



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FISICA

Trabajo de Tesis de Maestría en Física Contemporanea:

***Estructura electrónica y local de nanopartículas
magnéticas de óxido de Fe(III): efectos de tamaño y
recubrimiento***

Tesista: Sergio Gonzalo Kruczenski Gainza

Directora: Silvana Stewart

Año: 2019

Agradecimientos

A la Dra. Patricia de la Presa (Instituto de Magnetismo Aplicado, Madrid, España) quién nos facilitó las muestras que forman parte de este trabajo de tesis y de los resultados de las caracterizaciones realizadas por difracción de rayos X, microscopía y magnéticas.

A la Dra. María del Puerto Morales (Departamento de Física de Materiales, UCM, Madrid), que sintetizó las muestras que se analizan en este trabajo

A Santiago Figueroa (LNLS, Campinas, Brasil), por su participación en los experimentos de absorción de rayos X.

A Eduardo Lede (IFLP, La Plata), quién nos ayudó en una primera etapa en el análisis de los espectros.

A Claudia Rodríguez Torres (IFLP, La Plata), por su ayuda brindada en el tratamiento de datos.

A Silvana Stewart por dirigirme en la tesis.

Resumen

En este trabajo de tesis estudiamos los aspectos estructurales locales y las transiciones electrónicas del hierro en nanopartículas de óxido de Fe(III) o maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), muestras originalmente diseñadas para examinar su respuesta a excitaciones magnéticas para una potencial utilización en hipertermia. Para ello analizamos los resultados de experimentos de absorción de rayos X en el borde K del hierro realizados mediante el empleo de luz sincrotrónica en muestras de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de distinto tamaño (entre 6 y 12 nm) y con dos tipos de recubrimiento orgánicos (APS y DMSA). Además, reproducimos mediante simulaciones la configuración de niveles de transición electrónica para energías de absorción cercanas al borde K del Fe. Analizamos cómo influye el tamaño de las nanopartículas y el tipo de recubrimiento en el entorno cercano a los átomos de Fe y en la configuración electrónica, cuyos efectos estén posiblemente vinculados con las propiedades magnéticas de estos sistemas.

Indice General

1	Introducción	1
1.1	Objetivo general y marco de referencia	1
1.2	Objetivos específicos.....	2
1.3	Metodología	2
1.4	Estructura de la tesis.....	3
1.5	Bibliografía.....	4
2.	Nanopartículas magnéticas.....	6
2.1	Nanomedicina.....	6
2.2	Nanopartículas magnéticas.....	6
2.2.1	Estructura cristalina de la magnetita y la maghemita.....	7
2.2.2	Aplicaciones médicas	8
2.2.3	Sistemas magnéticos ordenados. Energía de intercambio y anisotropía magnética	10
2.2.4	Partículas monodominio. Superparamagnetismo	11
2.2.5	Hipertermia magnética	13
2.2.6	Tasa de calentamiento	14
2.3	Bibliografía.....	15
3.	Fundamentos de la espectroscopía de absorción de rayos X	18
3.1	Rayos X.....	18
3.1.1	Emisión de rayos-X característicos	18
3.1.2	Radiación de sincrotrón.....	19
3.2	Interacción de los rayos X con la materia	19
3.2.1	Atenuación	19
3.2.2	Sección eficaz.....	20
3.2.3	Procesos de interacción	20
3.3	Espectroscopia de Absorción de Rayos X.....	23
3.3.1.	Ley de Lambert-Beer	24
3.3.2	Coefficiente de absorción	25
3.3.3	Espectro en la zona de absorción	26
3.4	Bibliografía.....	27
4.	Análisis de datos de absorción de rayos X.....	28
4.1	Región EXAFS.....	28
4.1.1	Fundamentos teóricos de EXAFS	28
4.1.2	Análisis de datos EXAFS	31

