54]. Dicha distancia se puede estimar como la inversa de la raíz cúbica del número de partículas por unidad de volumen,  $N$ , lo que equivale a calcular el lado del cubo que correspondería ocupar a cada una dentro del volumen total. En los resultados, la distancia obtenida es inferior a la longitud de onda empleada, excepto algo mayor en M2, por lo que esta teoría no tendría por qué ser válida con estas concentraciones: podrían tener lugar fenómenos de *scattering* múltiple que alterarían los resultados. Por tanto, el análisis que hacemos a continuación debe ser tomado con cierta cautela.

La estimación con la muestra M1 ofrece un resultado bastante similar a la concentración empleada en las medidas. Esto indicaría que, como esperábamos por la inestabilidad de sus partículas vista en el Capítulo 2, su recubrimiento sería bastante escaso ya que al considerarlas como únicamente núcleos magnéticos se obtiene una concentración parecida. Sin embargo, si no existiera recubrimiento en absoluto, el espectro obtenido con ella habría dado lugar a muchas más pérdidas en la región NIR (según lo visto en la Fig. 3.3), por lo que deben tener un mínimo recubrimiento, aunque resulte insuficiente a efectos de estabilidad.

En la muestra M2, el índice efectivo obtenido con la ecuación (3.16) para la partícula considerando su recubrimiento es  $1.586 - 0.017i$ . La concentración estimada queda un poco lejos de la esperada aunque, tal y como vimos en la Fig. 3.4, el índice del recubrimiento puede afectar significativamente al factor de extinción. En particular, si suponemos que el recubrimiento de la muestra M2 no es estrictamente una capa homogénea sino que se considera la estructura micelar inmersa en el agua, es lógico pensar que su índice de refracción pueda ser más próximo al del agua. Si usamos para tal índice el valor de 1.38 de aquella figura, la concentración que obtendríamos sería 7.1 mg/mL, coincidiendo con el valor nominal de la muestra. Esto no indica que deba ser estrictamente así pues, como hemos dejado claro, no conocemos con precisión todos los parámetros involucrados y la aplicación de esta teoría podría no ser totalmente válida vista la distancia promedio entre partículas que se deduce. Sin embargo, refleja lo sensibles que son estos cálculos a cualquier leve variación, pudiendo dar lugar a resultados que coincidirían con los nominales. Conviene recordar por aclaración que el valor de transmisión absoluta empleado aquí en la muestra M2 corresponde al medido en nuestro equipo, que no coincide en esta longitud de onda del visible con el del espectro mostrado en la Fig. 2.20(a). El alto *scattering* que tiene la muestra falseaba las medidas con el espectrógrafo utilizado para ese caso, tal y como se explicó entonces.

Para las muestras M3 y M5, las concentraciones estimadas quedan enmarcadas dentro del rango en el que se cree que se encontraban: entre 2 y 4 mg/mL para M5 y algo por encima de dicho rango para M3 por tratarse de una medida en que se aumentó la concentración para optimizar los cambios de transmisión en ella. De hecho, la concentración de ambas muestras no se llegó a medir con precisión ya que, por la volatilidad del hexano que las compone, requeriría que fuera comprobada justo tras cada medida que realizáramos. En lo que continúa de este trabajo, el estudio de estas muestras no va a ir mucho más allá de verificar brevemente algunas tendencias o dependencias que presenten, por lo que no se prestó más atención a una medida precisa de sus concentraciones. En ambos casos, la distancia promedio estimada entre partículas es bastante inferior a la longitud de onda y, en consecuencia, quedan bastante lejos de cumplir la condición requerida por la teoría. Por ello, sus resultados no tienen por qué ser del todo fiables a pesar de entrar en el rango esperado. Por motivos similares, las muestras M4 y M6 han sido obviadas en estos cálculos ya que no aportan nada relevante respecto al resto de muestras en este sentido.

En conclusión, se ha considerado interesante realizar esta comparación dado que algunos parámetros de las muestras los debemos estimar sin poder basarnos en medidas contrastadas. Los resultados apuntan a que nuestras estimaciones no son descabelladas. Por lo demás, teniendo también en cuenta que se hace uso de la ecuación (3.14) en condiciones en que su validez no está garantizada, los resultados obtenidos solo tienen valor orientativo.

#### 3.1.1.4. Dependencia con la relación tamaño / longitud de onda

El parámetro más importante en la teoría de Mie, vista la clara sensibilidad del factor de extinción con él (Fig. 3.1), es el denominado parámetro de tamaño,  $x = 2\pi R/\lambda$ , que da cuenta

de la relación entre el radio de la partícula y la longitud de onda. Esta magnitud sirve para estudiar más cómodamente las dependencias en la teoría ya que es el que se incorpora como argumento en los coeficientes de Mie, ecuación (3.4). La Fig. 3.5 presenta claramente la aparición de las resonancias y variaciones de cada contribución a la extinción dependiendo únicamente del parámetro de tamaño. Para desacoplar esta dependencia de otras, en dicha figura y en los cálculos de este apartado donde sea necesario, se considerará un índice de refracción genérico independiente de la longitud de onda para partículas,  $2.4 - 0.1i$ , y fluido portador, 1.3319.

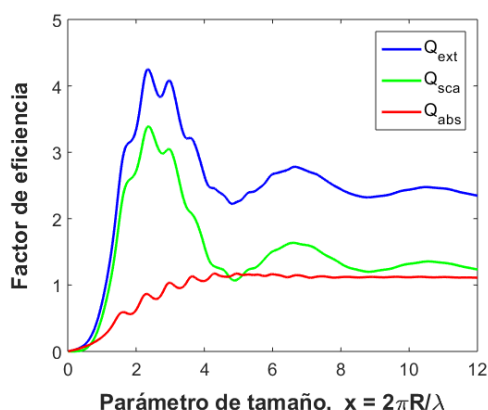


Fig. 3.5. Factor de eficiencia en la extinción, scattering y absorción en función del parámetro de tamaño.

Para ilustrar mejor la dependencia con el tamaño y longitud de onda por separado, en la Fig. 3.6 se ofrece la comparación entre diferentes tamaños de partícula en el rango de longitudes de onda de nuestro experimento.

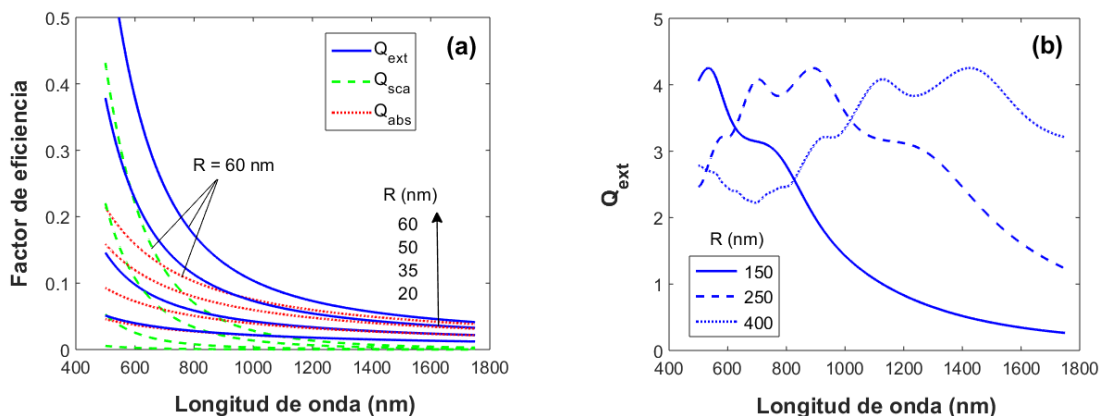


Fig. 3.6. Factores de eficiencia en función de la longitud de onda para tamaños de partícula (a) "pequeños" y (b) "comparables" a la longitud de onda.

Cuando la relación entre tamaño y longitud de onda es suficientemente pequeña (como ocurre con las partículas no agregadas entre sí en ausencia de campo magnético), el factor de eficiencia de extinción aumenta conforme lo hace el tamaño de partícula, Fig. 3.6(a), de una forma mucho más pronunciada hacia longitudes de onda cortas. En ese caso, la contribución de las pérdidas por *scattering* es la que predomina, siendo su incremento claramente superior a las de absorción, con una tendencia que se manifiesta (sobre todo en el rango visible) en los diferentes espectros medidos con las muestras en el Capítulo 2.

Cuando las partículas se unen, bien sea por la acción del campo magnético o por la propia agregación en ausencia de este, cada agregado constituye una nueva partícula de mayor tamaño a efectos de *scattering*. Entonces, el factor de eficiencia de extinción se ve modificado de una forma muy variable como consecuencia de la relación entre el tamaño y la longitud de onda, tal y como refleja la Fig. 3.6(b). Esta circunstancia puede justificar cambios de tendencia en la evolución temporal de la transmisión normalizada (como ocurre en la Fig. 2.26): al crecer el tamaño promedio de los agregados (ahora no esféricos) no es evidente que la transmisión aumente ni disminuya.

### 3.1.1.5. Dependencia con el índice de refracción efectivo de la partícula

Una dificultad que tenemos es la falta de precisión en los índices de refracción de los componentes así como en las proporciones de núcleo magnético y recubrimiento. Esto no nos permite determinar con precisión un valor del índice de refracción efectivo que corresponda al conjunto de la partícula para incorporar a este u otros modelos teóricos. Sin embargo, el valor del índice efectivo influye fuertemente en la magnitud de la extinción provocada. Para tenerlo en cuenta de cara a valorar acuerdos teoría – experimento que presentemos más adelante, creemos conveniente presentar por separado la dependencia de los factores de eficiencia con las componentes real e imaginaria del índice de refracción complejo de la partícula ya que ambas, en mayor o menor medida, determinan el resultado final. En la Fig. 3.7 se muestra cómo cambian las curvas de la Fig. 3.5 al modificar por separado cada componente del índice de refracción.

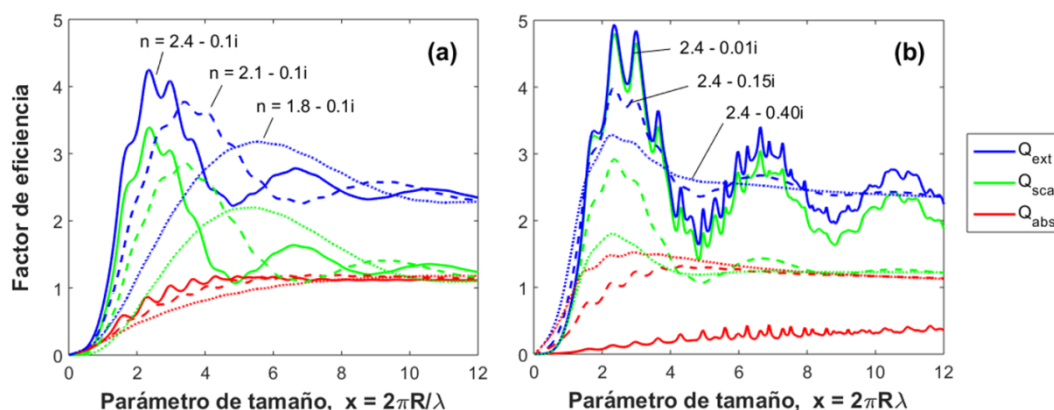


Fig. 3.7. Dependencia de los factores de eficiencia con el parámetro de tamaño, para distintos valores de las componentes real, (a), e imaginaria, (b), del índice de refracción de las partículas.

En la Fig. 3.7(a) vemos que cuando la componente real de este índice se aproxima a la del fluido, provoca una disminución en lo pronunciadas que son estas resonancias y un desplazamiento de las curvas hacia parámetros de tamaño mayores. Esta reducción es más significativa en los efectos del *scattering*, que está directamente relacionado con dicha componente del índice. Por otro lado, en la Fig. 3.7(b) vemos que el aumento de la componente imaginaria hace también menos marcadas estas resonancias hasta el punto incluso de desaparecer, ofreciendo un valor de extinción casi constante en parámetros de tamaño mayores. La mayor dependencia se da en este caso en la absorción, que depende fundamentalmente de dicha componente del índice de refracción, si bien también se observa un descenso en el factor de eficiencia de *scattering*, mostrando lo verdaderamente complejas que son estas dependencias, también con este parámetro.

Por último, aunque no lo mostramos gráficamente, el índice de refracción del medio portador contribuye al modelo en la medida que modifica los valores de longitud de onda e índice de refracción de las partículas que son introducidos en las ecuaciones, como se ha mostrado en la ecuación (3.13). Al fin y al cabo, es la diferencia entre los índices de ambos medios la que determina los resultados finales de la extinción.

### 3.1.2. Estudio bajo aplicación de campo magnético

El interés central de este trabajo es entender cómo cambia la transmisión óptica de las muestras al aplicar el campo magnético externo. Este campo origina grupos estilizados de partículas, así que la teoría de Mie para partículas esféricas no nos resulta útil en tal situación. Existen desarrollos que permiten calcular el *scattering* de grupos de partículas alineadas en orientación paralela al haz de luz incidente [69–71], o de manera perpendicular aproximando las cadenas como cilindros [68,69], pero resultan ser métodos de gran complejidad y, sin embargo, no van a proporcionar mucha más precisión por todas las incertidumbres ya comentadas en algunos parámetros. Para tratar de mostrar las tendencias que cabe esperar en una y otra configuración, optaremos por asumir que en orientación perpendicular las cadenas de partículas se asemejan a cilindros, sin profundizar en modelos complejos, aproximación que será más o menos válida en según qué muestra, pero que nos va a permitir explicar algunos efectos observados en las medidas. Con la orientación paralela, nos limitaremos a presentar una comparativa aproximada en función de la longitud de onda y del tamaño del agregado.

#### 3.1.2.1. Orientación perpendicular: *scattering* por cilindros

En primer lugar nos centraremos en el caso en que el campo magnético es aplicado de forma perpendicular a la dirección de incidencia de la luz. Supongamos que, como ocurre en la muestra M1 (ver Fig. 2.7), estas cadenas son suficientemente largas y estilizadas para considerarlas como cilindros circulares y de longitud mucho mayor que  $\lambda$ . Bajo esta condición, la teoría de Mie se puede adaptar de forma relativamente sencilla cuando la luz incidente viaja de manera perpendicular al eje del cilindro [54]. Dada la anisotropía que ahora sí que existe en esta geometría, el problema se desdobra en dos polarizaciones lineales de la luz incidente: polarizaciones paralela y perpendicular al eje del cilindro.

De manera análoga al caso de una partícula esférica, se define ahora una matriz  $T(\theta, \varphi)$ , tal que los elementos de su diagonal en el sentido de la transmisión se pueden calcular como:

$$\begin{aligned} T_1(\theta = 0) &= b_0 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} b_j \\ T_2(\theta = 0) &= a_0 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} a_j \end{aligned} \quad (3.17)$$

donde los subíndices 1 y 2 corresponden respectivamente a las polarizaciones paralela y perpendicular de la onda incidente respecto a la dirección de los cilindros. En dichas expresiones, los coeficientes vienen dados ahora por:

$$\begin{aligned} b_j &= \frac{nJ'_j(y)J_j(x) - J_j(y)J'_j(x)}{nJ'_j(y)H_j(x) - J_j(y)H'_j(x)} \\ a_j &= \frac{J'_j(y)J_j(x) - nJ_j(y)J'_j(x)}{J'_j(y)H_j(x) - nJ_j(y)H'_j(x)} \end{aligned} \quad (3.18)$$

siendo  $H_j^{(2)}(x)$  la función de Hankel de segunda especie:

$$H_j^{(2)}(x) = J_j(x) - iY_j(x) \quad (3.19)$$

A partir de ellos se puede determinar la sección eficaz de un cilindro de grosor  $R$  y longitud finita  $l$  como [54]:

$$C_{ext,i} = 2RlQ_{ext,i} \quad (3.20)$$

donde el factor de eficiencia de extinción vendrá dado ahora por:

$$Q_{ext,i} = \frac{2}{x} Re\{T_i(0)\} \quad (3.21)$$

en las que tendremos que seleccionar adecuadamente  $i = 1$  o  $2$  para la polarización paralela o perpendicular respectivamente. En adelante, por claridad, seguiremos usando la notación habitual para señalar ambas direcciones,  $\parallel$  y  $\perp$ , recordando que ahora estas son respecto a la dirección de los cilindros. En la Literatura se pueden encontrar varios modelos para dar una descripción teórica mucho más detallada del *scattering* por cilindros infinitos paralelos [119,120], pero esta adaptación de la teoría de Mie es más simple y nos va a resultar de utilidad para la orientación perpendicular.

### 3.1.2.1.1. Polarización de la onda incidente

Ante esta diferencia con la polarización, es interesante analizar cómo depende la respuesta frente a ambas polarizaciones según el grosor de los cilindros y ver si la teoría es capaz de albergar los resultados obtenidos en este sentido por las muestras M1 y M2. En el primer caso, M1, dada su inestabilidad e igual que hemos hecho en cálculos anteriores, consideraremos sus partículas sin recubrimiento, de forma que su índice de refracción corresponde al de la magnetita,  $2.3602 - 0.1472i$  [106]. En el caso de M2, partículas con recubrimiento, tomaremos el valor resultante de tener en cuenta ambas capas,  $1.586 - 0.017i$ , obtenido con la ecuación (3.16) con los índices indicados entonces. Estos valores corresponden a  $\lambda = 632.8$  nm, longitud de onda empleada en la medida de los efectos de la polarización. El tamaño de tales partículas es el indicado en la Tabla 3.1.

De cara a comparar con los resultados experimentales que están expresados en transmisión óptica, resulta conveniente sustituir los factores de extinción de este caso en la ecuación (3.14). Dado que el resto de magnitudes que aparecen en ella son idénticas para ambas polarizaciones, se cumple la siguiente relación sin más que comparar dicha ecuación entre ambas polarizaciones:

$$\frac{\ln(T_{E\perp})}{\ln(T_{E\parallel})} = \frac{Q_{ext,\perp}}{Q_{ext,\parallel}} \quad (3.22)$$

donde se hace evidente que si ambos factores de extinción se hacen iguales, lo harán también las transmisiones resultantes. Los factores de eficiencia de extinción que obtenemos con la ecuación (3.21) para ambas polarizaciones y el cociente de estos factores en la ecuación (3.22) se presentan en la Fig. 3.8 para las dos muestras M1 y M2, figuras (a) y (b) respectivamente. Estos valores se representan en cada muestra en función del radio del cilindro considerado y del número de partículas que de forma alineada ocuparían el diámetro de la sección circular transversal.



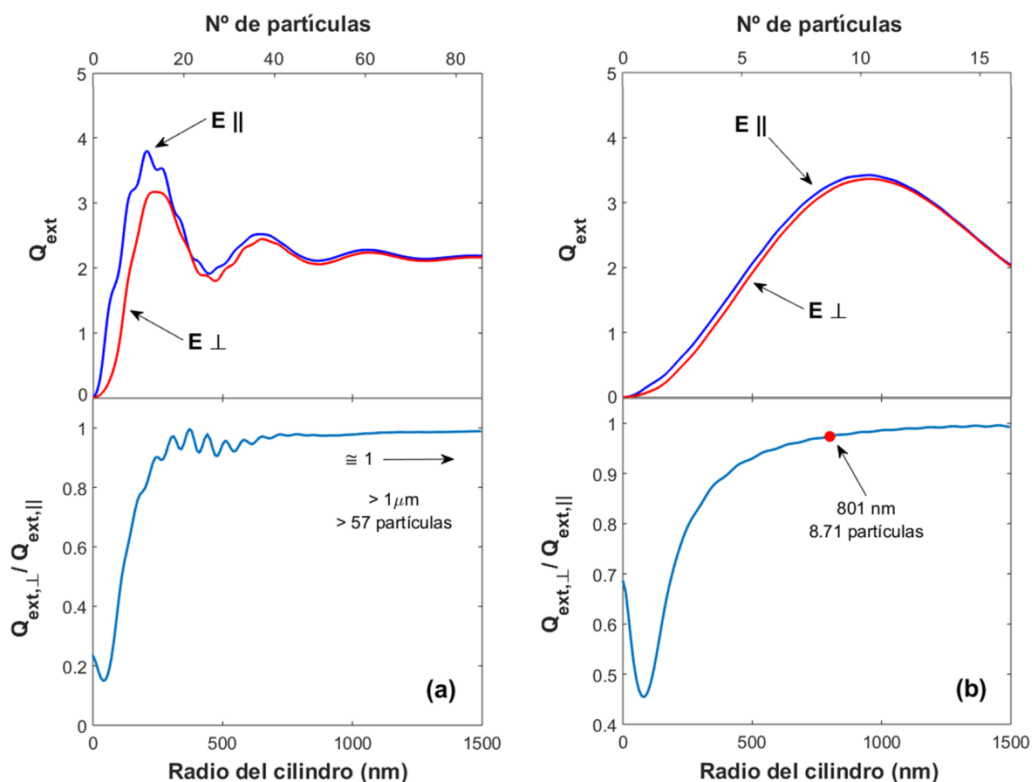


Fig. 3.8. Dependencia de los factores de extinción con la polarización incidente para las dos muestras comparadas: (a) M1 y (b) M2. Se presenta en ambos casos la dependencia con el radio del cilindro del factor de eficiencia de extinción (arriba) y del cociente de este factor para ambas polarizaciones (abajo). El eje horizontal superior indica el número de partículas que equivalen al diámetro de la sección circular de las cadenas teniendo en cuenta el tamaño de partícula en cada muestra.

En primer lugar observamos que la diferencia entre polarizaciones aparece con radios de cilindro pequeños fundamentalmente. Las diferencias se van reduciendo conforme el grosor se acerca a la longitud de onda utilizada y la supera, tendiendo a igualarse para tamaños por encima de  $1\ \mu\text{m}$ , y por tanto el cociente entre factores de extinción tiende a la unidad.

Con la muestra M1 no se obtuvieron diferencias de transmisión en función de la polarización. En aquel ferrofluido se visualizaron las cadenas formadas por el campo externo con la simple ayuda de una cámara (Fig. 2.7), indicando que el grosor de estas es considerablemente mayor que el tamaño de las partículas de las componen, hasta alcanzar alguna decena de micras de grosor ( $20 - 50\ \mu\text{m}$  estimado en las cadenas más evidentes en aquella figura). Este resultado coincide con lo que ofrece la Fig. 3.8(a): para cilindros de radio por encima de la micra, el cociente entre factores de extinción para ambas polarizaciones tiende claramente a la unidad, y no cabe esperar diferencia significativa entre ambas medidas.

Con la muestra M2 en cambio, no se pudieron visualizar estas cadenas en presencia del campo magnético (Fig. 2.23), al menos con la resolución de los aparatos ópticos empleados, pero sí que se detectaron diferencias claras en la transmisión en función de la polarización de la onda incidente (apartado 2.3.2.3). La previsión de la teoría para esta muestra considerando en ella el mencionado recubrimiento, Fig. 3.8(b), da lugar a una leve diferencia entre los factores de extinción. Si sustituimos en la ecuación (3.22) la transmisión óptica medida con ambas polarizaciones para dicha muestra (Fig. 2.30), el cociente entre factores de extinción proporciona un valor de 0.974 al final del intervalo en que se aplica el campo magnético ( $t = 600\ \text{s}$ ), que correspondería a un radio promedio de cadenas de 801 nm, es decir, algo más de 8

partículas (señalado en la Fig. 3.8(b) con un punto rojo). Esto implica que el grosor promedio del cilindro quedaría por debajo de la resolución de nuestros montajes de visualización (en el mejor de los casos, Fig. 2.3(a),  $2.75 \mu\text{m}/\text{px}$ ), lo cual concuerda con que no hayamos podido observar estas estructuras en la muestra M2.

No debemos olvidar que no podemos asegurar que los valores del índice de refracción sean los correctos, sobre todo al tener en cuenta el recubrimiento, y por ello no esperamos que estos resultados ofrezcan un resultado cuantitativo correcto. Además, la teoría está contemplada para cilindros infinitos o lo suficientemente largos en comparación a la longitud de onda, lo que sí que podría asumirse como válido para la muestra M1, pero que no podemos asegurar en la muestra M2. Pese a todo, y desde la cautela que ello conlleva, este resultado es bastante positivo y da cuenta del diferente comportamiento ante la polarización de la luz incidente para dos muestras tan diferentes, algo que otros modelos teóricos más simples (como los que emplearemos en el resto del capítulo) no son capaces de recoger. Para el resto de muestras no se detectaron diferencias entre polarizaciones, pero la magnitud de los cambios de transmisión es bastante más pequeña y, de existir, puede que no fueran distinguibles con nuestro montaje. Por ello hemos preferido no incluirlas en este análisis puesto que no podríamos asegurar ningún resultado concluyente en ellas.

### 3.1.2.1.2. Patrón de difracción

Por último, otro indicador que aparece en las muestras cuando se aplica el campo magnético en la dirección perpendicular es que las cadenas inducidas van a provocar un claro patrón de difracción dado que sus grosores son comparables (o de un orden de magnitud suficientemente cercano) a la longitud de onda. Sumando la contribución de todos los cilindros que encuentra el haz láser a lo largo de la muestra (ahora sin ser previamente expandido), el patrón de difracción que se obtiene es una franja de luz difractada en dirección transversal a la orientación de tales cilindros [33,35,46] como observamos en la Fig. 3.9.

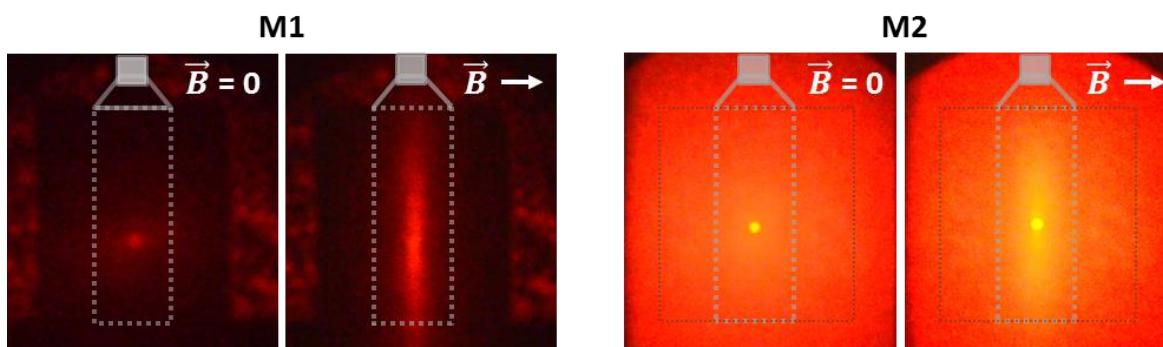


Fig. 3.9. Franja vertical de difracción por cilindros horizontales generados de forma perpendicular a la dirección de incidencia en comparación a la situación sin campo magnético para las muestras M1 y M2.

En primer lugar, comprobamos que en ausencia de campo magnético el *scattering* fuera de la dirección de incidencia es considerablemente menor en M1 que en M2, tal y como era de esperar según lo visto en la Fig. 3.6(a) dado que las partículas de M1 tienen un tamaño menor. Por otro lado, ya bajo exposición al campo magnético, vemos que la difracción en M1 es más evidente que en M2, lo que verifica una vez más que la formación de cadenas en M1 es mucho más significativa. No obstante, el resultado de M2 es la única prueba “visual” que nos asegura que sí tiene lugar en ella la formación de cadenas, aunque sea en mucho menor grado (de grosor y longitud) como ya hemos deducido en el subapartado anterior. Con la muestra M3 también se ha observado muy ligeramente este fenómeno pero, en consonancia con la

magnitud de los cambios de transmisión que ha ofrecido la muestra, es tan leve que no lo mostramos porque apenas se puede identificar.

### 3.1.2.2. Orientación paralela: dependencia con la longitud de onda

La orientación paralela del campo es algo más compleja, de hecho no existe una derivación sencilla de la teoría de Mie para tratar esta geometría (que sepamos) como sí que ocurre en la orientación perpendicular. En este caso las partículas se alinean unas detrás de otras respecto a la dirección de propagación y el problema depende altamente del tamaño de la partícula, su consecuente extinción de luz justo tras ella (no a distancias grandes como antes) y las distancias mutuas al encadenarse una tras otra. El modelo teórico debe tratar convenientemente el *scattering* múltiple dada la proximidad entre partículas, el grado de acoplo entre ellas, el número de partículas involucradas y el posible guiado de luz por las diferencias de índice cuando forman una cadena. Estos efectos se consideran en la Literatura por medio de diferentes tratamientos matemáticos [69–71], que acostumbran a ser de gran complejidad y poco útiles en nuestro caso si queremos enfocarlo a un estudio más bien cualitativo como hemos venido haciendo en la sección. Por estas razones, con esta orientación del campo no vamos a profundizar mucho puesto que a lo largo del capítulo veremos otros modelos que la contemplan de forma más sencilla. Además, alguna de las dificultades (como la distancia entre partículas encadenadas) será también estudiada en el Capítulo 4 con simulaciones numéricas de la propagación electromagnética.

En todo caso, sí nos parece interesante analizar a través de la teoría de Mie (aunque desde una forma muy aproximada) las diferencias observadas en la respuesta de M2 para diferentes longitudes de onda, recogidas en el subapartado 2.3.2.5. Aquella medida, Fig. 2.35, se realizó bajo las mismas condiciones exceptuando la longitud de onda de trabajo, por lo que cabe esperar que la evolución promedio de los agregados en el ferrofluido sea la misma en todas ellas (aun tratándose de medidas separadas). En consecuencia, la única diferencia en las respuestas se debería a la diferente relación tamaño / longitud de onda en cada instante. Este análisis solo nos sirve para hacer una estimación grosera de los comportamientos observados: considerar el sistema en la orientación paralela bajo la teoría de Mie no es apropiado porque no se trata de partículas esféricas sino de agregados estilizados en la dirección del campo (cadenas en el caso ideal). En cualquier caso, nos puede ayudar a entender la razón del diferente ritmo de evolución en su transmisión.

En aquellos resultados (Fig. 2.35) se extraían dos aspectos destacables: primero, el cambio de transmisión al aplicar el campo magnético aumentaba conforme disminuía la longitud de onda de la medida, y segundo, la evolución de la transmisión óptica mientras el campo magnético estaba presente era más rápida también con menores longitudes de onda. Ambos resultados se pueden comprobar en la Fig. 3.10, donde se presenta la dependencia del factor de extinción con el radio del agregado o cadena para cada longitud de onda, calculadas con la teoría de Mie para partículas esféricas utilizando un índice de refracción de  $1.56 - 0.07i$  para las partículas (considerando ya el recubrimiento) y  $1.32$  para el agua. Estos valores se han tomado como independientes de la longitud de onda pese a que evidentemente no lo son y dependen fuertemente de ella (particularmente en la magnetita, Fig. 2.20(b)). Sin embargo, visto que en la zona de NIR existían algunas discrepancias entre el espectro medido y el que predice la teoría con los índices de la Literatura, hemos preferido utilizar un valor promedio aproximado entre todas las longitudes de onda para ver únicamente la implicación que tiene el tamaño del agregado sin entrar a valorar la contribución de los índices de refracción. Solo se ha representado hasta un rango de 800 nm, radio estimado de los cilindros en la Fig. 3.8(b) para dicha muestra tras  $t = 600$  s de exposición al campo.

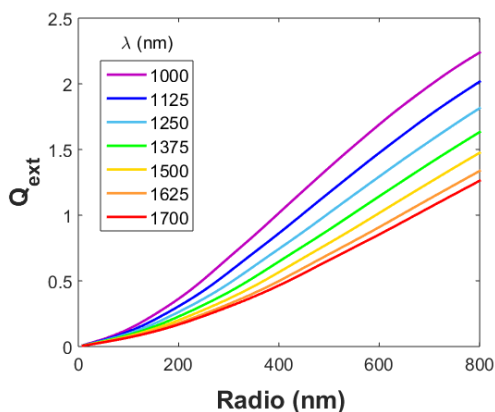


Fig. 3.10. Factor de eficiencia de extinción calculado con la teoría de Mie en función del radio del agregado o cadena y de la longitud de onda empleada.

En esta comparación observamos que al considerar el recubrimiento y hasta el radio estimado de estos agregados, no llegamos a un parámetro de tamaño suficiente como para que aparezcan las resonancias. Por tanto, los cambios son graduales con la longitud de onda y dan lugar a una extinción mayor conforme la longitud de onda es más corta, como se observa en los resultados experimentales (Fig. 2.35). Además, para cada instante de tiempo, y por tanto mismo tamaño promedio de agregados, la respuesta en longitudes de onda cortas es más sensible a estos primeros cambios de tamaño y por ello la respuesta observada era más rápida en estos casos.

Por último, y para acabar la sección, más allá de las posibles pérdidas o ganancias que se puedan derivar del factor de extinción en ambas orientaciones de campo, hay que recordar que existe otra contribución en ese sentido que tenderá siempre a favorecer un aumento de transmisión: la concentración de elementos dispersores, o en otras palabras, el número de cadenas. En la ecuación (3.14) aparece la concentración de partículas por unidad de volumen,  $N$ , para determinar la transmisión óptica de la muestra. Al aplicar el campo magnético, esta  $N$  representará ahora el número de cadenas formadas, por lo que será obviamente inferior a cuando las partículas estaban dispersas. Así pues, a las modificaciones de los factores de eficiencia de extinción se les añade este cambio en la concentración de objetos difusores, lo que podría contrarrestar en algún caso la extinción resultante. Como ejemplo tenemos la muestra M1 en la que, tras un tiempo suficiente de exposición al campo magnético, habrá un menor número de cadenas por volumen que en la M2 al ser o no visibles respectivamente, lo que termina dando lugar a un cambio de transmisión óptica opuesto. En algún momento, el factor de extinción se puede ver totalmente contrarrestado y dar lugar a un aumento de transmisión por encima de la inicial (M1), o según el caso, provocar tan solo una inversión de la disminución de transmisión inicial (M2). Esto, como hemos adelantado en alguna ocasión durante el Capítulo 2, puede ser indicativo de la coalescencia lateral de cadenas, pero no podemos cuantificarlo adecuadamente con este modelo puesto que necesitaríamos conocer con precisión el tamaño, forma y número de partículas que componen las cadenas.

### 3.1.3. Resumen de los resultados

Una vez vista la teoría de Mie para la extinción de luz por esferas y sus adaptaciones a la respuesta bajo aplicación de campo, podemos concluir que la aplicación de este modelo para tratar de cuantificar lo que ocurre en la respuesta magneto-óptica de ferrofluidos es bastante difícil. La limitación básica reside en que no podemos conocer con suficiente precisión algunos parámetros sensiblemente involucrados en las ecuaciones del modelo (fundamentalmente

tamaños e índices de refracción) y por tanto en la correspondiente respuesta óptica. Por otro lado, la aplicación de esta teoría requiere de algunas aproximaciones que no se cumplen estrictamente en las muestras: distancia mutua promedio entre partículas menor que la longitud de onda, no poder considerar el recubrimiento como homogéneo al calcular el índice de refracción efectivo de la partícula, tamaños y formas diversas. A la vista de los resultados analizados, una pequeña desviación de estos parámetros puede modificar altamente el comportamiento final, así que cualquier conclusión debe ser tomada con la correspondiente cautela.

Pese a todo, se han obtenido interesantes deducciones y comparaciones que indican que diversos resultados y tendencias (alguno de ellos aparentemente contradictorio) pueden ser explicados al menos cualitativamente con esta teoría. Por un lado, se ha estimado la concentración de las muestras a partir de la extinción provocada, con resultados comparables a los valores conocidos, en algún caso incluyendo la contribución del recubrimiento que da una explicación a alguna discrepancia detectada en los espectros de atenuación de las muestras.

Una vez el campo es aplicado, la adaptación de la teoría a cilindros perpendiculares a la dirección de propagación ha permitido explicar los diferentes resultados observados en M1 y M2 en función de la polarización del haz de luz incidente. En particular, este es el único modelo analítico de los que emplearemos que es capaz de recoger estas diferencias ante dicha polarización. Esto ha permitido alcanzar una adecuada explicación e incluso dar una estimación de los grosores de cadenas formadas en uno y otro caso, lo que para la muestra M2 es un aspecto más que positivo dado que no se han podido visualizar las cadenas.

En cualquier caso, el modelo resulta incompleto de cara a estudiar más detalladamente la respuesta magneto-óptica ya que no podemos incorporar el campo magnético a las ecuaciones. Para hacer cualquier comparación necesitaríamos saber previamente el grosor y longitud de las cadenas, pero ambos valores dependerían de la intensidad del campo magnético aplicado, como se deduce de los resultados experimentales de transmisión óptica en función del campo magnético. Así que el modelo no puede contemplar de forma natural la dependencia con la intensidad de campo magnético, y debemos buscar otros modelos que nos den una mejor capacidad en ese sentido.

### **3.2. Modelo de Elmore**

Otro modelo teórico que vamos a emplear para analizar el comportamiento del ferrofluido parte del modelo propuesto por W.C. Elmore en 1941 [10]. Lo seleccionamos entre los diversos modelos de la Literatura porque, a diferencia de algunos de ellos que se basan en simples ajustes experimentales [59,74,75], no es solo descriptivo sino que se fundamenta en relaciones causa-efecto entre la aplicación de campo magnético, orientación de nanopartículas y respuesta óptica para dar una explicación de la respuesta magneto-óptica. Para ello, sus ecuaciones recogen el cambio de la sección eficaz promedio, tratando el coloide de forma estadística como un gas paramagnético en el cual los dipolos están considerados como elipsoides con momento magnético paralelo a su eje polar. Es cierto que en la Literatura es habitual encontrar modelos que parten de un concepto similar, pero mientras que aquellos suelen aplicarlo directamente a una magnitud óptica como la permitividad [58,72] o el índice de refracción [73], este otro obtiene una descripción desde las ecuaciones fundamentales del magnetismo.

El uso de este modelo presenta una importante ventaja respecto al de *scattering* que puede ser beneficiosa de cara a una explicación más completa: incorpora de forma natural la intensidad y orientación del campo magnético externo. También incorpora la temperatura del coloide en las expresiones si bien, aunque lo hace también interesante, no analizaremos esta última dependencia porque no tenemos suficiente precisión en las medidas al respecto y nos centraremos únicamente en la dependencia con el campo magnético. Precisamente por ambos aspectos, ofrece además un modelo de relajación cuando el campo es apagado que nos será útil para analizar también esas respuestas. Sin embargo, las limitaciones se encuentran en que la modelización del sistema no es del todo realista ya que no es capaz de considerar algo esencial en el ferrofluido como es la evolución de los agregados de partículas. Por esa razón, resulta imposible abordar la evolución temporal al aplicar campo magnético con este modelo. Todo ello nos servirá de ejemplo para hacer visible lo que dan de sí este tipo de modelos algo más simplificados que uno puede encontrar en la Literatura.

### 3.2.1. Marco teórico

El desarrollo matemático detallado del modelo de Elmore se encuentra recogido en el Anexo, en el que se justifica la expresión que describe la transmisión del ferrofluido. La transmisión óptica normalizada en presencia de campo magnético externo,  $T_{n,a}$ , viene dada por este modelo como:

$$T_{n,a} = \frac{T_a}{T_0} = T_0 \frac{q(a)}{q(0)}^{-1} \quad (3.23)$$

donde  $T_0$  y  $T_a$  son las transmisiones absolutas en ausencia y presencia de campo magnético respectivamente, y el factor  $a = mB/k_B T$  representa el cociente entre la energía magnética máxima aportada por el campo externo  $\vec{B}$  a cada momento magnético  $\vec{m}$  y la energía térmica, mismo cociente que se incorpora a la ecuación de Langevin, ecuación (1.4). De esta manera, la intensidad de campo magnético y la temperatura quedan introducidas en la respuesta óptica a través de la función  $q = C/C_{\parallel}$ , definida como la sección eficaz normalizada respecto a aquella en que se alcanza una situación de saturación en la dirección del campo externo. Dicha función depende del factor  $a$  y de la orientación de  $\vec{B}$  en paralelo ( $0^\circ$ ) o perpendicular ( $90^\circ$ ) al haz de luz (ver Anexo para más detalles):

$$q(a, 0^\circ) = 1 + q_1 \frac{2L(a)}{a} + q_2 \frac{8L_2(a)}{a^2} \quad (3.24)$$

$$q(a, 90^\circ) = 1 + q_1 \left(1 - \frac{L(a)}{a}\right) + q_2 \left(1 - \frac{2L(a)}{a} + \frac{3L_2(a)}{a^2}\right)$$

siendo  $q_1$  y  $q_2$  constantes justificadas al considerar la simetría del problema (ecuación (A.5), Anexo) y que estudiaremos más adelante. En la ecuación (3.23) se ha omitido por simplificación la dirección de aplicación del campo, por lo que  $q(a)$  tendrá que ser debidamente seleccionada de las ecuaciones anteriores según la dirección que corresponda. El valor de  $q(0)$  que aparece en la ecuación (3.23), que corresponde a la ausencia de campo magnético, se puede obtener sustituyendo  $a = 0$  en estas expresiones, dando lugar al mismo valor a partir de ambas direcciones como es lógico esperar:

$$q(0) = q(0,0^\circ) = q(0,90^\circ) = 1 + \frac{2}{3}q_1 + \frac{8}{15}q_2 \quad (3.25)$$

### 3.2.1.1. Enfoque geométrico del modelo

Los primeros enfoques en la Literatura para argumentar los cambios de transmisión en ferrofluidos partieron de un intento de explicación puramente geométrico, tratado como un simple trazado de rayos. Los grupos de partículas unidos magnéticamente en forma de cadena son responsables del efecto óptico en tanto en cuanto producen “sombras” características de su orientación relativa a la dirección de la luz. La primera propuesta partió de asumir que las cadenas eran idealmente cilindros [8], cuya área proyectada sobre el plano perpendicular de detección viene dada por  $S(\psi) = F \sin \psi + E \cos \psi$ , siendo  $F$  la sección longitudinal (rectangular) del cilindro,  $E$  la sección transversal (circular) de su base y  $\psi$  el ángulo entre el eje polar y la dirección del haz de luz. Sin embargo, Elmore consideró más razonable suponer que las formas tomadas por los grupos de partículas tuvieran una forma más bien elipsoidal. En tal caso, la sombra proyectada por un elipsoide de revolución viene dada por [9]:

$$S(\psi) = \left( \frac{F^4 \sin^2 \psi + E^4 \cos^2 \psi}{F^2 \sin^2 \psi + E^2 \cos^2 \psi} \right)^{1/2} \quad (3.26)$$

pasando a ser ahora  $F$  la máxima sección elíptica del elipsoide (correspondiente a cortar el elipsoide por la mitad en la dirección polar), y  $E$  de nuevo la sección transversal circular definida ahora por el semieje menor del elipsoide. Asumiendo que la intensidad de campo (y el tiempo de evolución) sea suficiente para alinear los dipolos hasta un ángulo suficientemente cercano a  $\psi = 0$ , la expresión anterior se puede aproximar por su desarrollo en serie de Taylor, resultando:

$$\frac{S(\psi)}{E} \cong 1 + \frac{x}{2} \sin^2 \psi - \frac{x^2}{8} \sin^4 \psi + \dots \quad (3.27)$$

siendo  $x = (F^4 - E^2 F^2)/E^4$ . Esta forma diferente de expresar la ecuación (3.26) representa el cociente entre la sección proyectada con un cierto ángulo promedio  $\psi$  y la proyectada cuando están perfectamente alineados, con una sección circular  $E$  en tal caso. Precisamente esta es la definición del parámetro  $q$ , así que por comparación de las ecuaciones (3.27) y (A.5) (ver Anexo), se pueden deducir los valores de  $q_1$  y  $q_2$  como:

$$q_1 = \frac{(F^4 - E^2 F^2)}{2E^4}, \quad q_2 = -\frac{q_1^2}{2} \quad (3.28)$$

donde se tiene que  $q_1$  y  $q_2$  no serían independientes según este tratamiento geométrico. Para introducir estos valores a las ecuaciones del modelo, podemos expresar las secciones  $E$  y  $F$  mediante los semiejes polar y ecuatorial del elipsoide,  $r_{\parallel}$  y  $r_{\perp}$  respectivamente, quedando  $E = \pi r_{\perp}^2$  y  $F = \pi r_{\parallel} r_{\perp}$ . Sin embargo, al no poder concretar los valores de estos semiejes en los agregados de nuestras muestras (en el caso de que sean visibles la precisión no sería tampoco suficiente), es conveniente introducir en su lugar una magnitud que resultará más útil a lo largo del trabajo: el factor de aspecto del elipsoide  $A$ , que describe la forma más o menos alargada que tiene el elipsoide mediante la relación entre sus semiejes. Habitualmente, el factor de aspecto es expresado en la Literatura como el cociente entre el semieje polar y el ecuatorial aunque, por conveniencia y claridad para nuestro trabajo, nosotros lo vamos a expresar a la inversa:  $A = r_{\perp}/r_{\parallel}$ . De esta manera, los valores de  $q_1$  y  $q_2$  de la expresión anterior se pueden reescribir como:

$$q_1 = \frac{1 - A^2}{2A^4}, \quad q_2 = -\frac{(1 - A^2)^2}{8A^8} \quad (3.29)$$

Dada la geometría del problema, las partículas se agregan siempre para formar un elipsoide prolato, con factor de aspecto  $A < 1$  ( $r_{\perp} < r_{\parallel}$ ), por lo que el signo esperado para  $q_1$  sería positivo, mientras que  $q_2$  tendrá siempre un signo negativo por definición. De esta manera, la transmisión óptica del ferrofluido a través de este modelo quedaría determinada únicamente por dicho factor de aspecto. Este sería un avance importante hacia la descripción del sistema, pero aquí aparecen dos inconvenientes:

- El primero es que al expresar el modelo dependiendo solo del factor de aspecto (además del valor de transmisión absoluta) aparecen algunos resultados que no tienen sentido físico: existirían algunos valores del factor de aspecto con los que la sección eficaz resultaría negativa, y otros con los que la transmisión normalizada diverge o vuelve a ser la misma que con partículas esféricas. Estos resultados quedan claramente lejos de haber sido observados en lo experimental.
- El segundo se deduce al comparar las diferentes evoluciones temporales de las respuestas. En las muestras M1 y M2 hemos visto cómo el cambio de transmisión óptica depende fuertemente de la longitud de onda empleada, tanto en la magnitud de estos cambios como en su ritmo de evolución. Por el contrario, la ecuación (3.23) quedaría expresada únicamente en función de  $A$  y  $T_0$ , siendo este último dato el único dependiente de la longitud de onda. Esto implica que, aunque los cambios de transmisión sí pudieran ser diferentes dependiendo de tal valor, la evolución temporal debería ser siempre idéntica porque dependería en todos los casos por igual de la forma del elipsoide, al contrario de lo que vemos experimentalmente.