4.2 Región XANES	34
4.2.1 Fundamentos teóricos de XANES	34
4.2.2 Análisis de datos XANES	35
4.3 Región Pre-Borde	37
4.3.1 Fundamentos teóricos del Pre-Borde.....	38
4.3.2 Análisis de datos del Pre-Borde.....	38
4.4 Bibliografía.....	39
5. Descripción y caracterización de las nanopartículas de γ -Fe ₂ O ₃	41
5.1 Síntesis y caracterización de las nanopartículas.....	41
5.1.1 Síntesis de las nanopartículas	41
5.1.2 Recubrimiento de las nanopartículas.....	41
5.1.3 Caracterizaciones estructurales y microestructurales.....	42
5.1.4 Caracterización magnética.....	44
5.1.5 Eficiencia de calentamiento de las nanopartículas	45
5.2 Bibliografía.....	46
6. Estudio XAS de las nanopartículas de γ -Fe ₂ O ₃	47
6.1 Procedimiento Experimental	47
6.2 Análisis de los espectros en la región EXAFS	47
6.3 Análisis de los espectros de absorción en la región XANES	52
6.4 Análisis del espectro de absorción en la región del Pre-Borde	55
6.5 Bibliografía.....	60
7. Conclusiones.....	62
8. Apéndices	i
A.1 Configuración electrónica de los átomos.....	i
A.1.1 Ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrogeno	i
A.1.2 Configuración electrónica en un átomo con Z electrones	iv

1 Introducción

1.1 Objetivo general y marco de referencia

Es conocido el hecho que a escala nanoscópica los materiales exhiben propiedades físicas y químicas completamente diferentes de las que presentan en la micro o macroescala (Wolf-2008). Entre las razones que nos permiten comprender por qué se alteran los comportamientos a pequeña escala podemos enumerar a los efectos de superficie en el material y los fenómenos de naturaleza cuántica en la materia. En efecto, por un lado, el notable incremento de la relación superficie-volumen de la materia en la nanoescala nos permite asociar ciertos cambios observados en las propiedades fisicoquímicas con la relevancia que cobra la superficie. Por otra parte, cuando los electrones se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio que es comparable a la longitud de onda asociada al electrón –conocida como longitud de De Broglie – comienza a observarse el comportamiento cuántico (Wolf-2008).

En particular, en nanopartículas magnéticas, los efectos de superficie y tamaño cuántico dan lugar a fenómenos como el de superparamagnetismo y el de efecto túnel de la magnetización en partículas monodominio (Fiorani-2005, Tejada-1996). Asimismo, dada la importante fracción de átomos de superficie con una simetría local distinta, las nanopartículas tienen otro valor de anisotropía magnética respecto del que presenta el material en estado volumétrico. Otro efecto de la nanoescala está relacionado con la estructura del espectro de energía electrónica, que suele estar caracterizado por una alteración en el espaciado entre niveles (Hernando-2007). Esta modificación conlleva variaciones de la densidad de estados al nivel de Fermi y, consecuentemente, de las propiedades magnéticas intrínsecas de los materiales. Además, la estructura electrónica de las nanopartículas es también regulable mediante el enlace con diferentes tipos de moléculas.

La utilización de nanopartículas magnéticas puede tener una significativa incidencia en aplicaciones biomédicas como, por ejemplo, en tratamientos por hipertermia en los que es preciso ubicar las drogas en una región tumoral a fin de proceder al calentamiento local mediante la interacción de las nanopartículas con un campo magnético alterno (Akbarzadeh-2012, Guardia-2012). Las nanopartículas de óxido de hierro tales como la magnetita (Fe_3O_4) o su versión oxidada, la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), son las nanopartículas magnéticas más empleadas para aplicaciones biomédicas debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad (Laurent-2008, Tartaj-2011). Dado que para aplicaciones *in vivo* se debe prevenir que las nanopartículas sufran cambios en su estructura original, formen agregados y se degraden cuando se pone en contacto con el sistema biológico, se las suele recubrir con material polimérico u orgánico que sean biocompatibles. Por estas razones es que existe un gran interés en investigar las características de las nanopartículas de óxidos de hierro, que además de su relevancia tecnológica forman un sistema modelo para estudiar problemas de interés en física del estado sólido, entre los que podemos mencionar el efecto de tamaño sobre la estructura de

los niveles electrónicos y la estructura local de los átomos en superficie cuando son recubiertos por ciertos materiales.

El propósito de este trabajo es investigar las propiedades asociadas a aspectos estructurales locales y electrónicos del óxido de Fe(III) magnético o maghemita de tamaño nanométrico y con distintos recubrimientos para una potencial aplicación en hipertermia. Utilizaremos las técnicas de absorción de rayos X con el objeto de analizar experimentalmente y mediante simulaciones computacionales la estructura de un dado entorno atómico y la configuración de niveles de transición electrónica en el borde de absorción K del hierro. Este análisis brindará información de utilidad no solo para comprender los efectos de tamaño y recubrimiento sobre los espectros de absorción de las nanopartículas de óxido de Fe magnético, sino que también ayudará a la interpretación de los resultados macroscópicos sobre estos sistemas relacionados a su comportamiento magnético y su respuesta frente a excitaciones externas.