Por estas razones, no tiene sentido utilizar el modelo de Elmore bajo esta consideración puramente geométrica, lo cual también es lógico según hemos visto en la sección anterior, pues la relación entre tamaños y longitud de onda a estas escalas es totalmente determinante.

### 3.2.2. Aplicación a la muestra M2

A la vista de que no es realista considerar el enfoque geométrico, para que el modelo de Elmore pueda ser de utilidad, hemos de darle un mayor grado de libertad. Para ello dejaremos  $q_1$  y  $q_2$  como parámetros de ajuste dependientes de la longitud de onda y sin que tengan que cumplir la ecuación (3.28). Al estar ambos involucrados en las dos orientaciones del campo, ecuación (3.24), serán siempre necesarias ambas medidas para encontrar una solución única en el ajuste de dichos parámetros. Para poner a prueba esta variante que proponemos, se van a utilizar las medidas con la muestra M2 del apartado 2.3.2.2, quedándonos únicamente con la concentración  $\varphi = 7.1$  mg/mL por ser la que tenemos medidas en las dos longitudes de onda que se consideraron entonces (632.8 y 1250 nm), y unos tiempos de medida suficientemente largos.

Antes de continuar, debemos señalar que el modelo solo considera el gas paramagnético de dipolos sin el medio que lo rodea y que contribuye también ópticamente. Si la absorción del medio (en este caso agua) es despreciable, únicamente se han de tener en cuenta las pérdidas por reflexiones en los diversos cambios de medio a lo largo de la propagación de la luz (aire – cubeta – agua), corrección necesaria para todas las medidas. Sin embargo, cuando las pérdidas por absorción del fluido portador son significativas (como ocurre en NIR), estas últimas deben ser también corregidas (igual que en el modelo de *scattering*) dado que el valor de la transmisión absoluta en ausencia de campo magnético ahora es trascendental, ecuación (3.23). Para esta corrección, se utilizará de nuevo el espectro de atenuación medido con el fluido portador aislado, Fig. 2.20.



### 3.2.2.1. Validez y adaptación a los resultados

En primer lugar, veamos si el modelo es compatible con los resultados de un caso particular: aquellos obtenidos con  $\lambda = 632.8$  nm. Tomaremos la transmisión óptica alcanzada en función de la orientación e intensidad de campo magnético al final de la aplicación de este ( $t = 180$  s), Fig. 2.25. En ese instante, la respuesta parece alcanzar una cierta estabilidad, lo cual no implica que el sistema deje de evolucionar como ya hemos visto en otras longitudes de onda o medidas más largas, pero sí que podemos dar por hecho que se haya alcanzado el máximo grado de orientación de estos dipolos en las circunstancias específicas de la medida.

El cociente de energías esperado para la muestra M2 bajo la mayor intensidad de campo magnético empleada se calcula en la siguiente expresión, para la cual se emplean los valores específicos de la muestra y de las condiciones de medida que recoge la Tabla 3.2:

$M_s$	$\rho$	$R_n$	$B$	$T$
26.4 emu/g	5170 kg/m <sup>3</sup>	50 nm	72 G	295 K

Tabla 3.2. Valores característicos de los núcleos magnéticos de la muestra M2 y de las condiciones de la medida de la Fig. 2.25.

$$a = \frac{mB}{k_B T} = \frac{4\pi R_n^3 \rho M_s B}{3k_B T \cdot 10^4} \cong 1.76 \cdot B = 126 \quad (3.30)$$

Dicha expresión se ha adaptado dimensionalmente para que la intensidad de campo magnético deba introducirse en *gauss* por comodidad dados los valores que manejamos. Con este valor de  $a$  y la transmisión absoluta en ausencia de campo en dicha medida ( $T_0 = 0.8\%$ ,  $\varphi = 7.1$  mg/mL), podemos ajustar los parámetros  $q_1$  y  $q_2$  en las ecuaciones (3.24) para que se cumplan los valores alcanzados en la Fig. 2.25 con ambas orientaciones y para la intensidad de campo del cálculo anterior, ofreciendo una solución única que cumple ambas transmisiones, como refleja la Fig. 3.11. Sin embargo, partiendo de este mismo ajuste, la transmisión prevista para el resto de intensidades de campo no concuerda con los resultados experimentales. Más bien, se obtiene algo parecido a lo visto en alguna circunstancia de la muestra M1 (Fig. 2.12(a)), con un campo crítico a partir del cual se produce la saturación del sistema respecto a la intensidad de campo magnético.

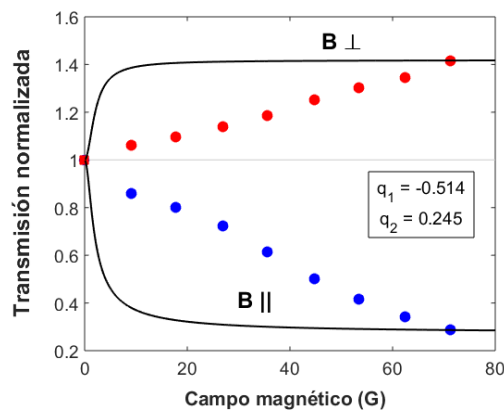


Fig. 3.11. Transmisión óptica estimada mediante el modelo de Elmore (—) para la muestra M2 en función del campo magnético. El ajuste se realiza usando los datos de la Tabla 3.2, extendidos al resto de intensidades de campo mediante la ecuación (3.30). Por comparación, se añaden los resultados experimentales (•) de la Fig. 2.25.

En el laboratorio, los cambios de transmisión de esta muestra M2 (incluidos en la Fig. 3.11) se producen de una manera aproximadamente lineal dentro de este rango de intensidades de campo magnético, por lo que el modelo de Elmore queda bastante lejos de encajar bajo estas consideraciones. Lo cierto es que este modelo ignora varios aspectos, entre ellos la formación de cadenas o cualquier circunstancia que no permita tratar al sistema como un gas paramagnético ideal en que las partículas no interaccionan entre sí. De hecho, al comparar la respuesta de M1 y M2, como la segunda tiene un tamaño de núcleo magnético bastante mayor, cabría esperar que su respuesta magneto-óptica fuera acorde: más rápida y más significativa. Sin embargo, en el laboratorio se ha observado precisamente lo contrario, lo que evidencia que debe existir una limitación en el modelo en cuanto a esta situación.

Por este motivo, optaremos por dejar libre un parámetro más: el valor de  $a$ . Dado que a continuación se va a analizar la dependencia con el campo magnético, es preferible escribir  $a = \gamma B$  para aislar la dependencia con el campo, pasando a ser  $\gamma$  el parámetro de ajuste.

### 3.2.2.2. Dependencia con la orientación e intensidad del campo

Para estudiar la dependencia con el campo magnético bajo la nueva especificación de ajustes, emplearemos ahora ya ambas longitudes de onda de las medidas del apartado 2.3.2.2 (con la misma concentración,  $\varphi = 7.1$  mg/mL). Utilizando ambas orientaciones del campo, tenemos dos ecuaciones, (3.23) en cada orientación, y tres parámetros de ajuste:  $\gamma$ ,  $q_1$  y  $q_2$ . Sin embargo, como el parámetro  $\gamma$  tiene fundamentalmente su contribución a la dependencia con el campo magnético y realizamos los cálculos utilizando una serie completa de medidas con diferentes intensidades de campo, el ajuste resultante proporciona una solución única en cada serie de medidas.

Para cada longitud de onda se tomará el tiempo final de la medida bajo aplicación de campo, 180 y 600 s para  $\lambda = 632.8$  y 1250 nm respectivamente, de forma equivalente a ambas Fig. 2.25 y Fig. 2.26(b). Al tratarse de tiempos y longitudes de onda diferentes, se espera que  $q_1$  y  $q_2$  puedan tener valores diferentes en cada ajuste puesto que son los que terminan describiendo la sección eficaz del sistema. En cambio, el parámetro  $\gamma$ , que solo queda determinado por la relación entre energías (separando la intensidad de campo), debe ser independiente de la longitud de onda empleada. La Fig. 3.12 muestra el ajuste obtenido para las dos longitudes de onda mencionadas, en comparación con los resultados experimentales correspondientes.

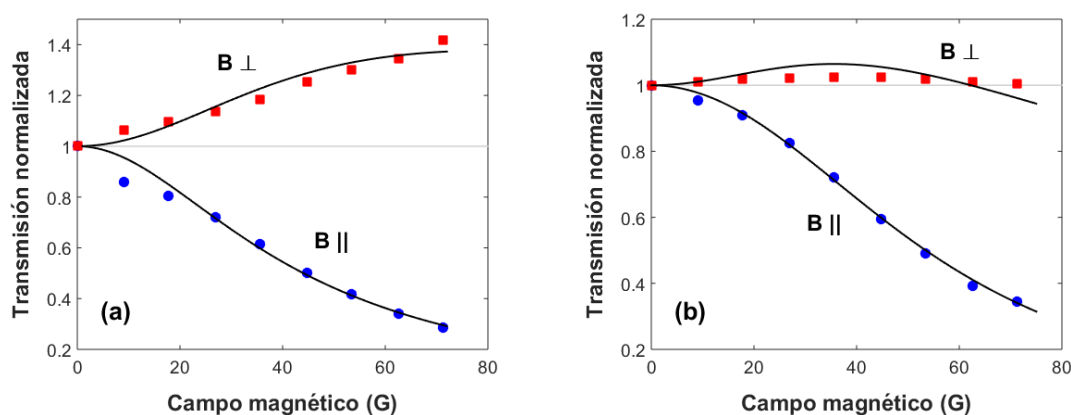


Fig. 3.12. Ajustes de la transmisión óptica con el modelo de Elmore para (a)  $\lambda = 632.8$  nm ( $t = 180$  s) y (b)  $\lambda = 1250$  nm ( $t = 600$  s). Los puntos corresponden a los resultados experimentales de las Fig. 2.25 y Fig. 2.26(b) respectivamente.

Comprobamos que el modelo es capaz de ajustar bastante bien las respuestas en ambas longitudes de onda. Los parámetros de ajuste obtenidos para la Fig. 3.12 se muestran en la Tabla 3.3. Los valores de  $q_1$  y  $q_2$  son diferentes en cada longitud de onda como esperábamos. Por esta misma razón, el valor de  $q(0)$ , obtenido haciendo uso de la ecuación (3.25), resulta diferente en cada caso siendo mayor el correspondiente a una longitud de onda menor, algo esperable a la vista de los resultados de la sección 3.1, puesto que este valor debe ser proporcional a la sección eficaz de extinción en ausencia de campo.

$\lambda$ (nm)	$T_0$ (%)	$\gamma$ ( $G^{-1}$ )	$q_1$	$q_2$	$q(0)$
632.8	0.8	0.0717	-1.675	1.222	0.536
1250	39.0	0.0735	-3.848	3.209	0.146

Tabla 3.3. Transmisión absoluta en ausencia de campo y parámetros obtenidos en el ajuste de la Fig. 3.12 para ambas longitudes de onda de la muestra M2.

Estos resultados reflejan un aspecto realmente positivo: el valor ajustado de  $\gamma$  es prácticamente idéntico para ambas longitudes de onda. Siendo que se trata de ajustes separados y que ambas medidas son tan diferentes entre sí (principalmente en el caso perpendicular), esta adaptación del modelo es capaz de describir ambos casos adecuadamente, por extraños que parezcan *a priori*.

El valor de  $\gamma$  es bastante menor que el obtenido en la ecuación (3.30) con los datos nominales de la muestra, pero da cuenta de la dependencia de los resultados con la intensidad del campo magnético (lo que no ocurría en el otro caso, Fig. 3.11). Como hemos mencionado antes, este parámetro determina fundamentalmente la dependencia con el campo magnético, o en otras palabras, la forma de las curvas de transmisión en función del campo, dando lugar a tendencias diferentes entre una y otra orientación o longitud de onda. Esto se comprueba en la Fig. 3.13, donde se ha calculado la transmisión normalizada con las ecuaciones del modelo para diferentes valores de  $\gamma$ . El resto de parámetros empleados son los de la Tabla 3.3.

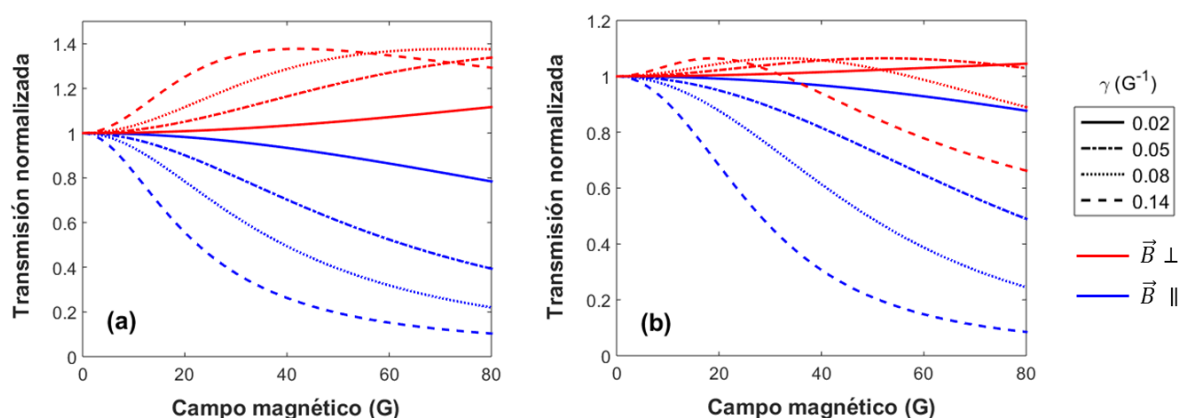


Fig. 3.13. Comparación de la transmisión óptica estimada por el modelo de Elmore en (a)  $\lambda = 632.8$  nm y (b)  $\lambda = 1250$  nm con diferentes valores de  $\gamma$  y usando los parámetros de la Tabla 3.3.

En resumen, la aplicación estricta del modelo de Elmore respetando el significado físico-geométrico de sus parámetros no funciona a esta escala de tamaños comparable a la longitud de onda. Además, esta aproximación de cara a los ferrofluidos no es completamente realista al no contemplar un proceso fundamental que tiene lugar en la respuesta magnética del coloide: la formación de agregados o cadenas. Flexibilizando el significado físico, al menos puede servir

como modelo descriptivo, para lo cual se han contemplado varios parámetros de ajuste que han permitido recoger las diferentes respuestas de la muestra analizada en función de la intensidad y orientación del campo magnético externo. Sin embargo, el cálculo de estos parámetros requiere previamente de una tanda completa de medidas, lo que impide cualquier posible predicción a partir únicamente de parámetros teóricos de un ferrofluido cualquiera.

### 3.2.3. Evolución temporal de la relajación de los dipolos

Todo el desarrollo hasta el momento corresponde a una situación estática en que los dipolos alcanzan una orientación determinada en el tiempo de medida. El siguiente paso es incorporar la componente temporal como prevé Elmore [10] para dar cuenta de la relajación de los dipolos del gas paramagnético una vez el campo es apagado. Para ello se introduce el coeficiente de difusión rotacional  $D_r$  (ya presentado en la subsección 1.2.3) y se resuelve la ecuación que describe estos movimientos de rotación en función del tiempo, según se detalla en el Anexo.

La transmisión en función del tiempo durante la relajación de dipolos puede calcularse igualmente con la ecuación (3.23), sin más que sustituir  $q(a)$  por el valor ahora dependiente del tiempo (Anexo):

$$q(t, a) = q(0) + f_1 e^{-6D_r t} + f_2 e^{-20D_r t} + \dots \quad (3.31)$$

en la cual  $f_1$  y  $f_2$  son dos funciones que dependen de  $q_1$ ,  $q_2$  y  $a$ , esta última de nuevo a través de la función de Langevin. En el Anexo se pueden encontrar los detalles de estas funciones en las que se encuentra la diferenciación entre ambas orientaciones de campo magnético, que omitimos aquí por simplificación. Cabe destacar que la dependencia de esta función con  $a$  únicamente es consecuencia de la situación de partida de los dipolos justo antes de ser apagado el campo magnético. Como el desarrollo está enfocado a la relajación al apagar el campo, se puede comprobar (sin más que sustituir en el conjunto de ecuaciones) que se cumplen las condiciones de contorno:

$$q(t = 0) = q(a), \quad q(t \rightarrow \infty) = q(0) \quad (3.32)$$

tomando ahora como  $t = 0$  el instante en que es apagado el campo magnético externo. La primera condición establece que el valor de partida de  $q$  equivale al que teníamos en apartados anteriores para la situación final bajo aplicación de campo, mientras que la segunda condición indica que el sistema termina recuperando el estado previsto para ausencia de campo, es decir,  $T_n = 1$  como prevé la ecuación (3.23) en tal caso.

#### 3.2.3.1. Dependencia con la orientación e intensidad del campo

Comenzaremos por realizar el ajuste de las curvas de relajación con las mismas medidas que antes, ahora Fig. 2.24(a) y Fig. 2.26(a), de nuevo solo con la concentración  $\varphi = 7.1$  mg/mL. Para realizar los ajustes emplearemos los parámetros ya obtenidos en el apartado 3.2.2.2: los valores de  $\gamma$ ,  $q_1$  y  $q_2$  de la Tabla 3.3. Ahora el único parámetro de ajuste que queda es el coeficiente de difusión  $D_r$  para cada curva experimental.

La Fig. 3.14 presenta el ajuste obtenido en ambas longitudes de onda bajo la máxima intensidad de campo (línea continua) en comparación con las curvas experimentales (línea discontinua). Se observa cómo las curvas en orientación paralela se adaptan significativamente bien en los dos casos, si bien las de la orientación perpendicular dejan todavía algo que desear,

principalmente en 1250 nm donde la evolución prevista no es comparable siquiera. Este problema ya ocurría en el primer ajuste realizado a un comportamiento exponencial en el apartado 2.3.2.2. En aquel caso obviamos realizar los ajustes con la orientación perpendicular porque, a la vista de la diferente evolución en uno y otro caso, parecían difíciles de interpretar. De hecho, vemos que este modelo tampoco es capaz de reflejar dicha respuesta en 1250 nm.

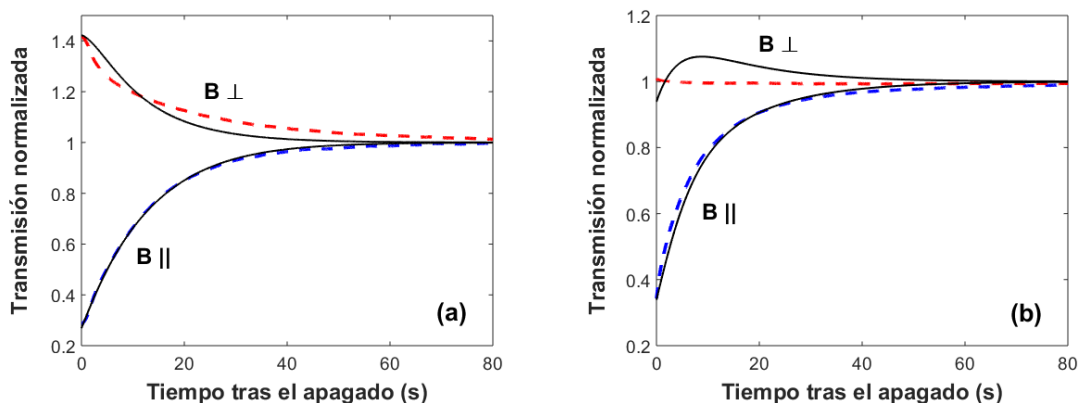


Fig. 3.14. Ajuste previsto por el modelo de Elmore para la transmisión óptica de la muestra M2 (—) en comparación con las curvas experimentales (---) para ambas orientaciones del campo magnético. Las curvas corresponden a longitudes de onda (a) 632.8 nm y (b) 1250 nm, para una intensidad de campo  $B = 72$  G.

Cabe aclarar que, en vista de que la orientación perpendicular difiere algo más de las curvas experimentales, el ajuste temporal se ha optimizado solo para la orientación paralela, mientras que la curva perpendicular se ha obtenido aplicando las ecuaciones del modelo con los parámetros ajustados. De haberlo hecho con ambas orientaciones a la vez, el ajuste habría tratado de minimizar las diferencias de la perpendicular a cuenta de empeorar la paralela, pero dado que la evolución de la orientación perpendicular no va a mejorar más respecto a lo experimental, no tiene sentido hacer el ajuste de forma conjunta.

Con estos ajustes podemos analizar de nuevo la dependencia con la intensidad de campo magnético externo, ahora reflejada a través del coeficiente de difusión. La Fig. 3.15(a) recoge los valores de  $D_r$  obtenidos de los ajustes con cada intensidad de campo.

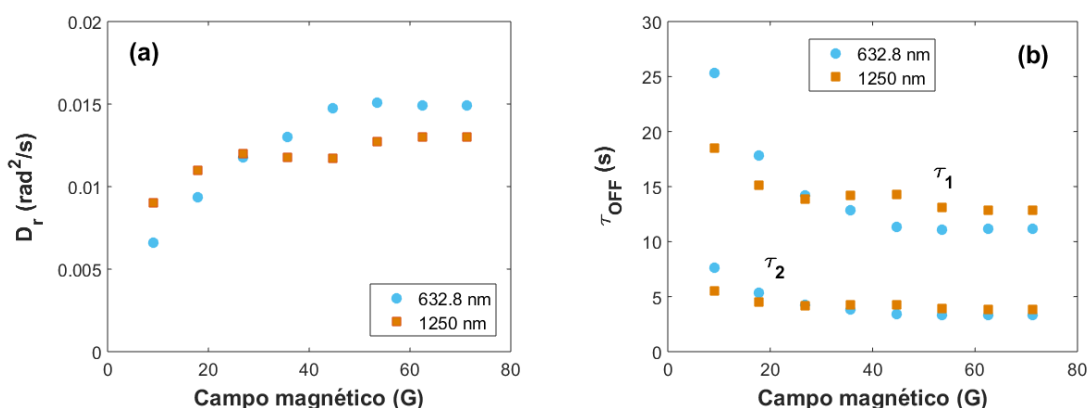


Fig. 3.15. (a) Valores del coeficiente de difusión  $D_r$  obtenidos al ajustar el modelo de Elmore a las curvas de relajación de la Fig. 2.24(a) y Fig. 2.26(a), y (b) tiempos característicos de las exponenciales en la ecuación (3.31) calculados a partir de  $D_r$ .

Para campos por encima de 27–40 G, el coeficiente de difusión obtenido resulta aproximadamente independiente del campo magnético. Cabría esperar que este parámetro fuera totalmente independiente ya que es únicamente debido a la agitación térmica, pero también es cierto que en la muestra no solo tiene lugar la rotación de dipolos sino la traslación de partículas para formar los agregados o, en este caso, disgregarlos. Si los agregados formados son mayores (algo que ocurriría cuanto mayor sea el campo), la difusión de partículas podría ser también algo mayor por el simple gradiente de concentraciones, lo que justificaría una cierta variación del coeficiente de difusión. Por otro lado, de igual modo que ocurría con el valor de  $\alpha$ , estos coeficientes de difusión no coinciden con el que resultaría de calcularlo empleando los valores nominales ( $D_r = 208 \text{ rad}^2/\text{s}$ ). Esto vuelve a indicar que algún tipo de modificación debía hacerse respecto a ser considerado como un gas paramagnético ideal, y que el coeficiente de difusión de la ecuación representa un parámetro efectivo que contiene más efectos, entre ellos la disgregación de los agregados.

La Fig. 3.15(b) recoge los tiempos característicos de las dos exponenciales de la ecuación (3.31), calculados como  $\tau_1 = 1/6D_r$  y  $\tau_2 = 1/20D_r$ , resultado bastante similar al mostrado en la Fig. 2.28, en el que las curvas de relajación se ajustaron a una suma de dos exponenciales sin base teórica, simplemente para caracterizar la velocidad del proceso.

Por otro lado, sería interesante poder encontrar una forma de describir la evolución temporal durante la aplicación de campo magnético en base a ecuaciones similares a las vistas en esta sección. Sin embargo, como hemos mencionado, el modelo de Elmore no es capaz de considerar la formación de los agregados de partículas y su evolución. Este proceso es mucho más complejo: las fuerzas de interacción entre partículas que determinan la respuesta magnética no son tan sencillas de modelizar, y para ello se desarrollará en el Capítulo 4 un programa numérico que simule tal evolución.

### **3.2.4. Resumen de los resultados**

El modelo de Elmore ha permitido hacer un estudio cualitativo de la dependencia con la intensidad y orientación del campo magnético aplicado, algo que no es posible directamente a través de las ecuaciones del resto de modelos analíticos que utilizamos en este capítulo, y que en la Literatura suele acabar desembocando en aproximaciones similares a esta, aproximando la respuesta del ferrofluido a la de un gas paramagnético por medio de la función de Langevin. Los ajustes realizados con la muestra M2 han reflejado los resultados experimentales en función del campo magnético, alguno de ellos con un comportamiento ciertamente complejo, lo cual es positivo y muestra la capacidad de este marco teórico para recoger respuestas magneto-ópticas tan diferentes en una única muestra. Además, la adaptación temporal se ajusta bien en la orientación paralela mientras que con la orientación perpendicular queda claro que el sistema queda todavía lejos de poder ser tratado en base a tales ecuaciones.

Un aspecto destacable de este modelo es que no es necesario incorporar la concentración de partículas, sino que parte directamente de la transmisión absoluta del coloide (en la que sí estaría incluida implícitamente). Esto es una ventaja desde el punto de vista de la caracterización experimental, a la vista de que a veces las muestras no ofrecen la dependencia exponencial con la concentración que espera la ley de Beer, o para evitar medidas reiteradas en el caso en que esta concentración pueda cambiar sensiblemente a causa de fluidos volátiles.

En cualquier caso, este modelo ha presentado dos inconvenientes que dificultan su utilidad de cara a comparaciones mínimamente cuantitativas. El primero es que el modelo no

considera la evolución de los agregados hacia la formación de cadenas, solo tiene en cuenta el cambio de sección eficaz por la orientación de tales agregados como consecuencia de la excitación magnética. El segundo, detectado a la hora de aplicar el modelo, es que no resulta adecuado considerar el sistema como un gas paramagnético ideal al comparar los resultados experimentales con lo que prevé el modelo partiendo de los valores teóricos. El cociente de energías, considerando dentro de estas únicamente la magnética y la agitación térmica, no refleja la posible influencia del fluido portador y su viscosidad, y ni mucho menos las interacciones entre partículas y de los agentes estabilizadores que las forman. Todo ello hace que la aplicación de este modelo no pueda tomarse como realista, habiendo sido necesario permitir un mayor grado de libertad en él para ajustar adecuadamente los resultados, apareciendo parámetros de ajuste que no pueden ser comprobados experimentalmente y que además requieren de una tanda completa de medidas en ambas orientaciones.

Por ello, pese a algunos resultados interesantes, este modelo no puede ser aplicado a los ferrofluidos más allá de un puro análisis descriptivo y orientativo, impidiendo cualquier posible predicción a partir de los parámetros teóricos de la muestra en cuestión. Este modelo es un claro ejemplo de las limitaciones que existen en los modelos de la Literatura al tratar de expresar analíticamente la respuesta magneto-óptica de un ferrofluido de forma simplificada.

### **3.3. Modelo de ley de mezclas**

A la vista de las dificultades que han ofrecido los marcos teóricos anteriores, en esta sección proponemos otra manera de explicar la transmisión óptica de un ferrofluido expuesto a campo magnético. Mientras que los modelos anteriores se basan en el cálculo de la sección eficaz de forma directa a través del factor de extinción de luz en base a la teoría de *scattering*, o de forma aproximada a partir del grado de orientación de los agregados, tratando el ferrofluido como un gas paramagnético, la alternativa que aportamos se asienta en la utilización de las “leyes de mezclas”. Dicha terminología hace referencia a una formulación para mezclas heterogéneas (formadas por un medio portador y un conjunto de inclusiones en él) con la que predecir la constante dieléctrica efectiva o índice de refracción efectivo de la mezcla en función de los parámetros característicos de cada componente como su proporción, la forma en que se distribuyen, etc. [121–130]. Con ella pretendemos simplificar todas las partes que entran en juego en el resultado óptico final. Originalmente, la mayoría de estas leyes estaban destinadas a medios sin pérdidas (es decir, sin parte imaginaria en el índice de refracción), pero pueden aplicarse a medios con pérdidas como se deduce del formalismo de la función espectral [131,132]: esta función, que depende exclusivamente de la distribución geométrica de los constituyentes dentro del compuesto, determina cualquier propiedad efectiva concerniente a cualquier magnitud gobernada por la ecuación de Laplace.

El objetivo de esta sección es comprobar si este modelo basado en las leyes de mezclas nos permite explicar los resultados observados y ser capaces de describir la evolución de la forma de los agregados, así como las diferentes dependencias con las magnitudes involucradas.

#### **3.3.1. Marco teórico**

La ley de mezclas que empleamos a continuación es una adaptación de la fórmula de Maxwell-Garnett [121] que describe la permitividad dieléctrica efectiva de una mezcla binaria,

con una fase continua (“sustrato”) y otra dispersa (“inclusiones”, generalmente micro o nanopartículas), partiendo de las permitividades de ambos componentes:

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon_e + 3p\varepsilon_e \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e - p(\varepsilon_i - \varepsilon_e)} \quad (3.33)$$

donde  $\varepsilon_e$  y  $\varepsilon_i$  son las permitividades complejas del sustrato y de las inclusiones respectivamente, y  $p$  es la fracción de volumen ocupada por las inclusiones. Esta fórmula fue propuesta para materiales binarios que contengan inclusiones esféricas, por lo que resulta interesante para ser aplicada a ferrofluidos, en los que las inclusiones son las partículas (o cada conjunto de ellas formado como consecuencia de la respuesta magnética) y el medio que las aloja es el fluido portador. Pese a que se puede comprobar en la Fig. 2.18 que las partículas en ausencia de campo no son esféricas, se considerarán de nuevo como tales para ser modelizadas.

Sihvola y Kong proponen una modificación de la expresión (3.33) para inclusiones con forma de elipsoide [129], todas ellas con la misma orientación (en caso de tener orientación aleatoria no sería necesario introducir ninguna modificación en la fórmula inicial). De esta forma, la ley de mezclas a partir de la expresión de Maxwell-Garnett modificada para inclusiones elipsoidales nos permite calcular la permitividad dieléctrica efectiva de la mezcla como la del fluido portador más una contribución debida a las inclusiones, dependiente de la dirección considerada  $U$  ( $U = x, y$  o  $z$ ):

$$\varepsilon_{ef,U}^* = \varepsilon_e^*(1 + \delta_U^*) \quad (3.34)$$

donde

$$\delta_U^* = \frac{p}{(1-p)N_U + \frac{\varepsilon_e^*}{(\varepsilon_i^* - \varepsilon_e^*)}} \quad (3.35)$$

y  $N_U$  es el factor de despolarización de un elipsoide de semiejes  $r_x$ ,  $r_y$  y  $r_z$ :

$$N_U = \frac{r_x r_y r_z}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + r_U^2) \sqrt{(s + r_x^2)(s + r_y^2)(s + r_z^2)}} \quad (3.36)$$

En las ecuaciones anteriores y en adelante, el asterisco denota que se trata de una magnitud compleja. Si el fluido portador es agua, la parte imaginaria de su permitividad puede considerarse despreciable en la longitud de onda del visible que empleamos ( $\varepsilon_e^* = \varepsilon_e$ ). En otras zonas del espectro donde el agua presenta absorción, como en infrarrojo, debe considerarse también su parte imaginaria como es obvio.

Es importante aclarar antes de continuar que este modelo no se aplica directamente a las esferas que representan las partículas, sino a los agregados de ellas que se formen como producto de su atracción mutua, orientados con su eje polar en la dirección del campo. Según el valor del campo y el tiempo transcurrido tras su aplicación, la forma y tamaño de estos agregados evolucionará como consecuencia de la atracción de más partículas. Evidentemente, tomarán formas irregulares más o menos alargadas cuando se sume un número de partículas suficiente, así que tratarlos como elipsoides parece una aproximación razonable. Considerar el conjunto de ellos, con formas y tamaños diversos, equivaldrá matemáticamente a tener un



“elipsoide promedio” que también sufrirá la correspondiente evolución. La expresión (3.34) permite obtener una permitividad diferente para cada orientación relativa entre la luz incidente y el campo externo, y que además cambiaría con la forma de las inclusiones tal y como ocurre precisamente en el ferrofluido. Por todo ello consideramos interesante la aplicación de este modelo a estos sistemas.

Debido a la geometría de nuestro montaje experimental, cabe esperar que el semieje mayor del elipsoide (eje polar) se forme en la dirección del campo magnético, Fig. 3.16, de manera que ambas direcciones perpendiculares a la de aplicación del campo (eje ecuatorial) resultan geoméricamente equivalentes.

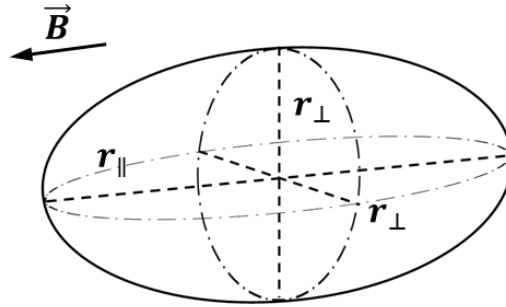


Fig. 3.16. Elipsoide de revolución con el eje polar paralelo a la dirección del campo magnético aplicado.

Por lo tanto, la ecuación (3.36) se puede simplificar para elipsoides de revolución, a cuyas direcciones nos referiremos como paralela ( $\parallel$ ) y perpendicular ( $\perp$ ) respecto al eje polar:

$$N_U = \frac{r_{\parallel} r_{\perp}^2}{2} \int_0^{\infty} \frac{ds}{(s + r_U^2)(s + r_{\parallel}^2)^{1/2}(s + r_{\perp}^2)} \quad (3.37)$$

siendo  $r_{\parallel}$  y  $r_{\perp}$  los semiejes polar y ecuatorial respectivamente y  $U$  la dirección de cálculo, que ahora coincide con la dirección del campo magnético externo:  $U = \parallel$  o  $\perp$ . Los factores de despolarización satisfacen además que:

$$N_{\parallel} + 2N_{\perp} = 1 \quad (3.38)$$

Sin embargo, no resulta práctico ni visualmente útil trabajar con estos factores de despolarización. Resolviendo la integral de la ecuación (3.37) en ambas direcciones, podemos reescribirla en función del factor de aspecto del elipsoide, representado por el cociente entre sus semiejes  $A = r_{\perp}/r_{\parallel}$ , quedando expresados ambos factores de despolarización solo en función de este parámetro:

$$N_{\parallel} = \left[ -\pi + 2\sqrt{A^2 - 1} + 2 \tan^{-1} \left( \frac{1}{\sqrt{A^2 - 1}} \right) \right] \frac{A^2}{2(A^2 - 1)^{3/2}} \quad (3.39)$$

$$N_{\perp} = \left[ \frac{\pi}{2} - \frac{\sqrt{A^2 - 1}}{A^2} - \tan^{-1} \left( \frac{1}{\sqrt{A^2 - 1}} \right) \right] \frac{A^2}{2(A^2 - 1)^{3/2}}$$

Igual que hicimos en la sección anterior cuando apareció este parámetro, debemos aclarar que el factor de aspecto es habitualmente definido en la Literatura a la inversa de como lo hemos hecho nosotros, pero que nos resulta más conveniente de esta otra manera

por claridad al analizar los resultados dada la forma prolata que se espera de los agregados de partículas. Empleando las ecuaciones (3.39), la Fig. 3.17 presenta cómo es la dependencia de ambos factores de despolarización en función del factor de aspecto, o lo que es lo mismo, de la relación de forma adoptada por los agregados.

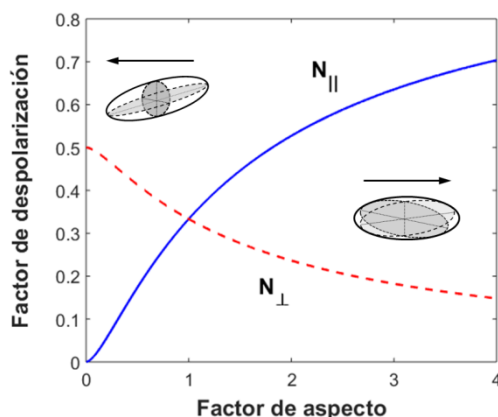


Fig. 3.17. Dependencia de los factores de despolarización  $N_{||}$  y  $N_{\perp}$  con el factor de aspecto del elipsoide.

A modo de clarificación, una esfera tiene por simetría sus factores de despolarización iguales,  $N_o = 1/3$ . En tal caso, las ecuaciones (3.34) y (3.35) conducen a la fórmula de Maxwell-Garnett original (3.33). Los casos límite se dan cuando el elipsoide degenera en un disco, o cuando se hace tan alargado y estrecho que puede considerarse como un “hilo”. Los factores de despolarización y el correspondiente factor de aspecto en cada uno de estos casos aparecen en la Tabla 3.4, pudiendo comprobarse en la Fig. 3.17.

Forma	Factor de aspecto	$N_{  }$	$N_{\perp}$
Esfera	1	1/3	1/3
Hilo	0	0	1/2
Disco	$\infty$	1	0

Tabla 3.4. Factor de aspecto y factores de despolarización de un elipsoide de revolución en sus formas más notables.

### 3.3.1.1. Cálculo de la transmisión óptica

Por otra parte, la mayoría de medidas realizadas a lo largo del Capítulo 2 y que queremos analizar consisten en medidas de transmisión óptica. La relación entre la transmisión de una muestra a lo largo de la dirección  $U$  y su espesor en dicha dirección,  $L$ , presenta una relación exponencial [54]:

$$T_U = \exp(-\alpha_U L) \tag{3.40}$$

siendo  $\alpha_U$  el coeficiente de atenuación (ya definido en la subsección 1.3.1) en la dirección  $U$ . Dicho coeficiente viene determinado por la parte imaginaria del índice de refracción efectivo de la mezcla, ecuación (1.24), de modo que ahora podemos reescribirlo como:

$$\alpha_U = 2kn''_{ef,U} = -2k\text{Im} \left\{ \sqrt{\epsilon_{ef,U}^*} \right\} \tag{3.41}$$

donde  $k$  es el número de onda del haz de luz incidente (en el vacío), y el índice de refracción efectivo está definido en la forma  $n_{ef}^* = n'_{ef} - n''_{ef}i$ . En adelante, denotaremos con (') y (') a las partes real e imaginaria de una magnitud compleja.

Para concentraciones de partículas suficientemente bajas, como ocurre en nuestras medidas, la fracción de volumen que estas ocupan en el ferrofluido es del orden de  $p \sim 10^{-3}$ , y por tanto  $\delta^* \ll 1$  (ecuación (3.34)). Así que se puede considerar adecuado hacer la aproximación  $\sqrt{1 + \delta^*} \simeq 1 + \delta^*/2$ , y consecuentemente la ecuación (3.40) se convierte en:

$$\ln(T) \cong 2Lk \operatorname{Im} \left\{ n_e^* \left( 1 + \frac{\delta^*}{2} \right) \right\} \quad (3.42)$$

donde  $n_e^*$  es el índice de refracción complejo del fluido portador (no confundir con  $n_{ef}^*$ , índice efectivo de la mezcla). Para simplificar la notación, aquí y en adelante obviamos indicar el subíndice correspondiente a la dirección de cálculo  $U$ ; se entiende que  $\delta^*$  deberá ser elegido en cada caso apropiadamente. A partir de esta expresión, y dando por válido que en el rango de concentraciones que manejamos se puede escribir  $(1 - p) \cong 1$ , la ecuación anterior queda:

$$\ln(T) \cong 2Lk \operatorname{Im} \left\{ n_e^* \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{p}{N + b^*} \right) \right\} \quad (3.43)$$

donde  $b^*$  viene dado por:

$$b^* = \frac{\varepsilon_e^*}{\varepsilon_i^* - \varepsilon_e^*} \quad (3.44)$$

Esta última aproximación no es necesaria para aplicar el modelo, solo se ha desarrollado así para simplificar las expresiones. A la hora de obtener los resultados más adelante se utilizará la expresión general, ecuación (3.42), si bien se ha comprobado que las diferencias son insignificantes bajo nuestras condiciones de medida. Para longitudes de onda en las que se pueden despreciar las pérdidas del fluido portador, la expresión (3.43) se simplifica:

$$\ln(T) \cong Lkn_e \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{N + b^*} \right\} p = \frac{Lkn_e}{\rho_i} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{N + b^*} \right\} \varphi \quad (3.45)$$

donde  $\rho_i$  es la densidad de las partículas y  $\varphi = p\rho_i$  es la concentración de partículas en masa por unidad de volumen del coloide, que es la forma habitual en la que manejamos la concentración a lo largo del trabajo por mayor facilidad. La ecuación (3.45) muestra que la transmisión óptica representada en escala logarítmica en función de la concentración debe dar lugar a una línea recta, de igual manera que lo prevén otros modelos teóricos, como la teoría de Mie, ecuación (3.14), o la ley de Beer. Se puede comprobar que la anterior expresión proporciona siempre una pendiente negativa, por lo que la transmisión disminuye exponencialmente con la concentración. La validez de esta relación deducida de la ley de Maxwell-Garnett será comprobada con los resultados experimentales en la subsección 3.3.2.

En resumen, cualquier aplicación de campo magnético que produzca una agregación de partículas con una forma determinada, tendrá consecuentemente un efecto en el factor de despolarización promedio de las inclusiones, (3.36), lo que producirá una variación de la permitividad efectiva del medio, (3.34) y (3.35), y se traducirá en una disminución o aumento de transmisión según este cambio sea positivo o negativo, (3.40) y (3.41). Todo este modelo para conectar la respuesta magnética y óptica queda resumido en la ecuación (3.45) bajo

ciertas condiciones aceptables en nuestras medidas. En este recorrido se hace evidente que, dado que los factores de despolarización son siempre diferentes para ambas orientaciones del campo magnético (solo son iguales cuando se trata de esferas), y que si el uno aumenta el otro debe disminuir por lo visto en la ecuación (3.38) y Fig. 3.17, las transmisiones ópticas esperadas para ambas orientaciones van a ser diferentes y con tendencias contrapuestas: cuando una aumente, la otra debe disminuir, y viceversa.

### 3.3.1.2. Cálculo del factor de aspecto a partir de las medidas

Dado que el propósito de esta sección es emplear las medidas realizadas para determinar la evolución de la forma de las inclusiones y estudiar algunas de las dependencias que existan, primero es necesario adaptar la ecuación (3.45) para hacer el camino inverso: obtener el factor de despolarización (y con él el factor de aspecto) partiendo de la transmisión normalizada medida en el laboratorio. Los componentes y proporciones de una muestra no se ven modificados por la aplicación de un campo magnético como es obvio, de modo que cualquier cambio del índice de refracción efectivo que tenga lugar se deberá exclusivamente a una modificación de la forma adoptada por los elipsoides y, como consecuencia, de los factores de despolarización. Haciendo uso de la ecuación (3.45) podemos escribir:

$$\ln\left(\frac{T_B}{T_0}\right) = Lkn_e p \left( \operatorname{Im}\left\{\frac{1}{N_B + b^*}\right\} - \operatorname{Im}\left\{\frac{1}{N_o + b^*}\right\} \right) \quad (3.46)$$

donde  $T_B$  y  $T_0$  indican la transmisión al aplicar campo y en ausencia de este respectivamente, y donde  $N_B$  representa el factor de despolarización cuando el campo magnético es aplicado. No indicamos la orientación del campo para mostrar una expresión general de esta ecuación, pero deberá ser tenida en cuenta convenientemente. Esta manera de conjuntar ambas transmisiones en una ecuación a partir de la ley de mezclas nos va a permitir comparar el modelo con las medidas experimentales en las que empleamos la transmisión normalizada por comodidad, definida como  $T_n = T_B/T_0$ . Despejando el factor de despolarización  $N_B$  de la ecuación anterior, se puede comprobar que da lugar a una ecuación de segundo grado:

$$N_B^2 + 2b'N_B + c = 0 \quad (3.47)$$

donde:

$$c = |b^*|^2 + b'' \left[ \frac{\ln(T_n)}{Lkn_e p} + \operatorname{Im}\left\{\frac{1}{N_o + b^*}\right\} \right]^{-1} \quad (3.48)$$

Cabe mencionar de nuevo que las expresiones anteriores se han desarrollado usando la aproximación  $(1 - p) \cong 1$  para que queden más claras. Para una expresión general basta con incluir el factor  $(1 - p)$  multiplicando a los factores de despolarización. Resolviendo la ecuación (3.47), se obtiene finalmente el factor de despolarización de las inclusiones a partir de la transmisión normalizada medida, en función del tiempo, de su concentración, y de la intensidad de campo magnético aplicado en la dirección  $U$  (que va implícita en los resultados de transmisión):

$$N_U(t, p, B_U) = -b' + \sqrt{b'^2 - c} \quad (3.49)$$

En el desarrollo anterior se ha considerado que las pérdidas del fluido portador son despreciables. Para el caso en que no se puedan despreciar tales pérdidas, las ecuaciones anteriores son igualmente válidas teniendo únicamente en cuenta que entonces hemos de

emplear un índice de refracción complejo para el medio y por ello aparecen algunos términos adicionales en la ecuación (3.48):

$$c = |b^*|^2 + (n'_e b'' + n''_e b') \left[ \frac{\ln(T_n)}{Lkp} + n'_e \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{N_o + b^*} \right\} - n''_e \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{N_o + b^*} \right\} \right]^{-1} \quad (3.50)$$

Hay que destacar que ambos factores de despolarización no son independientes, como indica la ecuación (3.38), así que la ley de mezclas nos permite obtener los factores de despolarización del “agregado promedio” con tan solo una de las dos orientaciones relativas entre el campo magnético y la dirección de propagación. Esto presenta una ventaja muy importante respecto al modelo de Elmore, sección 3.2, donde eran necesarias ambas orientaciones para poder hacer los ajustes oportunos ante el alto número de parámetros libres que aparecían. Además, esta forma de hacer los cálculos no requiere de un ajuste comparativo a los resultados a diferencia de aquel modelo, sino que es un cálculo directo a partir de las características del coloide, lo que aportaría una importante ventaja de cara a la posible predicción de la respuesta. Ahora, el factor de despolarización que obtengamos a partir de una orientación, introducido en las expresiones, debería proporcionar valores de  $T_n$  en la otra orientación que tendrían que ser parecidos a los experimentales si la ley de mezclas funciona.

A partir de tales factores de despolarización podemos calcular el factor de aspecto correspondiente a través de la ecuación (3.39). De esta forma queda establecida una conexión entre los comportamientos observados en la transmisión óptica y la forma que toman las inclusiones del ferrofluido, que nos va a permitir calcular su evolución en cada instante de tiempo a partir de las medidas del laboratorio.

### 3.3.2. Validez de la ley de mezclas en ausencia de campo magnético

El uso de una ley de mezclas no garantiza que vaya a ser válida cuando se aplica a un nuevo sistema: este tipo de modelos no siempre son deducibles de leyes fundamentales, sino que por lo general se trata de fórmulas que reproducen adecuadamente muchos datos experimentales. En contraposición tenemos el ejemplo de la teoría del *scattering*, sección 3.1, la cual sí resulta válida de partida ya que tiene la garantía de que procede directamente de resolver las ecuaciones de Maxwell. Así que, primero de todo es imprescindible comprobar si esta ley de mezclas de Maxwell-Garnett es válida para ferrofluidos.

La primera consecuencia de esta ley de mezclas es su utilidad para relacionar la transmisión absoluta de una muestra en ausencia de campo magnético,  $T_0$ , con la concentración de partículas en ella. Si bien existen otros modelos con los que se establece esta relación, ya mencionados antes, esta particularidad es de aplicación mucho más directa en este caso. Conocidos los materiales que componen el ferrofluido (esto es conocer sus índices de refracción y proporciones), podemos hacer uso de la ecuación (3.45) para determinar la transmisión que cabe esperar para una concentración dada o viceversa, sin la imprecisión que conlleva tener que incluir el tamaño de partícula, como ocurría en la sección 3.1. Para ello, únicamente es necesario recordar que el factor de despolarización en tal caso es el que corresponde a inclusiones esféricas,  $N_o = 1/3$ .

Para comprobar dicha relación en la ecuación (3.45), emplearemos la transmisión absoluta de M2 en ausencia de campo en función de la concentración de partículas, Fig. 2.32, en la que inicialmente ya comprobamos que existía una relación exponencial, y veremos si tales resultados se obtienen por aplicación directa de las ecuaciones de ley de mezclas. Aquí nos aparece una dificultad: sus partículas están compuestas por un núcleo de magnetita y un

recubrimiento polimérico (al que se adherirán otros agentes estabilizadores y se generarán una serie de complejos mecanismos químicos), pero en la ley de mezclas hemos de introducir únicamente el valor efectivo del índice de refracción de la partícula en su conjunto, y este dato no es precisamente sencillo de conocer o determinar. En el apartado 3.1.1.2 se estimó un valor a partir de los índices y proporciones de ambas capas, pero se comprobó que aquel índice efectivo no daba buena cuenta de la transmisión medida para la concentración en cuestión (apartado 3.1.1.3). Las diferencias quedaban justificadas por tratarse de una aproximación que se preveía poco realista dada la complejidad del propio recubrimiento.

En vista de todo ello y ante la imposibilidad de conocer el índice de refracción efectivo de las partículas en dicha muestra, vamos a seleccionar un valor para este índice que pueda ser aceptable. Para ello hay que tener en cuenta que para cualquier valor que demos a la componente real de dicho índice, existirá un valor de la componente imaginaria que dé lugar a la transmisión absoluta concreta (o viceversa). Así que debemos elegir únicamente una de las componentes (por ejemplo la parte real) y obtener la otra a partir de la transmisión medida en ausencia de campo. Para la componente real de tal índice efectivo en  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  se ha elegido un valor de  $n'_i = 1.8$ , un valor intermedio entre el índice de los componentes de ambos materiales (2.36 para la magnetita [106] y 1.46 para el conjunto polimérico como se ha explicado en el apartado 3.1.1.2). Es cierto que esta limitación no nos va a permitir obtener resultados cuantitativos, así que centraremos nuestros propósitos en comprobar si la ley de mezclas permite explicar los resultados medidos, las tendencias observadas y analizar los procesos que puedan sufrir las inclusiones en su evolución.

Así pues, el índice efectivo que hemos elegido para las partículas es de  $1.8 - 0.034i$ , cuya componente imaginaria se ha calculado a partir de la transmisión absoluta medida con la concentración de  $7.1 \text{ mg/mL}$ . Para los cálculos que realicemos aquí y en adelante con la ley de mezclas respecto a la muestra M2, el índice de refracción empleado para el agua del fluido portador es 1.3319 [103], y la densidad de las partículas es de  $1656 \text{ kg/m}^3$ . Esta densidad es necesaria para determinar la fracción de volumen que ocupan las partículas a partir de su concentración en masa por unidad de volumen de suspensión. Su valor se ha calculado considerando los diferentes componentes que forman las partículas en las proporciones que ya se emplearon en el apartado 3.1.1.2: radio del núcleo,  $R_n = 50 \text{ nm}$ , y radio de la partícula,  $R_p = 92 \text{ nm}$ , con densidades  $5170$  y  $983 \text{ kg/m}^3$  respectivamente para la magnetita del núcleo y el polímero que lo rodea [114]. La Fig. 3.18 presenta la comparación entre la transmisión medida con M2 en función de la concentración de partículas y aquellos valores deducidos a partir de la ley de mezclas (línea discontinua) empleando los parámetros mencionados.

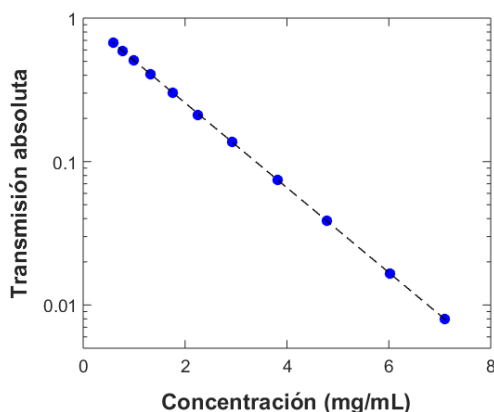


Fig. 3.18. Transmisión óptica de la muestra M2 en función de la concentración de partículas en masa por volumen de suspensión. Resultados experimentales (•) y predicción según la ley de mezclas (--).

La concordancia entre resultados experimentales y el modelo es realmente buena: la línea teórica proviene del cálculo directo con la ley de mezclas a partir del índice efectivo de las partículas ajustado únicamente con la concentración de 7.1 mg/mL. Este resultado da cuenta de la validez de la ley de mezclas propuesta para concentraciones suficientemente bajas y su viabilidad para seguir siendo desarrollada en esta sección de cara a completar los análisis. Además, en el aspecto experimental, nos ha sido de gran utilidad para controlar la concentración a lo largo del conjunto de medidas que se han realizado en diferentes etapas durante la investigación.

### 3.3.3. Estudio bajo aplicación de campo magnético

Una vez comprobada la validez de la ley de Maxwell-Garnett para el ferrofluido en ausencia de campo magnético externo, vamos a emplearla para analizar los resultados obtenidos con la muestra M2 bajo aplicación de dicho campo. Para ello usaremos de nuevo el índice de refracción efectivo para las partículas empleado en la sección anterior,  $1.8 - 0.034i$  (para  $\lambda = 632.8$  nm), con la misma densidad para estas,  $1656$  kg/m<sup>3</sup>, deducida a partir de su composición como se ha detallado antes.

#### 3.3.3.1. Validez del modelo con campo magnético

En primer lugar, hemos de verificar si la adaptación de la ley de mezclas desarrollada por Sihvola y Kong [129] para considerar las inclusiones elipsoidales es correcta al considerar la respuesta magneto-óptica del ferrofluido. Bajo esta adaptación, la ecuación (3.49) nos permite obtener la correspondiente evolución de ambos factores de despolarización de las inclusiones que se forman a partir de la transmisión medida en cada instante de tiempo. La Fig. 3.19 presenta dicha evolución deducida a partir de las transmisiones experimentales de la Fig. 2.24(a), correspondientes a la concentración de 7.1 mg/mL para cuatro valores del campo magnético. Únicamente usaremos aquí esta concentración de las dos que aparecen en aquel resultado, la dependencia con la concentración será analizada más adelante (apartado 3.3.3.3).

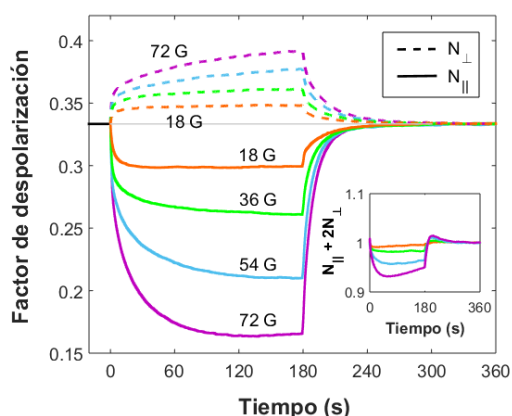


Fig. 3.19. Evolución de los factores de despolarización obtenidos al aplicar la ley de mezclas a las medidas de la Fig. 2.24(a) ( $\varphi = 7.1$  mg/mL). La figura interior muestra la suma  $N_{\parallel} + 2N_{\perp}$  para cada intensidad de campo magnético mostrada.

Comprobamos que  $N_{\parallel}$  disminuye cuando aplicamos campo magnético mientras que  $N_{\perp}$  aumenta. Al contrastar este resultado con la Fig. 3.17, se confirma que estos cambios se corresponden con que las partículas formen agregados alargados en la dirección del campo como esperábamos. Por otro lado, se observa claramente que los cambios aumentan

conforme lo hace la intensidad del campo magnético aplicado, indicando que las agrupaciones que se forman son tanto más alargadas cuanto mayor es el campo.

El gráfico interior de la Fig. 3.19 muestra que la relación entre los factores de despolarización se asemeja aceptablemente a la relación teórica, ecuación (3.38), con apenas una desviación del 6% en el peor de los casos. Dado que esta relación es fundamental en el modelo, el hecho de que la desviación sea tan pequeña confirma el buen comportamiento de la ley de mezclas desarrollada por Sihvola y Kong [129] al aplicarla a ferrofluidos en presencia de campos magnéticos. Pese a todo, más allá de posibles errores experimentales en cuanto a la precisión de las medidas al realizarse cada orientación por separado, la pequeña desviación puede atribuirse a que ni las inclusiones formadas son elipsoides perfectos ni su forma y tamaño van a ser homogéneos para todas ellas. El valor deducido aquí será un valor promedio de agregados con tamaños diversos e incluso de partículas que puedan quedar sueltas.

Con este resultado se comprueba que algo difícil de entender por un simple trazado de rayos encuentra una explicación directa con esta ley de mezclas sin la necesidad de un modelo teórico complejo como es la teoría del *scattering* de Mie. Los cambios en la forma y, en consecuencia, en los factores de despolarización de los elipsoides desembocan a través de las ecuaciones (3.34) y (3.35) en un cambio de índice de refracción efectivo de la mezcla que explica los resultados experimentales. Los cambios de transmisión se producen por un cambio en la parte imaginaria del índice de refracción efectivo de la mezcla como refleja la Fig. 3.20, cuyos valores corresponden a los resultados de la Fig. 3.19 en el instante  $t = 180$  s de exposición al campo magnético. Se presentan ahora todas las intensidades empleadas que no se mostraron en ella por claridad.

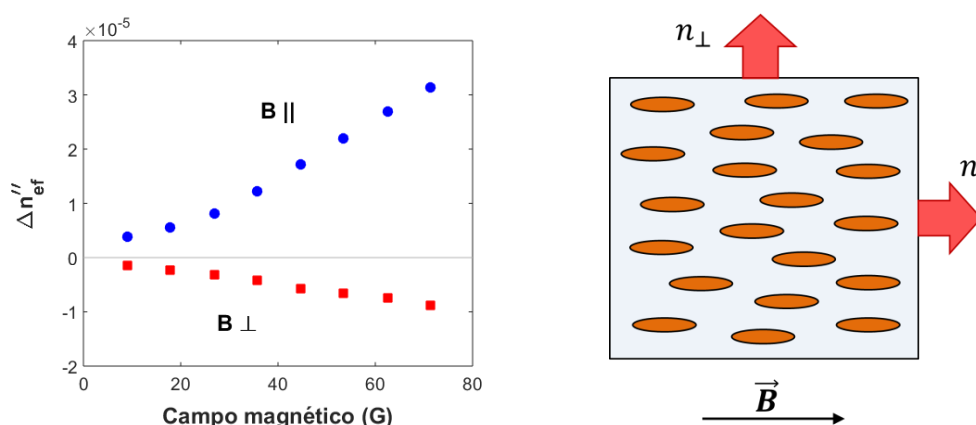


Fig. 3.20. Variación de la parte imaginaria del índice de refracción efectivo de la mezcla (izda.) como consecuencia de la orientación de los elipsoides respecto a la dirección de incidencia de la luz (dcha.).

Así pues, queda claro que los elipsoides formados hacen que la parte imaginaria del índice de refracción de la mezcla aumente ( $\parallel$ ) o disminuya ( $\perp$ ), traduciéndose en una disminución y aumento de la transmisión normalizada respectivamente. Este resultado es ciertamente importante ya que da cuenta de que la ley de mezclas recoge las tendencias observadas en la muestra a partir de un modelo bastante simplificado en el que solo es necesario conocer determinados parámetros del material (concentración y permitividades). De esta manera, el modelo aporta una explicación física de las tendencias observadas en la transmisión: la razón por la que la transmisión decrece en la configuración paralela mientras que aumenta en la perpendicular se debe a la relación de forma de las inclusiones generadas como consecuencia de la respuesta magnética, modificando así la permitividad efectiva del medio, o en otras palabras, su índice de refracción efectivo.



### 3.3.3.2. Dependencia con la intensidad del campo magnético

Una vez comprobada la validez de este modelo bajo aplicación del campo magnético, el objetivo es utilizarlo para analizar el conjunto de resultados experimentales de la muestra M2. En adelante, los resultados de transmisión normalizada serán convertidos por medio de las ecuaciones (3.39) y (3.49) al valor del factor de aspecto del elipsoide “promedio” que representa al conjunto de agregados de partículas. Este parámetro es de mayor utilidad porque permite deducir la evolución de la forma de tales agregados como respuesta a la excitación magnética, y por tanto ser capaces de estudiar la formación de cadenas y sus dependencias desde un punto de vista que no nos han permitido los modelos anteriores.

Comenzaremos analizando la dependencia con la intensidad de campo magnético. La Fig. 3.21 muestra la evolución temporal del factor de aspecto obtenido de los resultados de la Fig. 3.19. En primer lugar, cabe decir que estas curvas son el promedio entre el valor deducido con cada una de las orientaciones del campo magnético por separado. Recordemos que en este caso, una única orientación nos permite obtener el correspondiente factor de aspecto, pero dada la inexactitud de la relación entre  $N_{\parallel}$  y  $N_{\perp}$  mencionada en el apartado anterior, debemos considerar ambas al menos una vez por comparación. Dicha desviación entre ambas orientaciones resultará en un factor de aspecto ligeramente diferente en cada caso. Como ejemplo, se muestran ambas curvas para la medida con  $B = 36$  G.

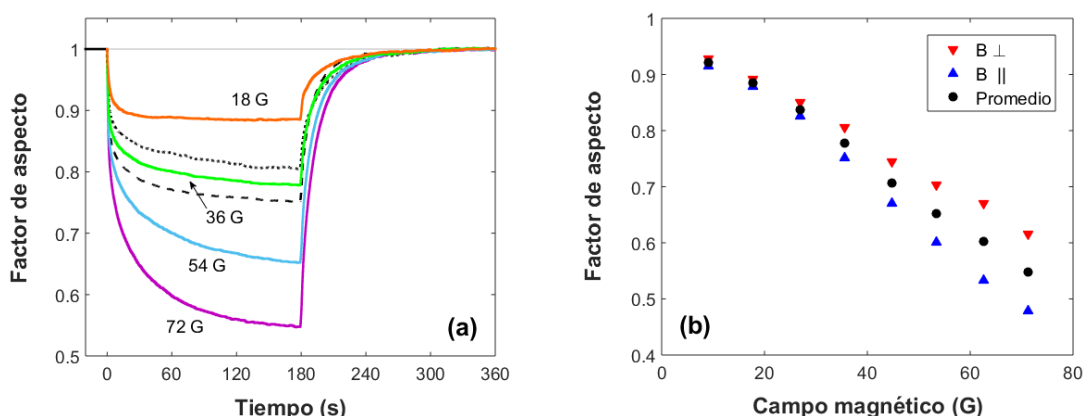


Fig. 3.21. (a) Evolución del factor de aspecto calculado a partir de la Fig. 3.19. Los resultados de las medidas en paralelo (--) y perpendicular (---) se muestran como ejemplo en un único caso ( $B = 36$  G). (b) Factor de aspecto alcanzado en tales medidas tras  $t = 180$  s de aplicación de campo magnético, en la que se incluyen el resto de intensidades de campo empleadas.

La evolución temporal del factor de aspecto, Fig. 3.21(a), muestra claramente una diferencia de comportamiento y velocidad del proceso dependiendo de la intensidad de campo magnético empleada. Cuando aplicamos un campo pequeño, 18 G, el ferrofluido alcanza en pocos segundos un estado de equilibrio. En cambio, al aplicar nuestro mayor campo, 72 G, esta saturación no llega a alcanzarse en el tiempo de exposición utilizado, como esperábamos por lo observado en el conjunto de medidas de esta muestra (tan solo empieza a intuirse hacia el final de la curva, sin entrar todavía en la inversión de la evolución temporal que veremos mejor en el siguiente apartado). La razón de estas diferencias radica en si la energía magnética aportada al sistema es o no capaz de seguir contrarrestando los efectos dispersivos o estabilizadores de las partículas. Para un campo todavía pequeño, las inclusiones rápidamente alcanzan un estado de saturación sin poder seguir creciendo y hacerse más alargadas. Por esto mismo, al formarse solo unos pocos agregados, aunque puedan llegar a ser alargados, muchas de las partículas siguen quedando sueltas y, en promedio, el resultado

global es todavía próximo a una esfera. Por el contrario, si esta energía magnética es suficiente, las inclusiones pueden seguir creciendo en el tiempo atrayendo nuevas partículas. Este proceso, que es más lento porque involucra distancias cada vez mayores, no llega a saturar en estos tiempos de medida debido a un constante aumento de tamaño de la inclusión y de lo alargada que es su forma.

En la Fig. 3.21(b) observamos el factor de aspecto alcanzado tras 180 s de aplicación de campo magnético en el conjunto de esa serie de medidas. El factor de aspecto disminuye de una forma aproximadamente lineal en el rango de campos magnéticos empleados. Nuevamente, se observa cierta diferencia entre resultados obtenidos con cada orientación, justificada por los motivos antes mencionados.

En cualquier caso, los factores de aspecto obtenidos en las medidas solo pueden entenderse como promedio, que no reflejan la variedad de formas que surjan en la mezcla puesto que pueden coexistir (y seguramente así lo hacen) orientaciones, formas y tamaños diversos. Además, hemos de recordar que estamos empleando un índice de refracción efectivo para las partículas que no tiene por qué ser el correcto y que simplemente ha sido elegido como un compromiso entre los valores de ambos componentes, por lo que los resultados cuantitativos que obtengamos son únicamente orientativos. No obstante, creemos que este método de estudio de los ferrofluidos aporta una nueva e interesante forma de entender y analizar los procesos de formación y de redispersión de los agregados, puesto que los resultados sí que son válidos cualitativamente hablando. Para tener resultados cuantitativos correctos solo sería necesario determinar el valor concreto de dicho índice.

### 3.3.3.3. Dependencia con la concentración

A diferencia del resto de modelos de este capítulo que no nos permitían analizar adecuadamente estos resultados (bien por la dificultad al considerar la respuesta magnética bajo la teoría de Mie, o por no aparecer explícitamente en el modelo de Elmore), las ecuaciones de la ley de mezclas incorporan de forma natural este parámetro fundamental en los ferrofluidos, así que podemos analizar ahora la consecuencia de dicha concentración sobre la evolución de la forma de las inclusiones y la transmisión óptica resultante.

A la vista de que las desviaciones al usar un único factor de despolarización ( $\parallel$  o  $\perp$ ) han sido pequeñas, y dado que no contamos con la medida en orientación perpendicular para toda la serie de concentraciones medidas, podemos asumir que tan solo una de las dos orientaciones es suficiente para hacer una comparación del factor de aspecto en ellas. Por esta razón, utilizaremos únicamente las medidas con la orientación paralela del campo. Para ello tomaremos las medidas de la Fig. 2.33, usando los mismos índices de refracción empleados a lo largo de esta subsección, especificados al inicio de la misma. La Fig. 3.22 presenta la evolución del factor de aspecto obtenida a partir de aquellos resultados con la mayor intensidad de campo ( $B = 72$  G), y en la que hemos omitido algunas de las concentraciones más bajas para clarificar la figura sin perder la tendencia general. Igual que hicimos en aquella figura, se muestran por separado las curvas de concentraciones hasta 6 mg/mL (a) y desde 7.1 mg/mL (b). En este caso no incluimos juntas estas dos concentraciones, como sí se hizo en la Fig. 2.33, porque ambas curvas son bastante similares.

Hasta una concentración de 6 mg/mL, Fig. 3.22(a), el factor de aspecto se ve más reducido y más rápido conforme aumenta la concentración, lo cual es lógico al disminuir así la distancia promedio entre partículas, favoreciendo la evolución hacia inclusiones más prolatas.

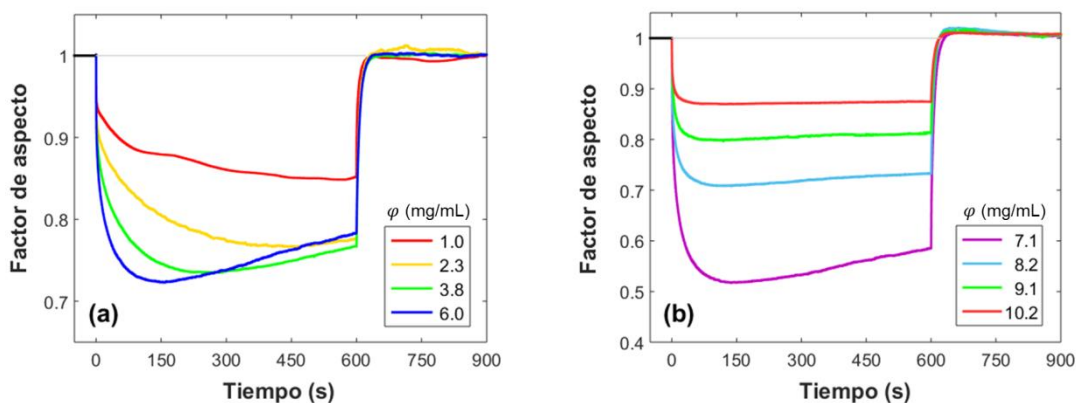


Fig. 3.22. Evolución del factor de aspecto calculado a partir de las medidas de la Fig. 2.33 en función de la concentración. Se presentan por separado las curvas medidas para bajas y altas concentraciones, (a) y (b) respectivamente.

Tras esta respuesta inicial, vemos que el repunte observado en la evolución de la transmisión (ver Fig. 2.33) para concentraciones superiores a 3 mg/mL (en estos tiempos de medida) se corresponde con una inversión del factor de aspecto. Este fenómeno, como ya hemos mencionado en algún momento, se atribuiría a la coalescencia lateral de cadenas, la cual hace aumentar el grosor de las inclusiones y por tanto el factor de aspecto promedio (tal y como lo hemos definido nosotros:  $A = r_{\perp}/r_{\parallel}$ ). De esta manera, las partículas comenzarían formando cadenas simples y, llegado un momento, su coalescencia haría que el factor de aspecto promedio se invirtiera. La tendencia en concentraciones por encima de 7.1 mg/mL, Fig. 3.22(b), podría atribuirse también a este fenómeno: el factor de aspecto se aleja menos de la situación inicial conforme aumenta la concentración, indicando que la coalescencia entre cadenas aparecería cada vez antes (con menos longitud de cadenas).

Toda esta compleja dependencia con la concentración se aprecia más claramente en la Fig. 3.23. En ella, como ya se hizo en el apartado 2.3.2.4, Fig. 2.34(b), se compara una situación equivalente a todas las curvas: el instante en que se alcanza el mayor cambio de transmisión y comienza su repunte en la evolución temporal. La figura presenta el factor de aspecto estimado por la ley de mezclas para aquellas transmisiones, mostrando ahora todas las concentraciones e intensidades de campo medidas.

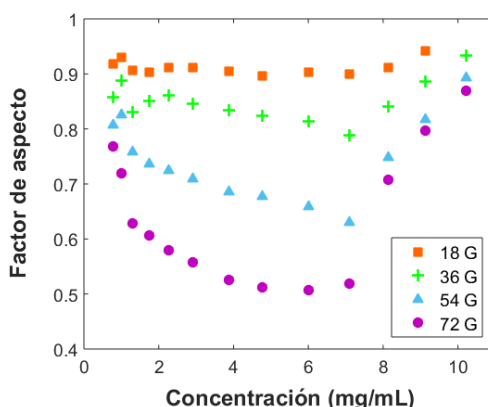


Fig. 3.23. Factor de aspecto alcanzado por la muestra M2 en función de la concentración e intensidad de campo cuando se produce en ella la inversión de transmisión óptica en la orientación paralela.

Ahora ya sí se comprueba claramente que existe una diferenciación muy marcada en el factor de aspecto promedio que pueden alcanzar las inclusiones en función de la concentración, evidenciando dos tendencias claras por encima y por debajo de una concentración crítica en torno a la de 7.1 mg/mL (incluso algo menor para la mayor intensidad de campo). Este resultado revalida la hipótesis explicada antes en cuanto a la coalescencia: conforme aumenta la concentración, antes tiene lugar la coalescencia y su contribución al factor de aspecto promedio de las inclusiones hasta el punto de sobreponerse claramente a la existencia de cadenas simples.

### 3.3.4. Limitaciones de la ley de mezclas

Como predice la ecuación (3.38) y se deduce de la dependencia de los factores de despolarización con el factor de aspecto de los elipsoides, Fig. 3.17, este modelo prevé que los resultados en una y otra orientación deben llevar siempre un comportamiento contrario: si la transmisión disminuye bajo campo magnético paralelo deberá aumentar en perpendicular y viceversa. Sin embargo, los resultados de la Fig. 2.33 no siguen esta pauta, ya que cuando la transmisión óptica en orientación paralela sufre una inversión y comienza a aumentar, en la orientación perpendicular sigue aumentando. Hay que tener en cuenta que la ley de mezclas no puede funcionar con inclusiones “grandes”. Por un lado, si el tamaño de las inclusiones es suficientemente grande, la transmisión en ambas orientaciones termina aumentando al agruparse las partículas, lo cual quedaría fuera de la previsión de la ley de mezclas. Por otro lado, si las inclusiones son mucho mayores que la longitud de onda, esta forma de “homogeneizar” las propiedades del medio con una permitividad efectiva es más discutible: no encajaría con lo previsto por un simple trazado de rayos cuando fueran suficientemente grandes para considerarlo. Así pues, como la ley de mezclas no parte de aproximar una ley fundamental que valdría en ciertas condiciones, su límite de validez no está claro, y cuanto mayor es la inclusión, mayor posibilidad hay de que la ley no funcione bien. Sí que se puede aventurar que bajo la orientación paralela la luz “ve” las inclusiones mucho más pequeñas que en perpendicular, razón por la que hemos considerado más oportuno analizar únicamente los resultados con la orientación paralela. Estos argumentos justifican que no apliquemos la ley de mezclas a otras muestras, y en particular a la M1, pues en ella la coalescencia es tan clara como para dar lugar a cadenas visibles. En el Capítulo 4 se tratará de reproducir este fenómeno de coalescencia de cadenas para verificar si las conjeturas aquí alcanzadas son correctas.

También parece claro que el tamaño de las inclusiones sí influye en la respuesta óptica como hemos visto en la teoría de *scattering*, dando lugar a dependencias complejas (como resonancias) que la ley de mezclas no puede reproducir: recordemos que esta ley no incorpora en ningún momento el tamaño de partícula dentro de sus ecuaciones. Quizá por esta razón este modelo no nos ha permitido explicar los resultados con  $\lambda = 1250$  nm (Fig. 2.26). El comportamiento observado en esa longitud de onda evidencia una respuesta óptica mucho más compleja que en el caso en que nos hemos centrado, y no parece que las justificaciones realizadas con  $\lambda = 632.8$  nm en base a la coalescencia puedan ser extrapolables fácilmente a este otro resultado. A ello habría que sumar la propia dependencia del índice de refracción de los componentes con la longitud de onda. Todo esto podría explicar que la respuesta óptica en uno y otro caso fuera muy diferente a pesar de tratarse de la misma respuesta magnética. De hecho, como en 1250 nm tanto el agua como la magnetita presentan pérdidas por absorción bastante importantes, y a la vista de la fuerte contribución que parece tener el recubrimiento en esta muestra (apartado 3.1.1.2) parece más complicado estimar un índice efectivo apropiado para la partícula completa en este caso, y por ello no hemos entrado a analizarlas con este modelo.

### **3.3.5. Resumen de los resultados**

La utilización del modelo de ley de mezclas ha permitido explicar los resultados observados en la muestra M2 en base a una modificación del índice efectivo del coloide bajo la formación de los agregados como respuesta al campo magnético aplicado. Se ha comprobado la validez de este modelo tanto en ausencia de campo como su adaptación para ser aplicado en presencia de este, para distintas intensidades y orientaciones, siendo capaz de dar cuenta de las tendencias analizadas en ella. A diferencia de los modelos vistos anteriormente, esta ley de mezclas simplifica la descripción del problema al tratar únicamente con la concentración de partículas y los índices de refracción de ambos medios, reduciendo altamente los parámetros de ajuste involucrados en él.

Por otro lado, la ley de mezclas nos ha ofrecido la oportunidad de caracterizar los resultados a partir de la forma que adquieren los agregados de partículas, definida esta a partir del factor de aspecto del elipsoide promedio que representa al conjunto de agregados. Esto permite a su vez un análisis de la evolución temporal de las inclusiones que no era posible o difícil de contemplar en los modelos anteriores. En base a esto, los resultados coinciden con la hipótesis de que las inversiones de transmisión o las diferencias entre concentraciones bajas y altas se deben a la aparición de una coalescencia lateral entre cadenas y, más en concreto, a cuando esta es suficientemente significativa en el conjunto del sistema como para afectar a la transmisión óptica. Esta coalescencia sí que suele ser argumentada en la Literatura por la aparición de campos críticos o las propias inversiones de transmisión ajustadas a diferentes procesos temporales, pero a nuestro parecer la ley de mezclas que proponemos aporta una novedosa descripción de que la coalescencia efectivamente tendría lugar y sería la causante de tales efectos.

Por el contrario, este modelo tiene algunas limitaciones que no permiten una completa descripción de la muestra y que no sea fácilmente generalizable a otros sistemas. La primera es la necesidad de usar un índice de refracción efectivo de la partícula completa, que en estos casos suele estar compuesta por el núcleo magnético y su recubrimiento estabilizador, dificultando la estimación de dicho índice. Esto hace que los resultados obtenidos solo sean orientativos cuantitativamente hablando, si bien las tendencias cualitativas sí que son adecuadas. La segunda es que no nos permite estimar o incorporar el tamaño de las partículas y agregados dado que estos solo vienen descritos por la fracción de volumen que ocupan y su factor de aspecto. Por otro lado, la ley de mezclas funciona correctamente cuando las inclusiones tienen un tamaño menor o comparable a la longitud de onda, algo que es admisible en la muestra M2 analizada, pero que empieza a fallar cuando aparecen efectos asociados a una coalescencia significativa. En ese momento, el sistema deja de poder ser descrito por la ley de mezclas puesto que las tendencias no quedarían entonces reflejadas por lo que prevé el modelo. Esto hace que sea difícilmente extrapolable al resto de muestras analizadas en las que el grado de formación de cadenas era mucho más evidente.

## **3.4. Conclusiones**

En este capítulo hemos aplicado diferentes modelos teóricos, cada uno con sus ventajas y limitaciones, para tratar de dar cuenta de los resultados observados en el conjunto de muestras del Capítulo 2 y más detalladamente de la muestra M2. El conjunto de los tres modelos propuestos ha permitido explicar la gran mayoría de resultados, tendencias y dependencias, lo cual es francamente positivo a la vista de la gran variedad que presentan. Sin

embargo, las limitaciones de cada uno de ellos, bien sea por el desconocimiento o falta de precisión en algunos parámetros necesarios o bien por las propias limitaciones de cada marco teórico en particular, no han permitido conseguir que un único modelo abarque todos los resultados observados. A continuación resumimos brevemente los resultados más significativos de cada modelo que explican comportamientos observados en las muestras.

En el primer caso, se ha utilizado la teoría de Mie para el *scattering* de partículas esféricas pequeñas dado que se trata de un claro problema de interacción entre luz y materia y esta es la teoría que recoge ampliamente tal situación. Los análisis con este modelo han revelado las fuertes dependencias que pueden darse en la posible respuesta en los ferrofluidos. En la escala de tamaños que nos encontramos, tanto en ausencia como en presencia de campo, se ha comprobado que la relación entre tamaños y longitud de onda puede modificar drásticamente la transmisión resultante de la muestra en uno y otro caso. La sensibilidad con parámetros como el tamaño de las partículas o agregados de estas, su recubrimiento, la concentración o los índices de refracción de cada material requiere una alta precisión para determinar resultados concretos que, en muchos casos, estamos lejos de tener (por la dificultad de determinarlos experimental o teóricamente). Sin embargo, se han obtenido algunos resultados interesantes que incluso otros modelos más específicos de ferrofluidos no pueden mostrar.

La teoría de Mie ha permitido comprobar que la transmisión y el *scattering* de luz observados están de acuerdo al tamaño y concentración de partículas en las diversas muestras. Algunos de estos tamaños y sobre todo concentraciones los conocemos de forma aproximada así que, salvando las dificultades mencionadas, se han obtenido resultados aceptables que muestran la posibilidad de usar este modelo en alguna comprobación. La extensión de estas ecuaciones a la aplicación de campo magnético considerando las cadenas como cilindros ha verificado las diferencias observadas en base a la polarización del haz de luz incidente, siendo este el único modelo de los que hemos manejado capaz de considerarlo. Dichos resultados han permitido una estimación del grosor de las cadenas en dos muestras tan diferenciadas como las M1 y M2, ofreciendo resultados acordes a lo esperado visualmente en el Capítulo 2.

En segundo lugar, se ha utilizado el modelo de Elmore para explicar la transmisión óptica de los ferrofluidos considerando estos como un gas paramagnético. Este modelo ya parte de suposiciones poco realistas con lo que ocurre en el coloide puesto que no considera la evolución de los agregados sino únicamente su orientación promedio. Sin embargo, es el único (más allá de otras aplicaciones similares en la Literatura) que contiene expresamente en las ecuaciones magnitudes tan importantes como son el campo magnético y la temperatura. Para utilizarlo ha sido necesario relajar ciertas condiciones en sus parámetros, que pierden su significado físico y pasan a ser parámetros de ajuste. Por otro lado, este modelo ha presentado la desventaja de necesitar un conjunto de medidas completas (varias intensidades de campo en ambas orientaciones) para poder encontrar los parámetros que describen la respuesta del sistema. Por tanto, su capacidad de predicción de resultados es muy escasa, y es un claro ejemplo de las limitaciones que uno puede encontrar en modelos ya propuestos en la Literatura para simplificar la descripción de la respuesta magneto-óptica de un ferrofluido.

Finalmente, para intentar suplir tales limitaciones, se ha propuesto la utilización de un modelo basado en las leyes de mezclas para deducir las propiedades ópticas efectivas del coloide a partir de las de sus componentes y las proporciones en que se encuentran. Se ha comprobado la validez de este modelo para explicar los resultados de transmisión en función de la forma que adoptan los agregados de partículas como respuesta al campo magnético externo. Esto último ha permitido caracterizar la evolución de la forma de tales agregados,

estableciendo un vínculo entre la coalescencia lateral de cadenas y la inversión de la transmisión en determinadas circunstancias. Sin embargo, el modelo deja de ser válido cuando la coalescencia asociada es significativa: la ley de mezclas funciona bien cuando las inclusiones son menores o comparables a la longitud de onda, en caso de que la coalescencia sea masiva (M1) el modelo no es útil.