1.2 Objetivos específicos

- Estudiar mediante espectroscopia de absorción de rayos X las características estructurales locales y electrónicas de nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u óxido de Fe(III) (diámetros de 6 a 12 nm), con y sin recubrimiento con material orgánico, diseñadas para investigaciones relacionadas con su potencial uso en hipertermia.
- Investigar cómo influye el tamaño de las nanopartículas en la estructura local alrededor de los átomos de hierro, las modificaciones topológicas introducidas por el tipo de recubrimiento y la estructura de las transiciones electrónicas entre los niveles electrónicos del Fe.
- Reproducir mediante simulaciones computacionales los espectros de absorción de la región cercana al borde del hierro del óxido de Fe(III).

1.3 Metodología

El método de estudio consistirá en el empleo de la técnica de absorción de rayos X en el borde K del Fe en las regiones de energía del fotón cercana y extendidas del borde (XANES y EXAFS) para analizar el entorno local y la estructura electrónica de los átomos de hierro en muestras de nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u óxido de Fe(III). Las nanopartículas bajo estudio, de diámetros entre 6 y 12 nm, fueron sintetizadas por la Dra. M. Puerto Morales y colaboradores (Depto. de Física de Materiales, Universidad Complutense de Madrid (UCM), España), y diseñadas para examinar sus propiedades magnéticas y su eficiencia para un potencial uso en hipertermia (P. de la Presa-2012). A fin de brindar una descripción del sistema bajo estudio y de las características a relacionar con nuestras observaciones, describiremos los resultados concernientes a las caracterizaciones por difracción de rayos X, microscopía electrónica, propiedades

magnéticas y evaluación de la tasa específica de absorción de las nanopartículas cuando son sometidas a un campo magnético alterno, obtenidos por la Dra. P. la Presa y col. (Instituto de Magnetismo Aplicado de la UCM, Madrid).

También analizaremos los resultados experimentales de absorción de rayos X en el borde 1s del Fe obtenidos mediante el empleo de fuente de luz sincrotrónica en estas muestras de óxido de hierro (III) de distinto tamaño y recubrimiento. Estudiaremos en detalle la estructura de niveles de absorción cuando ocurren transiciones electrónicas desde el nivel interno 1s de los átomos de Fe de los óxidos en la región del Pre-Borde y XANES (K-Fe). Para profundizar en el entendimiento del origen de la estructura fina de los espectros XANES de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, recurriremos a simulaciones basadas en el método de diferencias finitas para resolver la ecuación de Schrödinger (Bunau-2009). Realizaremos una comparación cualitativa de esta región de energía con espectros patrones de los óxidos de hierro más comunes, con coordinaciones, estados de oxidación y geometrías conocidas. Posteriormente analizaremos de forma cualitativa y semicuantitativa el efecto de tamaño y recubrimiento en nanopartículas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esto nos permitirán indagar sobre las propiedades estructurales y electrónicas de las partículas, obteniendo información accesible por esta técnica gracias a su selectividad química y su alta sensibilidad al entorno atómico local del átomo absorbente, para luego vincular las características electrónicas y estructurales del sistema nanoscópico con propiedades macroscópicas.

En cuanto a la región EXAFS de los espectros de absorción de rayos X, el análisis nos proveerá de información sobre la estructura atómica local alrededor de los átomos de hierro. Utilizaremos la técnica EXAFS para obtener informaciones cualitativas, mediante la comparación de la función de distribución radial con patrones de estructuras conocidas, y entre las nanopartículas de distinto tamaño y recubrimiento, como así también con modelos teóricos que se utilizarán para ajustar los datos experimentales. El análisis de los espectros y la correspondiente función radial, nos permitirá comparar cualitativamente si la contribución de átomos de corto y medio rango se ve afectada por el tamaño y/o recubrimiento de las nanopartículas.

1.4 Estructura de la tesis

Esta tesis está estructurada en los capítulos que se describen a continuación:

Capítulo 2: Se presenta una descripción de las nanopartículas magnéticas y sus aplicaciones en el campo de la Nanomedicina, haciendo énfasis en el tratamiento por hipertermia. Se describen las características estructurales de los óxidos de Fe magnéticos, magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que por sus características de biocompatibilidad y biodegradabilidad son ampliamente utilizados en este campo. Además, aquí se describen las características magnéticas que presentan las nanopartículas, como el comportamiento superparamagnético, y los fundamentos básicos que posibilitan su uso en hipertermia magnética.