En conclusión, los modelos analíticos empleados han permitido explicar diferentes tendencias y resultados que *a priori* podían parecer algo contradictorios en ciertos casos pero que han quedado recogidos adecuadamente. Gracias a ellos se ha conseguido un mejor conocimiento y descripción de los procesos y dependencias que tienen lugar en ferrofluidos. Sin embargo, es evidente que ante la variedad de particularidades y dependencias que se pueden dar, tener un modelo completo que sea capaz de dar cuenta de todas ellas es francamente complicado. Para ello sería necesario un conocimiento bastante preciso de magnitudes difíciles de determinar, y aun así los propios modelos están limitados o deben asumirse algunas aproximaciones si queremos que estos no sean altamente complejos para poder ponerlos en práctica. En el momento en que se simplifican para ser aprovechables y asumibles, quedan limitados a ser modelos únicamente descriptivos que necesitan ser comprobados o ajustados previamente en base a medidas realizadas, y por tanto alejan cualquier posibilidad de predecir la respuesta de un ferrofluido genérico en base a los valores de sus parámetros intrínsecos, lo cual sería fundamental de cara a predecir, controlar y optimizar la respuesta magneto-óptica con vistas a posibles aplicaciones fotónicas de estas sustancias.





# Capítulo 4

## Análisis II: modelos numéricos

<b>4.1</b>	<b>Cálculo del movimiento de las partículas magnéticas .....</b>	<b>140</b>
4.1.1	Funcionamiento del programa .....	140
4.1.1.1	Interacciones físicas.....	141
4.1.1.1.1	Rotación por el campo magnético.....	141
4.1.1.1.2	Fuerza dipolo-dipolo.....	142
4.1.1.1.3	Fuerza de repulsión por los agentes estabilizadores .....	143
4.1.1.2	Cálculo de posición y orientación de las partículas.....	146
4.1.1.3	Dispersión browniana.....	147
4.1.1.4	Correcciones y consideraciones del programa.....	149
4.1.1.5	Aproximaciones e interacciones no contempladas.....	149
4.1.2	Ejemplo de una simulación .....	151
4.1.2.1	Caracterización de la evolución de la muestra.....	153
4.1.3	Influencia de diferentes parámetros en el ferrofluido simulado.....	155
4.1.3.1	Parámetros de la fuerza repulsiva .....	156
4.1.3.1.1	Exponente n: dependencia con la distancia.....	156
4.1.3.1.2	Distancia de equilibrio entre partículas encadenadas .....	158
4.1.3.2	Otros parámetros .....	159
4.1.3.2.1	Magnetización de saturación .....	159
4.1.3.2.2	Intensidad del campo y coeficiente de rozamiento .....	161
4.1.3.2.3	Concentración de partículas.....	164
4.1.3.2.4	Parámetros no analizados .....	165
4.1.4	Resumen de resultados.....	166
<b>4.2</b>	<b>Cálculo de la evolución temporal de la transmisión óptica .....</b>	<b>166</b>
4.2.1	Correcciones al factor de aspecto de las simulaciones.....	167
4.2.2	Ajuste a los resultados experimentales .....	168
4.2.2.1	Dependencia con la concentración .....	170
4.2.2.2	Dependencia con la intensidad del campo magnético.....	170
4.2.4	Resumen de resultados.....	171
<b>4.3</b>	<b>Software CST Studio Suite .....</b>	<b>172</b>
4.3.1	Funcionamiento y aplicación del programa CST.....	173
4.3.1.1	Preparación del volumen de simulación .....	173
4.3.1.2	Cálculo numérico de la propagación .....	175
4.3.2	Simulaciones realizadas .....	176
4.3.2.1	Influencia en la transmisión absoluta en ausencia de campo.....	177
4.3.2.1.1	Tamaño de recubrimiento .....	177

4.3.2.1.2	Partículas irregulares .....	178
4.3.2.2	Influencia en los cambios de transmisión al formarse cadenas .....	180
4.3.2.2.1	Tamaño de recubrimiento .....	181
4.3.2.2.2	Distancia final entre partículas .....	182
4.3.2.2.3	Coalescencia lateral .....	182
4.3.3	Comparación de los resultados numéricos y experimentales .....	184
4.3.4	Resumen de resultados .....	186
<b>4.4</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>186</b>

Los capítulos anteriores han mostrado la gran variedad de parámetros involucrados en estos materiales y, como consecuencia, la disparidad de respuestas de cada ferrofluido. Esta es la mayor complicación de estos complejos sistemas de cara, primero, a un completo conocimiento de ellos y, segundo, a prever y controlar sus respuestas desde el propio diseño de estos, orientado hacia cualquier posible aplicación. Lo ideal sería conseguir un modelo completo sencillo que acogiera todas estas respuestas y permitiera calcularlas rápidamente, pero aunque se han obtenido resultados bastante positivos en el Capítulo 3, esto queda lejos de poder conseguirse ante tal diversidad de variables. De cara a verificar algunos de estos resultados y seguir completando la descripción de los ferrofluidos, resulta interesante y necesario desarrollar modelos numéricos que permitan entender su validez más allá de lo que permite un formalismo analítico. Para ello, en este capítulo vamos a desarrollar algunas herramientas que nos ayudarán a comprender los fenómenos y respuestas observadas, y que serían un primer paso hacia la descripción magneto-óptica completa de un ferrofluido a través de simulaciones numéricas.

En primer lugar expondremos un programa numérico desarrollado para calcular el movimiento de las partículas como respuesta al campo magnético externo y al conjunto de interacciones físicas que determinan sus movimientos a través del medio portador. Dichas interacciones vendrán descritas por los parámetros intrínsecos del material analizados a lo largo de los capítulos anteriores. En segundo lugar se emplearán las distribuciones de partículas resultantes en cada instante del tiempo para tratar de calcular su transmisión óptica. Para ello se propondrá un método de ajuste con el que trasladar los resultados de dicho programa a la transmisión óptica que le correspondería a través del modelo de ley de mezclas propuesto en el Capítulo 3. Por último, se calculará numéricamente la propagación de una onda electromagnética a través de dichas distribuciones para completar el análisis de las dependencias más complejas de simular y para tratar de dar una explicación al conjunto de respuestas observadas en las diferentes muestras del Capítulo 2, además de comprobar la validez del programa desarrollado.

El conjunto de simulaciones no solo tendrá un objetivo práctico de cara a tratar de predecir, en la manera que nos sea posible, la transmisión de un ferrofluido, sino que tendrá un carácter analítico en la medida que se pretende estudiar con él las diferentes dependencias que terminen por completar la experiencia adquirida en el resto de capítulos.

El capítulo se va a dividir en tres secciones. La primera se dedica al desarrollo y puesta a punto del programa elaborado por nosotros para el cálculo de la evolución temporal de las partículas en respuesta al campo magnético externo. La segunda sección se dedica al cálculo de la evolución temporal de la transmisión óptica correspondiente a los ferrofluidos simulados en la primera, empleando la ley de mezclas del Capítulo 3 para correlacionar la forma de las cadenas con su efecto óptico de una manera directa. En la tercera sección se empleará un *software* comercial para calcular numéricamente la transmisión de dichas distribuciones, sobre las que se modificarán parámetros importantes que no hayan podido ser fácilmente considerados en el programa de evolución. Finalmente, el capítulo se cerrará con las conclusiones alcanzadas a partir de los diversos resultados.

## 4.1. Cálculo del movimiento de las partículas magnéticas

La primera parte de este capítulo se va a centrar en explicar el programa desarrollado en Matlab para simular la evolución de las partículas de un ferrofluido a partir de las interacciones físicas que experimentan ante la aplicación de un campo magnético externo homogéneo. La intensidad y alcance de estas interacciones es la que da lugar a un tipo u otro de respuesta magnética del material, quedando determinadas por el conjunto de parámetros intrínsecos del coloide. El objetivo del programa es estudiar la formación de cadenas que tenga lugar y las dependencias con dichos parámetros que, en algunos casos, ya han sido analizadas experimentalmente en el resto del trabajo. De cara a hacer comparaciones y para poner a punto su funcionamiento, se utilizará la muestra M2 como referencia por ser aquella de la que tenemos una caracterización más completa.

Nos centraremos en la evolución de estos ferrofluidos como respuesta a la aplicación del campo externo, sin entrar a estudiar su comportamiento tras eliminar dicha excitación. A lo largo de la simulación se obtendrá para cada instante de tiempo la disposición de las partículas para analizar por un lado la evolución de la formación de cadenas, y por otro, para su uso en posteriores cálculos de transmisión óptica que continuarán en el resto del capítulo.

### 4.1.1. Funcionamiento del programa

El programa se basa en el cálculo continuado de las posiciones de las partículas y orientaciones de sus dipolos magnéticos a partir de las aceleraciones provocadas por el conjunto de interacciones que sufren. Para ello, se genera inicialmente una distribución aleatoria de partículas dentro del volumen de simulación que consideremos, Fig. 4.1(a), representando la muestra en ausencia de campo magnético externo al inicio de la medida ( $t = 0$ ). Cada una de las partículas estará descrita por la posición de su centro,  $\vec{x}_i$ , y la orientación de su dipolo,  $\vec{m}_i$ , el cual comienza orientado en una dirección al azar como refleja la Fig. 4.1(b). Se considera que estas partículas son todas de igual tamaño y con velocidad nula en este instante inicial.

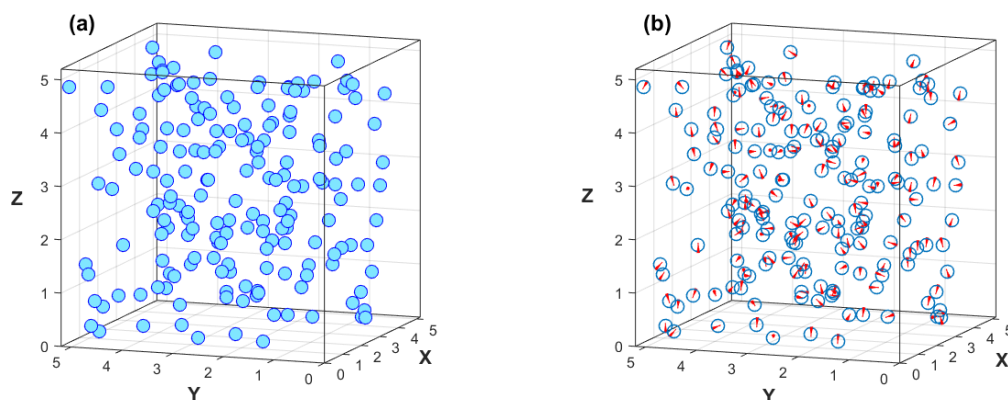


Fig. 4.1. Ejemplo de estado inicial de (a) un conjunto de partículas y (b) sus dipolos orientados aleatoriamente en el volumen de simulación. Las unidades de los ejes de las figuras son micras.

A partir de esta distribución, el programa comienza a calcular la evolución del conjunto de partículas tal y como indica el esquema de la Fig. 4.2. En primer lugar, se determina la fuerza y el torque ejercidos sobre cada una de ellas a causa de la aplicación del campo externo o de su interacción con el resto de partículas vecinas, todo lo cual se explica con detalle en el

apartado 4.1.1.1. De este cálculo se obtiene la fuerza y torque resultantes o, en otras palabras, sus aceleraciones lineal y angular. Con ellas, y según detalla el apartado 4.1.1.2, calculamos las respectivas velocidades que tendrán las partículas tras un intervalo temporal  $\Delta t$  equivalente a un paso de simulación y, finalmente, sus nuevas posiciones y orientaciones. A continuación, sobre estas últimas se aplica una ligera modificación para simular la dispersión browniana como exponemos en el apartado 4.1.1.3. Con las posiciones y orientaciones definitivas, tras una serie de correcciones y medidas de control que detallamos en el apartado 4.1.1.4 para asegurar el correcto funcionamiento de la simulación, se vuelve a calcular la fuerza y momento resultantes que sufre cada partícula para repetir el procedimiento. De esta manera, el programa calcula la posición y orientación de cada partícula en cada paso temporal de la simulación.

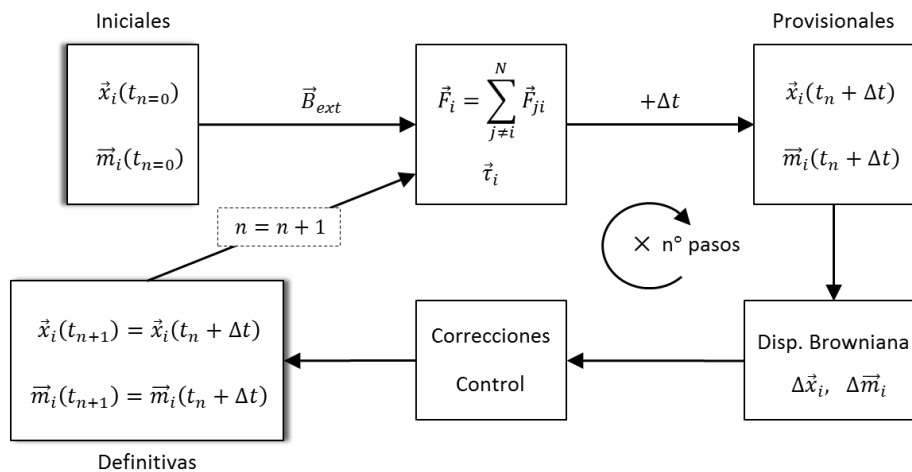


Fig. 4.2. Esquema básico del funcionamiento de nuestro programa de simulación de la evolución temporal de un ferrofluido.

Cada uno de los bloques mostrados en la Fig. 4.2 conlleva un conjunto de cálculos, funciones y consideraciones que explicamos a continuación.

#### 4.1.1.1. Interacciones físicas consideradas

En el desarrollo del programa se han considerado las principales interacciones que sufren las partículas, tanto internas (entre parejas de ellas) como externas (con el campo aplicado). Estas interacciones conducen a una traslación y rotación de cada partícula tras cada paso temporal, cuyas magnitudes vendrán determinadas por un abundante número de parámetros y propiedades intrínsecas del ferrofluido. En ese sentido, nuestra simulación es similar a algunas que se pueden encontrar en la Literatura [78,79], si bien utilizaremos una modelización diferente del recubrimiento que rodea a los núcleos magnéticos, y alguna interacción no será considerada (como detallamos en el apartado 4.1.1.5) por la dificultad en su incorporación al programa. A continuación explicamos las tres interacciones que han sido consideradas en el programa para calcular dichas traslaciones y rotaciones. Más adelante justificaremos el no tener en cuenta el resto de interacciones presentes.

##### 4.1.1.1.1. Rotación por el campo magnético

Como veremos, todo el efecto directo que provoca el campo magnético externo sobre el ferrofluido consiste en orientar los dipolos según las líneas de campo, provocando un torque sobre la partícula para alinear su momento magnético con el sentido de dicho campo, Fig. 4.3. La traslación de las partículas será causada únicamente por las interacciones entre ellas.

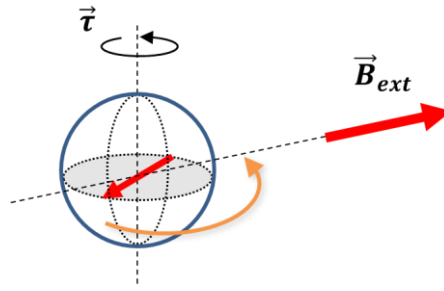


Fig. 4.3. Representación del giro de la partícula provocado por el campo externo para reorientar su momento magnético.

Cabe recordar que, como se explicó en el apartado 1.2.1.2, el dipolo magnético se orienta por la propia rotación mecánica de la partícula. A la hora de calcular estas rotaciones hemos de considerar los dos torques que sufren las partículas: el debido al campo homogéneo externo que nosotros aplicamos a la muestra,  $\vec{\tau}_{ext}$ , y el de los campos internos que producen los dipolos vecinos a su alrededor,  $\vec{\tau}_{int}$ . De esta manera, el torque total provocado sobre una partícula  $i$  con momento magnético  $\vec{m}_i$  por el campo magnético externo y el campo generado por la partícula  $j$  con momento magnético  $\vec{m}_j$  viene dado por [27]:

$$\vec{\tau}_i = \vec{\tau}_{ext} + \vec{\tau}_{int} = \vec{m}_i \times \vec{B}_{ext} + \sum_{i \neq j}^N \vec{m}_i \times \left[ \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{3\vec{r}_{ij}(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{\vec{m}_j}{r_{ij}^3} \right) \right] \quad (4.1)$$

donde  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$  es el vector que une los centros de ambas partículas y se considera como permeabilidad del medio portador la del vacío,  $\mu_0$ , pues ambas se diferencian en un porcentaje despreciable [133].

El efecto de los campos internos es mucho menor y no homogéneo, siendo despreciable sobre todo a largas distancias. Únicamente serían relevantes cuando el campo externo no estuviera presente, siendo así partícipes en la agregación en ausencia de campo (siempre y cuando el efecto del recubrimiento sea insuficiente). Como nuestro estudio se centrará en la aplicación del campo magnético, el torque causado por los campos internos será desestimado por ser de una magnitud mucho menor, habiéndose comprobado que su efecto no es relevante mientras el campo externo esté presente.

#### 4.1.1.1.2. Fuerza dipolo-dipolo

La interacción entre partículas está gobernada fundamentalmente por las fuerzas dipolo-dipolo. Partiendo de la expresión general de la ecuación (1.9) para la energía dipolo-dipolo, cada pareja de partículas interacciona entre sí de acuerdo a la siguiente fuerza [79]:

$$\vec{F}_{d-a,ij} = \frac{3\mu_0}{4\pi r_{ij}^5} \left[ (\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})\vec{m}_j + (\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})\vec{m}_i + (\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j)\vec{r}_{ij} - \frac{5(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \vec{r}_{ij} \right] \quad (4.2)$$

De esta manera, dos partículas se atraerán o repelerán entre sí dependiendo de la posición relativa de sus dipolos y del ángulo que estos formen con el vector  $\vec{r}_{ij}$  que las une. Como ejemplo, dos partículas con dipolos paralelos y orientados en el mismo sentido, ambos perpendiculares a  $\vec{r}_{ij}$  como vemos en la Fig. 4.4(a), sufrirán una repulsión y nunca se acercarán ni alinearán. Por el contrario, si ambos dipolos quedan asentados sobre la dirección de  $\vec{r}_{ij}$ , sufrirán la máxima fuerza posible de repulsión, (b), o de atracción, (c), según el sentido relativo

entre ellos. Es evidente que esta interacción es la que causa que las partículas formen cadenas cuando el campo magnético externo fuerce a estos dipolos a tener la misma orientación.

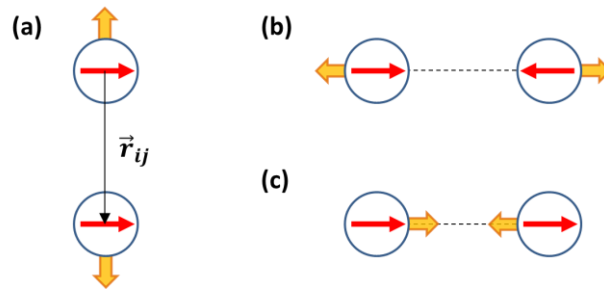


Fig. 4.4. Representación de las fuerzas dipolo-dipolo entre dos partículas para las disposiciones más características.

En el caso de una orientación relativa aleatoria como la de la Fig. 4.5, su interacción no es tan obvia: como muestra la ecuación (4.2), esta fuerza tiene una componente en la dirección radial ( $\vec{r}_{ij}$ ) y otra en la dirección del momento magnético de cada partícula, así que la atracción o repulsión entre ambas irá variando según se desplacen relativamente hasta terminar acercándose. Los únicos casos en que la repulsión es inevitable son los casos ideales que aparecen en las Fig. 4.4(a) y (b). En cualquier otro caso o una mínima desviación de estos, aunque puedan sufrir una repulsión inicial, las partículas se desplazarán adecuadamente tal y como indican de forma orientativa las flechas amarillas en la Fig. 4.5, para acabar pegadas más tarde o más temprano.

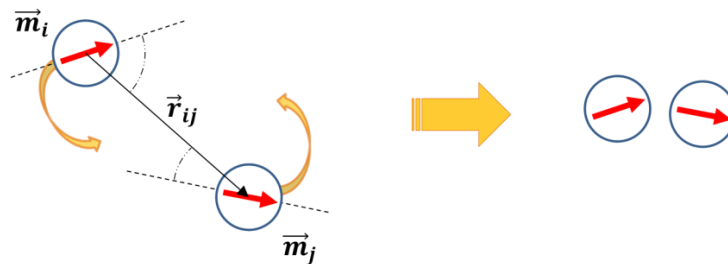


Fig. 4.5. Efecto de la fuerza dipolo-dipolo entre dos partículas magnéticas orientadas al azar.

En esta figura no se han considerado las rotaciones que sufriría cada una de ellas por el campo que genera el dipolo magnético de la partícula vecina (apartado anterior), que forzaría a las partículas a terminar con los dipolos totalmente alineados. Ambas interacciones se producirían de forma simultánea y queda más claro exponerlas por separado.

Por otro lado, como ya se adelantó en el apartado anterior, la variable que representa al campo magnético no aparece en la ecuación (4.2) y por tanto no interviene en las fuerzas dipolo-dipolo, es decir, esta fuerza tiene lugar independientemente de la existencia del campo magnético externo.

#### 4.1.1.1.3. Fuerza de repulsión por los agentes estabilizadores

Las dos interacciones vistas hasta el momento tienen como efecto conjunto alinear las partículas y acercarlas entre sí. De no existir un efecto opuesto a tal atracción generalizada, las partículas tenderían siempre a agregarse incluso en ausencia de campo. Esto es lo que estaría ocurriendo en la muestra M1, en la que el efecto de los agentes estabilizadores no parece ser

suficiente y desemboca en una agregación excesiva. Para contrarrestarlo y conseguir la estabilidad del coloide, se utilizan diferentes agentes estabilizadores alrededor de la partícula, explicados en el apartado 1.2.4.2. Su acción puede modelizarse como una repulsión sobre las partículas vecinas bien de origen electrostático provocada por la carga efectiva que genera el agente estabilizador, o bien de origen elástico como provocaría el polímero al llegar a contactar dos partículas. Podría pensarse que los efectos térmicos (que veremos en el siguiente apartado) son capaces por sí mismos de compensar esta atracción, pero en el caso de dos partículas que ya están pegadas, dicha energía térmica queda muy lejos de poder vencer a las fuerzas atractivas a tal distancia.

Este apartado es por tanto fundamental al simular un ferrofluido real y el que más dificultades entraña a la hora de describir analíticamente dicha repulsión. Precisamente, a lo largo de la Literatura se puede comprobar la amplia variedad de modelizaciones empleadas para su descripción, en la que la dependencia ajustada puede ser exponencial [85], logarítmica [81], tipo Lennard-Jones [80], o directamente una barrera de potencial infinito en la superficie de la partícula o a una ligera distancia de ella [77]. En nuestro caso, para modelizar la fuerza producida por el recubrimiento de cada partícula de una manera más ajustable y lo más simple posible, proponemos una interacción repulsiva entre cada pareja de partículas separadas una distancia  $r_{ij}$  de la forma:

$$\vec{F}_{rec,ij} = \frac{w}{(r_{ij} - d_{rep})^n} \hat{r}_{ij} \quad (4.3)$$

donde  $w$  es un parámetro proporcional al producto de las cargas efectivas de cada pareja de partículas que interactúan, el parámetro  $d_{rep}$  representa la distancia en la que estará ubicada la barrera de potencial de esta fuerza respecto al centro de la partícula, y  $n$  es un exponente que describe la dependencia de esta fuerza con la distancia. Ajustar los valores más convenientes de estos tres parámetros es difícil basándonos solo en un resultado final concreto. Sus valores se han estudiado y ajustado a lo largo de sucesivas simulaciones para optimizar su adecuación a la evolución de nuestro ferrofluido y el correcto funcionamiento del programa. Veamos por separado la contribución de cada uno de ellos:

- El valor de  $d_{rep}$  establece dónde ubicamos la barrera de potencial correspondiente a la fuerza electrostática respecto al centro de la partícula. Como vimos en el apartado 1.2.4.2, el uso de diferentes agentes estabilizadores (recubrimiento polimérico y/o surfactante) y fenómenos que tienen lugar en la interfase (doble capa eléctrica o solvatación de moléculas), hacen que la estructura alrededor de la partícula sea realmente complicada de modelizar y de definir su verdadero tamaño a efectos de interacción.
- El valor de  $w$  es un parámetro que no podemos precisar y, por tanto, un grado de libertad que solo podríamos adecuar por ensayo y error, conllevando mucho tiempo de simulaciones y análisis. En lugar de introducir este dato en las simulaciones, fijaremos la distancia de equilibrio,  $d_{eq}$ , a la que dos partículas encadenadas quedarán separadas como resultado del equilibrio de fuerzas atractiva y repulsiva, como indica la Fig. 4.6. De esta manera, el valor de  $w$  queda siempre definido por el conjunto de parámetros que describen ambas fuerzas y la distancia final entre dos partículas que se encadenen:

$$\vec{F}_{d-d} = -\vec{F}_{rec} \quad \rightarrow \quad w = \frac{6\mu_0 m^2 (d_{eq} - d_{rep})^n}{4\pi d_{eq}^4} \quad (4.4)$$



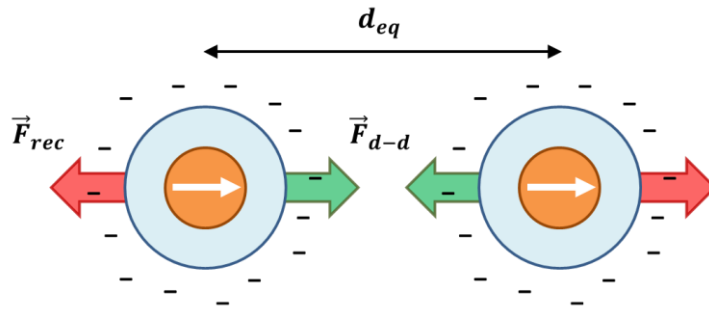


Fig. 4.6. Equilibrio entre fuerza dipolo-dipolo y fuerza repulsiva por los agentes estabilizadores entre dos partículas que estarían encadenadas.

En la ecuación (4.4) se desprecian las fuerzas adicionales por otras partículas cercanas, como podría ocurrir en una cadena. En ese supuesto, la fuerza magnética entre segundas vecinas es mucho mayor que la repulsiva bajo las condiciones que utilizamos en nuestras simulaciones, pero producirá una modificación en  $d_{eq}$  casi despreciable (1 o 2 nm a lo sumo). Pese a que no hemos podido caracterizar  $d_{eq}$  experimentalmente, la distancia entre partículas sí que será interesante para futuros análisis y cálculos de transmisión óptica con estas distribuciones.

- El valor del exponente  $n$  determina lo pronunciada que es esta fuerza con la distancia al centro de la partícula. Como vemos en la Fig. 4.7, cuanto mayor es este exponente, más intensa se hace al acercarnos a la barrera de potencial, y más débil conforme nos alejamos de ella. En otras palabras, su elección determina la intensidad de repulsión entre dos partículas cercanas para contrarrestar la atracción magnética, pero también su alcance.

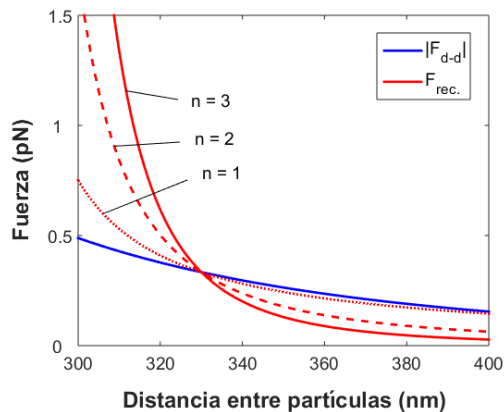


Fig. 4.7. Comparación entre la dependencia con la distancia del módulo de la fuerza dipolo-dipolo entre dos partículas perfectamente alineadas, Fig. 4.4(c), y de la fuerza de repulsión por el recubrimiento para diferentes valores del exponente  $n$ . Los parámetros usados son:  $M = 30 \text{ emu/g}$ ,  $\rho = 5170 \text{ kg/m}^3$  y  $R_n = 50 \text{ nm}$  (con los que se deduce que  $m = M\rho V = 8.12 \times 10^{-17} \text{ Am}^2$ ),  $d_{rep} = 276 \text{ nm}$  y  $d_{eq} = 330 \text{ nm}$ .

El desconocimiento de los valores adecuados que participan en esta interacción presenta una importante dificultad, y deberán ser estudiados con detalle para elegir los rangos más adecuados con los que, primero, los resultados sean aceptables por comparación a los experimentales y, segundo, optimicen el tiempo de computación que conlleven las simulaciones para ver el efecto de interés en la evolución de las partículas. La subsección 4.1.3.1 presenta con más detalle la elección que haremos de estos valores.

#### 4.1.1.2. Cálculo de posición y orientación de las partículas

Una vez calculadas las fuerzas y torques resultantes del conjunto de interacciones, y con ellos las respectivas aceleraciones de cada partícula, el siguiente paso es determinar sus nuevas posiciones y orientaciones tras cada paso temporal  $\Delta t$  de la simulación. Hasta ahora, el sistema se ha tratado en una situación ideal sin considerar el fluido portador, si bien este medio es fundamental por su oposición al movimiento de las partículas. En ambos movimientos de traslación y rotación se ha de considerar un rozamiento como consecuencia de la viscosidad del medio. Centrándonos primero en el caso de traslaciones, consideraremos una fuerza de viscosidad proporcional a la velocidad, como prevé la ley de Stokes para velocidades bajas [134], tal que la aceleración resultante es:

$$\vec{a} = \vec{a}_o + \gamma \vec{v} \quad (4.5)$$

donde  $\vec{a}_o$  es la aceleración calculada a partir de las interacciones y  $\gamma = -6\pi R\eta/m_{part}$  es el coeficiente de fricción para partículas esféricas pequeñas de radio  $R$  y masa  $m_{part}$  moviéndose a velocidades bajas por un medio de viscosidad  $\eta$  [42]. Despejando esta ecuación e integrando entre  $t$  y  $t + \Delta t$  para cada paso de simulación obtenemos la nueva velocidad y posición de cada partícula:

$$\begin{aligned} \vec{v}_f &= \left( \frac{\vec{a}_o}{\gamma} + \vec{v}_i \right) e^{\gamma \Delta t} - \frac{\vec{a}_o}{\gamma} \\ \vec{x}_f &= \vec{x}_i + \left( \frac{\vec{a}_o}{\gamma^2} + \frac{\vec{v}_i}{\gamma} \right) (e^{\gamma \Delta t} - 1) - \frac{\vec{a}_o}{\gamma} \Delta t \end{aligned} \quad (4.6)$$

donde los subíndices  $i$  y  $f$  indican posiciones o velocidades iniciales y finales respectivamente. La nueva posición y velocidad será introducida en el cálculo del siguiente paso para seguir calculando la evolución del sistema. De forma análoga consideraremos un rozamiento a la rotación de las partículas proporcional a la velocidad angular  $\omega$ , tal que la aceleración angular viene dada por:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_o + g \vec{\omega} \quad (4.7)$$

siendo  $\vec{\alpha}_o$  la aceleración angular calculada a partir de las interacciones y  $g = -8\pi R^3\eta/I_{part}$  el coeficiente de fricción en este caso para la rotación de las partículas esféricas [42], en el que podemos sustituir el momento de inercia de la partícula,  $I_{part}$ , para expresarlo en función de su masa:  $g = -20\pi R\eta/m_{part}$ . Como las partículas quedan lejos de ser esféricas en el ferrofluido real por la forma del propio núcleo y de los agentes químicos que se ubican a su alrededor, el valor de este parámetro deberá ser adaptado en cierta medida para que la simulación sea capaz de prever comportamientos observados en el laboratorio. En el subapartado 4.1.3.2.2 se detallará mejor la elección del valor  $g$  para observar la diferente respuesta con la intensidad de campo empleada, como ocurre en la muestra. En cambio, el coeficiente  $\gamma$  no se modificará puesto que solo tendría efecto en cuanto a la escala temporal, como explicaremos más adelante.

De cara al código del programa, es necesario considerar el sentido de giro que lleve la partícula inicialmente para calcular adecuadamente su rotación. Para ello debemos determinar primero la orientación de su eje de rotación  $\hat{\psi}$  a partir de su velocidad angular inicial, y el signo de giro de la aceleración,  $\sigma_\alpha = \pm 1$ , si se produce a favor (+) o en contra (-) respecto a tal eje:

$$\hat{\psi} = \frac{\vec{\omega}}{\omega} \quad \sigma_\alpha = \frac{\vec{\alpha} \cdot \hat{\psi}}{\alpha} \quad (4.8)$$

De esta forma, la ecuación (4.7) puede reescribirse en función del eje de rotación de la partícula:

$$\vec{\alpha} = (\sigma_\alpha \alpha_o + g\omega)\hat{\psi} \quad (4.9)$$

De manera análoga al caso anterior, podemos integrar esta expresión entre  $t$  y  $t + \Delta t$  para obtener la velocidad angular final y el giro  $\Delta\beta$  sufrido por cada partícula tras cada paso de la simulación:

$$\begin{aligned} \vec{\omega}_f &= \left[ \left( \sigma_\alpha \frac{\alpha_o}{g} + \omega_i \right) e^{g\Delta t} - \sigma_\alpha \frac{\alpha_o}{g} \right] \hat{\psi} \\ \Delta\beta &= \left( \sigma_\alpha \frac{\alpha_o}{g^2} + \frac{\omega_i}{g} \right) (e^{g\Delta t} - 1) - \sigma_\alpha \frac{\alpha_o}{g} \Delta t \end{aligned} \quad (4.10)$$

La rotación de cada partícula se aplicará sobre el momento dipolar correspondiente de manera que la orientación final del dipolo se puede obtener mediante:

$$\vec{m}_f = G(\Delta\beta) \cdot \vec{m}_i \quad (4.11)$$

donde  $G$  representa la matriz de giro definida por la siguiente expresión [135]:

$$G(\Delta\beta) = \begin{pmatrix} \cos(\Delta\beta) + \psi_x^2 \Theta & \psi_x \psi_y \Theta - \psi_z \sin(\Delta\beta) & \psi_x \psi_z \Theta + \psi_y \sin(\Delta\beta) \\ \psi_x \psi_y \Theta + \psi_z \sin(\Delta\beta) & \cos(\Delta\beta) + \psi_y^2 \Theta & \psi_y \psi_z \Theta - \psi_x \sin(\Delta\beta) \\ \psi_x \psi_z \Theta - \psi_y \sin(\Delta\beta) & \psi_y \psi_z \Theta + \psi_x \sin(\Delta\beta) & \cos(\Delta\beta) + \psi_z^2 \Theta \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

en la que  $\Theta = 1 - \cos(\Delta\beta)$ .

### 4.1.1.3. Dispersión browniana

Una segunda consecuencia de que las partículas se encuentren inmersas en otro medio es que en la interacción entre ambos componentes debe considerarse la dispersión térmica o dispersión browniana ya introducida en el Capítulo 1 (subsección 1.2.3). Este efecto es determinante en dos aspectos: el primero es la magnitud de la respuesta magneto-óptica final ya que el efecto de las fuerzas atractivas se ve contrarrestado por este movimiento aleatorio, y el segundo es la velocidad a la que se dan los procesos en el sistema, complementando el efecto de frenado del apartado anterior.

La manera de implementar esta dispersión en nuestro programa consiste en producir una modificación aleatoria en la posición y ángulo de la partícula en cada paso de simulación. Los desplazamientos medios de ambos movimientos fueron expuestos en las ecuaciones (1.12) y (1.14):

$$|\Delta\vec{x}| = \sqrt{2D_t \Delta t} \quad \Delta\theta = \sqrt{2D_r \Delta t} \quad (4.13)$$

cuyos coeficientes de difusión de traslación y rotación,  $D_t$  y  $D_r$ , mostrados en la ecuación (1.15), son inversamente proporcionales a la viscosidad del fluido y con diferente dependencia

con el tamaño de la partícula (inversamente proporcionales a  $R_p$  y  $R_p^3$  respectivamente). Para mostrar el orden de magnitud de ambas modificaciones en cada paso de simulación, haciendo uso de los valores típicos que emplearemos en la simulación ( $\Delta t = 10 \mu\text{s}$ ,  $\eta = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,  $R_p = 92 \text{ nm}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ ), el desplazamiento y giro promedio son  $\Delta x = 6.85 \text{ nm}$  y  $\Delta \theta = 3.70^\circ$ .

Para incorporar este fenómeno al código del programa, en cada paso de simulación se calcula un desplazamiento y giro adicionales para cada una de las partículas. Para el conjunto de ellas en dicho paso de simulación, los valores de ambos desplazamientos cumplen una distribución estadística normal cuyas varianzas se correspondan con los valores obtenidos de la ecuación (4.13). Entonces, se determina una dirección aleatoria para cada partícula (diferente en cada nuevo paso) en la que se aplicará el desplazamiento y giro correspondiente a cada una de ellas. El giro se realiza con el mismo formalismo de las ecuaciones (4.11) y (4.12).

Sin embargo, en este apartado aparecen dos consideraciones importantes:

- La primera es que el valor de la viscosidad y sobre todo del coeficiente de fricción de las partículas no tienen por qué corresponder con los valores teóricos de un fluido de composición sencilla y partículas esféricas. Toda la posible estructura química descrita en 1.2.4.2 puede modificar notablemente la viscosidad efectiva alrededor de la partícula (sin entrar en otras dependencias relacionadas con la concentración o el factor de aspecto que puedan existir [104], aunque en esta muestra no esperamos que sean importantes). Además, las expresiones de los coeficientes de difusión corresponden a partículas esféricas, lo que no ocurre en el ferrofluido (ver Fig. 2.18) aunque hayamos asumido este tratamiento para simplificarlo.
- La segunda es que ambas componentes de la dispersión browniana provocan una ralentización generalizada de la evolución de las partículas: cada término de dispersión contrarresta en cierta medida el giro y desplazamiento provocados por la respuesta magnética. Aunque la energía magnética fuera suficiente para formar cadenas, los movimientos resultantes en cada paso serían menores y necesitaría un mayor tiempo de evolución para alcanzar un mismo grado de formación. Esta ralentización únicamente puede solucionarse aumentando el número de pasos, lo que conduciría a un significativo aumento del tiempo de cálculo.

Por estas razones, dado que gran parte de nuestro estudio consiste en seleccionar el rango adecuado de algunos parámetros necesarios en el programa, o analizar dependencias que no serán contrastadas con resultados experimentales, optaremos por suprimir la dispersión browniana en las simulaciones para minimizar el tiempo de cálculo. Únicamente será considerada la dispersión de rotación al estudiar las dependencias con la intensidad de campo magnético (subapartado 4.1.3.2.2) o con la concentración de partículas (subapartado 4.1.3.2.3) dado que ambas van a ser comparadas en la sección 4.2 con los resultados experimentales de M2.

La dispersión de traslación no será considerada en ningún caso dado que su contribución fundamental es la ralentización de la evolución de las partículas. Únicamente se ha empleado en los diferentes ensayos realizados para descartar que tenga importantes implicaciones en la longitud de las cadenas formadas. Precisamente tales ensayos han mostrado que podemos prescindir de ella para las simulaciones que realizamos, y las pequeñas implicaciones que pueda tener serán ajustadas en la sección 4.2 cuando comparemos los resultados experimentales.

#### 4.1.1.4. Correcciones y consideraciones del programa

Además de las interacciones que implementaremos en el programa, es importante destacar alguna corrección o consideración que debemos tener en cuenta antes y durante su funcionamiento para que transcurra de forma óptima y represente fielmente la física del problema:

- El cálculo de los movimientos de las partículas puede dar como resultado que estas salgan de la celda en algún momento. En tal caso, para que la concentración no varíe, cada partícula que vaya a atravesar una pared entre dos pasos de simulación será reflejada. De la misma manera, puede ocurrir que dos partículas se superpongan o queden demasiado cerca. En tal caso, el programa retoca levemente las posiciones correspondientes para que la simulación pueda seguir su curso.
- Elección del paso temporal adecuado: en el cálculo de las nuevas posiciones y orientaciones es imprescindible una correcta elección del intervalo de tiempo  $\Delta t$  que las determina. Si este  $\Delta t$  no es suficientemente pequeño como para poder considerarlo infinitesimal,  $dt$  en las ecuaciones (4.6) y (4.10), es posible que se pierda la evolución intermedia de las interacciones dentro de dicho intervalo, pudiendo ocurrir que dos partículas se superpongan, atraviesen o salgan repelidas del volumen en el siguiente paso. De forma análoga puede dar lugar a errores en los giros del momento magnético.
- En cualquier simulación es fundamental optimizar el tiempo de cálculo, que en nuestro programa depende de dos parámetros: el paso temporal  $\Delta t$  y el número de partículas  $N$ . El primero determina el número de pasos requeridos para muestrear un determinado intervalo temporal del ferrofluido simulado. Un incremento del número de pasos (o disminución de  $\Delta t$ ) incrementa de manera proporcional el tiempo de cálculo del programa. Sin embargo, esto último está reñido con el párrafo anterior, así que será necesario encontrar el compromiso adecuado para optimizar la simulación. El segundo tiene una implicación mayor: las interacciones se calculan por parejas de partículas de manera que para  $N$  partículas en la celda de simulación tenemos que calcular  $N(N - 1)/2$  interacciones mutuas. Contando con el resto de funciones del programa para su correcto funcionamiento, esto implica que el tiempo de cálculo aumenta aproximadamente con  $N^2$ . Ambos parámetros deberán ser elegidos adecuadamente para las simulaciones de interés.

#### 4.1.1.5. Aproximaciones e interacciones no contempladas

Aparte de las interacciones fundamentales del apartado 4.1.1.1 para la evolución del ferrofluido, existe otra serie de aproximaciones o interacciones desestimadas por ser despreciables frente a las ya mencionadas, por la dificultad en su programación y tiempo de cálculo que conllevarían, o porque no son el interés central de nuestro programa.

- Fuerza de Van der Waals: a cortas distancias, la fuerza dipolo-dipolo es predominante entre cada pareja de partículas mientras que a largas distancias, donde predominaría la fuerza de Van der Waals, ambas son despreciables.
- Interacción magnética: a cada partícula magnética se le asocia un campo magnético que no depende de sus partículas vecinas, Fig. 4.8(a), pero esto no es realmente así ya que las partículas son medios no lineales en cuanto a su imanación. Cabe esperar que las cadenas de partículas confinen las líneas de campo tanto más cuanto mayor número de partículas las formen, Fig. 4.8(b) y (c), reduciendo en la región perpendicular el efecto de

las líneas de campo. De esta manera, al debilitarse la interacción magnética, las fuerzas de Van der Waals sí que predominarían, originando la coalescencia de cadenas. Sin embargo, el cálculo completo de estas líneas de campo es muy complejo y consumiría mucho más tiempo de computación. Por tanto el programa solo va a reproducir la primera fase del proceso, la formación de cadenas aisladas sin poder contemplar su coalescencia.

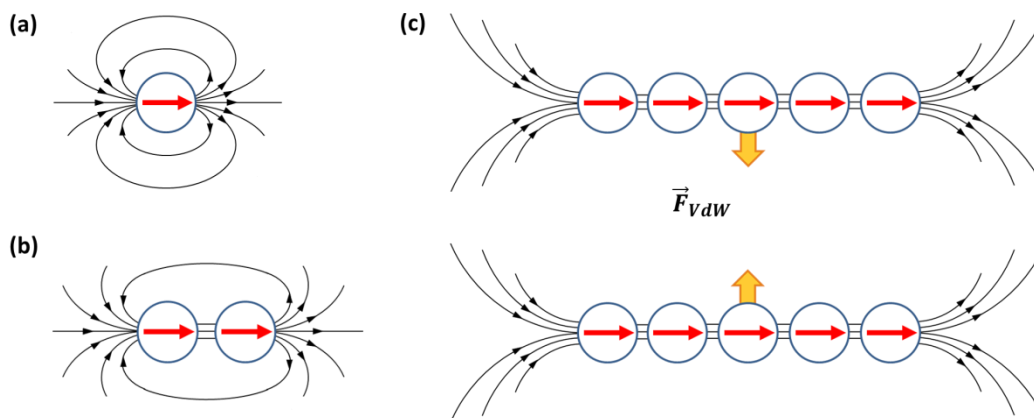


Fig. 4.8. Representación esquemática de las líneas de campo magnético generado por (a) una partícula aislada, (b) dos partículas encadenadas y (c) dos cadenas de cinco partículas. En estas cadenas, se indica también la orientación de las fuerzas de Van der Waals entre ellas.

- Se considera que las partículas son monodominio: con un tamaño suficientemente grande dejarían de serlo y habría que considerar una magnetización total dependiente del campo (ecuación (1.2)). Por otro lado, se considera que parten de una distribución sin agregación inicial. De no ser así, el dipolo neto de tal agregado podría ser nulo. Ambos detalles serían interesantes en cuanto a los tiempos y magnitud de respuesta, pero el tratamiento de la magnetización resultaría más complicado.
- Otra consideración es que las partículas son esferas idénticas, con núcleo magnético y capa de recubrimiento concéntrica. En realidad sabemos que las partículas no cumplen verdaderamente esta condición (ver Fig. 2.18). Sin embargo, el proceso de fabricación de estos materiales suele garantizar una baja dispersión estadística de tamaños, y si no simplificamos la variedad de formas posibles, el modelo sería inabordable. Como las partículas vienen descritas por la posición de su centro, la forma que tengan es irrelevante a la hora de calcular las fuerzas ya que se modelizan siempre referidas a su centro de masas. Dicha forma sí que influye en el rozamiento con el fluido, pero esto se tendrá en cuenta considerando en las ecuaciones de rotación un coeficiente de rozamiento mucho mayor que el de una esfera (como veremos en el subapartado 4.1.3.2.2).
- La dispersión browniana, como hemos detallado en el apartado 4.1.1.3, es un fenómeno que fundamentalmente ralentiza la evolución del ferrofluido. Por esta razón, como ya adelantamos entonces, no se considerará tal dispersión para minimizar el tiempo de cálculo requerido para observar la formación de cadenas. Solo se considerará exclusivamente la dispersión de rotación en los casos mencionados.
- En la simulación no se van a considerar fuerzas que determinan la precipitación de las partículas (gravedad, empuje). El ferrofluido simulado se entenderá como estable ante

tales efectos. Además, el desplazamiento que se diera en el  $\Delta t$  empleado es despreciable y no merece la pena plantearlo en este caso.

Estas aproximaciones o interacciones que desestimamos no hacen que los resultados que obtengamos no vayan a ser válidos. Algunas, como asumir partículas esféricas monodominio, son simples modelizaciones que podemos dar por aceptables puesto que no parecen estar lejos de lo que ocurre realmente. En otras hemos comprobado que pueden desestimarse con los valores que emplearemos en la simulación, como ocurre con la gravedad o con la comparación de las fuerzas de Van der Waals respecto a las fuerzas dipolo-dipolo. En este último caso, es evidente que el hecho de no entrar a simular las variaciones de las líneas de campo en las cadenas nos limitará a estudiar únicamente la fase de formación de cadenas aisladas. Y finalmente, al tener en cuenta todas estas consideraciones y que algunos parámetros utilizados son aproximados por su desconocimiento o simple modelización, la adecuación de la escala temporal de las simulaciones a la experimental requiere un ajuste que se detallará en la sección 4.2.

#### 4.1.2. Ejemplo de una simulación

A continuación presentamos un ejemplo de ferrofluido simulado con este programa. Los parámetros empleados para ello son los que se muestran en la Tabla 4.1, algunos elegidos así por similitud con la muestra M2, otros (como los relativos a la fuerza repulsiva) elegidos así para que el sistema y su evolución sean mínimamente realistas. A partir de ellos, para iniciar la simulación basta con elegir el número de partículas que queramos simular para la concentración correspondiente. La única variación de estos parámetros se producirá cuando estudiemos separadamente la influencia de cada uno de ellos sobre el grado de formación de cadenas, manteniendo iguales el resto en cada caso.

	Parámetros		
<b>Simulación</b>	Arista 5.2 $\mu\text{m}$	$\Delta t$ 10 $\mu\text{s}$	$B_{ext}$ 72 G
<b>Partículas</b>	$R_n$ 50 nm	$R_p$ 92 nm	$M$ 30 emu/g
<b>Fuerza repulsiva</b>	$n$ 3	$d_{rep}$ $3R_p = 276$ nm	$d_{eq}$ 330 nm
<b>Fluido (agua)</b>	$\eta$ 1 mP·s	$T$ 295 K	

Tabla 4.1. Valores de referencia introducidos en el programa para el conjunto de las simulaciones llevadas a cabo, salvo variaciones que indicaremos en tal caso.

El tamaño de celda ha sido elegido para que el número de partículas que contenga (bajo las concentraciones que simulemos) no sea excesivo de cara a los tiempos de cálculo, pero suficientemente grande para que la evolución del ferrofluido pueda considerarse realista. Por otro lado, el paso de simulación  $\Delta t$  se elige así para poder considerarlo como un infinitesimal en las ecuaciones del movimiento y para que, junto al número de pasos, la simulación dé lugar a la formación de cadenas en un tiempo de computación tolerable. Para hacernos una idea del tiempo de cálculo que necesita el programa, la simulación que hacemos a continuación, que cuenta con 9000 pasos y 182 partículas, ha tenido una duración de aproximadamente 5 horas en nuestro ordenador. Por último, el campo magnético empleado corresponde al valor máximo utilizado en las medidas del Capítulo 2.

En cuanto a las partículas, aunque en la simulación solo vienen descritas por la posición de su centro, es importante tener en cuenta los tamaños que corresponden a su núcleo magnético,  $R_n$ , y a su tamaño total contando ya el recubrimiento,  $R_p$ , que para nuestros cálculos asumiremos que corresponde al radio hidrodinámico indicado por el proveedor. El primero determina la magnetización total de cada partícula y por tanto la intensidad de las fuerzas dipolo-dipolo y de rotación con el campo. El segundo influye en la masa y momento de inercia de la partícula, así como en la fricción al moverse por el fluido. Por tanto, ambos son críticos en el desarrollo de la evolución. El valor de magnetización de saturación,  $M = 30$  emu/g, se ha escogido así según la caracterización que ofrece el fabricante (comprobada con cierta desviación en la subsección 2.3.1, cuya medida fue posterior a los primeros ensayos del programa y por ello se tomó el valor del proveedor). Cabe recordar que en las ecuaciones hemos de introducir el momento magnético de la partícula, que habrá de calcularse como  $m = M\rho V_n$ , siendo  $V_n$  el volumen del núcleo magnético y  $\rho$  la densidad de la magnetita (5170 kg/m<sup>3</sup> [114]). Por otro lado, los parámetros de la fuerza repulsiva se han elegido así (tras sucesivos ensayos y comprobaciones que resumimos en el apartado 4.1.3.1) para tratar de modelizar lo mejor posible esta compleja interacción, además de un correcto funcionamiento del programa en cuanto a tiempo de cálculo y de que los desplazamientos de las partículas no den lugar a errores.

La Fig. 4.9 presenta una simulación realizada con  $N = 182$  partículas (que corresponde a una concentración de 7 mg/mL, similar a la empleada habitualmente con la muestra M2) y los parámetros de la Tabla 4.1.

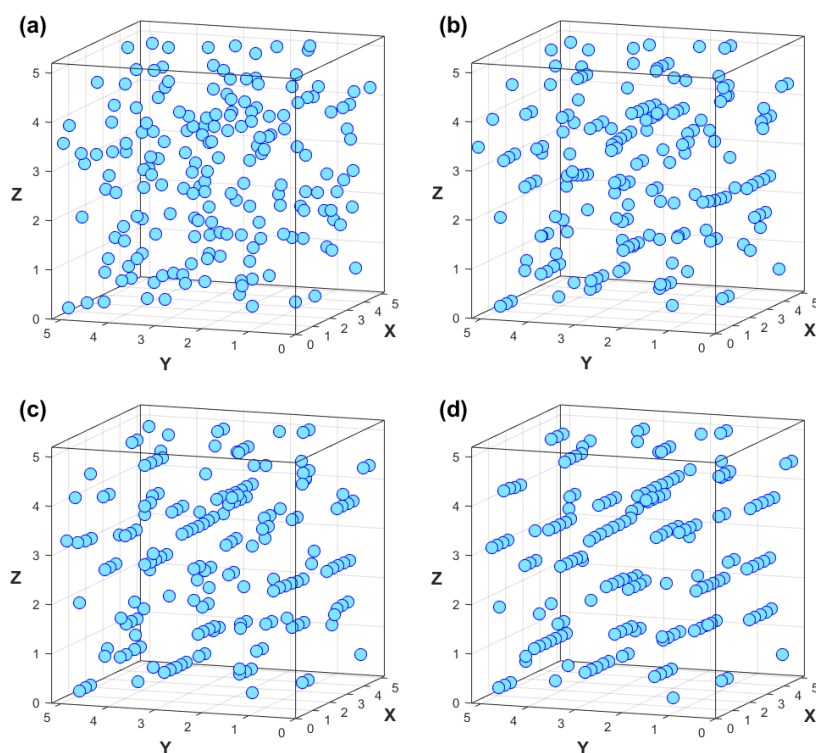


Fig. 4.9. Simulación de un ferrofluido con 182 partículas ( $\phi = 7$  mg/mL) usando los parámetros de la Tabla 4.1. Se muestran las distribuciones tras 0, 2000, 4000 y 9000 pasos temporales (a – d) tras aplicar el campo magnético externo en dirección del eje X. Las unidades en los ejes de las figuras son micras.

En esta figura se muestra la distribución inicial o paso 0, (a), tras la cual se aplicará el campo magnético externo en la dirección del eje X. Las figuras (b), (c) y (d) muestran la



evolución que han sufrido las partículas hacia la formación de cadenas tras 2000, 4000 y 9000 pasos de simulación respectivamente. Se puede observar que las partículas llegan a formar cadenas de típicamente 4 o 5 partículas (incluso hasta 7 en algún caso) dentro de este número de pasos utilizados.

Aunque la muestra de referencia (M2) será un punto de partida a comparar, los resultados de las simulaciones no van a coincidir perfectamente con los que obtuvimos de forma experimental en ella: el uso de algunos parámetros aproximados, además del conjunto de aproximaciones y consideraciones enumeradas en los apartados 4.1.1.4 y 4.1.1.5, implican que la comparación tanto en el grado de formación de cadenas como en la escala temporal del proceso no sea apropiada por el momento. Sin embargo, es importante tener esta comparativa en mente de cara a un correcto funcionamiento del programa y que contemple las diferentes respuestas observadas. Como hemos adelantado ya, la sección 4.2 se dedicará a solventar estas discrepancias y buscar una mejor correlación entre resultados numéricos y experimentales.

#### **4.1.2.1. Caracterización de la evolución de la muestra**

Antes de entrar directamente en el estudio de las diversas dependencias, describimos a continuación el procedimiento que nos va a permitir caracterizar la evolución de las partículas y cadenas a la par que se lleva a cabo la simulación. Esta caracterización es necesaria para el posterior análisis de los resultados e influencias de algunos parámetros que veremos en la subsección 4.1.3, pero también es fundamental para determinar los rangos de interés de alguno de estos parámetros y la puesta a punto de las interacciones y del programa. Es evidente que la primera comprobación para ver que el programa está funcionando es la simple representación de las partículas en la celda de simulación, pero lo cierto es que añade un tiempo de procesamiento excesivo, y de cara a realizar simulaciones de forma reiterada es preferible acudir a otros procedimientos.

Uno de ellos es el cálculo del área total proyectada por las partículas sobre un plano transversal a la dirección del campo magnético, como si se tratara de un simple trazado de rayos en esa misma dirección. Tasker *et al* [89] utiliza este procedimiento para calcular la transmisión óptica de un ferrofluido bajo ciertas correcciones que consideren los fenómenos interferenciales a estas escalas de tamaños en comparación con la longitud de onda. Nosotros lo utilizaremos por ahora para hacer una primera aproximación del factor de aspecto. Cuando dos partículas se encadenan en la dirección del campo y de la propagación, vemos que una de ellas se coloca justamente detrás de la otra, de manera que disminuirá el área total proyectada. Lo mismo para una tercera, una cuarta, etc. A partir de esta “sombra” podemos deducir burdamente que el factor de aspecto de dicha cadena (definido como en el capítulo anterior: grosor de la cadena dividido por su longitud) se está reduciendo a la mitad, un tercio, un cuarto... Si esto lo generalizamos a todo el volumen tendremos una aproximación del factor de aspecto promedio del ferrofluido simulado.

La Fig. 4.10 presenta el área proyectada (coloreada en negro) por las partículas de las cuatro distribuciones de la Fig. 4.9 sobre el plano YZ perpendicular a la dirección del campo. En ellas se comprueba cómo las partículas encadenadas en dirección X van quedando eclipsadas con el paso de la simulación y se reduce el área total proyectada. Es importante recordar que el aumento del área libre de partículas no tiene por qué implicar una mayor transmisión óptica, como uno podría pensar basándose únicamente en estas imágenes a través del trazado de rayos, sino que entran en juego los fenómenos vistos en el Capítulo 3 por tratarse de partículas con tamaños comparables a la longitud de onda.

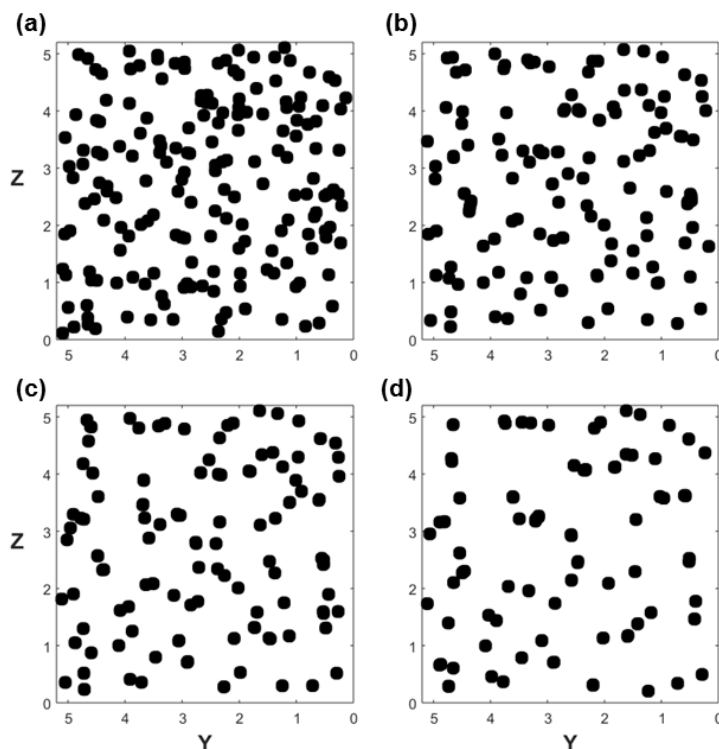


Fig. 4.10. Proyecciones de las partículas sobre el plano perpendicular a la dirección del campo en cada paso de simulación correspondiente a las distribuciones de la Fig. 4.9(a–d). Las unidades en los ejes de las figuras son micras.

El cociente entre el área total proyectada en cada instante de tiempo y la correspondiente al instante inicial nos permite calcular una aproximación del factor de aspecto promedio y su evolución temporal. Sin embargo, es cierto que este procedimiento tiene un punto débil: puede ocurrir que una partícula aparezca eclipsada por otra estando totalmente separadas, siendo incapaz de discernir si forman o no una cadena. Como el número de partículas y nuestro volumen de simulación son pequeños, cabe esperar que esta desviación no sea importante, pero debe ser comprobado.

Para ello se determina el número promedio de partículas que forman las cadenas: un programa alternativo calcula la separación entre cada pareja de partículas y verifica si ambas están ubicadas a una distancia igual a la de equilibrio,  $d_{eq}$ , considerándolas encadenadas bajo este único criterio. En esta distancia se tiene un margen de 4 nm para tener en cuenta que pueda haber alguna desviación como consecuencia de terceras partículas. Las partículas que queden aisladas serán contadas como cadenas de una sola partícula. De esta manera, en cada paso temporal podemos conocer el número total de cadenas formadas y cuántas partículas componen cada una de ellas, de modo que podemos deducir el número promedio de partículas por cadena. Ahora el factor de aspecto puede ser calculado como la inversa de este número promedio dado que todas las cadenas en nuestra simulación tienen un grosor de una única partícula.

Mediante ambos mecanismos se ha calculado la evolución del factor de aspecto en la simulación de la Fig. 4.9, cuyo resultado se muestra en la Fig. 4.11. Los valores obtenidos en ambos casos son bastante similares. La leve desviación entre estas dos curvas no es muy relevante teniendo en cuenta que las comparaciones que vamos a hacer por el momento son tan solo cualitativas.

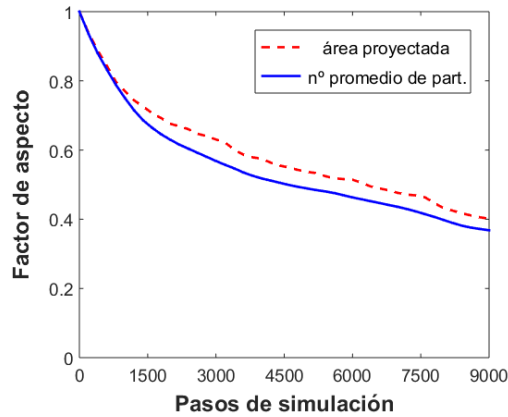


Fig. 4.11. Evolución del factor de aspecto promedio obtenido para la simulación de la Fig. 4.9 mediante ambos mecanismos de cálculo.

A la vista de este resultado y teniendo en cuenta que la caracterización a través del área proyectada por las partículas implica mucho menos tiempo de simulación, consideramos que es admisible utilizar tal procedimiento para caracterizar la evolución de los ferrofluidos que simulemos a continuación al estudiar las influencias de los diversos parámetros. En cualquier caso, ambos procedimientos son tan solo una primera aproximación para calcular el factor de aspecto ya que no consideran la distancia entre partículas. Por el momento nos resultan de utilidad, pero esta caracterización deberá ser ajustada a la hora de comparar con los resultados experimentales, como haremos en la subsección 4.2.1.

Por último, y simplemente por aclaración, en estas figuras obtenidas de las simulaciones puede ocurrir que aparezcan variaciones algo irregulares a lo largo de la evolución, debidas únicamente al pequeño número de partículas que se emplea: cualquier variación en la distribución de las partículas será más significativa respecto al conjunto, y si el número de partículas tratadas fuera mucho mayor, la curva se suavizaría por la simple estadística de todas ellas. En cualquier caso, la tendencia global es clara más allá de estos detalles.

#### 4.1.3. Influencia de diferentes parámetros en el ferrofluido simulado

A continuación estudiamos la influencia de algunos de los parámetros más relevantes, tanto de los parámetros propios del ferrofluido y las dependencias que conducirán a su respuesta magnética como de la fuerza de repulsión que ejercen los agentes estabilizadores y que tenemos que modelizar con la limitación de la falta de conocimiento sobre ella. Si no se especifica otra cosa, los valores utilizados para los distintos parámetros son los presentados en la Tabla 4.1. De hecho, alguno de ellos es elegido gracias al estudio que presentamos a continuación, como es el caso de los que determinan la fuerza de repulsión por el recubrimiento. Esto es así precisamente porque otro objetivo de esta subsección es comprobar que el programa da resultados lógicos y, como iremos viendo a lo largo de la misma, al final queda mostrado que es así bajo la oportuna selección de tales parámetros.

Como ya hemos mencionado, el número de partículas da lugar a un tiempo de cálculo que puede llegar a varias horas. Cuando sea necesario para posteriores comparaciones utilizaremos  $N = 182$  ( $\varphi = 7$  mg/mL) por tratarse de una concentración similar a la más empleada en M2 (7.1 mg/mL). Los casos en que nos interese realizar más simulaciones modificando tan solo un parámetro concreto de estudio para comprobar mejor las dependencias, rebajaremos el número de partículas hasta  $N = 130$  ( $\varphi = 5$  mg/mL), lo que

reduce los tiempos de simulación a aproximadamente la mitad. En cualquier caso, será indicado en cada momento.

#### 4.1.3.1. Parámetros de la fuerza repulsiva

En primer lugar, vamos a estudiar la influencia de los diferentes parámetros que intervienen en nuestro modelo de fuerza repulsiva, generada por los agentes estabilizadores que cubren los núcleos magnéticos. Dicha modelización fue descrita en el subapartado 4.1.1.1.3 y expresada a través de la ecuación (4.3). Como esta fuerza es transcendental en la evolución del ferrofluido, hemos de analizar cómo influyen los parámetros que la describen para establecer qué valores son más adecuados de cara a las simulaciones (ya adelantados en la Tabla 4.1). Esta elección se hará, primero, para tener resultados coherentes y que se adecúen a los resultados experimentales en lo posible dentro de las limitaciones que tenemos, y segundo, para optimizar el tiempo de computación y pasos de simulación con los que tenga lugar la formación de cadenas.

Los parámetros que intervienen en esta fuerza repulsiva son el exponente  $n$  que determina la dependencia de esta fuerza con la distancia, y la distancia  $d_{eq}$  a la que quedan separadas dos partículas encadenadas como equilibrio de las fuerzas atractivas y repulsivas. Los valores más adecuados de ambas serán elegidos a continuación. Además de ellos, en dicha modelización aparecen otros dos parámetros: la distancia a la que ubicamos la barrera de potencial de la interacción respecto al centro de la partícula,  $d_{rep}$ , y la constante proporcional al producto de las cargas efectivas de ambas partículas,  $w$ . Para la primera de ellas usaremos un valor fijo,  $d_{rep} = 3R_p = 276$  nm, un valor aceptable recordando que esta distancia está referida a los centros de las partículas, y que de esta manera estamos interpretando también el tamaño de la posible estructura química que se sitúa alrededor de la partícula. Además esta elección nos facilita el proceso de cálculo de la simulación: dado que los cálculos de posición y velocidad se hacen con un determinado  $\Delta t$ , podría ocurrir que una partícula atravesara la barrera de potencial de su vecina entre un paso y otro, por lo que serían necesarias determinadas correcciones y revisiones para solventarlo, implicando un tiempo de cálculo considerable. Con este valor aseguramos que las partículas no son capaces de adquirir velocidades excesivas dentro del  $\Delta t$  empleado como para atravesar la barrera de potencial, de forma que  $r_{ij}$  nunca puede ser menor que  $d_{rep}$ . Por otro lado, la constante  $w$  se ajusta automáticamente a partir del resto de parámetros por medio de la ecuación (4.4).

##### 4.1.3.1.1. Exponente $n$ : dependencia con la distancia

En primer lugar nos centramos en ver la dependencia de esta fuerza con la distancia, determinada a través del exponente  $n$  en la ecuación (4.3). En la Fig. 4.12 se presenta el paso inicial y final (0 y 9000) de una nueva simulación con tan solo una modificación respecto a la de la Fig. 4.9: el exponente  $n$  en la fuerza repulsiva será en este caso  $n = 2$  (en lugar de 3).

Este cambio en  $n$  hace que la repulsión en esta nueva simulación sea ligeramente más intensa para distancias mayores que en el caso anterior (como se aprecia en la Fig. 4.7). Por ello, las partículas ven amplificada su repulsión en la dirección trasversal y se acaban desplazando hacia las paredes de la celda. Este comportamiento se hace evidente en la Fig. 4.12(d), donde un gran número de partículas y cadenas se han distribuido por las cuatro paredes transversales a la dirección del campo. No obstante, este mismo efecto favorece que las partículas formen cadenas más largas porque, al fin y al cabo, es la situación más favorable para quedar en equilibrio al ser la única dirección en la que se contrarresta dicha repulsión.

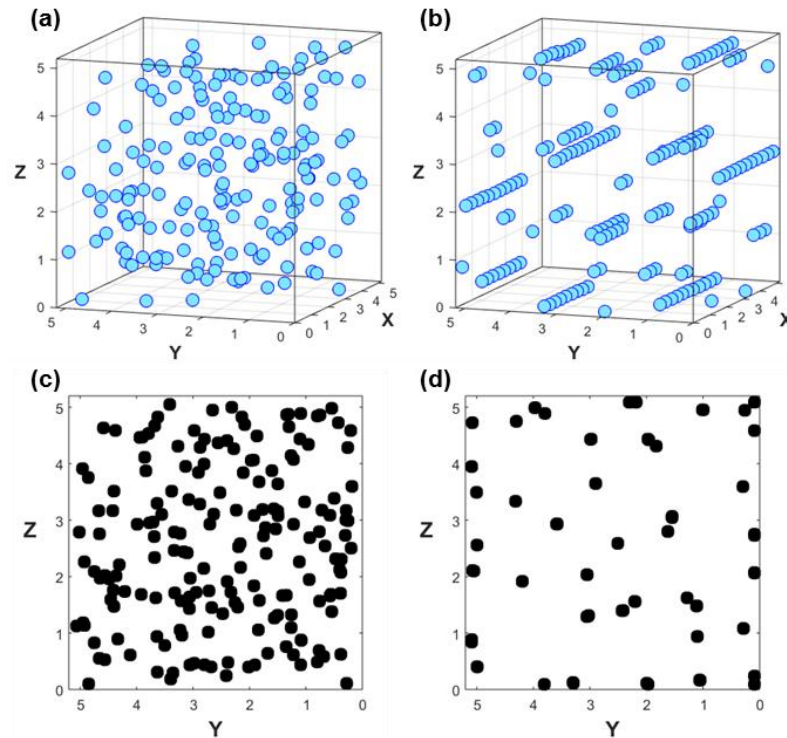


Fig. 4.12. (a, b) Distribuciones de partículas en los pasos 0 y 9000 de la nueva simulación con  $n = 2$  y (c, d) área proyectada sobre el plano transversal a la dirección del campo en ambas situaciones.

La Fig. 4.13 recoge la evolución del factor de aspecto calculado en esta nueva simulación comparada con el resultado anterior, donde se ve claramente que el proceso es más rápido y favorece cadenas más largas (menor factor de aspecto) con  $n = 2$  que con  $n = 3$ . En este caso observamos que comienza a alcanzarse una cierta estabilidad en la evolución de las cadenas hacia el final de la simulación.

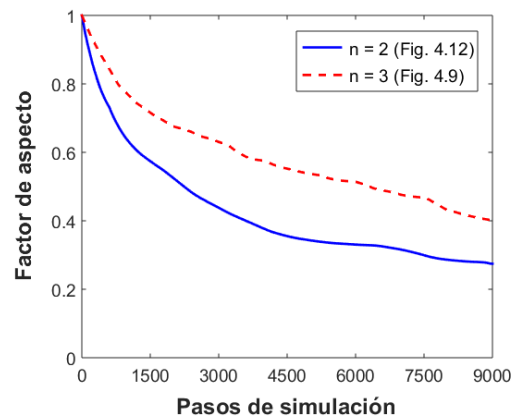


Fig. 4.13. Comparación de la evolución del factor de aspecto obtenida a partir de la simulación con  $n = 2$  (Fig. 4.12) y  $n = 3$  (Fig. 4.9).

Aunque hay signos bastante interesantes en los resultados observados, es evidente que el hecho de que las partículas se vayan a las paredes no es fiel a la realidad: las partículas de celdas vecinas compensarían el efecto en la dirección contraria. En lo que respecta a nuestras simulaciones, sería preferible que esto no ocurriera para tener un ferrofluido que no se viera afectado por las pequeñas dimensiones que simulamos. Por otro lado, Tanygin *et al* [79]

utilizan una modelización similar con un valor  $n = 4$ , si bien el aumento de este parámetro implica la necesidad de un intervalo de simulación mucho más corto: cuanto mayor sea el valor de  $n$ , la velocidad entre dos partículas que se atraen también aumenta y, aunque teóricamente siempre se compensarán en la distancia de equilibrio seleccionada, a efectos de cálculo podrían aparecer errores al superarse la barrera de potencial por no ser  $\Delta t$  suficientemente pequeño. Ello multiplicaría en la misma proporción el tiempo de cálculo, y en los ensayos no hemos observado que represente diferencias significativas respecto a los resultados con  $n = 3$ . Por lo tanto, para el resto de simulaciones se ha decidido utilizar  $n = 3$  porque con este valor la evolución parece más realista y el tiempo de computación es más asumible.

Más allá de esta decisión, no podemos pasar por alto un resultado muy interesante: una repulsión por el recubrimiento más intensa a largas distancias favorece la formación de cadenas más largas y por tanto un factor de aspecto más pronunciado. De tener en cuenta la contribución de celdas anexas, este resultado no solo no desaparecería sino que se vería favorecido ya que la repulsión también existiría en la dirección contraria (hacia dentro de la celda), favoreciendo aún más la velocidad del proceso. Como en los resultados experimentales con dicha muestra las respuestas son bastante lentas y el factor de aspecto no parece ser muy pronunciado, creemos que es más adecuado utilizar un exponente  $n = 3$  que presenta una respuesta más acorde.

#### 4.1.3.1.2. Distancia de equilibrio entre partículas encadenadas

En segundo lugar nos centramos en examinar la distancia  $d_{eq}$  que determina la separación entre dos partículas encadenadas como resultado del equilibrio entre fuerzas atractiva y repulsiva, como muestra la Fig. 4.14(a). Su valor determina la intensidad de esta fuerza en las proximidades de la partícula. Se puede observar en ella que cuanto mayor es este valor, más comparables son la fuerza de repulsión y de atracción a distancias medias (500 – 900 nm), con lo que se espera no solo que las partículas queden más separadas al formar cadenas, sino que también se formen cadenas más cortas y más lentamente. Este hecho se evidencia en la Fig. 4.14(b) con la evolución del factor de aspecto de las simulaciones obtenidas para las cuatro distancias mostradas en la Fig. 4.14(a): cuanto mayor es  $d_{eq}$ , más lento es el proceso de formación de cadenas.

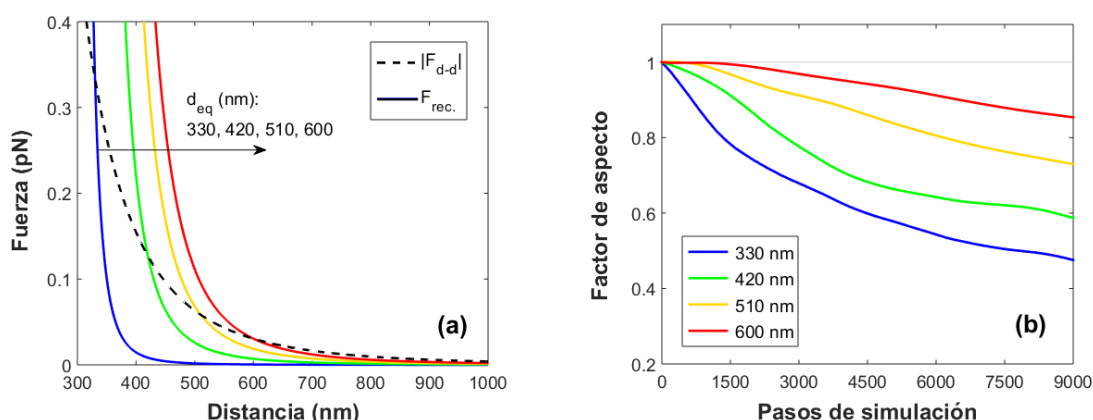


Fig. 4.14. (a) Comparación de la fuerza de repulsión con la fuerza dipolo-dipolo en función de la distancia entre partículas alineadas para varias distancias de equilibrio final y (b) evolución del factor de aspecto promedio en las simulaciones con esos mismos valores de  $d_{eq}$ .

Este parámetro es el más delicado ya que no lo hemos podido medir directamente y resulta decisivo en la evolución del ferrofluido a la vista de los resultados, así que hemos de escoger un valor que podamos dar por válido dentro de un compromiso entre los resultados y el tiempo de cálculo. Por un lado, vemos en la Fig. 4.14(b) que modificando esta distancia podríamos ajustar el factor de aspecto alcanzado al final del número de pasos empleado, pero si elegimos una distancia demasiado grande será necesario aumentar el número de pasos de simulación para tener una formación de cadenas significativa, con el consecuente aumento de tiempo de cálculo que conllevaría. Por otro lado, no se han realizado simulaciones para valores menores (más allá de simples ensayos para ver la posibilidad de reducir este dato lo máximo posible hasta la barrera de potencial,  $d_{rep}$ ). La razón es que al reducir estos valores se requeriría hacer más pequeño el paso temporal  $\Delta t$  para que los desplazamientos de las partículas no las hicieran atravesar la barrera de potencial. Por estas razones, se ha decidido emplear  $d_{eq} = 330$  nm en las simulaciones para apreciar dicha evolución dentro de tiempos de computación razonables, y poder así estudiar dependencias sobre el resto de parámetros del ferrofluido.

En resumen, cada ferrofluido tendrá sus correspondientes valores de  $n$ ,  $d_{rep}$  y  $d_{eq}$ , pero al analizar sus dependencias en la formación de cadenas creemos que los valores seleccionados son los más adecuados para observar la respuesta magnética del sistema y optimizar el funcionamiento y tiempo de cálculo del programa.

#### 4.1.3.2. Otros parámetros

Una vez elegidos los valores apropiados de la fuerza de repulsión, pasamos a analizar la influencia de algunos parámetros que entendemos fundamentales en la respuesta magnética del material y que son propios únicamente del ferrofluido o de las condiciones de trabajo: la concentración de partículas, la magnetización de saturación de estas y la intensidad de campo magnético en combinación con el coeficiente de rozamiento de las partículas. Por último, mencionaremos brevemente algunos parámetros como la temperatura o el tamaño de partículas que, por tener una dependencia algo más compleja al influir por diferentes vías a la vez, no se ha profundizado más (o ya se ha hecho a través de estos otros). En todos los casos que analizamos a continuación se van a utilizar los parámetros mostrados en la Tabla 4.1, y el número de partículas utilizado será indicado en cada caso.

##### 4.1.3.2.1. Magnetización de saturación

Como muestra la ecuación (4.2), la fuerza dipolo-dipolo es proporcional al cuadrado del momento magnético de las partículas, y por tanto también al de su magnetización de saturación ( $m = M\rho V_n$ ). Esto queda ilustrado en la Fig. 4.15. Por tanto, cabe esperar que la magnetización de las partículas afecte notablemente a la formación de cadenas.

El momento magnético también aparece en la constante  $w$  con la que determinamos la fuerza repulsiva del recubrimiento, como indica la ecuación (4.4), debido únicamente a la manera en que expresamos esa fuerza a través de la distancia de equilibrio entre partículas encadenadas. Como en este apartado queremos aislar la influencia de la magnetización, en las simulaciones mantendremos constante la fuerza repulsiva usando como referencia aquella calculada a partir de los valores de la Tabla 4.1 ( $M = 30$  emu/g y  $d_{eq} = 330$  nm), mostrada en la Fig. 4.15 con línea discontinua. De esta manera, simulamos partículas con un recubrimiento estabilizador idéntico en ambos casos independientemente de sus propiedades magnéticas intrínsecas.

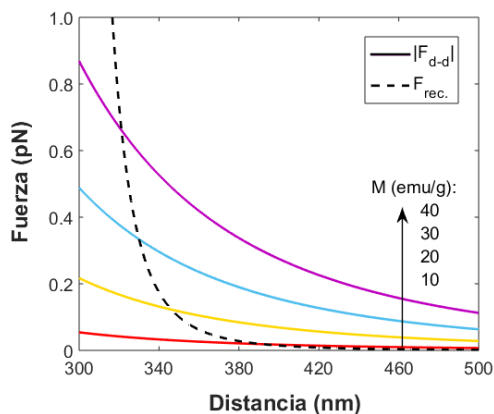


Fig. 4.15. Comparación de la fuerza dipolo-dipolo entre dos partículas alineadas en función de la distancia mutua y su magnetización de saturación. Se muestra además la fuerza de repulsión por el recubrimiento (--) que utilizaremos como referencia para el conjunto de simulaciones en este apartado.

El valor de magnetización también interviene en el torque provocado a las partículas para alinear sus dipolos con el campo externo, ecuación (4.1). Sin embargo, ya que no contamos con los fenómenos dispersivos en este apartado, dicho alineamiento puede asumirse como instantáneo con los valores del conjunto de parámetros que estamos usando, quedando la respuesta supeditada únicamente a las interacciones que provocan la traslación de las partículas.

En definitiva, la Fig. 4.15 evidencia que la fuerza atractiva aumenta con la magnetización de saturación de las partículas, lo que provoca también que la distancia final entre partículas encadenadas sea menor (definida en la figura por la distancia en que se cortan las curvas correspondientes a ambas fuerzas para cada magnetización). El aumento de la fuerza atractiva, también para distancias mayores, conduciría a que las cadenas que se formen sean más largas y lo hagan más rápidamente, lo que se confirma en la evolución del factor de aspecto de las simulaciones con diferentes valores de magnetización, como se ve en la Fig. 4.16. Para esta serie de simulaciones se ha empleado un número de partículas  $N = 130$ , de manera que el tiempo de simulación sea asequible al realizar varias de ellas con diferentes valores de la magnetización.

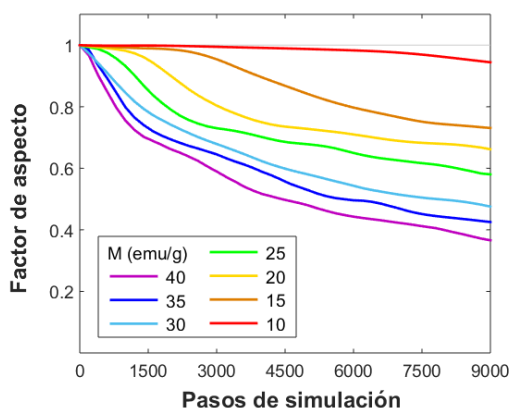


Fig. 4.16. Evolución del factor de aspecto de las simulaciones en función de la magnetización de saturación de las partículas.

Este resultado muestra lo importante que puede ser este parámetro intrínseco: si la magnetización no tiene un valor suficiente, puede ocurrir que el sistema apenas pueda formar



cadenas (dentro de los pasos de simulación considerados). Además, en esta simulación no se han considerado efectos dispersivos; de considerarlos, la formación de cadenas para magnetizaciones pequeñas aún estaría más limitada. El resultado ilustra de forma cualitativa los resultados obtenidos en la subsección 2.4.2 con las muestras M4 y M5: aquella con mayor magnetización (M5) tenía una clara respuesta óptica mientras que la de menor magnetización (M4) no mostró ningún efecto óptico ante la aplicación de campo magnético.

#### 4.1.3.2.2. Intensidad del campo y coeficiente de rozamiento

Como ya adelantamos, la única respuesta directa que produce el campo magnético externo en el coloide es el giro de las partículas para orientar sus dipolos según las líneas de campo. De no existir nada que se oponga a este torque, la intensidad del campo magnético solo sería relevante en cuanto al tiempo de esa reacción. Sin embargo, en el ferrofluido real intervienen dos efectos importantes que van en contra de la respuesta magnética.

El primero de ellos es el rozamiento que ejerce el medio portador sobre las partículas que, como hemos visto en el apartado 4.1.1.2, añade siempre un término de frenado a la rotación de estas, ecuación (4.7), que ralentiza el alineamiento global. El coeficiente de rozamiento para rotaciones empleado hasta ahora en las simulaciones (indicado en ese mismo apartado) corresponde al de partículas esféricas, lo cual no es estrictamente realista por la propia forma irregular del núcleo y de los agentes químicos que lo recubren (incluyendo la formación de micelas y demás fenómenos mencionados), así que cabe esperar que su valor sea mayor al empleado hasta ahora. De hecho, al realizar simulaciones usando ese valor teórico y aplicando diferentes intensidades de campo magnético, hemos comprobado que su evolución era prácticamente idéntica, algo que no encajaría con los resultados experimentales que sí que han mostrado una clara dependencia. Por ello, a continuación trataremos de encontrar un valor para dicho coeficiente que refleje las diferentes respuestas con la intensidad del campo magnético externo.

Para estudiar estos efectos hemos encontrado conveniente calcular la componente de la magnetización de la muestra en la dirección del campo. Por comodidad, se presentará normalizada, representando  $\langle M_x \rangle = 1$  cuando todos los dipolos están orientados en el sentido del campo (aplicado en la dirección del eje  $X$  en la simulación), y  $\langle M_x \rangle = 0$  cuando la resultante de todos ellos no tiene una magnetización neta, como ocurre en la situación inicial al estar orientados aleatoriamente. La Fig. 4.17(a) recoge la evolución de esta magnetización para varias simulaciones en las que usamos un mismo valor de intensidad de campo ( $B = 72$  G) y solo modificamos el valor del coeficiente de fricción a las rotaciones, partiendo del valor de referencia para partículas esféricas indicado aquí como  $g_0$ . En este caso, para su posterior comparación con los resultados experimentales, haremos las simulaciones con  $N = 182$  partículas ( $\varphi = 7$  mg/mL), similar a la de las principales medidas de la muestra M2. En la figura se observa que el aumento de este coeficiente hace que la alineación de los dipolos con el campo externo sea más lenta como cabía esperar.

Por otro lado, la Fig. 4.17(b) presenta la evolución de esta magnetización usando diferente intensidad de campo magnético. Para ello se ha empleado un coeficiente de fricción a la rotación  $g = 30g_0$ , que nos permite visualizar mejor las diferencias entre cada intensidad aplicada. Observamos que la respuesta es más lenta conforme se reduce la intensidad del campo puesto que el torque provocado es proporcional a dicha intensidad, como indica la ecuación (4.1). Esta fricción simplemente retrasa el alineamiento de las partículas con el campo externo aunque, más tarde o más temprano, en todos los casos se alcanza un alineamiento perfecto ( $\langle M_x \rangle = 1$ ). Es por ello que no vemos necesario mostrar la

correspondiente evolución del factor de aspecto promedio: una vez orientados los momentos magnéticos, dicha evolución será similar dado que el coeficiente de rozamiento a la traslación no se modifica (ello implicaría considerar otro parámetro libre más, y como la escala temporal no es objeto de estudio por el momento, no lo vemos necesario porque tendría la misma contribución para todas las simulaciones).