Capítulo 3: Se exponen los fundamentos teóricos de la interacción de la radiación con la materia y de la espectroscopia de absorción de rayos X, siendo esta última la técnica experimental utilizada en esta tesis para estudiar la estructura geométrica local y electrónica de las muestras.

Capítulo 4: Se describen los aspectos teóricos que dan lugar a la forma de los espectros de absorción de rayos X (XAFS, del inglés *X-ray Absorption Fine Structure*) y los procedimientos básicos referidos al tratamiento de datos. La descripción se presenta dividida en función de la energía absorbida, i) la estructura cercana al borde de absorción; ii) la región cercana (XANES) a unos 50 eV por encima del borde; y iii) a región extendida (EXAFS), que comprende de 50 a 1000 eV por encima del borde de absorción,

Capítulo 5: Se describe el proceso de síntesis utilizado para obtener las nanopartículas magnéticas de maghemita que son objeto de estudio de esta tesis (de la Presa-2012). Se resumen los principales resultados de las caracterizaciones estructural, morfológica y magnética realizados sobre las muestras, y se incluyen los resultados de la tasa específica de absorción al ser excitadas mediante la aplicación de un campo magnético alterno.

Capítulo 6: Se muestran los espectros de absorción en el borde K del Fe obtenidos en el sincrotrón LNLS de Campinas, Brasil, de las muestras de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de distinto tamaño (dentro del rango 6 a 12 nm), con y sin recubrimiento. Se presenta el análisis efectuado sobre cada región de energía del espectro, EXAFS, XANES y región del Pre-Borde, y los resultados obtenidos al reproducir mediante simulaciones computacionales la región XANES del espectro.

Capítulo 7: Se presentan las conclusiones generales de este trabajo de tesis.

1.5 Bibliografía

Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran, (2012), Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Res Lett.* 7, 144.

Barrow, M., Taylor, A., Fuentes-Caparrós, A.M., Sharkey, J., Daniels, L.M., Mandal, P., Park, B.K., Murray, P., Rosseinsky, M.J. and Adams, D.J., (2018). SPIONs for cell labelling and tracking using MRI: magnetite or maghemite. *Biomaterials science*, 6(1), pp.101-106.

Bunau and Y. Joly, (2009), Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations *J. Phys. : Condens. Matter* 21, 345501.

De la Presa, P., Luengo, Y., Multigner, M., Costo, R., Morales, M.P., Rivero, G. and Hernando, A., (2012). Study of heating efficiency as a function of concentration, size, and

applied field in γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(48), pp.25602-25610.

Fiorani, D. (2005), *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, Springer-Verlag New York Inc., New York, NY, United States,.

Guardia, P., Di Corato, R., Lartigue, L., Wilhelm, C., Espinosa, A., Garcia-Hernandez, M., Gazeau, F., Manna, L. and Pellegrino, T., (2012), Water-soluble iron oxide nanocubes with high values of specific absorption rate for cancer cell hyperthermia treatment. *ACS nano*, 6(4), pp.3080-3091.

Grande, A.H., (2007). *Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: La física actual en lucha contra la enfermedad*. *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat*, 101(2), pp.321-327..

Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. and Muller, R.N., (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical reviews*, 108(6), pp.2064-2110.

Newville (2004), *Fundamentals of XAFS*,
www.lehigh.edu/imi/teched/GlassCSC/SuppReading/Tutorials.pdf

Tartaj P., Morales M.P., Gonzalez Carreño T., Veintemillas Verdaguer S., and Serna, C.J., 2011. The iron oxides strike back: from biomedical applications to energy storage devices and photoelectrochemical water splitting. *Advanced Materials*, 23(44), pp.5243-5249.

Tejada J., Ziolo R.F., and Zhang, X.X., (1996). Quantum tunneling of magnetization in nanostructured materials. *Chemistry of materials*, 8(8), pp.1784-1792.