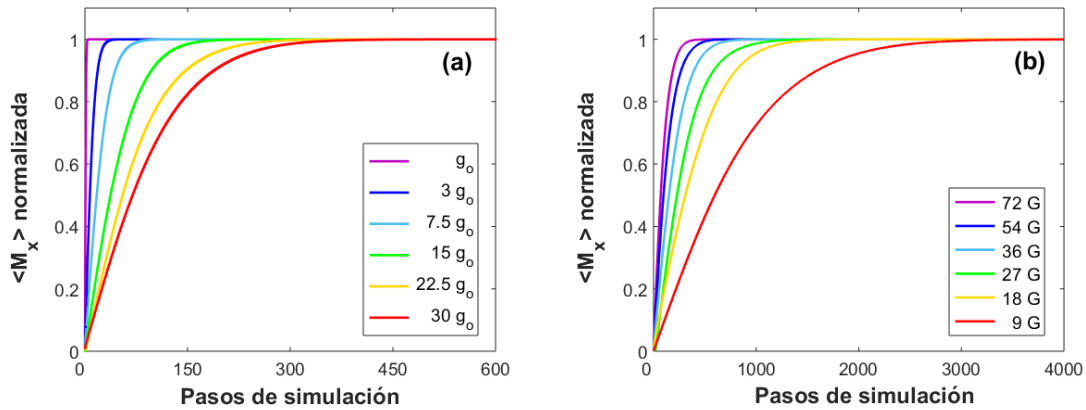


Fig. 4.17. Evolución de la magnetización del ferrofluido simulado para (a) diferentes valores del coeficiente de fricción de rotación con  $B = 72 \text{ G}$  y (b) diferentes valores de intensidad de campo empleando  $g = 30g_0$ , ambas con  $N = 182$  partículas.

En ese sentido, es necesario considerar el segundo fenómeno importante a tales efectos, relacionado con la viscosidad del medio: la dispersión browniana. Nos centraremos en la dispersión de rotación, puesto que la de traslación (por la misma razón que no modificamos el coeficiente de rozamiento de traslaciones) tiene como consecuencia fundamental un retraso temporal de la respuesta. Mientras que la energía aportada por el campo externo tiende a alinear los dipolos, esta energía dispersiva de rotación tiende a desorientarlos de forma aleatoria. De tal competencia se deduce que el grado de alineamiento promedio puede no ser total si el campo magnético aplicado no es capaz de vencer las fuerzas dispersivas por completo. Para estudiar estos efectos en nuestra simulación, se han repetido las simulaciones de la Fig. 4.17(b) incorporando ahora la dispersión browniana. La Fig. 4.18 presenta la evolución de la magnetización en la dirección del campo de estas nuevas simulaciones.

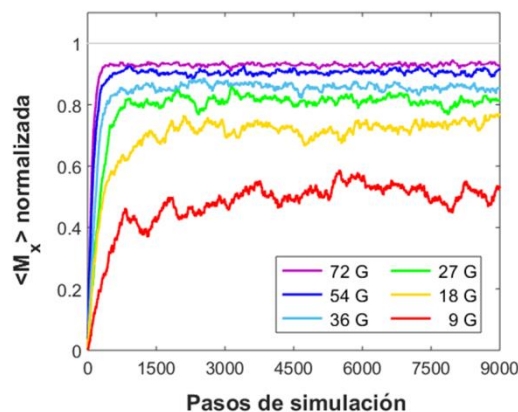


Fig. 4.18. Evolución de la magnetización del ferrofluido simulado con diferentes valores de intensidad de campo ( $N = 182$  partículas y  $g = 30g_0$ ), contando ahora con los efectos de la dispersión browniana de rotación.

El retardo inicial en la orientación de las partículas aparece de una forma similar a la que teníamos ya en la Fig. 4.17(b). Cuando los dipolos están orientados aleatoriamente, el torque promedio ejercido por el campo externo es máximo y los giros inducidos son todavía mucho mayores que los de la dispersión browniana, así que la respuesta inicial apenas se ve afectada. Sin embargo, ahora se hace evidente que por mucho que se permita evolucionar a la muestra, los dipolos no se orientan por completo con el campo magnético, quedando tanto más lejos de  $\langle M_x \rangle = 1$  cuanto menor es la intensidad del campo empleada. Las irregularidades que aparecen ahora en las curvas se deben al efecto aleatorio de la dispersión browniana; cuando este efecto no estaba presente (Fig. 4.17), la evolución era totalmente suave. Además, este fenómeno provoca otro efecto en el ferrofluido: como vemos en la Fig. 4.19, las cadenas no se forman perfectamente estilizadas en la dirección del campo sino que quedan algo retorcidas, pues es la manera en que las fuerzas dipolo-dipolo son capaces de maximizar el alineamiento de las partículas contando con que sus dipolos ahora no quedan perfectamente alineados.

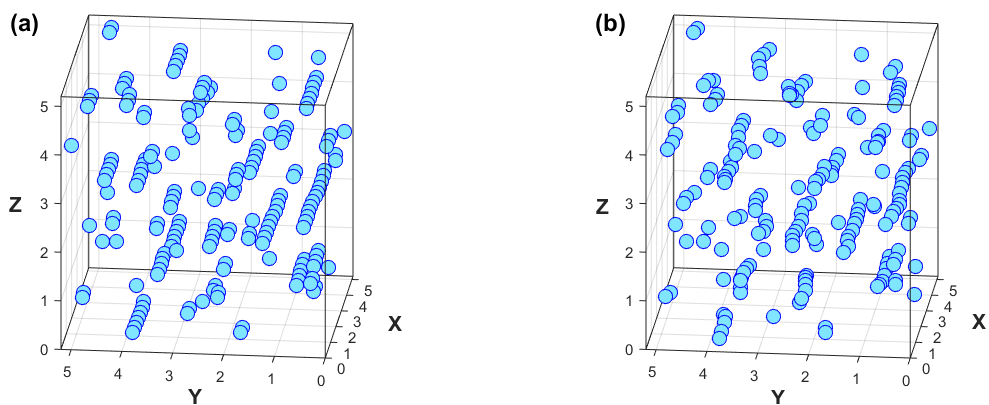


Fig. 4.19. Comparación de la distribución final del ferrofluido simulado con  $B = 36 \text{ G}$  ( $g = 30g_0$ ) despreciando (a) y considerando (b) la dispersión browniana.

La Fig. 4.20 ofrece la evolución del factor de aspecto de las simulaciones de la Fig. 4.18. En línea discontinua se muestra el resultado obtenido de la Fig. 4.17(b) cuando no se considera la dispersión browniana (en aquel caso cada curva daba lugar a una evolución ligeramente distinta por la diferente respuesta inicial con cada intensidad de campo aplicada, pero con una tendencia global similar, así que por claridad representamos el valor promedio de todas ellas).

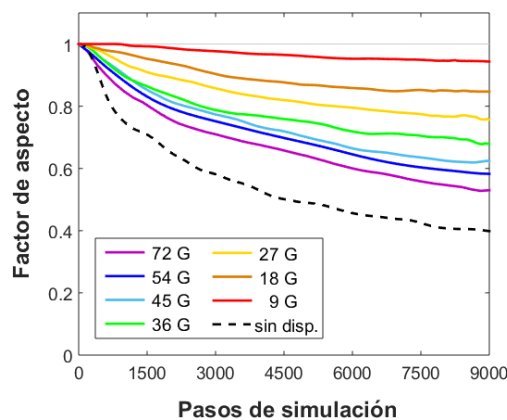


Fig. 4.20. Evolución del factor de aspecto de las simulaciones en función de la intensidad de campo aplicada considerando los efectos de la dispersión browniana de rotación (Fig. 4.18). Se muestra en línea discontinua la evolución promedio de la Fig. 4.17(b), correspondiente a no considerar efectos dispersivos.

Este resultado muestra que la dispersión browniana dificulta por tanto la atracción entre partículas ya que, recordemos, dicha atracción se maximiza cuando los dipolos están totalmente alineados. El factor de aspecto obtenido para cada simulación se hace menos pronunciado cuanto menor es la intensidad del campo externo, hasta el punto de que con una intensidad de campo suficientemente pequeña ( $B = 9 \text{ G}$ ), el sistema apenas se puede distinguir de su estado inicial.

En resumen, es evidente que el coeficiente de fricción y la contribución de la dispersión browniana son aspectos fundamentales a la hora de simular un ferrofluido para que aparezcan las diferentes respuestas con la intensidad del campo magnético externo como vimos en todas las muestras y más claramente en M2 y M6.

#### 4.1.3.2.3. Concentración de partículas

La concentración de partículas por unidad de volumen es el único parámetro que podemos modificar fácilmente en el laboratorio y, como hemos visto en los resultados del Capítulo 2 y en el análisis del apartado 3.3.3.3, influye notablemente en la respuesta magneto-óptica de un modo bastante complejo. En el aspecto puramente magnético, que es el que tratamos en esta sección, este parámetro determina la distancia promedio entre partículas vecinas dentro del coloide, y por ello cabe esperar que una concentración mayor favorezca la formación de cadenas al encontrarse las partículas más cercanas entre sí.

Para analizar dicha dependencia, se ha llevado a cabo una tanda de simulaciones con diferentes valores de concentración y los mismos parámetros que en la última figura ( $g = 30g_o$  y dispersión browniana incluida). La Fig. 4.21 presenta la evolución del factor de aspecto resultante, confirmando las tendencias esperadas: conforme aumentamos la concentración de partículas, las cadenas se forman más rápido y con una clara tendencia a alcanzar formas más alargadas, mientras que si la concentración es demasiado baja, las partículas están muy separadas y el factor de aspecto apenas se aleja del valor inicial.

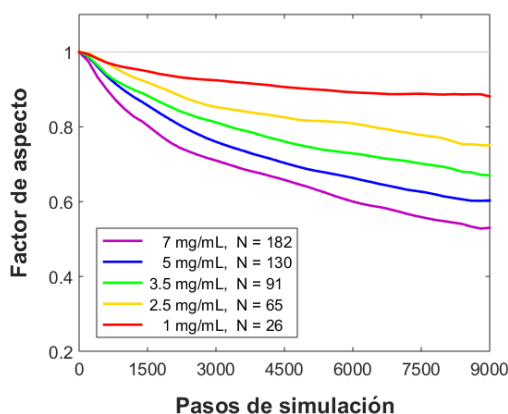


Fig. 4.21. Evolución del factor de aspecto de las simulaciones para diferentes concentraciones de partículas.

Esta dependencia con la concentración es comparable a los resultados obtenidos con la muestra M2 al aplicar el modelo de ley de mezclas, Fig. 3.22(a), al menos en la respuesta inicial antes de que se produzca la inversión que asociamos a la posible coalescencia lateral de las cadenas. Para concentraciones superiores a 7 mg/mL, los resultados indicaban que esta coalescencia tenía un efecto más significativo, y como nuestras simulaciones no contemplan lo necesario para reproducir la coalescencia lateral de cadenas, no tiene sentido superar este

valor (además, hay que recordar que el tiempo de simulación es proporcional a  $N^2$ , lo que aumentaría drásticamente el tiempo de cálculo).

Las simulaciones que acabamos de ver en este y anterior subapartados en cuanto a intensidad del campo magnético y a la concentración de partículas, serán empleadas en la sección 4.2, donde se evaluará con más detalle si la transmisión que cabe esperar de estas simulaciones se corresponde adecuadamente con los resultados experimentales de la muestra M2 bajo las mismas condiciones.

#### 4.1.3.2.4. Parámetros no analizados

Existen otros parámetros que hemos descartado estudiar a través de este programa de simulación porque o están inmersos a la vez en varios parámetros ya estudiados, o no son tan relevantes como los que hemos considerado. El más claro de ellos es el tamaño de las partículas, un parámetro estudiado desde un punto de vista experimental a lo largo de la Literatura [33,57], pero con el que no se suele profundizar verdaderamente en las dos contribuciones que tiene sobre la respuesta magnética:

- La primera de ellas proviene del tamaño del núcleo magnético: más allá de los efectos de tamaño y forma que puedan afectar a la magnetización de saturación de las partículas (apartado 1.2.4.1), el momento magnético de cada una de ellas es proporcional al volumen de su núcleo magnético, y por tanto se deduce de la ecuación (4.2) que la fuerza dipolo-dipolo entre dos partículas será proporcional a  $R_n^6$ . De forma análoga, el torque provocado por el campo externo sobre cada partícula, ecuación (4.1), es proporcional a dicho momento magnético y por tanto a  $R_n^3$ .
- La segunda influencia radica en la movilidad de las partículas: el tamaño total de la partícula,  $R_p$ , interviene directamente en la dispersión browniana a través de los coeficientes de difusión (aunque aquí solo consideremos el de rotación), ecuación (1.15), así como en los coeficientes de rozamiento (apartado 4.1.1.2), siendo determinantes en ambos movimientos de las partículas y por tanto en su evolución.

Al estar involucrado en tantos aspectos a la vez, alguno ya estudiado de forma aislada (como la magnetización), y otros de ellos adaptados (como el coeficiente de rozamiento a las rotaciones), se ha desestimado realizar simulaciones que estudien específicamente la dependencia con el tamaño de partícula.

Otro caso similar se da con la temperatura. Este parámetro participa en la dispersión browniana a través de los coeficientes de difusión y de la viscosidad del fluido, siendo esta bastante sensible a pequeños cambios. De hecho, la viscosidad también es importante a la hora de determinar los coeficientes de rozamiento. Así que parece difícil conseguir una dependencia sencilla de la respuesta magnética del coloide con la temperatura. Además, el conjunto de resultados a lo largo del Capítulo 2 se realizan con la misma temperatura (salvo la medida específica con diferentes temperaturas que ya de por sí es más bien orientativa), por lo que no vemos necesario profundizar en esta dependencia.

Por último, cabe aclarar que el rozamiento analizado en el apartado 4.1.3.2.2 es al fin y al cabo un parámetro de ajuste motivado por que las partículas no son simples esferas ideales y, por la misma razón, se podría haber modificado también el rozamiento en la traslación, pero entonces tendríamos dos parámetros para efectos en origen similares. Como el segundo tiene su contribución únicamente a la ralentización de la respuesta, hemos considerado que no

merece la pena modificarlo por cómo hemos enfocado el estudio, sin pretender una comparación temporal realista por el momento.

#### 4.1.4. Resumen de resultados

Se ha desarrollado un programa para simular numéricamente la evolución de un ferrofluido en respuesta a un campo magnético homogéneo y considerando las interacciones físicas más relevantes que producen los desplazamientos de las partículas que lo forman. Para su puesta a punto se ha utilizado la muestra M2 como referencia. Junto con las características de esta, ha sido necesario incluir determinados parámetros que no son fácilmente medibles o que parten de una simple modelización de fuerzas cuya expresión analítica no es clara. Sus valores se han elegido para que las limitaciones del programa o de la celda de simulación no afecten al resultado, así como para optimizar el tiempo de cálculo.

En esta optimización, así como en posteriores simulaciones una vez se han elegido las condiciones más adecuadas, se ha realizado un estudio de la dependencia de la respuesta magnética del coloide con los parámetros más relevantes que determinan la evolución de las partículas y el grado de formación de cadenas. La evolución del ferrofluido simulado, analizada a través del factor de aspecto aproximado, ha mostrado tendencias similares a la muestra que comparamos (al menos en la respuesta inicial), así como dependencias que estarían de acuerdo con lo observado experimentalmente y en el análisis teórico de la sección 3.3.

Para comprobar si el programa representa fielmente la evolución sufrida como respuesta a la aplicación del campo magnético, hemos de determinar la transmisión óptica que cabe esperar de dichas simulaciones. Para ello, utilizaremos las distribuciones de partículas obtenidas cuando se han considerado los parámetros más similares a la muestra M2, para comparar la transmisión estimada con la experimental y confirmar si la simulación se ha desarrollado adecuadamente. Para ello será necesario corregir de alguna manera la escala temporal de la simulación puesto que, de cara a minimizar el tiempo de cálculo, se ha tratado en todo momento de prescindir de factores que simplemente retrasaran la respuesta.

## 4.2. Cálculo de la evolución temporal de la transmisión óptica

Uno de los objetivos de este capítulo es poder comparar las predicciones del programa anterior con las medidas de transmisión óptica para comprobar si este modelo es razonable. Proponemos dos alternativas para ello: la primera consiste en “traducir” el factor de aspecto estimado en las simulaciones a transmisión óptica mediante el modelo de la ley de mezclas (sección 3.3), mientras que la segunda consiste en calcular numéricamente la propagación electromagnética sobre las distribuciones de partículas simuladas. La primera tiene la ventaja de que es mucho más rápida, pues cualquier *software* de cálculo numérico (basados típicamente en resolver las ecuaciones de Maxwell por elementos finitos) conlleva un alto tiempo de computación. Por ello, en esta sección nos centramos en la primera, y dedicaremos la sección 4.3 para aprovechar la segunda opción de cara al estudio de otros detalles más específicos que puedan alterar la respuesta óptica sin tener que repetir simulaciones.

Recordemos que el modelo de ley de mezclas establecía una conexión entre la respuesta magnética del coloide, caracterizada mediante el factor de aspecto de las formaciones de partículas, y las propiedades ópticas efectivas. De este modo, incorporando la evolución del factor de aspecto obtenida en las simulaciones a las ecuaciones (3.39) y (3.46) de la ley de

mezclas, podemos determinar la correspondiente evolución temporal de su transmisión óptica normalizada. Este procedimiento implica dos importantes ventajas: una, poder calcular la evolución de la transmisión óptica que con otras herramientas de cálculo requeriría de un tiempo de computación inabordable, y dos, la posibilidad de hacerlo simultáneamente al propio cálculo de evolución de las partículas ya que los valores del factor de aspecto se obtienen directamente en el transcurso de la simulación.

#### 4.2.1. Correcciones al factor de aspecto de las simulaciones

Como se expuso en su momento en la sección 4.1, el programa de evolución de las nanopartículas conlleva una serie de consideraciones para simplificar el ferofluido problema y minimizar el tiempo total de cálculo requerido para el conjunto de dependencias estudiadas. Una de ellas es que la forma de calcular el factor de aspecto tan solo era una primera aproximación que nos resultaba útil para comprobar el funcionamiento del programa a la par que lo desarrollábamos, así como para el análisis de las dependencias más relevantes. Sin embargo, por su simplificación no era del todo realista ni extrapolable a una muestra extensa como la que manejamos en el laboratorio (2 mm de distancia de propagación). Todo ello hace que sea necesario considerar algunas correcciones para obtener una adecuada predicción de la transmisión en comparación con las medidas (algo que también ocurre en la Literatura cuando se intentan correlacionar simulaciones con la transmisión resultante de ellas [89]).

La primera corrección se hace a la escala temporal. Una de las razones de la elección de determinados valores o consideraciones en el programa fue poder observar efectos en un tiempo de simulación aceptable sin preocuparnos conseguir una escala temporal realista en ese momento (razón por la que cualquier evolución temporal en la sección anterior se ha mostrado siempre dependiente del número de pasos y no del tiempo). Sin embargo, para comparar con los resultados experimentales de la muestra es necesario encontrar una relación entre el número de pasos y el tiempo equivalente. Esta corrección es tan simple como introducir un parámetro de ajuste,  $\Gamma$ , que establezca una equivalencia proporcional entre el número de pasos de simulación y el tiempo real al que correspondería:

$$t = \Gamma \cdot N^{\circ} \text{pasos} \quad (4.14)$$

La segunda corrección afecta al factor de aspecto obtenido con el programa. La aproximación basada en la proyección de las partículas (subsección 4.1.2.1) era incapaz de considerar la distancia a la que quedaban dos partículas encadenadas consecutivamente. Haciéndolo mediante el número promedio de partículas por cadena sí que podríamos haber tenido en cuenta dicha distancia, pero en tal caso tampoco habría manera de establecer una equivalencia entre la cadena de partículas individuales y el elipsoide equivalente a efectos ópticos, como representa la Fig. 4.22.

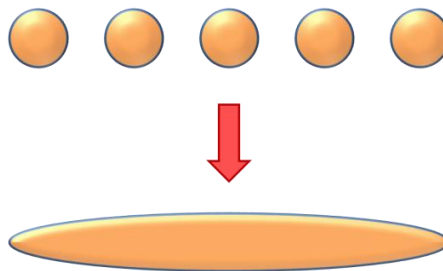


Fig. 4.22. Cadena de partículas individuales con una cierta interdistancia y que debemos adaptar al elipsoide equivalente a efectos ópticos.

A estas escalas de tamaños y distancias no existe una forma analítica (al menos ciertamente sencilla) de predecir el factor de aspecto del elipsoide equivalente partiendo del conjunto de esferas individuales de la cadena. Para resolverlo, realizaremos una corrección al factor de aspecto obtenido con el programa introduciendo otro parámetro de ajuste,  $\delta$ . Los cambios en el factor de aspecto del elipsoide equivalente,  $\Delta A_{eq}$ , se pueden obtener a partir de los calculados en el programa,  $\Delta A$ , como:

$$\Delta A_{eq} = \Delta A(1 - \delta) \quad (4.15)$$

en la que el signo menos se debe a que el cambio del factor de aspecto que estima el programa es mayor que el calculado en la sección 3.3 para la muestra M2, quedando así  $\delta$  definido positivo. Esto equivale a reducir en un determinado factor los cambios obtenidos con el programa para cada paso de simulación. De esta forma, el factor de aspecto del elipsoide equivalente a dicha cadena,  $A_{eq}$ , se puede deducir de la expresión anterior a partir del valor obtenido con el programa para cada instante de tiempo como:

$$A_{eq} = A + \delta(1 - A) \quad (4.16)$$

Por medio de las ecuaciones (3.39) y (3.46), de este factor de aspecto podemos obtener y comparar la transmisión óptica normalizada correspondiente a las orientaciones paralela y perpendicular del campo magnético respecto a la dirección de incidencia de la luz. Sin embargo, cabe recordar que los resultados experimentales dieron lugar a factores de aspecto algo diferentes para cada orientación (Fig. 3.21), los cuales no se desviaban excesivamente de la relación geométrica que debían cumplir los correspondientes factores de despolarización de los elipsoides, ecuación (3.38), pero que indicaban que el factor de aspecto efectivo de la mezcla no era estrictamente el de un elipsoide. Así pues, a la hora de hacer estos ajustes es conveniente tener esto en cuenta para adecuarnos mejor a las medidas de cada orientación. Para ello, vamos a desdoblarse el parámetro de ajuste  $\delta$  de la ecuación (4.16) según la orientación de las cadenas mediante la expresión:

$$\delta_{\parallel,\perp} = \delta(1 \mp \Delta) \quad (4.17)$$

donde el signo ( $-$ ) corresponde a la orientación paralela y el signo ( $+$ ) a la perpendicular, y  $\Delta$  es otro parámetro de ajuste. Estas correcciones a la escala temporal y al factor de aspecto se realizarán de forma simultánea y con diferentes resultados experimentales para obtener el ajuste más adecuado.

#### 4.2.2. Ajuste a los resultados experimentales

Para realizar los ajustes y comprobar los resultados obtenidos de la simulación con los experimentales, vamos a tratar de reproducir el comportamiento del ferrofluido en las condiciones de campo y concentración de la Fig. 2.24. En aquel caso se realizaron medidas con diferentes intensidades de campo para dos concentraciones, 7.1 y 3.5 mg/mL. La primera concentración va a ser ajustada con los resultados de la Fig. 4.20, mientras que para la segunda concentración se utilizará la curva correspondiente a 3.5 mg/mL de la Fig. 4.21 que se completará con simulaciones para el resto de valores de intensidad de campo magnético, no mostradas en ese momento por simplificación.

Además de ello, se ha realizado otra simulación para ambas concentraciones con la máxima intensidad de nuestro campo magnético ( $B = 72$  G), aumentando el número de pasos hasta 90000 (un factor 10 respecto a las habituales). La razón es que al aumentar el coeficiente



de fricción de rotación en aquellas simulaciones y, por tanto, favorecer los efectos de la dispersión browniana de rotación para discriminar la dependencia con la intensidad de campo, la evolución del factor de aspecto se ve interrumpida en el número de pasos empleados entonces. De este modo dejamos que la muestra evolucione más tiempo para poder hacer una mejor comparación con la curva experimental de transmisión. El resultado de esta simulación para ambas concentraciones se muestra en la Fig. 4.23. Esta simulación conlleva un tiempo de computación elevado (55 h en total entre las dos) y por ello solo se ha realizado para estos dos casos de cara a la comparación con la muestra real.

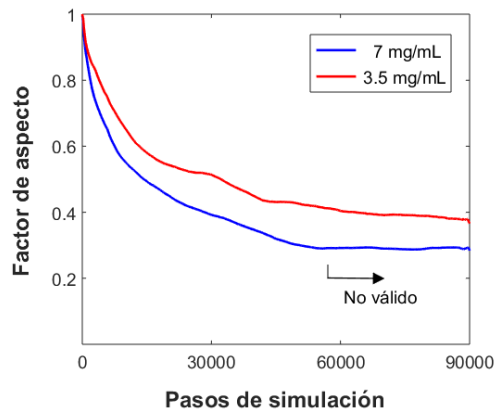


Fig. 4.23. Evolución del factor de aspecto obtenida con el programa de simulación de la sección 4.1 para las dos concentraciones de interés. Los parámetros empleados en la simulación son los mismos que en el subapartado 4.1.3.2.3, con un campo magnético  $B = 72$  G.

Vemos en esta figura que el factor de aspecto de aquellas simulaciones más cortas sigue la tendencia vista en otros casos con menor coeficiente de fricción, alcanzando cambios mayores y en los que parece comenzar a darse una estabilización de las formaciones. Sin embargo, se ha comprobado que el tamaño de la celda de simulación que empleamos es una limitación cuando la evolución es suficientemente prolongada: a partir de un cierto momento las cadenas han crecido hasta los límites de la celda, y lo que ocurra a partir de entonces no reflejará la evolución real del ferrofluido. Se ha comprobado que esto ocurre a partir del paso 54000 aproximadamente para la concentración de 7 mg/mL. Para la de 3.5 mg/mL, este hecho no es tan evidente pero sí que se ha verificado que alguna cadena empieza a alcanzar los límites de la celda. Así que, por precaución, nos restringiremos en ambos casos a la evolución anterior a esta cifra. En cualquier caso, dada la longitud de cadenas que se alcanza ya tras este número de pasos, cabría esperar que la posible coalescencia lateral de cadenas empezara a tener lugar, por lo que no es importante que no podamos usar un mayor número de pasos. Para ello sería necesario aumentar el volumen de la celda y por tanto el de computación, y aun así tampoco tendría por qué reflejar el comportamiento real del ferrofluido al no contemplar nuestro programa la coalescencia lateral.

A continuación mostramos por separado los ajustes entre simulaciones y resultados experimentales para las dos concentraciones y diferentes intensidades de campo magnético. Aunque lo presentamos así por claridad, ambos ajustes se han realizado de manera conjunta para encontrar los valores más apropiados de cada parámetro de ajuste, buscando un compromiso entre la evolución más prolongada (mostrada en el apartado 4.2.2.1) y la respuesta más temprana al campo magnético (mostrada en el apartado 4.2.2.2).

#### 4.2.2.1. Dependencia con la concentración

La Fig. 4.24 recoge la evolución de la transmisión óptica calculada por medio de la ley de mezclas a partir de las curvas de la Fig. 4.23. Para ello se han empleado como parámetros de ajuste  $\Gamma = 1.7 \times 10^{-4}$  s/paso,  $\delta = 0.6$  y  $\Delta = 0.12$ . Los índices de refracción utilizados para este cálculo son los mismos que en la sección 3.3: 1.3319 para el agua [103] y  $1.8 - 0.0341i$  para las partículas (tal y como justificamos en la subsección 3.3.2). En línea discontinua se muestran las curvas experimentales correspondientes a la Fig. 2.24.

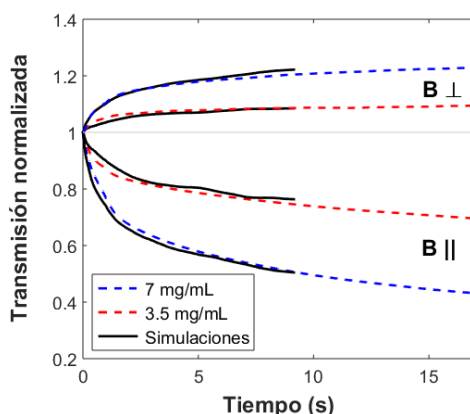


Fig. 4.24. Comparación entre la transmisión ajustada a partir de las simulaciones de la Fig. 4.23 (—) y los resultados experimentales de la Fig. 2.24 (--) para ambas concentraciones en las dos orientaciones del campo magnético ( $B = 72$  G).

La evolución de la transmisión de la muestra simulada se ajusta francamente bien a la curva experimental en los cuatro casos, lo cual es un resultado realmente positivo teniendo en cuenta que los valores de ajuste de los parámetros son comunes a todas las curvas. Es significativo que la evolución temporal de todas ellas se adapte tan bien a las experimentales en cada instante de tiempo, indicando además que el proceso que hemos simulado, una vez calibrado, coincide efectivamente con la evolución de la muestra real en los primeros segundos de su respuesta antes de que puedan aparecer efectos de coalescencia.

Aunque en el apartado 2.3.2.4 se estudió un conjunto más amplio de concentraciones, se ha comprobado que la respuesta inicial de aquellos resultados no encaja con las curvas análogas obtenidas por el procedimiento de esta sección a partir de las simulaciones del subapartado 4.1.3.2.3. Esto se debe a que aquellas medidas, realizadas para estudiar exclusivamente la dependencia con la concentración, fueron llevadas a cabo 8 meses más tarde que las aquí empleadas. Se ha comprobado a lo largo de la investigación que esta separación en el tiempo ha podido provocar que la estabilidad del ferrofluido no sea ideal, pudiendo existir ya ciertos agregados en la muestra en ausencia de campo, o simplemente favoreciendo la formación de cadenas si el recubrimiento estabilizador comienza a perder sus propiedades con el tiempo [66,83]. Esto adelantaría en cierto grado los procesos de formación y coalescencia de cadenas, como ocurría en la muestra M1. Por esa razón se ha optado por estudiar estos dos casos en concreto, puesto que se trata de medidas todas ellas realizadas en la misma etapa y cuando la muestra acababa de ser recibida del proveedor.

#### 4.2.2.2. Dependencia con la intensidad del campo magnético

En segundo lugar, y centrándonos en la reacción más temprana, se utiliza el mismo procedimiento para estudiar la dependencia con la intensidad del campo magnético. La Fig.

4.25 muestra la comparación de la transmisión para cuatro intensidades de campo magnético en ambas orientaciones y concentraciones. En este caso nos limitamos a simulaciones con 9000 pasos, siendo importantes para elegir adecuadamente el parámetro de ajuste temporal en las correcciones. Los parámetros empleados para esta corrección del factor de aspecto son los mismos que en el apartado anterior ya que, como hemos dicho, el ajuste se ha realizado conjuntamente con los resultados de ambos apartados.

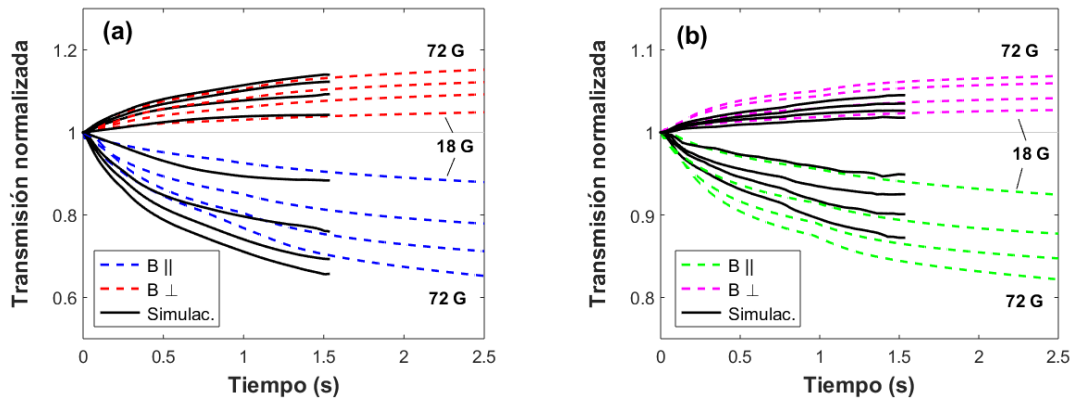


Fig. 4.25. Comparación de la transmisión óptica calculada a partir de las simulaciones (—) y los resultados experimentales de la Fig. 2.24 (---), para cuatro intensidades de campo magnético (18, 36, 54 y 72 G) en ambas orientaciones paralela y perpendicular. Se muestran por separado las dos concentraciones simuladas, (a) 7 mg/mL y (b) 3.5 mg/mL.

Aunque las curvas obtenidas con esta corrección no coinciden perfectamente con las experimentales, se aproximan bastante bien a las tendencias observadas en la muestra M2 y dan cuenta de la dependencia con la intensidad del campo magnético. En cualquier caso, al tratarse de un volumen pequeño, y sin haber realizado un mayor número de simulaciones con distribuciones de partida distintas con las que hacer estadística, no es fundamental que el ajuste de esta respuesta inicial encaje a la perfección con el experimental. Además, no podemos obviar que el factor  $\Delta$  que hemos utilizado en estas correcciones no tiene por qué ser constante, sino que dependería del campo magnético (como se puede deducir de la Fig. 3.21) e incluso de la concentración. Seguramente, considerando estas dependencias, cada una de las curvas anteriores podría aproximarse mejor a la experimental, pero implicaría añadir más parámetros para refinar las correcciones. Sin embargo, no vemos necesario profundizar más en ese sentido, pues queda comprobado el objetivo de esta sección: la transmisión estimada por este procedimiento a partir de las simulaciones se adecúa bastante bien a lo experimental con la muestra usada como referencia.

### 4.2.3. Resumen de resultados

En esta sección hemos combinado las distribuciones procedentes del programa de la sección 4.1 con el modelo de ley de mezclas de la sección 3.3 para deducir la transmisión equivalente en los casos estudiados a través de los ajustes propuestos aquí, verificando que estos ajustes dan buena cuenta de los resultados experimentales. Esto ha requerido varios parámetros de ajuste para estimar el factor de aspecto equivalente de las cadenas simuladas, así como para establecer una equivalencia apropiada en la escala temporal, pero es significativo que los valores que ajustan una curva funcionan bien para las demás.

Los resultados obtenidos se adecúan bastante bien a la evolución global de las curvas experimentales comparadas. En los primeros instantes, dicha evolución es más sensible a las

primeras formaciones de cadenas, principalmente porque el volumen de simulación (y por tanto número de partículas) es pequeño como para compararlo con una muestra mucho más extensa. Atribuimos a ello que los resultados de las simulaciones no se ajusten perfectamente en esta primera fase a las curvas experimentales con diferentes intensidades de campo y concentraciones. No obstante, las tendencias y dependencias son comparativamente aceptables. Conseguir una mayor precisión en esa comparación conllevaría también afinar las diversas magnitudes y consideraciones que intervienen en la propia simulación.

Por otro lado, este procedimiento ha permitido establecer una relación directa entre el número de pasos de la simulación y la escala temporal real. El resultado obtenido confirma que nuestras simulaciones reflejan la evolución de los primeros segundos del ferrofluido, donde cabe suponer que la coalescencia lateral de cadenas (que no puede considerar el programa) todavía no tiene efectos notorios. Más allá de estos primeros segundos sería necesario aumentar la capacidad de computación para poder aumentar volumen y número de partículas en la simulación, y comprobar hasta dónde sería válido el programa antes de que la coalescencia tenga una contribución significativa.

Por último, no debemos obviar que este procedimiento solo es posible si antes se han realizado las correspondientes medidas de la muestra en cuestión con las que determinar los valores de ajuste. Para ser puesto en práctica en cualquier otro ferrofluido es indispensable esta condición, impidiendo poder hacer estimaciones o predicciones partiendo de cero. Una vez realizado el ajuste, el procedimiento propuesto sí que permitiría estimar la transmisión óptica de forma directa e incluso simultánea al propio programa de simulación, lo cual sería una ventaja considerable frente a los habituales métodos de cálculo numérico.

### 4.3. Software CST Studio Suite

Una vez llevado a cabo el desarrollo del programa de simulación y el conjunto de análisis de las diferentes dependencias, en esta sección nos planteamos dos objetivos: el primero es determinar la transmisión óptica del ferrofluido simulado, ahora sí mediante un *software* de cálculo numérico, para comprobar si ofrece tendencias similares a las observadas en la muestra M2, y el segundo, comprobar algunas influencias de parámetros más complejos de modificar en el programa (por sus prestaciones o por el tiempo que requeriría repetir determinadas simulaciones) y que podrían explicar los distintos efectos observados en esta y el resto de muestras estudiadas. Para ello se utilizará el *software* comercial *CST Studio Suite*® en colaboración con el Grupo de Electromagnetismo Computacional (GrECO) del Departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid. Dicho *software* permite importar estructuras geométricas arbitrarias mediante un fichero 3D, generando así un volumen de simulación por el que propagar numéricamente un pulso electromagnético con las condiciones de cálculo oportunas.

En esta sección utilizaremos una única simulación de las obtenidas en la sección 4.1, la mostrada en la Fig. 4.9 (solo pasos inicial y final), para realizar directamente a partir de ella modificaciones de los parámetros que queremos analizar aquí: tamaño del recubrimiento, forma irregular de las partículas, distancia entre partículas encadenadas y coalescencia lateral de las cadenas. Hacer estas modificaciones en el programa de evolución de las partículas conllevaría mucho tiempo de computación de nuevo, además de que algunas de ellas como la coalescencia no están contempladas en él. Por ello, y para aislar la influencia de cada uno de estos parámetros por separado, preferimos hacerlo de esta manera. El uso de una única

distribución de referencia nos asegura que los resultados que obtengamos serán debidos únicamente a las modificaciones realizadas. Si las hiciéramos directamente sobre el programa de evolución del ferrofluido y empleáramos las distribuciones resultantes, podría darse el caso de que las cadenas hubieran quedado formadas de manera diferente o en distinta posición. Empleando siempre el mismo patrón aseguramos que cualquier variación en la transmisión que obtengamos se deba exclusivamente al parámetro que hayamos modificado y no a cómo queden distribuidas las partículas si se tratara de simulaciones independientes.

### 4.3.1. Funcionamiento y aplicación del programa CST

El programa *CST Studio Suite*<sup>®</sup> es un *software* comercial que emplea la técnica de integración finita (FIT) para resolver en el dominio del tiempo las ecuaciones de Maxwell en su forma integral dentro de un volumen de simulación [136,137]. La idea básica de este método es aplicar las ecuaciones de Maxwell a un conjunto de celdillas definidas por un mallado tridimensional, de manera que permite incorporar distribuciones de material no homogéneas y anisótropas. Al configurar la simulación, se incorpora una representación en 3D de la estructura o estructuras contenidas en dicho volumen y se seleccionan las propiedades electromagnéticas de los materiales en cuestión (permitividades y permeabilidades complejas). A continuación se hace incidir un pulso electromagnético, Fig. 4.26(a), centrado en una frecuencia concreta (en nuestro caso la que corresponde a  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) con una distribución gaussiana alrededor de ella y potencia máxima unidad, y se calculan en el dominio del tiempo los campos eléctricos y magnéticos existentes en cada una de las celdas del mallado. Tras propagarse la onda, se detecta la señal transmitida a la salida del volumen de simulación y la señal reflejada que ha vuelto a llegar a la entrada del mismo, Fig. 4.26(b).

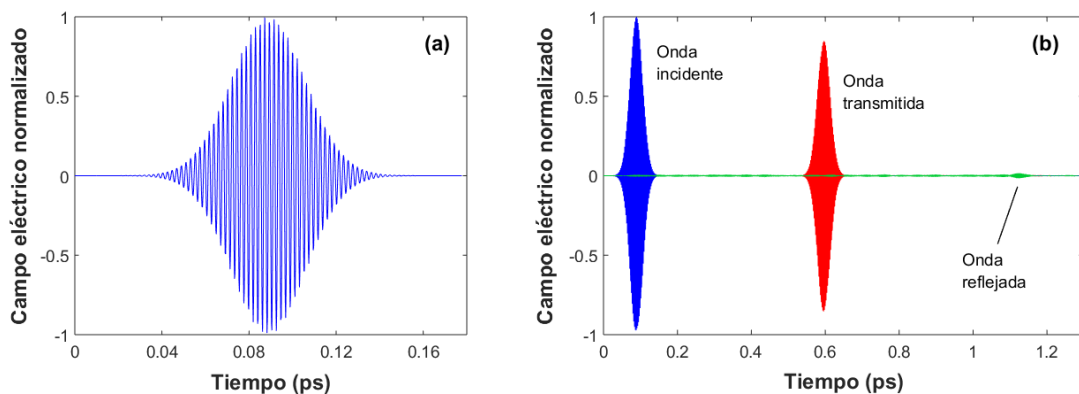


Fig. 4.26. (a) Campo eléctrico normalizado del pulso electromagnético incidente y (b) ejemplo de las ondas incidente y reflejada (detectadas en el plano de entrada del volumen de simulación) y de la onda transmitida (detectada en el plano de salida) en función del tiempo. (Longitud de la muestra:  $L = 114.4 \mu\text{m}$ )

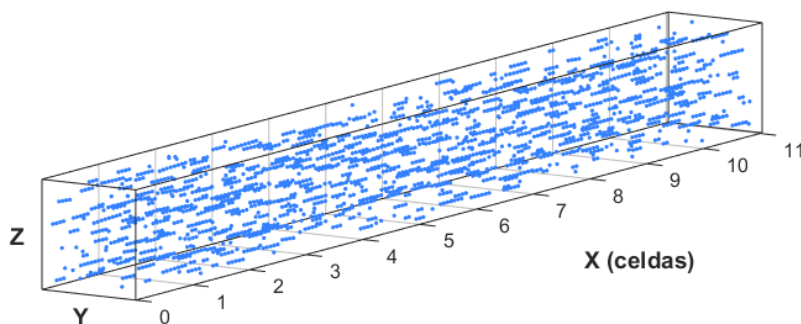
Para trasladar el resultado obtenido en cada caso al dominio de frecuencias se realiza la transformada de Fourier de ambas señales, transmitida y reflejada, y se selecciona la potencia correspondiente a la longitud de onda de interés. Aunque nuestro interés radica puramente en la potencia transmitida, es conveniente comprobar también la señal reflejada para verificar que los resultados son correctos.

#### 4.3.1.1. Preparación del volumen de simulación

Como hemos mencionado antes, a lo largo de esta sección se empleará una única simulación de las realizadas con el programa de la sección 4.1, sobre la que se modificarán

diferentes aspectos. Las distribuciones de referencia que utilizaremos para los cálculos de esta sección son las correspondientes a los instantes inicial y final de la Fig. 4.9, (a) y (d) respectivamente, la cual contiene 182 partículas ( $\varphi = 7$  mg/mL). La comparación entre la transmisión absoluta de ambas distribuciones, aquella en que están dispersas las partículas por la ausencia de campo magnético y aquella en que se han formado ya cadenas como respuesta a dicho campo, permite obtener el cambio relativo de transmisión óptica como consecuencia de la respuesta magnética inducida.

Dicha celda de referencia es un cubo de  $5.2 \mu\text{m}$  de arista, espesor con el que se obtiene un valor de atenuación tan pequeño que el ruido numérico lo enmascara. Estas dimensiones fueron escogidas en la sección 4.1 para realizar las simulaciones con un número suficiente de partículas y en un tiempo de cálculo abordable. Para solucionar esta falta de contraste en la respuesta magneto-óptica y adecuarlo a una muestra más realista, clonaremos la celda simulada un determinado número de veces de forma concatenada a lo largo de la dirección de propagación, como muestra la Fig. 4.27. En concreto, para los cálculos de esta sección concatenaremos un total de 22 celdas, número elegido como compendio entre conseguir tener efectos distinguibles del posible ruido de los resultados, hacer que la muestra sea más parecida a la real (estadísticamente hablando) y quedarnos dentro de un tiempo de cálculo todavía admisible.