Wolf, (2008). *Nanophysics and Nanotechnology: an introduction to modern concepts in Nanoscience*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany,

2. Nanopartículas magnéticas

2.1 Nanomedicina

La nanotecnología es la actividad científico-tecnológica involucrada en el diseño, síntesis, caracterización y aplicación de materiales y dispositivos con al menos una de las dimensiones en la nanoescala (generalmente 1-100 nanómetros). El desarrollo de este campo, así como su inserción en las áreas de la salud y la medicina han dado lugar a la aparición de la Nanomedicina: ésta tiene como objetivo el desarrollo de herramientas para diagnosticar, prevenir y tratar enfermedades. Uno de los grandes retos en este proceso consiste en el desarrollo de “nanoterapias”, que consisten en poder dirigir, de forma selectiva, nanopartículas a los tejidos y órganos enfermos para su tratamiento, evitando así los efectos secundarios de los tratamientos actuales (Lechuga-2011).

Las principales ventajas de la utilización de los nanomateriales en aplicaciones biomédicas son:

- i) Su escala de tamaño similar a biomoléculas, tales como receptores, anticuerpos y ácidos nucleicos.
- ii) Algunas nanoestructuras presentan nuevas propiedades físicas que no presentan los mismos materiales a mayor escala.
- iii) Debido al tamaño nanométrico, estos nanosistemas presentan una elevada relación área superficial/volumen y por tanto una gran capacidad de carga terapéutica útil en su superficie (isótopos radiactivos o fármacos de quimioterapia) que se puede dirigir o encapsular en dicha nanoestructura.
- iv) Finalmente, estos sistemas, a través de procesos de direccionalización pasiva o activa, pueden realizar el proceso de liberación del fármaco de una forma mucho más controlada y reducir procesos de toxicidad y efectos adversos si se compara con formas tradicionales (Wang-2013)

2.2 Nanopartículas magnéticas

Uno de los sistemas más prometedores dentro del campo de materiales lo constituyen las nanopartículas magnéticas (NPM). Su principal ventaja es la posibilidad de manipulación bajo la influencia de un campo magnético externo. El desarrollo de las nanopartículas se ha dividido en numerosos campos de interés de acuerdo a la notable diferencia de materiales, métodos y aplicaciones. Debido a sus características químico-físicas, así como sus propiedades magnéticas, las NPM presentan una amplia gama de aplicaciones en sistemas de almacenamiento de datos, tintas de impresión, sellos magnéticos, como sistemas de refrigeración magnética, altavoces, en biotecnología, biomedicina y estudios medioambientales (Leslie-1996).

Las primeras nanopartículas preparadas como fluidos magnéticos estables se obtuvieron a inicios de la década de 1960 (Rosensweig-1982). Durante esos años también se observó que diferentes organismos eran capaces de sintetizar nanopartículas de magnetita de forma natural. En 1962 Lowenstan encontró la presencia de este tipo de partículas en la rádula de moluscos marinos (clase Polyplacophora) que son utilizadas como una especie de brújula natural que le permite orientarse con el campo magnético de la tierra en busca de zonas microaerofílicas (Lowenstam-1962).

2.2.1 Estructura cristalina de la magnetita y la maghemita

Dentro del campo de la biomedicina, especialmente en aplicaciones médicas, se han utilizado dos tipos de nanopartículas, se trata de nanopartículas de hierro, tanto de magnetita (Fe_3O_4), como de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A continuación describiremos sus estructuras cristalinas:

Estructura cristalina de la magnetita (Fe_3O_4)

Químicamente la magnetita (Fe_3O_4) es un óxido mixto de hierro, su composición corresponde a 27,6 % de oxígeno y 72,4 % de hierro. Cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras (FCC de oxígenos con $a = 8.40 \text{ \AA}$) con estructura de espinela inversa como se ilustra en la *Figura 2.1*, (Noval-2017). Su celda unitaria contiene 8 unidades de fórmula $(\text{Fe}^{3+})_8 [\text{Fe}^{2+}_8 \text{Fe}^{3+}_8] \text{O}_{32}$ donde () y [] designan los sitios de coordinación tetraédrica y octaédrica respectivamente (Greaves-1983). Los átomos de oxígeno forman una celda unitaria cúbica centrada en las caras y los cationes de hierro están alojados en los espacios intersticiales, las posiciones tetraédricas corresponden específicamente a cationes Fe^{3+} y en las posiciones octaédricas se alojan cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} por igual. La magnetita tiene la estructura espinela inversa porque los iones Fe^{3+} están en sitios tetraédricos y los iones Fe^{2+} en sitios octaédricos.