*Fig. 4.27. Concatenación de 11 celdas en la dirección de propagación (eje X) con desplazamientos transversales en cada una de ellas a partir de la distribución final de referencia, Fig. 4.9(d), en orientación paralela del campo.*

Tal y como se ha hecho en la parte experimental, el cálculo de la propagación se va a hacer con ambas orientaciones del campo magnético externo respecto a la dirección de propagación (en este caso X). Para ello se generarán convenientemente las geometrías para que las cadenas queden orientadas de forma paralela a la propagación (como en la Fig. 4.27) o perpendicular girando  $90^\circ$  cada celda.

Por otro lado, con el fin de reproducir más fielmente una muestra real, cada una de estas celdas sufre un desplazamiento aleatorio (en magnitud y dirección) sobre el plano transversal a la propagación. Así, aseguramos que no hay dos celdas con idénticas posiciones de partículas una detrás de otra que, como se ha comprobado, daban lugar a resonancias en la respuesta que podían conducir a un resultado erróneo en cierto grado. De esta forma, la señal transmitida en el espectro de frecuencias quedaba mejor definida. Lo que no se ve modificado en esta manera de proceder son las posiciones relativas entre partículas dentro de la misma celda. En otras palabras, las cadenas formadas están en el mismo sitio unas respecto de otras dentro de cada celda unidad más allá del desplazamiento global. Así conservamos el mismo grado de ordenamiento: mismo número promedio de partículas por cadena y misma separación entre ellas. Este desplazamiento no es posible en la dirección de propagación porque haría que algunas esferas pudieran quedar cortadas por los límites de cada celda, e incluso acercar cadenas que, de haberse simulado su evolución, pudieran haber conectado

para formar una sola. De esta manera conseguimos un volumen para la propagación de luz que contiene 4004 partículas.

#### 4.3.1.2. Cálculo numérico de la propagación

Las geometrías importadas al *software* CST deben contener el conjunto de partículas del volumen de simulación, Fig. 4.28(a). Para ello, utilizamos las posiciones de cada partícula en la distribución de referencia para generar estructuras esféricas y concéntricas correspondientes al núcleo magnético y recubrimiento polimérico, definiendo para ello una malla en tres dimensiones que establece los puntos que definen sus superficies. Una vez importadas estas geometrías, el *software* permite elegir la permitividad eléctrica compleja de cada punto del volumen de simulación en función de si forma parte del núcleo magnético, del recubrimiento o del fluido externo, simulando así las propiedades ópticas del ferrofluido, Fig. 4.28(b). Los índices de refracción que utilizaremos son de nuevo los ya empleados en la sección 3.1 para cada material:  $2.3602 - 0.1472i$  para la magnetita [106], 1.3319 para el agua [103] y 1.46 para el recubrimiento polimérico (tal y como se ha especificado en el apartado 3.1.1.2).

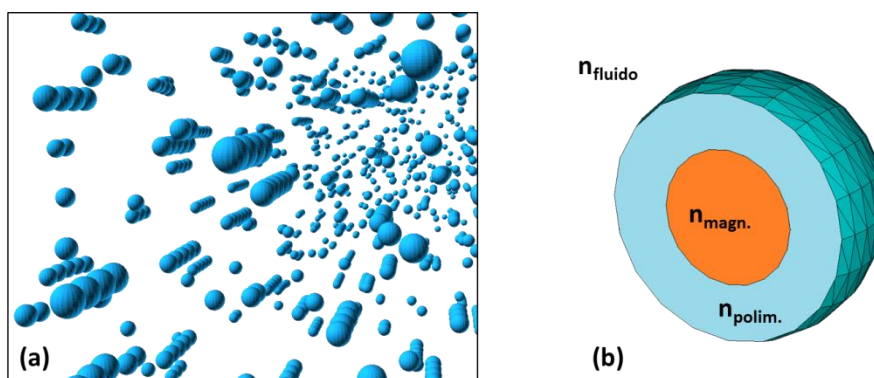


Fig. 4.28. (a) Distribución geométrica de las partículas importadas al software de cálculo de la propagación de luz. (b) Selección del índice de refracción correspondiente a cada material del que se compone el coloide.

Para simular la propagación de una onda plana a través del volumen, se especifican condiciones absorbentes en las “paredes” (límites del dominio de cálculo) transversales a la dirección de propagación para evitar reflexiones en los extremos. En las paredes paralelas a la propagación se utilizan condiciones de contorno específicas según la orientación de la polarización de la onda incidente que deseamos simular: condición de pared eléctrica para aquellas paredes perpendiculares a la polarización, y condición de pared magnética para las paralelas a la polarización. Recordemos que la condición de pared eléctrica (o magnética) se da cuando las componentes tangenciales del campo eléctrico (o magnético) a dicha pared son nulas [53].

Por otro lado, es importante elegir adecuadamente la resolución del mallado de cálculo que discretiza las estructuras inmersas en la simulación, primero, para que dichas estructuras estén bien definidas y su contribución a la propagación electromagnética sea la apropiada, y segundo, para optimizar el tiempo de cálculo que ello conlleva. El programa utiliza una malla hexaédrica, cuya anchura máxima y mínima de sus celdas es introducida en función de la longitud de onda de cálculo (42.2 y 2.1 nm respectivamente para  $\lambda = 632.8$  nm en el vacío). El *software* genera automáticamente este mallado para definir con suficiente precisión las geometrías incorporadas y minimizar el número de celdas de cálculo de esta malla (de una manera que desconocemos). En nuestros cálculos, la anchura de las celdas del mallado final

oscila entre 30 y 16 nm, ajustándose convenientemente según considera el programa para definir correctamente las partículas. La duración típica al simular un único volumen con este *software* bajo estas condiciones resulta entre uno y dos días en función de la carga de trabajo del ordenador, pudiendo llevarse a cabo dos simulaciones distintas de forma simultánea.

Una vez representados los resultados del cálculo en el dominio de frecuencias, Fig. 4.29, se selecciona la longitud de onda que corresponde a nuestras medidas, 632.8 nm, para calcular la potencia transmitida por la muestra en cuestión. Con este valor obtenemos la transmisión absoluta de la simulación o bien podemos determinar con ella el cambio de transmisión como consecuencia de la formación de cadenas.

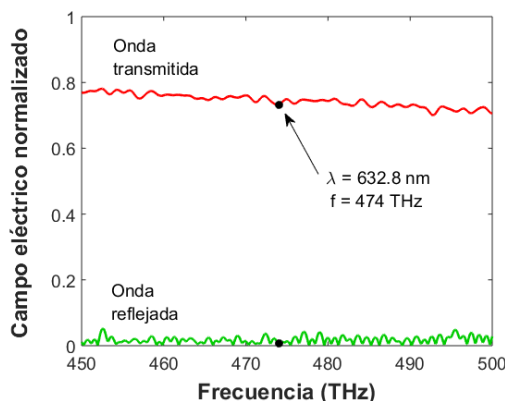


Fig. 4.29. Campo eléctrico de la onda transmitida y reflejada por la muestra simulada en función de la frecuencia de la onda incidente. Este cálculo corresponde a la celda de referencia (22 celdas concatenadas,  $L = 114 \mu\text{m}$ ) con las partículas dispersas antes de aplicar el campo magnético.

La Fig. 4.29 muestra el resultado obtenido con la distribución de referencia cuando las partículas se encuentran todavía dispersas en ausencia de campo. Esta medida se ha realizado en un rango de frecuencias mayor (400 – 550 THz), comprobándose que la intensidad transmitida disminuye conforme aumenta la frecuencia (es decir, conforme disminuye la longitud de onda) como cabía esperar por lo analizado en la sección 3.1 para este tamaño de partículas. En la señal reflejada se observa un pequeño rizado debido a que la absorción en ambos extremos no es perfecta como para evitar por completo reflexiones (aunque son prácticamente despreciables como se observa). Su frecuencia, de aproximadamente 1 THz, viene dada por la longitud del volumen simulado en la dirección de propagación (22 celdas,  $114.4 \mu\text{m}$ ). Para determinar el valor específico de la potencia transmitida a la longitud de onda de nuestro interés, se estimará una tendencia promedio para evitar el ruido numérico de la señal y obtener un valor más adecuado de cara a la comparación entre simulaciones en las que las diferencias pueden ser pequeñas.

### 4.3.2. Simulaciones realizadas

Partiendo de la mencionada distribución de referencia (inicial y final), se han modificado varios parámetros para analizar su influencia en la transmisión. Separaremos las simulaciones en dos apartados: el primero estudia la influencia del volumen o la forma de las partículas sobre la transmisión absoluta del ferrofluido en ausencia de campo magnético, y el segundo analiza cómo se ve influido el cambio de transmisión al haberse formado las cadenas sobre las cuales modificamos determinados parámetros relevantes. Esta última modificación se hace directamente sobre la distribución de referencia porque o bien no es posible hacerlo en el programa original (como ocurre con la coalescencia de cadenas), o bien nos parece más



conveniente así para aislar la influencia de cada uno de estos parámetros (como es el caso de la distancia entre partículas encadenadas o el volumen de recubrimiento) sin entrar en comprobar la nueva evolución magnética que pudiera conllevar.

En todos los casos que vamos a estudiar, el tamaño del núcleo magnético será constante:  $R_n = 50$  nm, valor empleado en las simulaciones de la sección 4.1 por comparación a la muestra M2. El resto de valores de los parámetros característicos se indicarán en cada caso a continuación.

#### 4.3.2.1. Influencia del volumen y forma de la nanopartícula

Es importante dejar claro que el tamaño del núcleo magnético no se va a modificar. Ello conllevaría rehacer todas las simulaciones ya que este determina el momento magnético de las partículas y por tanto la magnitud de sus interacciones magnéticas. En este apartado vamos a estudiar cómo afecta a la transmisión óptica el tamaño del recubrimiento y la forma irregular que pueda tener, asumiendo que estas modificaciones consisten solo en un cambio en el tamaño y forma de la partícula sin que ello afecte a su acción estabilizadora.

La Tabla 4.2 presenta el conjunto de casos en que se calcula la transmisión absoluta en ausencia de campo magnético bajo dichas modificaciones: por un cambio del volumen de su recubrimiento (casos 2, 3 y 4), o por considerar que la forma de las partículas es irregular (caso 5). El caso 1 corresponde a la celda de referencia, Fig. 4.9(a), sobre la que se producen las modificaciones.

Caso	$R_p$ (nm)	$V_{rec}$	Comparaciones
1	92	100%	Referencia
2	89.35	90%	Recubrimiento
3	86.55	80%	Recubrimiento
4	83.50	70%	Recubrimiento
5	92	100%	Part. irregulares

Tabla 4.2. Casos simulados para estudiar la influencia de estas modificaciones en la transmisión absoluta del ferrofluido en ausencia de campo.  $R_p$ : Radio externo del recubrimiento.  $V_{rec}$ : Porcentaje de volumen de recubrimiento respecto al de la partícula de referencia.

Dado que la transmisión óptica decae exponencialmente con la longitud de muestra atravesada, como recoge la ecuación (1.23) y otros modelos vistos a lo largo del trabajo, resulta conveniente expresar los resultados mediante el coeficiente de atenuación  $\alpha$  para comparar los valores que obtengamos de la simulación ( $L = 114.4$   $\mu\text{m}$ ) con los experimentales ( $L = 2$  mm) sin que dependa de la diferente longitud en cada situación.

##### 4.3.2.1.1. Tamaño de recubrimiento

Como vimos en el apartado 3.1.1.2, el tamaño exacto del recubrimiento de la partícula (así como el del núcleo) puede provocar diferencias muy grandes en la transmisión óptica, teniendo su implicación en la transmisión absoluta (lo que podría servir para ajustar los parámetros respecto a la muestra M2), pero también en los cambios relativos cuando las partículas se encadenen. Esta última comparativa, que realizaremos exclusivamente con el

caso 4, la mostramos en el subapartado 4.3.2.2.1 por una mejor organización, centrándonos ahora en la transmisión absoluta de la distribución en ausencia de campo.

Se han realizado tres simulaciones reduciendo ligeramente el volumen total del recubrimiento a partir de la distribución de referencia: casos 2, 3 y 4 en la Tabla 4.2. La variación del tamaño de recubrimiento la hacemos directamente al generar las geometrías que importaremos al *software*, haciendo esta capa con un volumen menor respecto al de referencia (caso 1). Los volúmenes empleados se han elegido así para asegurar que podemos discriminar el efecto sobre la transmisión dentro del ruido numérico y, por otro lado, para que el cambio de tamaño sea suficientemente grande como para que no quede enmascarado por la resolución del mallado de cálculo. La Tabla 4.3 muestra el resultado del coeficiente de atenuación obtenido para los casos mencionados con la distribución en que las partículas se encuentran dispersas en ausencia de campo.

Caso	1	2	3	4
$V_{rec}$	100%	90%	80%	70%
$\alpha$ (mm <sup>-1</sup> )	5.16	4.75	4.41	4.17

Tabla 4.3. Comparación del coeficiente de atenuación de la distribución de partículas en ausencia de campo bajo la modificación del volumen del recubrimiento que las forma en cada caso.

Cabe aclarar que esta comparativa se hace manteniendo constante el número de partículas por unidad de volumen (no confundir con la concentración en masa de partículas por volumen). Por ello podemos partir de la misma distribución para ambos casos sin más que elegir la cantidad de recubrimiento, aislando así la dependencia con el volumen de esta capa.

El primer rasgo que observamos es que el coeficiente de atenuación se reduce conforme lo hace el recubrimiento, como era de esperar. El factor de atenuación obtenido experimentalmente para la muestra M2 era  $\alpha = 2.42 \text{ mm}^{-1}$ , lo que indica que estamos todavía lejos de ajustar la transmisión absoluta de este ferrofluido, bien sea por necesitar un tamaño más exacto de este recubrimiento o un valor del índice de refracción más adecuado que podría modificar de forma sustancial la transmisión a la vista de los resultados de la Fig. 3.4. La tendencia observada en la Tabla 4.3 indica que hemos sobrestimado claramente las pérdidas causadas por el polímero. De hecho, en los sucesivos cálculos de comprobación y puesta a punto del volumen y geometrías empleadas, se ha comprobado que este recubrimiento (caso 1) es el causante de un gran porcentaje de las pérdidas de la muestra, llegando a aumentar notablemente las que provocarían los núcleos magnéticos aislados. Por tanto, queda evidente que conocer con precisión las características de este componente es fundamental para adecuar los resultados de simulaciones con la muestra real.

#### 4.3.2.1.2. Partículas irregulares

Es evidente por lo visto en la Fig. 2.18 que ni las partículas de magnetita ni su recubrimiento son perfectamente esféricos, ni del mismo tamaño y forma. En un conjunto tan elevado de partículas por unidad de volumen como ocurre en estas muestras, se pueden considerar estadísticamente como esferas iguales a efectos prácticos, y así se ha hecho en el desarrollo del programa de evolución del ferrofluido. Sin embargo, es interesante completar las simulaciones de transmisión óptica con un ejemplo que muestre si el ferrofluido que simulamos conduce al mismo resultado o tiene algún efecto diferente cuando las partículas no son exactamente iguales.

Para ello, se ha generado una nueva distribución (caso 5) en la que la esfera del recubrimiento queda ligeramente desplazada respecto a la del núcleo, es decir, ambas capas dejan de ser concéntricas para que cada partícula sea diferente e irregular, como se aprecia en la Fig. 4.30. Para ello, se aplica en cada una de las tres direcciones un desplazamiento promedio  $\sigma = 10$  nm con distribución gaussiana, lo que determina un desplazamiento medio total en la dirección radial de  $\sigma_r = 17.3$  nm, elegido así para que no sea demasiado grande en comparación al tamaño de la partícula pero sí lo suficiente para que las diferencias que puedan aparecer respecto al caso de referencia sean distinguibles. En el caso de que uno de los núcleos pudiera sobresalir fuera del recubrimiento, dicho desplazamiento es corregido para evitar que dé lugar a errores en el *software* de cálculo por solapamiento de estructuras (además de por la obviedad de que no quede el núcleo fuera del recubrimiento).

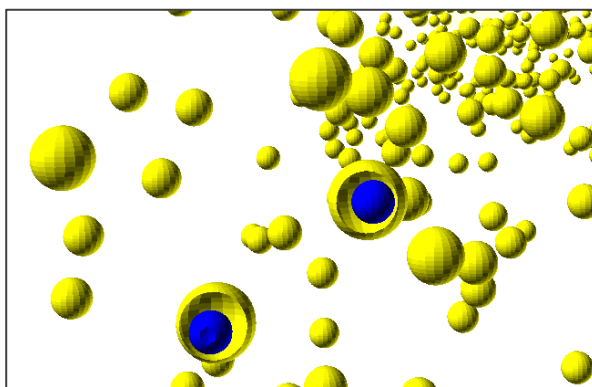


Fig. 4.30. Representación del núcleo y recubrimiento ligeramente descentrados para la simulación de partículas irregulares en el caso 5.

Mientras que las posiciones relativas entre partículas dentro de cada celda que concatenamos permanecen iguales, los desplazamientos que aplicamos al recubrimiento de las partículas son diferentes en cada celda, reduciendo de esta manera en la medida de lo posible la cierta repetitividad que pudiera quedar inherente por mucho que hayamos desplazado las celdas al ser concatenadas.

La Tabla 4.4 muestra el resultado obtenido para el coeficiente de atenuación de esta simulación en comparación con la de referencia. Se observa que el resultado entre ambas situaciones es significativamente diferente: si lo extrapolamos a la transmisión que conllevaría en la muestra real ( $L = 2$  mm), se vería traducido a un aumento de transmisión absoluta en un factor 3 aproximadamente, lo que evidencia la gran dificultad que presenta tratar de ajustar cuantitativamente los resultados de las simulaciones a los experimentales.

Caso	$\alpha$ (mm <sup>-1</sup> )
1 (Part. concéntricas)	5.16
5 (Part. irregulares)	4.57

Tabla 4.4. Comparación del coeficiente de atenuación de las distribuciones en ausencia de campo magnético empleando partículas idénticas o irregulares.

Por esta razón, además de por las vistas en cuanto a la cantidad exacta de polímero en el recubrimiento, no hemos tratado de encaminar las simulaciones hacia conseguir que la transmisión absoluta se ajuste mejor cuantitativamente a la de referencia (M2), sino más bien a estudiar dichas influencias para entender a qué se pueden deber tales discrepancias.

### 4.3.2.2. Influencia en los cambios de transmisión al formarse cadenas

En la Tabla 4.5 se presenta el conjunto de casos en los que se va a analizar el cambio de transmisión provocado por la formación de cadenas. Se han realizado tres modificaciones importantes: el recubrimiento de las partículas de nuevo (caso 4, extendido ahora a las cadenas ya formadas), la separación  $d_{eq}$  entre partículas encadenadas (caso 6), y la coalescencia lateral de las cadenas (casos 7 y 8), realizado este cambio sobre la distribución de referencia y sobre la que se ha modificado el recubrimiento.

Caso	$R_p$ (nm)	$V_{rec}$	$d_{eq}$ (nm)	$d_{sup}$ (nm)	Comparaciones
1	92	100%	330	146	Referencia
4	83.50	70%	313	146	Recubrimiento
6	92	100%	234	50	Distancia
7	92	100%	330	146	Coalesc. caso 1
8	83.50	70%	313	146	Coalesc. caso 4

Tabla 4.5. Casos en que se simula el cambio de transmisión bajo la modificación de los parámetros indicados.  $d_{eq}$  y  $d_{sup}$ : Distancia entre centros y superficies respectivamente de dos partículas encadenadas.

Esta tabla contiene la información específica de los parámetros modificados sobre las cadenas ya formadas. En aquellos en que se modifica el recubrimiento (casos 4 y 8), la distancia  $d_{eq}$  entre centros de partículas encadenadas se ajustará convenientemente para que la distancia entre sus superficies,  $d_{sup}$ , siga siendo la misma (compensando así la reducción del tamaño total de la partícula). De esa manera descartamos que los resultados se vean influenciados por tal separación, efecto que es estudiado específicamente en el caso 6.

Igual que hemos hecho en la parte experimental, los cálculos se van a realizar en la orientación paralela y perpendicular del campo magnético respecto a la dirección de propagación. En el caso perpendicular, dado que se trata de un sistema anisótropo, el cálculo de la propagación se duplica, considerando polarizaciones paralela ( $E \parallel$ ) y perpendicular ( $E \perp$ ) a la dirección de las cadenas, tal y como medimos en el apartado 2.3.2.3. La transmisión correspondiente a una polarización a  $45^\circ$  o luz natural (como la experimental en los casos generales) se determinará como promedio entre las polarizaciones paralela y perpendicular.

Ha quedado evidenciado que las simulaciones realizadas tienen pérdidas bastante superiores a las de la muestra M2 que tratamos de simular. De cara a este apartado, el objetivo es únicamente comparar las diferencias al modificar los aspectos mencionados, y no van a ser contrastados cuantitativamente con lo experimental. Hemos optado por mantener los mismos parámetros aunque sus pérdidas queden por encima de las de M2, porque hay que tener en cuenta que si redujéramos estas, el número de celdas que necesitaríamos concatenar para que el ruido numérico no enmascarase los resultados habría sido mayor, implicando un tiempo de computación inasumible.

Por otro lado, si bien en el apartado 4.3.2.1 hemos expresado los resultados a través del factor de atenuación  $\alpha$  porque en aquel momento era interesante su comparación cuantitativa con los valores experimentales, creemos que en esta ocasión resulta más cómodo y claro expresar los cambios directamente en la transmisión óptica normalizada, igual que en las medidas experimentales. Por otro lado, para analizar la dependencia con el estado de polarización de la onda incidente en el caso de orientación perpendicular del campo

magnético, se va a determinar el ángulo de giro  $\Delta\theta$  que sufriría la luz con polarización lineal a  $45^\circ$ . Este ángulo también depende de la longitud de muestra atravesada así que, como ocurre con la transmisión, solo servirá para la comparativa entre estos casos.

#### 4.3.2.2.1. Tamaño de recubrimiento

Al modificar el volumen del recubrimiento estamos asumiendo solo aquí que esto no implica alterar la fuerza de repulsión entre partículas. Dicha fuerza determinaría la evolución de la formación de cadenas y ello conllevaría tener que repetir simulaciones de su evolución y obtener diferentes distribuciones de partículas. La acción de esta fuerza repulsiva ya ha sido estudiada en el apartado 4.1.3.1. Ahora estamos interesados únicamente en comprobar los cambios en las propiedades ópticas de la muestra en función del volumen del polímero suponiendo que la acción estabilizadora no se ve alterada. La única variación a este efecto se encuentra en que hemos retocado ligeramente la distancia final entre centros de partículas,  $d_{eq}$ , tal y como hemos mencionado antes, para que la distancia entre superficies sea la misma ya que ese parámetro será analizado en el siguiente subapartado.

Los cálculos se han realizado con la distribución de referencia y, de entre los casos en que se modificó el volumen del recubrimiento, solo con el caso 4 (no se ha realizado con todos ellos por el tiempo que implican estas simulaciones). Hemos elegido este caso por ser el que mayores cambios ha mostrado, asegurándonos así de que los resultados conlleven un cambio suficiente para ver las consecuencias del tamaño del recubrimiento. Los resultados para cada dirección de campo magnético y de polarización se muestran en la Tabla 4.6.

Caso	$T_{n,\parallel}$	$T_{n,\perp}$			$\Delta\theta$
		$E\ 45^\circ$	$E\ \parallel$	$E\ \perp$	
1 ( $V_{rec} = 100\%$ )	0.91	1.20	1.18	1.22	$1.1^\circ$
4 ( $V_{rec} = 70\%$ )	0.90	1.03	0.99	1.06	$1.8^\circ$

Tabla 4.6. Comparación de los cambios de transmisión provocados por el campo magnético en ambas orientaciones de este y de la polarización de la onda incidente entre los casos con diferente volumen de recubrimiento.

Antes de analizar la dependencia con el recubrimiento, el primer resultado destacable que observamos en el caso 1 es que la tendencia en las transmisiones coincide con lo observado experimentalmente en la muestra M2: la transmisión disminuye en orientación paralela del campo, y aumenta en orientación perpendicular. Además, las tendencias con la polarización en la orientación perpendicular del campo magnético también concuerdan con las obtenidas en la Fig. 2.30: transmisión mayor con polarización perpendicular a la dirección del campo, menor con polarización paralela, algo también recogido en la Literatura [58,60]. El hecho de que la combinación entre el programa para calcular la evolución de las partículas y el cálculo numérico de la propagación de luz por ellas dé lugar a tendencias similares a las experimentales es un resultado realmente positivo, indicando que ambas simulaciones parecen reproducir bien la muestra en cuestión, al menos de forma cualitativa.

Centrándonos ya en la dependencia con el recubrimiento, de la comparación entre los casos 1 y 4, concluimos que los efectos sobre la transmisión en orientación paralela son similares, por lo que las pequeñas variaciones de tamaño no parecen conllevar un cambio tan trascendente, mientras que en orientación perpendicular, reducir el recubrimiento de polímero implica una clara disminución de los cambios de transmisión. En este último caso, la dependencia con la polarización es algo más clara cuando se reduce este recubrimiento.

### 4.3.2.2. Distancia final entre partículas

Otro parámetro que analizamos es la distancia final entre dos partículas encadenadas. Para ello, partiendo de la distribución final de referencia, modificamos la distancia mutua entre las partículas que componen cada cadena sin cambiar la posición de los centros de masa de las cadenas.

La distancia entre partículas consecutivas puede determinar el *scattering* múltiple que se produzca, así como efectos de guiado o resonancias, fenómenos que se acrecientan cuando esta distancia se ve reducida, sobre todo a valores pequeños. En ese sentido, lo que pretendemos analizar es la dependencia con la distancia entre superficies de partículas encadenadas,  $d_{sup}$ , valor que se ha mantenido siempre igual (como refleja la Tabla 4.5) salvo en el caso 6 dedicado a tal estudio. La Tabla 4.7 recoge los resultados obtenidos en los dos casos en que se simula una distancia diferente entre partículas. Se ha decidido no reducir más esta distancia para no acercarnos en exceso a la resolución del mallado de cálculo.

Caso	$T_{n,\parallel}$	$T_{n,\perp}$			
		$E\ 45^\circ$	$E\ \parallel$	$E\ \perp$	$\Delta\theta$
1 ( $d_{sup} = 146\text{ nm}$ )	0.91	1.20	1.18	1.22	1.1°
6 ( $d_{sup} = 50\text{ nm}$ )	0.78	1.03	0.96	1.11	4.0°

Tabla 4.7. Comparación de los cambios de transmisión provocados por el campo magnético en ambas orientaciones de este y de la polarización de la onda incidente entre los casos con diferente distancia entre partículas encadenadas.

Para la orientación paralela, los resultados indican que si las partículas se encadenan de forma más próxima, dan lugar a mayores pérdidas de transmisión. Por el parámetro de tamaño que corresponde a este caso ( $x = 2\pi R/\lambda = 1.2$ ), nos encontramos en el rango de *scattering* de Mie, en el que la mayor concentración de luz difractada tiende a proyectarse justo tras la partícula en la dirección de propagación [138], donde se encontrará otra partícula encadenada, aumentando así las pérdidas. Por tanto, este resultado parece lógico.

En cuanto a la orientación perpendicular, vemos que al disminuir la distancia entre partículas se ve reducido el aumento de transmisión, lo que podríamos achacar a un mayor *scattering* en dirección perpendicular a las cadenas, pérdidas que contrarrestarían en cierto grado el aumento de transmisión del caso 1. Por otro lado, vemos que los resultados de las polarizaciones indican que en el caso 6 el dichroísmo aumenta claramente como cabía esperar dado que las cadenas de partículas están ahora más cerca de poder asemejarse a un cilindro que a partículas individuales. Este caso 6 refleja (de forma más clara que el caso 4) que la dependencia de la polarización podría dar lugar incluso a que ambas polarizaciones tengan una tendencia contraria respecto a la transmisión inicial con partículas dispersas: con polarización perpendicular la transmisión aumenta mientras que con polarización paralela disminuye, algo que también se observa en [58].

### 4.3.2.2.3. Coalescencia lateral

Nuestro programa de evolución de un ferrofluido expuesto en la sección 4.1, tal y como ha sido desarrollado y hemos aclarado en el apartado 4.1.1.5, no contempla las interacciones necesarias para que se pueda producir la coalescencia lateral entre cadenas. Por esta razón, en todas las simulaciones realizadas, las cadenas se forman con una sola partícula de grosor. Sin embargo, en los resultados experimentales y análisis teóricos en los Capítulos 2 y 3, se han

observado efectos que se atribuyeron a dicha coalescencia, y por tanto no puede ser obviada. De hecho, es importante comprobar si las hipótesis propuestas en cuanto a tales resultados se verifican con las simulaciones de esta sección.

Incorporar al programa este fenómeno requeriría serias dificultades, tanto para implementarlo en el código como en el tiempo de cálculo que pudiera conllevar. Para evitarlo hemos optado por generar distribuciones de partículas con coalescencia a partir de la distribución de referencia, acercando parejas o tríos de cadenas próximas y con longitud similar según se muestra en la Fig. 4.31. En este proceso se respetará en todo momento la longitud de cada cadena y la distancia de equilibrio entre partículas conectadas, ahora también en la dirección transversal a la del campo magnético. Es evidente que esto no nos dará un estado real del ferrofluido si simuláramos la evolución de las partículas bajo estas consideraciones, pero sí nos puede servir para ver de una forma comparativa cómo afecta esta situación a la transmisión óptica resultante.

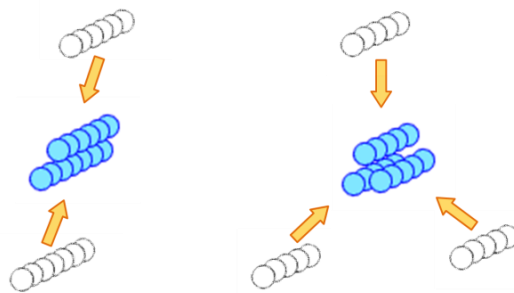


Fig. 4.31. Representación de la coalescencia lateral provocada artificialmente agrupando las cadenas por parejas o tríos de cadenas próximas.

La coalescencia lateral se estudiará con dos casos: la distribución de referencia (caso 1) y aquella en que se ha reducido el volumen del recubrimiento (caso 4). Los resultados de transmisión normalizada obtenidos en ambas simulaciones se muestran en la Tabla 4.8, casos 7 y 8 respectivamente, comparadas con los correspondientes resultados sin la coalescencia, casos 1 y 4.

Caso	$T_{n,\parallel}$	$T_{n,\perp}$			
		$E\ 45^\circ$	$E\ \parallel$	$E\ \perp$	$\Delta\theta$
1	0.91	1.20	1.18	1.22	1.1°
7	1.08	1.25	1.20	1.31	2.5°
4	0.90	1.03	0.99	1.06	1.8°
8	1.02	1.16	1.12	1.21	2.0°

Tabla 4.8. Comparación de los cambios de transmisión provocados por el campo magnético en ambas orientaciones de este y de la polarización de la onda incidente entre los casos con y sin coalescencia, para dos volúmenes diferentes de recubrimiento.

Lo que se observa en esta comparación es que la coalescencia de las cadenas favorece en ambos casos un aumento generalizado de la transmisión. Esta tendencia ocurre en ambas orientaciones de cadenas y polarizaciones, invirtiendo aquellas que producían pérdidas cuando no se consideraba su coalescencia, como queda claro en la orientación paralela del campo externo. Esto confirma las hipótesis que se han ido realizando a lo largo del trabajo y más

particularmente en la sección 3.3, en las cuales siempre se atribuyó a la coalescencia lateral de cadenas un aumento generalizado de transmisión que daba lugar a la inversión de la tendencia en la orientación paralela, observada en varias muestras en el laboratorio. La coalescencia es un fenómeno analizado cualitativamente en la Literatura pero, más allá de tratar de justificarlo con cambios de tendencia, campos críticos o tiempos característicos de la respuesta observada en cada caso particular, no se llega a verificar el efecto que provoca sobre la transmisión. De esta manera, junto con los resultados de la sección 3.3, esta hipótesis quedaría confirmada.

### 4.3.3. Comparación de los resultados numéricos y experimentales

Ante la variedad de simulaciones y combinación de efectos, presentamos en la Tabla 4.9 el resumen de las tendencias obtenidas en la transmisión normalizada como resultado de las modificaciones realizadas sobre la situación final de las cadenas. En primer lugar, esta tabla muestra el resultado global del caso de referencia (caso 1) para cada orientación de campo magnético y la diferencia entre ambas polarizaciones. Y en segundo lugar, resume la influencia de cada una de las modificaciones llevadas a cabo, describiendo si la tendencia del caso de referencia se ve potenciada (P), reducida (R) o incluso invertida (I).

	Caso 1	$V_{rec} \downarrow$	$d_{sup} \downarrow$	Coalescencia
$T_{n,\parallel}$	$\downarrow$	P ( $\cong$ )	P	R (I)
$T_{n,\perp}$	$\uparrow$	R	R	P
$T_{\perp}(E_{\perp}) - T_{\perp}(E_{\parallel})$	$> 0$	P	P	P

Tabla 4.9. Resumen de tendencias observadas en la transmisión óptica bajo la aplicación de un campo magnético en ambas orientaciones paralela y perpendicular respecto a la dirección de propagación, en función de la modificación llevada a cabo respecto al caso 1. ( $\uparrow$  = Aumenta,  $\downarrow$  = Disminuye).

A partir de esta tabla podemos establecer una correlación con el conjunto de resultados experimentales obtenidos para cada muestra en el Capítulo 2. Por varios motivos ya mencionados, no tiene sentido hacer una comparación cuantitativa, y las comparaciones se centrarán en las tendencias cualitativas obtenidas que, como vemos a continuación, resultan muy relevantes para extraer conclusiones respecto al conjunto de nuestras muestras reales.

- Muestra M2:

Como hemos dicho, el caso 1, cuyas distribuciones se obtuvieron con el programa de evolución tratando de simular este ferrofluido, ha ofrecido resultados en la transmisión que cumplen idénticamente las tendencias observadas en la muestra, tanto en ambas direcciones de campo magnético como de polarización, lo que representa un resultado significativamente positivo. Esta muestra no dio señales visuales de la formación de cadenas (Fig. 2.23) por lo que cabe suponer que la coalescencia no tiene una repercusión suficiente como para formar estructuras grandes que puedan ser resueltas con nuestra cámara. En cambio, sí que observamos una inversión de la tendencia de la transmisión en la orientación paralela del campo que se atribuyó (*a priori* y a través de los resultados de la ley de mezclas) a la aparición de una coalescencia lateral que empezaba a ser significativa. Dichas tendencias coinciden con las obtenidas en los cálculos numéricos aquí presentados: cuando no existe la coalescencia se obtiene un descenso de la transmisión en dirección paralela y un aumento en perpendicular, mientras que cuando aparece una cierta coalescencia, la transmisión en ambas direcciones se ve aumentada, lo que justifica la inversión observada en la dirección paralela.



- Muestra M1:

Como vimos en el Capítulo 2, este ferrofluido formaba cadenas visibles en la dirección del campo (Fig. 2.7), por lo que damos por hecho que se produce en él una destacada coalescencia lateral. La transmisión con campo paralelo en aquel caso aumentaba, lo que estaría de acuerdo con lo obtenido aquí en cuanto a la coalescencia lateral. Por el contrario, aunque con campo perpendicular se esperaría también un aumento a la vista de la Tabla 4.9, experimentalmente vemos un leve descenso de transmisión que podría relacionarse con una distancia entre partículas encadenadas menor: ya que sabemos que la acción del recubrimiento en esta muestra no es suficiente, parece aceptable pensar que las partículas queden más próximas entre sí al agregarse. Por esta razón, según estos resultados cabría esperar que el descenso de esta distancia provocara una disminución de transmisión que contrarrestara la contribución de la coalescencia en dicha orientación. Por último, en esta muestra no se observó una dependencia con la polarización de la luz incidente como sí que se ha obtenido en todos estos resultados numéricos. Sin embargo, la coalescencia aquí es de apenas parejas o tríos de cadenas mientras que en M1 el grosor observado llega hasta 50  $\mu\text{m}$  aproximadamente (equivalente a varios cientos de esas partículas). Por tanto, no son situaciones comparables y no podemos conectarlos con los resultados aquí mostrados (de hecho, la no dependencia con la polarización en esta muestra ya fue justificada mediante el *scattering* de cilindros en el apartado 3.1.2.1.1 del capítulo anterior).

- Otras muestras:

Los argumentos anteriores se ven reforzados por el resto de muestras analizadas con menos detalle.

- En el caso de la muestra M6, tenemos un efecto similar al observado en M2 con campo paralelo, pero esta vez el repunte que mencionamos sí que sería capaz de superar la transmisión inicial del ferrofluido. Sin embargo, en este caso tampoco se han observado las estructuras, aunque es igualmente lógico que sea así dados los pequeños cambios de transmisión que tienen lugar en ella.
- Este mismo efecto observado en M2 y M6 coincide con la respuesta más temprana que sufre la muestra M1 en la Fig. 2.8(a), y que se asociaría todavía a los primeros procesos de formación de cadenas antes de la evidente coalescencia en cadenas mucho mayores.
- La muestra M5, que ha presentado en sí misma resultados opuestos en función de su estabilidad a la dispersión confirma claramente ambas tendencias: cuando no se veían estructuras, la orientación en paralelo dio lugar a un descenso de transmisión, mientras que cuando las estructuras comenzaron a verse por el propio desgaste de su agente estabilizador, la misma aplicación de campo magnético paralelo llevó a un aumento de transmisión como efecto de la coalescencia.
- Finalmente, la muestra M3 es la única que no parecería encajar ante todas estas deducciones: no se observa coalescencia pero se obtiene un aumento de transmisión en orientación paralela. En cualquier caso, no podemos asegurar que no exista realmente coalescencia a una pequeña escala y por ello no tengamos pruebas visuales, de igual forma que ocurre en M2. Al tratarse de partículas todavía más pequeñas que aquella muestra, si la coalescencia es como la simulada en esta sección, el grosor de tales cadenas quedaría todavía muy lejos de poder ser visible mediante sistemas ópticos, pero sí que desembocaría en un aumento de transmisión en esa orientación. Así que si la reacción es la observada quizá es porque en M3 sí que se produce una cierta

coalescencia (o parta de la ya existencia de pequeños agregados y no fuera necesaria la coalescencia).

- En cuanto al efecto con la polarización, en este grupo de muestras no se ha observado en ningún caso diferencia alguna. Sin embargo, ello podría deberse sencillamente a que los cambios generales eran considerablemente pequeños como para detectar cualquier efecto con la sensibilidad de nuestro montaje.

#### 4.3.4. Resumen de resultados

En esta sección se ha empleado un *software* para calcular numéricamente la transmisión óptica de las distribuciones generadas con nuestro programa de la sección 4.1. Se ha verificado que los cambios de transmisión del ferrofluido simulado como consecuencia de la formación de cadenas en respuesta al campo magnético se corresponden cualitativamente con las tendencias experimentales observadas en la muestra M2 usada como referencia, tanto en relación a la orientación del campo magnético aplicado como a la polarización de la onda incidente. Por el contrario, los resultados no se ajustan cuantitativamente a lo experimental. La variedad de parámetros en que no tenemos un conocimiento exacto (tamaño y forma de núcleo y recubrimiento, o índice de refracción efectivo de estos), así como algunas aproximaciones o modelizaciones en el propio programa de la sección 4.1 que pudieran ser refinadas, hace muy difícil poder obtener resultados cuantitativos adecuados. De hecho, las simulaciones muestran que tales diferencias, extrapoladas al tamaño de la cubeta, podrían llegar a alterar la transmisión prevista hasta en uno o dos órdenes de magnitud. Esto pone de manifiesto lo difícil que sería ajustarlos, implicando numerosas repeticiones de simulaciones para afinar los valores, con el correspondiente tiempo de cálculo que ello conllevaría.

Por otro lado, se han llevado a cabo diferentes modificaciones de parámetros que no podía contemplar fácilmente el programa de evolución. Los resultados en base a estas modificaciones concuerdan cualitativamente con los resultados experimentales tan dispares e incluso opuestos en función del grado de formación de cadenas y coalescencia de estas. Los resultados en cuanto a la coalescencia han permitido confirmar las hipótesis realizadas en relación a este fenómeno. De hecho, esta sección ha sido de necesaria utilidad para entender y verificar conclusiones en los diferentes comportamientos del conjunto de ferrofluidos estudiados.

Por contra, este método presenta una enorme limitación en tiempo de cálculo: el tiempo requerido para obtener la transmisión normalizada de un único ferrofluido (en ambas orientaciones y polarizaciones) se mueve en torno a 3 o 4 días. Salvo resultados concretos y aislados como hemos estudiado, este tiempo dificulta bastante poder profundizar más por esta vía a pesar de los buenos resultados conseguidos, pero sobre todo prolongaría enormemente cualquier cálculo de la evolución temporal de dicha transmisión, para lo cual tendríamos que recurrir al procedimiento presentado en la sección 4.2.

## 4.4. Conclusiones

Este capítulo se ha enfocado hacia el cálculo numérico de la respuesta magneto-óptica de un ferrofluido como respuesta a un campo magnético externo. Para ello se ha desarrollado en primer lugar un programa de simulación que permite calcular la evolución de las partículas del ferrofluido bajo la aplicación de un campo magnético homogéneo y considerando el

conjunto de interacciones físicas más relevantes que determinan sus movimientos. Con él se ha estudiado la formación de las cadenas de partículas y las diversas dependencias con los parámetros más relevantes del ferrofluido, algunas de ellas observadas en la parte experimental. Con dicho análisis se han escogido los parámetros que consideramos más adecuados para simular el ferrofluido de referencia (M2) optimizando las limitaciones de computación y del propio desconocimiento de algunos parámetros o interacciones.

En segundo lugar, se han empleado los resultados de este programa para determinar la evolución de la transmisión óptica correspondiente a estas simulaciones por medio del modelo de ley de mezclas propuesto en el Capítulo 3. Aplicando algunas correcciones para compensar determinadas aproximaciones y consideraciones realizadas en el programa, se ha comprobado que la evolución de la transmisión del ferrofluido simulado se ajusta significativamente bien a los resultados experimentales de la muestra para diferentes concentraciones de partículas e intensidades de campo magnético. Este resultado es francamente positivo, dando validez al programa desarrollado y abriendo la puerta a un método para calcular la transmisión óptica del ferrofluido simulado sin el gran coste de tiempo de cálculo que requerirían otros tipos de *software*. De hecho, con la necesaria calibración previa que hemos tenido que realizar, aporta una posibilidad para obtener la evolución de la transmisión de forma simultánea al programa de cálculo de la evolución de partículas.