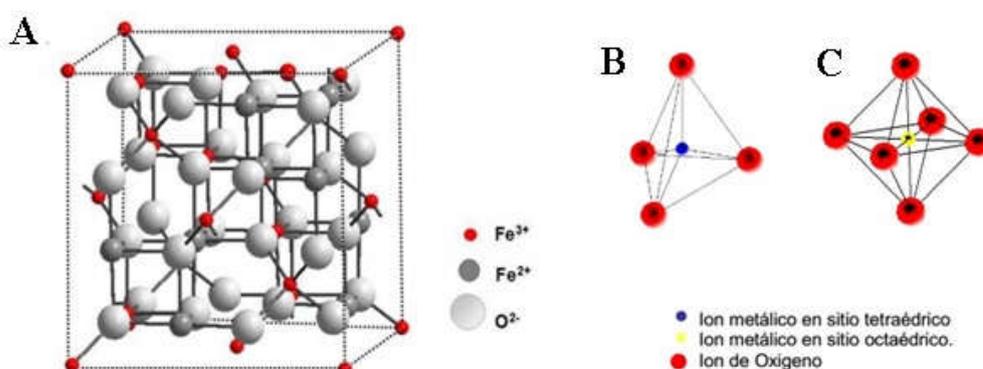


Figura 2.1 A: celda unitaria, B: sitios tetraédricos, C: sitios octaédricos

Estructura cristalina de la maghemita (γ -Fe₂O₃):

El cristal de maghemita tiene la misma estructura que la magnetita y puede ser considerada como una magnetita con deficiencia de Fe²⁺ con fórmula: (Fe³⁺)₈ [Fe³⁺_{40/3} □_{8/3}] O₃₂ donde □ representa una vacancia. La estructura maghemita puede obtenerse creando 8/3 de vacancias a partir de los 24 sitios ocupados por el Fe en la celda unitaria cubica de magnetita. Las vacancias se localizan en sitios de coordinación octaédrica

La naturaleza y el grado de ordenamiento de las vacancias de Fe en los sitios octaédricos ha sido el tema de muchas investigaciones. Si las vacancias catiónicas estuvieran distribuidas aleatoriamente en los sitios octaédricos, como se asumió en un principio, el grupo espacial sería Fd3m (Grau-2010). Braun observó que la magnetita exhibe la misma superestructura que la ferrita de litio (Li Fe₅ O₈), la cual es además una espinela con celda unitaria de composición: (Fe³⁺)₈ [Fe³⁺_{3/4} Li¹⁺_{1/4}]₁₆ O₃₂, y sugirió que esto se debía a ordenamiento similar en ambos compuestos (Braun-1952). En el grupo espacial P-4332 de la ferrita de Li, hay dos tipos de sitios octaédricos, uno con multiplicidad 12 en la celda unitaria, y uno con multiplicidad 4, que es el que está ocupado por Li. En la maghemita, la misma simetría existe si las vacancias de Fe están restringidas a estos sitios de multiplicidad 4, en lugar de estar distribuidas en los 16 sitios octaédricos (Shmakov-1995).

2.2.2 Aplicaciones médicas

El hierro como material presenta ventajas significativas: puede ser metabolizado por el organismo, la superficie de las NPM de óxido de hierro puede ser modificada para unir biomoléculas de interés, y su carácter superparamagnético hace que se “transformen” en magnéticas en presencia de un imán externo y retornen a su estado no magnético al retirar éste (sección 2.2.4) (Huber-2005; Laurent-2008; Pankhurst-2003).

Las aplicaciones biomédicas de las nanopartículas pueden clasificarse como *in vitro* o *in vivo*. El principal uso en aplicaciones *in vitro* está dirigido hacia el desarrollo de sistemas de nanodiagnóstico (Lai-2009; Lee-2011). Este tipo de sistemas ofrece una gran flexibilidad de diseño, ya que se puede aplicar a muestras muy reducidas de fluidos corporales o de tejidos, a partir de los cuales se puede llevar a cabo una detección específica en tiempos muy cortos, con gran precisión y sensibilidad (Chou -2011).

Las aplicaciones *in vivo* de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro se encuentran divididas en dos grupos fundamentales: herramientas de diagnóstico (agentes de contraste para resonancia magnética nuclear (Rosen-2012) o aplicaciones terapéuticas como hipertermia (sección 2.2.5) y liberación controlada de fármacos (Arruebo-2007). Para la aplicación terapéutica se sintetizan las nanopartículas de óxido de hierro y se recubren de un componente que las haga estables y solubles en agua, como por ejemplo

DMSA (ácido dimercaptosuccínico), luego se introduce en sangre una disolución acuosa de estas nanopartículas y mediante campos magnéticos, se concentran en la zona afectada y mediante el uso de campos magnéticos alternos se puede calentar la zona para eliminar las células afectadas.

El tamaño es un parámetro que influye de manera directa en el comportamiento de las nanopartículas ya que condiciona su farmacocinética y distribución en los tejidos. Si disminuye el tamaño de partícula se observa que aumenta su tiempo de vida media en sangre (Fig. 2.2).

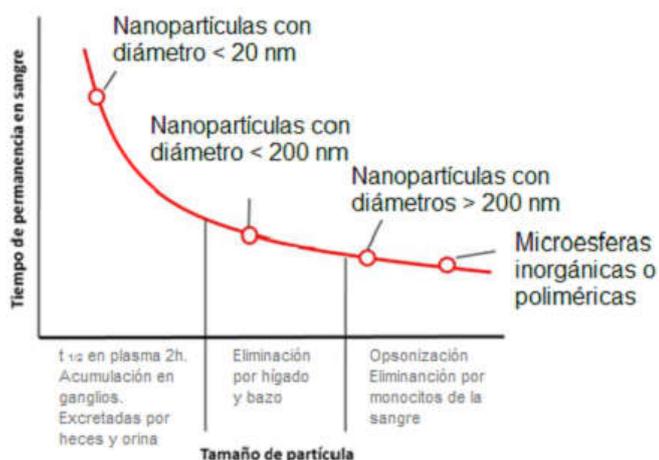


Figura 2.2: Esquema cualitativo del tiempo de permanencia en sangre de las nanopartículas en función del tamaño (Arruebo- 2007)

Otro parámetro que condiciona el comportamiento de las nanopartículas magnéticas es el recubrimiento superficial que se les aplica. Hay numerosas moléculas que se han empleado para el recubrimiento de nanopartículas de óxido de hierro (Hao-2010; Laurent-2011). Algunos de los recubrimientos más utilizados son: ácido dimercaptosuccínico (DMSA) y aminopropilsilano (APS). Estos recubrimientos logran que las nanopartículas se acumulen eficazmente en el interior celular y se puedan visualizar con microscopía óptica. En la Figura 2.3 se muestran los dos tipos de recubrimiento mencionados (Jesús M. de la Fuente-2012).

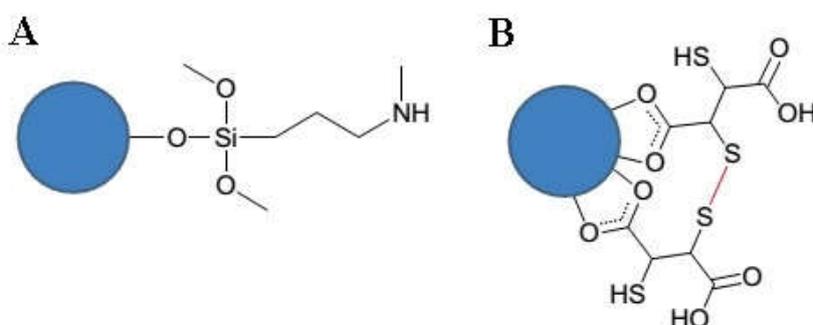


Figura 2.3 A: recubrimiento APS, B: recubrimiento DMSA

2.2.3 *Sistemas magnéticos ordenados. Energía de intercambio y anisotropía magnética.*

Un material se encuentra magnéticamente ordenado cuando por debajo de una cierta temperatura su sistema de espines (o momentos magnéticos atómicos) presenta un orden magnético de largo alcance. La configuración magnética del sólido depende del alineamiento relativo entre los espines de los átomos magnéticos (dando lugar a estados colineales ferro, ferri o antiferromagnéticos; o no colineales como de espines inclinados, helimagnéticos), y de la dirección de alineamiento de los espines en relación con los ejes característicos de la muestra, dada por la anisotropía magnética.

La orientación relativa entre los espines y la magnitud del acoplamiento entre los iones magnéticos viene determinada por la energía de intercambio:

$$E_{int} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \quad (2.1)$$

donde la suma se extiende a todos los pares de átomos i, j interactuantes con espines S_i y S_j . J_{ij} es la interacción de intercambio, que da cuenta de un efecto cuántico de origen electrostático debido al solapamiento de funciones de onda de electrones del mismo átomo o de diferentes átomos o iones. Como muestra la ecuación 2.1, esta interacción es esencialmente isótropa, depende de la orientación relativa entre los espines (Hernando 2001).