Finalmente, se ha empleado un *software* comercial para el cálculo numérico de la transmisión de tales distribuciones de partículas. El empleo de este *software* ha permitido estudiar otras dependencias que resultaban difíciles de incluir en el programa anterior y que debían ser completadas por su implicación a la respuesta magneto-óptica, como son el tamaño de recubrimiento estabilizador, la distancia entre partículas y, fundamentalmente, la coalescencia de cadenas. Los resultados comparativos obtenidos han verificado las tendencias observadas en el laboratorio para la muestra en cuestión, lo que de nuevo da validez al programa de evolución desarrollado, y ha permitido entender y explicar la razón de que en distintas muestras se puedan observar tendencias diferentes e incluso opuestas, sin más que considerar estas variables. Es cierto que, para alcanzar un acuerdo cuantitativo entre resultados numéricos y experimentales se requeriría un mejor conocimiento de las numerosas variables e interacciones que toman partido en la respuesta magneto-óptica de estas sustancias. Sin embargo, los resultados a lo largo del capítulo han mostrado una concordancia cualitativa bastante positiva permitiendo verificar algunas deducciones y conclusiones alcanzadas a la par que el resto del trabajo.



# Conclusiones

Las conclusiones de este trabajo son las siguientes:

Los resultados de transmisión óptica obtenidos con las diferentes muestras reflejan la fuerte dependencia que tiene la respuesta magneto-óptica de los ferrofluidos con el conjunto de parámetros involucrados, confirmando la disparidad de resultados que se observan en la Literatura.

Se ha comprobado la influencia de los diferentes parámetros sobre propiedades deseables para posibles aplicaciones: estabilidad del ferrofluido y magnitud y velocidad de su respuesta magneto-óptica. Compatibilizar todas ellas resulta muy complejo porque las tendencias de los parámetros que las favorecen resultan contrapuestas.

La variedad de respuestas bajo orientación paralela del campo magnético respecto a la luz incidente puede reducirse a un esquema de evolución simple: una fase inicial presente en todos los casos, en que la transmisión óptica se ve disminuida, y una segunda fase observada en alguno de ellos, en la que esta tendencia se ve invertida, pudiendo aumentar hasta superar claramente la transmisión inicial. La velocidad o magnitud de ambas fases depende de las características de cada ferrofluido y de la longitud de onda empleada.

Los resultados en orientación perpendicular no presentan una tendencia general tan clara. Si bien en las respuestas más frecuentes se registra un aumento de transmisión, en algún caso se ha observado también la inversión de esta respuesta inicial, o directamente un descenso inicial de transmisión.

Para cada uno de los diferentes aspectos experimentales observados se ha encontrado una justificación en base a modelos analíticos, bien basada en la teoría de *scattering* de Mie, en el tratamiento de Elmore fundamentado en un gas paramagnético, o con el tratamiento de leyes de mezclas. Sin embargo, ningún modelo ha permitido una descripción completa por sí mismo. Cada uno de ellos está limitado por la necesidad de un alto grado de precisión en los parámetros que incorporan o por el rango de validez de sus aproximaciones.

Se ha propuesto un modelo basado en una ley de mezclas que ha permitido relacionar la evolución y dependencias de la respuesta óptica con la forma promedio de los agregados. Con él se han podido justificar las inversiones de tendencia en la evolución temporal de la transmisión óptica y la compleja dependencia con la concentración en base a la coalescencia de las formaciones o cadenas de partículas.

Se ha desarrollado un programa numérico para calcular la evolución de las partículas de un ferrofluido como respuesta al campo magnético externo y a las interacciones principales entre ellas. Su puesta a punto ha permitido estudiar por este procedimiento la dependencia del grado de formación de cadenas con los parámetros más influyentes.

Combinando este programa con nuestro modelo basado en la ley de mezclas, se propone un método numérico para el cálculo de la evolución temporal de la transmisión óptica

de un ferrofluido, y que destaca por su rapidez. Sus resultados dan buena cuenta de la respuesta inicial, antes de que la coalescencia (no incluida en este programa) pueda tener un efecto significativo.

Mediante un *software* comercial se ha comparado el cambio de transmisión óptica de un conjunto de partículas al pasar de estar distribuidas al azar a ser ordenadas en diferentes disposiciones. Las tendencias obtenidas sin coalescencia están de acuerdo con las respuestas observadas en ese caso para la transmisión óptica en ambas orientaciones del campo magnético y de la polarización de la luz incidente. Los resultados obtenidos al simular la coalescencia proporcionan una base teórica para afirmar que las inversiones observadas en el conjunto de las muestras se deben a una coalescencia en mayor o menor grado que provoca un aumento generalizado de la transmisión.

El conjunto de los resultados y análisis de esta investigación ha permitido explicar la respuesta magneto-óptica bajo orientación paralela del campo magnético de todas las muestras estudiadas: la primera etapa, de disminución de la transmisión, es causada por el crecimiento inicial de las cadenas sueltas, y la segunda etapa, de aumento, es causada por la coalescencia.

La investigación desarrollada ha permitido cumplir los objetivos generales propuestos: los resultados experimentales y teóricos han mostrado una correlación bastante positiva, señal de que se ha profundizado en el conocimiento de la respuesta magneto-óptica de ferrofluidos.

## Anexo

### Desarrollo matemático del modelo de Elmore

En 1940 se publicaron por primera vez investigaciones que trataban de dar cuenta analíticamente de las variaciones en la transmisión óptica observada en ferrofluidos [8,9]. Tras las primeras aproximaciones matemáticas sencillas a la respuesta magneto-óptica de estos sistemas, W.C. Elmore propuso un marco teórico más completo [10]. Este modelo se basa en el tratamiento estadístico de un gas paramagnético en el cual los dipolos magnéticos se orientan por la acción de un campo magnético homogéneo, traduciéndose en una modificación de la sección eficaz efectiva en función del grado de orientación promedio de estos dipolos respecto a una situación aleatoria.

La fracción de intensidad de luz no transmitida por una capa de ferrofluido de grosor  $dx$  con  $N$  partículas por unidad de volumen y cuya sección eficaz efectiva promedio es  $C$ , viene dada por  $dI/I = -NCdx$ , lo que da lugar a la conocida ley de Beer:

$$T = e^{-NCL} \quad (\text{A.1})$$

siendo  $L$  la longitud de muestra recorrida por la luz. Definiendo  $q = C/C_{\parallel}$ , donde  $C_{\parallel}$  indica el valor de saturación de  $C$  con el campo magnético paralelo a la dirección de incidencia de la luz (que coincide con el eje perpendicular a la cubeta), podemos escribir:

$$q = \frac{\ln T}{\ln T_{\parallel}} \quad (\text{A.2})$$

Definamos como  $q(\psi)$  el valor para partículas con sus momentos magnéticos completamente alineados con un ángulo  $\psi$  respecto a la dirección del haz de luz incidente, tal y como indica la Fig. A.1.

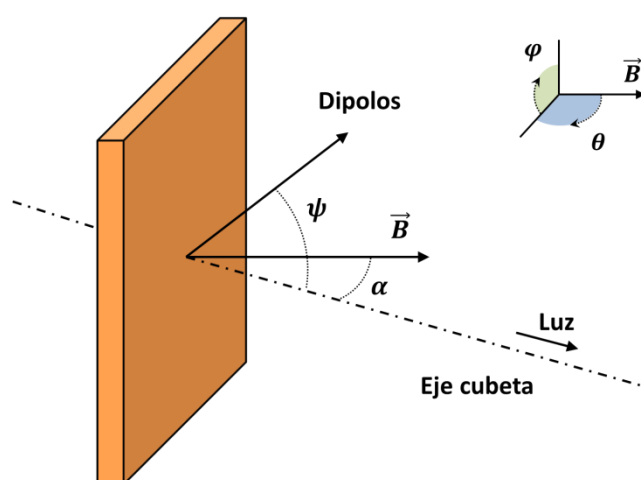


Fig. A.1. Esquema de las orientaciones relativas entre el eje de la cubeta, campo magnético externo y orientación de los dipolos en nuestro sistema.

Usando coordenadas esféricas en esta figura con el eje polar asentado sobre la dirección del campo magnético, podemos expresar el resto de direcciones a partir de los ángulos polar  $\theta$  y azimutal  $\varphi$ . De este modo la dirección de la luz viene especificada por  $\theta = \alpha$ ,  $\varphi = 0$ , mientras que el ángulo  $\psi$  cumple la expresión [10]:

$$\cos \psi = \sin \alpha \sin \theta \cos \varphi + \cos \alpha \cos \theta \quad (\text{A.3})$$

La dependencia de  $q$  con el campo magnético expresado a través del cociente entre energía magnética y térmica,  $a = mB/k_B T$ , y con el ángulo  $\alpha$  se puede obtener a partir de:

$$q(a, \alpha) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi q(\psi) e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi} \quad (\text{A.4})$$

donde por simetría se espera que [10]:

$$q(\psi) = 1 + q_1 \sin^2 \psi + q_2 \sin^4 \psi + \dots \quad (\text{A.5})$$

siendo  $q_1$  y  $q_2$  constantes. Si integramos la ecuación (A.4) en los ángulos de interés para nuestras medidas,  $\alpha = 0^\circ$  ( $\psi = \theta$ ), dirección paralela y  $\alpha = 90^\circ$  ( $\sin^2 \psi = 1 - \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$ ), dirección perpendicular, obtenemos que:

$$q(a, 0^\circ) = 1 + q_1 \frac{2L(a)}{a} + q_2 \frac{8L_2(a)}{a^2} \quad (\text{A.6})$$

$$q(a, 90^\circ) = 1 + q_1 \left(1 - \frac{L(a)}{a}\right) + q_2 \left(1 - \frac{2L(a)}{a} + \frac{3L_2(a)}{a^2}\right)$$

siendo  $L(a)$  la función de Langevin tal que:

$$L(a) = \coth(a) - \frac{1}{a}, \quad L_2(a) = 1 - \frac{3L(a)}{a} \quad (\text{A.7})$$

Para conectar este modelo teórico con la parte óptica de nuestro trabajo, hemos de obtener una forma de expresar la transmisión normalizada como cociente de la transmisión absoluta en presencia y ausencia de campo magnético, indicado a continuación con los subíndices "a" y "0" respectivamente. Sin embargo, en este modelo el valor de  $q$  está referido siempre a la relación entre cada una de estas transmisiones absolutas,  $T_a$  y  $T_0$ , con aquella cuando los momentos están en una situación de saturación paralelos al eje de la cubeta,  $T_{||}$ , ecuación (A.2). Haciendo uso de dicha expresión podemos adaptar las ecuaciones mediante la siguiente igualdad:

$$\frac{\ln T_a}{\ln T_0} = \frac{\ln T_a / \ln T_{||}}{\ln T_0 / \ln T_{||}} = \frac{q(a)}{q(0)} \quad (\text{A.8})$$

donde el último paso es consecuencia directa de la ecuación (A.2). Esta expresión puede reescribirse para obtener la transmisión absoluta bajo la acción del campo como:

$$T_a = T_0 \frac{q(a)}{q(0)} \quad (\text{A.9})$$



si bien, por comodidad y ventajas comparativas, a lo largo del trabajo se han presentado siempre los valores normalizados entre aquellas transmisiones con campo en ambas direcciones y la correspondiente a la ausencia de este, por lo que basta con transformarla a:

$$T_{n,a} = \frac{T_a}{T_0} = T_0 \frac{q(a)}{q(0)}^{-1} \quad (\text{A.10})$$

En ambas expresiones se ha omitido por simplificación la dirección de aplicación del campo, por lo que  $q(a)$  tendrá que ser debidamente seleccionado de las ecuaciones (A.6) en función de la dirección que corresponda en cada caso. Hay que destacar que en este modelo no aparece la concentración en las ecuaciones, parámetro fundamental en el estudio de estos sistemas. Sin embargo, esta viene implícita en  $T_0$  como indica la ecuación (A.1) para determinar la transmisión óptica, en este caso en ausencia de campo. El valor de  $q(0)$  se puede obtener sustituyendo  $a = 0$  en (A.6), obteniéndose el mismo valor a partir de ambas direcciones como es lógico esperar:

$$q(0) = q(0,0^\circ) = q(0,90^\circ) = 1 + \frac{2}{3}q_1 + \frac{8}{15}q_2 \quad (\text{A.11})$$

## Incorporación de la evolución temporal de la relajación

El modelo de Elmore permite incorporar a las ecuaciones la relajación de la orientación predominante de los dipolos como consecuencia de la agitación térmica una vez el campo magnético externo es apagado [10]. Para ello se introduce el coeficiente de difusión rotacional  $D_r$  que describe el movimiento browniano rotacional. En esta ocasión es conveniente reescribir el factor  $e^{-a \cos \theta}$  que se debe incorporar a la ecuación (A.4) empleando los polinomios de Legendre,  $P_n$ , y la función de Bessel modificada de primera especie,  $I_{n+1/2}(a)$ , según la siguiente expresión:

$$e^{-a \cos \theta} = \sqrt{\frac{\pi}{2a}} \sum_0^\infty (2n+1) I_{n+1/2}(a) P_n(\cos \theta) \quad (\text{A.12})$$

Cuando el campo magnético está presente, la distribución de dipolos magnéticos por unidad de ángulo sólido formando un ángulo  $\theta$  con la dirección del campo viene expresada por  $v = cte \cdot e^{-a \cos \theta}$ . Resolviendo sobre esta distribución la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{D_r}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial v}{\partial \theta} \right) \quad (\text{A.13})$$

y usando la ecuación (A.12) con las condiciones de contorno  $v(t=0) = cte \cdot e^{-a \cos \theta}$  y  $v(t \rightarrow \infty) = cte$ , obtenemos:

$$v(\theta, t) = cte \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2a}} \sum_0^\infty (2n+1) I_{n+1/2}(a) P_n(\cos \theta) e^{-n(n+1)D_r t} \quad (\text{A.14})$$

Incorporando estas expresiones en la ecuación (A.4), la evolución temporal de  $q$  se puede calcular de la misma manera, siendo ahora dependiente del tiempo:

$$q(t, a) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi q(\psi) \nu(\theta, t) \sin \theta \, d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \nu(\theta, t) \sin \theta \, d\theta d\varphi} \quad (\text{A.15})$$

Integrando la expresión anterior bajo las mismas condiciones que antes para  $\psi$  en cada orientación del campo magnético, se llega a:

$$q(t, a) = \frac{1}{I_{1/2}(a)} \sum_{n=\text{par}} c_n I_{n+1/2}(a) e^{-n(n+1)D_r t} \quad (\text{A.16})$$

donde los coeficientes  $c_n$  son funciones que dependen de  $q_1$  y  $q_2$  como mostraremos a continuación. Si nos quedamos con los tres primeros términos igual que hacemos en la ecuación (A.5), la expresión anterior se puede reescribir como:

$$q(t, a) = c_0 + c_2 \frac{I_{5/2}(a)}{I_{1/2}(a)} e^{-6D_r t} + c_4 \frac{I_{9/2}(a)}{I_{1/2}(a)} e^{-20D_r t} + \dots \quad (\text{A.17})$$

en la cual si el campo es suficientemente grande, tal que  $a \gg 1$ , entonces se tiene que  $I_{n+1/2}(a) \rightarrow (1/2\pi a)^{1/2} e^a$ , y la ecuación se simplifica a:

$$q(t, a) = c_0 + c_2 e^{-6D_r t} + c_4 e^{-20D_r t} + \dots \quad (\text{A.18})$$

donde puede comprobarse que los coeficientes  $c_0$ ,  $c_2$  y  $c_4$  en cada dirección vienen descritos por los parámetros  $q_1$  y  $q_2$ :

$$\| \begin{cases} c_0 = 1 + (2/3)q_1 + (8/15)q_2 + \dots \\ c_2 = -(2/3)q_1 - (16/21)q_2 + \dots \\ c_4 = (8/35)q_2 + \dots \end{cases} \perp \begin{cases} c_0 = 1 + (2/3)q_1 + (8/15)q_2 + \dots \\ c_2 = (1/3)q_1 + (8/21)q_2 + \dots \\ c_4 = (3/35)q_2 + \dots \end{cases} \quad (\text{A.19})$$

$$c_0 + c_2 + c_4 = 1 \qquad c_0 + c_2 + c_4 = 1 + q_1 + q_2$$

En tal situación, la excitación magnética es tan grande que hace que todos los dipolos se alineen por completo, como resulta evidente al no aparecer el valor de  $a$  en la ecuación (A.18). Si el cociente de energías no es tan grande como para considerar esta aproximación, la expresión adecuada es la (A.17) que, teniendo en cuenta las propiedades de la función de Bessel, puede reescribirse por medio de la función de Langevin:

$$q(t, a) = c_0 + c_2 L_2(a) e^{-6D_r t} + c_4 L_4(a) e^{-20D_r t} + \dots \quad (\text{A.20})$$

donde  $L_2(a)$  se ha definido ya en la ecuación (A.7) y  $L_4(a)$  se puede calcular a través de las siguientes definiciones:

$$L_3(a) = L(a) - \frac{5L_2(a)}{a}, \quad L_4(a) = L_2(a) - \frac{7L_3(a)}{a} \quad (\text{A.21})$$

Por simplificación de cara al trabajo, podemos expresar la ecuación (A.20) como:

$$q(t, a) = q(0) + f_1 e^{-6D_r t} + f_2 e^{-20D_r t} + \dots \quad (\text{A.22})$$

donde se ha sustituido  $c_0$  por su valor equivalente,  $q(0)$ , como se puede comprobar al compararlo con la ecuación (A.11), y las funciones  $f_1$  y  $f_2$  sustituyen a los factores que

---

acompañan a ambas exponenciales para así recoger conjuntamente la dependencia con  $q_1$ ,  $q_2$  y  $a$ .

Todo este desarrollo está enfocado exclusivamente a la evolución por relajación de los dipolos una vez es apagado el campo magnético, así que en tal caso debe tomarse como referencia  $t = 0$  en el instante de apagado. Las condiciones de contorno están relacionadas con las expuestas en el desarrollo estático del modelo, (A.6) y (A.11), quedando los valores del inicio y final de la evolución invertidos de manera lógica al tratarse del proceso contrario:

$$q(t = 0) = q(a, \alpha), \quad q(t \rightarrow \infty) = q(0) \quad (\text{A.23})$$

de manera que representan la situación alcanzada por la muestra bajo la acción del campo magnético en el instante de apagado y la situación final en que la muestra recupera la situación original cuando estaba en ausencia de campo.



## Bibliografía

- [1] Odenbach S., *“Colloidal Magnetic Fluids: Basics, Development and Applications of Ferrofluids”* (Berlin: Springer, 2009).
- [2] Odenbach S., *“Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and Their Applications”* (Berlin: Springer, 2002).
- [3] Berkovsky B.M. and Bashtovoy V., *“Magnetic Fluids and Applications Handbook”* (New York: Begell House, 1996).
- [4] Torres-Díaz I. and Rinaldi C., "Recent progress in ferrofluids research: novel applications of magnetically controllable and tunable fluids", *Soft Matter* **10** (2014) 8584–8602.
- [5] Ivey M., Liu J., Zhu Y. and Cutillas S., "Magnetic-field-induced structural transitions in a ferrofluid emulsion", *Phys. Rev. E* **63** (2000) 011403.
- [6] Elmore W.C., "Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures", *Phys. Rev.* **54** (1938) 309–310.
- [7] Elmore W.C., "The Magnetization of Ferromagnetic Colloids", *Phys. Rev.* **54** (1938) 1092–1095.
- [8] Heaps C.W., "Optical and Magnetic Properties of a Magnetite Suspension", *Phys. Rev.* **57** (1940) 528–531.
- [9] Elmore W.C., "Theory of the Magnetite Light Shutter", *Phys. Rev.* **57** (1940) 842–842.
- [10] Elmore W.C., "Theory of the Optical and Magnetic Properties of Ferromagnetic Suspensions", *Phys. Rev.* **60** (1941) 593–596.
- [11] Papell S.S., "Low viscosity magnetic fluids obtained by the colloidal suspension of magnetic particles", U.S. patent US3215572A (1965).
- [12] Rosensweig R.E., *“Ferrohydrodynamics”* (Cambridge: Cambridge University Press, 1985).
- [13] Andhariya N., Chudasama B., Patel R., Upadhyay R.V. and Mehta R.V., "Field induced rotational viscosity of ferrofluid: Effect of capillary size and magnetic field direction", *J. Colloid Interface Sci.* **323** (2008) 153–157.
- [14] Hu Z.D., Yan H., Qiu H.Z., Zhang P. and Liu Q., "Friction and wear of magnetorheological fluid under magnetic field", *Wear* **278–279** (2012) 48–52.
- [15] Odenbach S., "Ferrofluids and their applications", *MRS Bull.* **38** (2013) 921–924.
- [16] Gazeau F., Baravian C., Bacri J.-C., Perzynski R. and Shliomis M.I., "Energy conversion in ferrofluids: Magnetic nanoparticles as motors or generators", *Phys. Rev. E* **56** (1997) 614–618.
- [17] Lajvardi M., Moghimi-Rad J., Hadi I., Gavili A., Dallali Isfahani T., Zabihi F. and Sabbaghzadeh J., "Experimental investigation for enhanced ferrofluid heat transfer under magnetic field effect", *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 3508–3513.
- [18] Hassan M., Zeeshan A., Majeed A. and Ellahi R., "Particle shape effects on ferrofluids flow and heat transfer under influence of low oscillating magnetic field", *J. Magn. Magn. Mater.* **443** (2017) 36–44.
- [19] Gubin S.P., *“Magnetic Nanoparticles”* (Weinheim: Wiley-VCH, 2009).
- [20] Aurich K., Nagel S., Glöckl G. and Weitschies W., "Determination of the Magneto-Optical Relaxation of Magnetic Nanoparticles as a Homogeneous Immunoassay", *Anal. Chem.* **79** (2007) 580–586.
- [21] Valdivia Uría J.G., Ibarra García M.R., Fernández Pacheco R., Vilorio A., Higuera T., Laborda A., García A., García De Jalón J.A., Gutiérrez M., Romero M.S., Cornudella R., Arruebo M., Marquina C., Arbiol J. and Santamaría J., "Estudio experimental sobre

- quimioterapia focalizada en riñón mediante arpón magnético y administración intravenosa de nanopartículas ferrocarbonosas*", Arch. Esp. Urol. (2007).
- [22] Umüt E., Pineider F., Arosio P., Sangregorio C., Corti M., Tabak F., Lascialfari A. and Ghigna P., "Magnetic, optical and relaxometric properties of organically coated gold-magnetite ( $Au-Fe_3O_4$ ) hybrid nanoparticles for potential use in biomedical applications", J. Magn. Magn. Mater. **324** (2012) 2373–2379.
- [23] Arriortua Larena O.K., "Funcionalización y estudio de nanopartículas de magnetita para su aplicación en terapias de hipertermia magnética", Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (2015).
- [24] Torres T.E., "Power absorption mechanisms in high-anisotropy  $CoFe_2O_4$  magnetic nanoparticles", Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza (2015).
- [25] Shultz M.D., Calvin S., Fatouros P.P., Morrison S.A. and Carpenter E.E., "Enhanced ferrite nanoparticles as MRI contrast agents", J. Magn. Magn. Mater. **311** (2007) 464–468.
- [26] Cullity B.D. and Graham C.D., "Introduction to Magnetic Materials", 2nd Ed. (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2009).
- [27] Kittel C., "Introduction to Solid State Physics", 8th Ed. (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005).
- [28] Bean C.P. and Livingston J.D., "Superparamagnetism", J. Appl. Phys. **30** (1959) S120–S129.
- [29] Batlle X. and Labarta A., "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties", J. Phys. D. Appl. Phys. **35** (2002) R15–R42.
- [30] Langevin M.P., "Magnétisme et Théorie des Électrons", Ann. Chim. Phys. **5** (1905) 70.
- [31] Néel L., "Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites", Ann. Geophys. **5** (1949) 99.
- [32] Rosensweig R.E., "Heating magnetic fluid with alternating magnetic field", J. Magn. Magn. Mater. **252** (2002) 370–374.
- [33] Brojabasi S., Muthukumar T., Laskar J.M. and Philip J., "The effect of suspended  $Fe_3O_4$  nanoparticle size on magneto-optical properties of ferrofluids", Opt. Commun. **336** (2015) 278–285.
- [34] Horng H.E., Hong C.-Y., Yang S.Y. and Yang H.C., "Novel properties and applications in magnetic fluids", J. Phys. Chem. Solids **62** (2001) 1749–1764.
- [35] Laskar J.M., Brojabasi S., Raj B. and Philip J., "Comparison of light scattering from self assembled array of nanoparticle chains with cylinders", Opt. Commun. **285** (2012) 1242–1247.
- [36] Fermigier M. and Gast A.P., "Structure evolution in a paramagnetic latex suspension", J. Colloid Interface Sci. **154** (1992) 522–539.
- [37] Laskar J.M., Philip J. and Raj B., "Experimental investigation of magnetic-field-induced aggregation kinetics in nonaqueous ferrofluids", Phys. Rev. E **82** (2010) 021402.
- [38] Li J., Liu X.-D., Lin Y.-Q., Huang Y. and Bai L., "Relaxation behavior measuring of transmitted light through ferrofluids film", Appl. Phys. B **82** (2006) 81–84.
- [39] Laskar J.M., Philip J. and Raj B., "Experimental evidence for reversible zippering of chains in magnetic nanofluids under external magnetic fields", Phys. Rev. E **80** (2009) 041401.
- [40] Brown R., "A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies", Philos. Mag. **4** (1828) 161–173.
- [41] Einstein A., "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen", Ann. Phys. **322** (1905) 549–560.
- [42] Fowler R.H., "Statistical Mechanics: The Theory of the Properties of Matter in Equilibrium", 2nd ed. (Cambridge: Cambridge University Press, 1936).
- [43] Goya G.F., Berquó T.S., Fonseca F.C. and Morales M.P., "Static and dynamic magnetic
-

- properties of spherical magnetite nanoparticles*", J. Appl. Phys. **94** (2003) 3520–3528.
- [44] Batlle X., Pérez N., Guardia P., Iglesias O., Labarta A., Bartolomé F., García L.M., Bartolomé J., Roca A.G., Morales M.P. and Serna C.J., "*Magnetic nanoparticles with bulklike properties (invited)*", J. Appl. Phys. **109** (2011) 07B524.
- [45] Castrillón García M., "*Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas*", Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza (2012).
- [46] Bentley A.K., Ellis A.B., Lisensky G.C. and Crone W.C., "*Suspensions of nickel nanowires as magneto-optical switches*", Nanotechnology **16** (2005) 2193–2196.
- [47] Geng S., Yang H., Ren X., Liu Y., He S., Zhou J., Su N., Li Y., Xu C., Zhang X. and Cheng Z., "*Anisotropic Magnetite Nanorods for Enhanced Magnetic Hyperthermia*", Chem. - An Asian J. (2016).
- [48] García Ovejero J., "*Nanopartículas magneto-plasmódicas para aplicaciones biomédicas*", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2018).
- [49] López-Viota Gallardo J., "*Fluidos magnetorreológicos en medio acuoso*", Tesis Doctoral, Universidad de Granada (2006).
- [50] Grahame D.C., "*The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*", Chem. Rev. **41** (1947) 441–501.
- [51] Rosen M.J., "*Surfactants and Interfacial Phenomena*", 3rd Ed. (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2004).
- [52] Atkins P. and Jones L., "*Principios de Química: Los Caminos Del Descubrimiento*", 3ª ed. (Editorial Médica Panamericana, 2006).
- [53] Cheng D.K., "*Field and Wave Electromagnetics*", 2nd ed. (Addison-Wesley Publishing Company, 1989).
- [54] Van de Hulst H.C., "*Light Scattering by Small Particles*" (New York: Dover Publications, Inc., 1981).
- [55] Zhao Y., Lv R.Q., Zhang Y. and Wang Q., "*Novel optical devices based on the transmission properties of magnetic fluid and their characteristics*", Opt. Lasers Eng. **50** (2012) 1177–1184.
- [56] Wu K.T., Yao Y.D. and Huang H.K., "*Comparison of dynamic and optical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ferrofluid emulsion in water and oleic acid under magnetic field*", J. Magn. Magn. Mater. **209** (2000) 246–248.
- [57] Rao G.N., Yao Y.D., Chen Y.L., Wu K.T. and Chen J.W., "*Particle size and magnetic field-induced optical properties of magnetic fluid nanoparticles*", Phys. Rev. E **72** (2005) 031408.
- [58] Chen L., Li J., Qiu X., Lin Y., Liu X., Miao H. and Fu J., "*Magneto-optical effect in a system of colloidal particle having anisotropic dielectric property*", Opt. Commun. **316** (2014) 146–151.
- [59] Bai X., Pu S. and Wang L., "*Optical relaxation properties of magnetic fluids under externally magnetic fields*", Opt. Commun. **284** (2011) 4929–4935.
- [60] Vales-Pinzón C., Alvarado-Gil J.J., Medina-Esquivel R. and Martínez-Torres P., "*Polarized light transmission in ferrofluids loaded with carbon nanotubes in the presence of a uniform magnetic field*", J. Magn. Magn. Mater. **369** (2014) 114–121.
- [61] Szczytko J., Vaupotič N., Osipov M.A., Madrak K. and Górecka E., "*Effect of dimerization on the field-induced birefringence in ferrofluids*", Phys. Rev. E **87** (2013) 062322.
- [62] Lin J.-F., Tsai C.-C. and Lee M.-Z., "*Linear birefringence and dichroism in citric acid coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles*", J. Magn. Magn. Mater. **372** (2014) 147–158.
- [63] Puspitaningrum A., Taufiq A., Hidayat A., Sunaryono, Hidayat N. and Samian, "*Optical Properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Fluid from Iron Sand*", IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **202** (2017) 012054.
- [64] Rablau C., Vaishnav P., Sudakar C., Tackett R., Lawes G. and Naik R., "*Magnetic-field-induced optical anisotropy in ferrofluids: A time-dependent light-scattering*

- investigation*", Phys. Rev. E **78** (2008) 051502.
- [65] Nepomnyashchaya E.K., Prokofiev A.V., Velichko E.N., Pleshakov I.V. and Kuzmin Y.I., "Investigation of magneto-optical properties of ferrofluids by laser light scattering techniques", J. Magn. Magn. Mater. **431** (2017) 24–26.
- [66] Eloi M.T.A., Santos J.L., Morais P.C. and Bakuzis A.F., "Field-induced columnar transition of biocompatible magnetic colloids: An aging study by magnetotransmissivity", Phys. Rev. E **82** (2010) 021407.
- [67] Levitin E.Y., Kokodiy N.G., Timanjuk V.A., Vedernikova I.O. and Chan T.M., "Measurements of the size and refractive index of  $Fe_3O_4$  nanoparticles", Inorg. Mater. **50** (2014) 817–820.
- [68] Felbacq D., Tayeb G. and Maystre D., "Scattering by a random set of parallel cylinders", J. Opt. Soc. Am. A **11** (1994) 2526.
- [69] Lee S.-C. and Grzesik J.A., "Light scattering by closely spaced parallel cylinders embedded in a semi-infinite dielectric medium", J. Opt. Soc. Am. A **15** (1998) 163.
- [70] Lou W. and Charalampopoulos T.T., "On the electromagnetic scattering and absorption of agglomerated small spherical particles", J. Phys. D. Appl. Phys. **27** (1994) 2258–2270.
- [71] Jones A.R., "Scattering efficiency factors for agglomerates for small spheres", J. Phys. D. Appl. Phys. **12** (1979) 1661–1672.
- [72] Raşa M., "Improved formulas for magneto-optical effects in ferrofluids", J. Magn. Magn. Mater. **201** (1999) 170–173.
- [73] Bhatt H., Patel R. and Mehta R. V., "Magnetically induced Mie resonance in a magnetic sphere suspended in a ferrofluid", J. Opt. Soc. Am. A **27** (2010) 873.
- [74] Du B., Yang D., Bai Y., Yuan Y., Xu J., Jiang Y. and Wang M., "Ultralong time response of magnetic fluid based on fiber-optic evanescent field", Appl. Opt. **55** (2016) 5585.
- [75] Pu S., Chen X., Di Z. and Xia Y., "Relaxation property of the magnetic-fluid-based fiber-optic evanescent field modulator", J. Appl. Phys. **101** (2007) 053532.
- [76] Sakhnini L. and El-Hilo M., "Time dependence of light transmission in nanoparticle ferrofluids", J. Magn. Magn. Mater. **322** (2010) 1669–1672.
- [77] Kruse T., Spanoudaki A. and Pelster R., "Monte Carlo simulations of polydisperse ferrofluids: Cluster formation and field-dependent microstructure", Phys. Rev. B **68** (2003) 054208.
- [78] Tanygin B.M., Shulyma S.I., Kovalenko V.F. and Petrychuk M. V., "Ferrofluid nucleus phase transitions in an external uniform magnetic field", Chinese Phys. B **24** (2015) 104702.
- [79] Tanygin B.M., Kovalenko V.F., Petrychuk M.V. and Dzhan S.A., "Molecular dynamics study of the primary ferrofluid aggregate formation", J. Magn. Magn. Mater. **324** (2012) 4006–4010.
- [80] Wang Z., Holm C. and Müller H.W., "Molecular dynamics study on the equilibrium magnetization properties and structure of ferrofluids", Phys. Rev. E **66** (2002) 021405.
- [81] Satoh A., Chantrell R.W. and Coverdale G.N., "Brownian Dynamics Simulations of Ferromagnetic Colloidal Dispersions in a Simple Shear Flow", J. Colloid Interface Sci. **209** (1999) 44–59.
- [82] Shulyma S.I., Tanygin B.M., Kovalenko V.F. and Petrychuk M.V., "Magneto-optical extinction trend inversion in ferrofluids", J. Magn. Magn. Mater. **416** (2016) 141–149.
- [83] Bakuzis A.F., Branquinho L.C., Castro L.L., Eloi M.T.A. and Miotto R., "Chain formation and aging process in biocompatible polydisperse ferrofluids: Experimental investigation and Monte Carlo simulations", Adv. Colloid Interface Sci. **191–192** (2013) 1–21.
- [84] Solovyova A.Y., Elfimova E.A., Ivanov A.O. and Camp P.J., "Modified mean-field theory of the magnetic properties of concentrated, high-susceptibility, polydisperse ferrofluids", Phys. Rev. E **96** (2017) 052609.
- [85] Jund P., Kim S.G., Tománek D. and Hetherington J., "Stability and Fragmentation of Complex Structures in Ferrofluids", Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3049–3052.
-



- [86] Lv R.-Q., Zhao Y., Li H. and Hu H.-F., "Theoretical Analysis and Experimental Measurement of Birefringence Properties in Magnetic Fluid Subjected to Magnetic Field", *IEEE Trans. Magn.* **51** (2015) 1–5.
- [87] Jafari A., Tynjälä T., Mousavi S.M. and Sarkomaa P., "Simulation of heat transfer in a ferrofluid using computational fluid dynamics technique", *Int. J. Heat Fluid Flow* **29** (2008) 1197–1202.
- [88] Zhao Y., Lv R.-Q., Li H. and Wang Q., "Simulation and Experimental Measurement of Magnetic Fluid Transmission Characteristics Subjected to the Magnetic Field", *IEEE Trans. Magn.* **50** (2014) 1–7.
- [89] Tasker A., Chantrell R.W., Miles J.J., Parker M.R. and Bradbury A., "Monte-Carlo simulations of light transmission in dispersions of paramagnetic particles", *IEEE Trans. Magn.* **24** (1988) 1671–1673.
- [90] Zhao Y., Zhang Y., Lv R.-Q. and Wang Q., "Novel optical devices based on the tunable refractive index of magnetic fluid and their characteristics", *J. Magn. Magn. Mater.* **323** (2011) 2987–2996.
- [91] Zhao Y., Wu D., Lv R.-Q. and Li J., "Magnetic Field Measurement Based on the Sagnac Interferometer With a Ferrofluid-Filled High-Birefringence Photonic Crystal Fiber", *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **65** (2016) 1503–1507.
- [92] Otmani H., Bouchemat M., Bouchemat T., Lahoubi M., Pu S. and Deghdak R., "Magneto-optical properties of magnetic photonic crystal fiber of terbium gallium garnet filled with magnetic fluid", *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* **22** (2016) 24–28.
- [93] Pu S., Bai X. and Wang L., "Temperature dependence of photonic crystals based on thermoresponsive magnetic fluids", *J. Magn. Magn. Mater.* **323** (2011) 2866–2871.
- [94] Miao Y., Wu J., Lin W., Zhang K., Yuan Y., Song B., Zhang H., Liu B. and Yao J., "Magnetic field tunability of optical microfiber taper integrated with ferrofluid", *Opt. Express* **21** (2013) 29914.
- [95] Pu S., Chen X., Chen Y., Xu Y., Liao W., Chen L. and Xia Y., "Fiber-optic evanescent field modulator using a magnetic fluid as the cladding", *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 093516.
- [96] Rodriguez-Schwendtner E., Navarrete M.-C., Diaz-Herrera N., Gonzalez-Cano A. and Esteban O., "Advanced Plasmonic Fiber-Optic Sensor for High Sensitivity Measurement of Magnetic Field", *IEEE Sens. J.* **19** (2019) 7355–7364.
- [97] Luo L., Pu S., Dong S. and Tang J., "Fiber-optic magnetic field sensor using magnetic fluid as the cladding", *Sensors Actuators A Phys.* **236** (2015) 67–72.
- [98] Miao Y., Zhang K., Liu B., Lin W., Zhang H., Lu Y. and Yao J., "Ferrofluid-Infiltrated Microstructured Optical Fiber Long-Period Grating", *IEEE Photonics Technol. Lett.* **25** (2013) 306–309.
- [99] Tang J., Pu S. and Dong S., "Single-beam Mach-Zehnder micro-interferometer based on magnetic fluids", *Optik (Stuttg.)* **126** (2015) 2934–2936.
- [100] Zhang N.M.Y., Dong X., Shum P.P., Hu D.J.J., Su H., Lew W.S. and Wei L., "Magnetic field sensor based on magnetic-fluid-coated long-period fiber grating", *J. Opt.* **17** (2015) 065402.
- [101] Rao J., Pu S., Yao T. and Su D., "Ultrasensitive Magnetic Field Sensing Based on Refractive-Index-Matched Coupling", *Sensors* **17** (2017) 1590.
- [102] Malitson I.H., "Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica", *J. Opt. Soc. Am.* **55** (1965) 1205.
- [103] Kedenburg S., Vieweg M., Gissibl T. and Giessen H., "Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region", *Opt. Mater. Express* **2** (2012) 1588.
- [104] Mueller S., Llewellyn E.W. and Mader H.M., "The rheology of suspensions of solid particles", *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **466** (2010) 1201–1228.
- [105] Hunt C.P., Moskowitz B.M. and Banerjee S.K., "Magnetic Properties of Rocks and Minerals," in *Rock Physics & Phase Relations* (American Geophysical Union (AGU),

- 1995).
- [106] Querry M.R., "Optical Constants" (Contractor Report CRDC-CR-85034 Universtity of Missouri, 1985).
- [107] Huard S., "Polarization of Light" (Hoboken, NJ: Jonh Wiley & Sons, Inc., 1997).
- [108] Dortmund Data Bank - DDB, "Liquid Dynamic Viscosity", <http://ddbonline.ddbst.com/VogelCalculation/VogelCalculationCGI.exe>
- [109] Pasquini C., "Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications", J. Braz. Chem. Soc. **14** (2003) 198–219.
- [110] Mie G., "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", Ann. Phys. **25** (1908) 377–445.
- [111] Lorenz L., "Lysbevægelse i og uden for en af plane Lysbølger belyst Kugle", Vidensk. Selsk. Skr. **6** (1890) 1–62.
- [112] Chettiar U.K. and Engheta N., "Internal homogenization: Effective permittivity of a coated sphere", Opt. Express **20** (2012) 22976.
- [113] Beadie G., Brindza M., Flynn R.A., Rosenberg A. and Shirk J.S., "Refractive index measurements of poly(methyl methacrylate) (PMMA) from 04–16  $\mu\text{m}$ ", Appl. Opt. **54** (2015) F139.
- [114] Lide D.R., "CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005" (2005).
- [115] King M. and Bowen A.M., "Optical Characterization of Sodium Lauryl Sulfate", Microsc. **60** (2012) 11–15.
- [116] Erdem D., Bingham N.S., Heiligtag F.J., Pilet N., Warnicke P., Heyderman L.J. and Niederberger M., "CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy for Magnetic and Magneto-Optical Applications", Adv. Funct. Mater. **26** (2016) 1954–1963.
- [117] Kozma I.Z., Krok P. and Riedle E., "Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet", J. Opt. Soc. Am. B **22** (2005) 1479.
- [118] CAS DataBase (Chemical Book), <https://www.chemicalbook.com/>
- [119] Lee S.-C., "Scattering by multiple parallel radially stratified infinite cylinders buried in a lossy half space", J. Opt. Soc. Am. A **30** (2013) 1320.
- [120] Kavaklıoğlu Ö. and Schneider B., "On Multiple Scattering of Radiation by an Infinite Grating of Dielectric Circular Cylinders at Oblique Incidence", Int. J. Infrared Millimeter Waves **29** (2008) 329–352.
- [121] Garnett J.C.M., "Colours in Metal Glasses and in Metallic Films", Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. **203** (1904) 385–420.
- [122] Bruggeman D.A.G., "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen", Ann. Phys. **416** (1935) 636–664.
- [123] Lichtenecker K., "Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgemeinen Prinzipien der stationären Strömung", Phys. Z. **32** (1931) 3255–3267.
- [124] Hashin Z. and Shtrikman S., "A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials", J. Appl. Phys. **33** (1962) 3125–3131.
- [125] Brosseau C., "Modelling and simulation of dielectric heterostructures: a physical survey from an historical perspective", J. Phys. D. Appl. Phys. **39** (2006) 1277–1294.
- [126] Sihvola A., "Electromagnetic Mixing Formulas and Applications" (London: IEEE, 1999).
- [127] Karkkainen K.K., Sihvola A.H. and Nikoskinen K.I., "Effective permittivity of mixtures: numerical validation by the FDTD method", IEEE Trans. Geosci. Remote Sens. **38** (2000) 1303–1308.
- [128] Martin J.C., Fornies-Marquina J.M. and Bottreau A.M., "Application of permittivity mixture laws to carbon black dielectric characterization by time domain reflectometry", Mol. Phys. **101** (2003) 1789–1793.
- [129] Sihvola A.H. and Kong J.A., "Effective permittivity of dielectric mixtures", IEEE Trans.

- Geosci. Remote Sens. **26** (1988) 420–429.
- [130] Sihvola A., "Homogenization principles and effect of mixing on dielectric behavior", *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* **11** (2013) 364–373.
- [131] Bergman D.J., "The dielectric constant of a composite material—A problem in classical physics", *Phys. Rep.* **43** (1978) 377–407.
- [132] Milton G.W., "Bounds on the complex permittivity of a two-component composite material", *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 5286–5293.
- [133] Engineering Toolbox (2016), "Permeability", [https://www.engineeringtoolbox.com/permeability-d\\_1923.html](https://www.engineeringtoolbox.com/permeability-d_1923.html)
- [134] Landau L.D. and Lifshitz E.M., "Fluid Mechanics", 2nd ed., *Course of Theoretical Physics* vol. 6 (Pergamon Press, 1987).
- [135] Belongie S., "Rodrigues' Rotation Formula", <http://mathworld.wolfram.com/RodriguesRotationFormula.html>
- [136] Weiland T., "Discretization Method for the Solution of Maxwell's Equations for Six-Component Fields.", *AEUE* **31** (1977) 116–120.
- [137] Simulia, "CST Studio Suite", <http://www.cst.com>
- [138] Clark G.C., Chu C.-M. and Churchill S.W., "Angular Distribution Coefficients for Radiation Scattered by a Spherical Particle", *J. Opt. Soc. Am.* **47** (1957) 81.