La anisotropía magnética da cuenta de cómo depende la energía de un sistema de momentos magnéticos ordenados entre sí con la orientación de dichos momentos respecto a los ejes característicos de la muestra, como pueden ser los ejes cristalográficos de un cristal o el eje longitudinal de una muestra que tenga forma de aguja fina. La anisotropía magnética tiene su origen en una serie de mecanismos físicos concurrentes. La anisotropía microscópica o magnetocristalina encuentra su origen en la interacción espín-órbita, que tiende a acoplar el espín electrónico con su momento orbital. Este último interactúa electrostáticamente con las cargas que conforman la red cristalina, llevando de esta manera al espacio de espines, información sobre la estructura cristalina del material. Existe otro tipo de anisotropía macroscópica relacionada con la forma externa de la muestra. La forma de una partícula con magnetización elevada es la que determina la distribución de campo magnético en el espacio en torno a ella. Por ejemplo, en el caso de una muestra en forma de aguja, la energía magnética almacenada depende de la orientación de la magnetización respecto al eje de la aguja. Cuando por acción de un campo externo se magnetiza, lo hace en la dirección del eje de la aguja ya que de esa forma el campo que genera está más localizado y por ende hay menos energía almacenada (Hernando-2001)

2.2.4 Partículas monodominio. Superparamagnetismo

Si una muestra estuviera magnetizada espontáneamente en una única dirección, existiría una gran cantidad de energía magnetostática en el espacio que la rodea (Fig.2.4 a)). Para minimizar la energía total, el material se divide en regiones de entre uno y cientos de micrómetros denominadas dominios en las que los espines están alineados entre sí, esto es, los dominios son recintos de la muestra con magnetización uniforme (Fig. 2.4 b) y c)). Los dominios contiguos están separados por paredes de dominios denominadas *paredes de Bloch*. Como la orientación de la magnetización varía aleatoriamente entre dominios la muestra carece de una magnetización espontánea macroscópica. Bajo la acción de campos magnéticos externos aplicados, el proceso de magnetización de una muestra ocurre por el crecimiento de los dominios con orientación más próxima al campo por movimiento de las paredes que separan los dominios contiguos, y por la rotación de la magnetización hacia la dirección del campo, en caso de que estas dos direcciones no sean estrictamente paralelas.

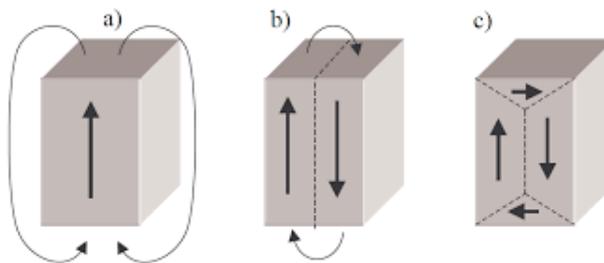


Figura 2.4: A medida que la muestra se divide en dominios las líneas de campo magnético disminuyen.

Para un material ordenado magnéticamente existe un tamaño crítico (D_C) por debajo del cual consiste en un solo dominio magnético o monodominio, aún bajo campos magnéticos externos nulos. Esto se debe a que, por debajo de ese tamaño característico, la pérdida de energía magnetostática que surge de la división en dominios magnéticos no llega a compensar las ganancias en energía de intercambio y de anisotropía magnética por la formación de paredes. Este tamaño es del orden del ancho de las paredes de dominio, que para materiales magnéticos típicos es del orden de las decenas de nanómetros.

La anisotropía magnética que tiende a mantener a una partícula monodominio magnetizada en una dirección particular es generalmente proporcional al volumen de la misma. La energía total de una partícula monodominio con simetría de tipo uniaxial, obtenida como la suma de la energía de anisotropía y la energía Zeeman, resulta:

$$E_B = KV \text{sen}^2 \theta - H\mu \cos \theta \quad (2.2)$$

Donde K es la energía de anisotropía por unidad de volumen (constante de anisotropía), V es el volumen de la partícula y H es un campo externo en la dirección del eje de simetría

(eje de fácil magnetización), θ es el ángulo entre el eje fácil y el momento magnético μ de la partícula. El campo aplicado rompe la simetría entre los dos sentidos asociados al eje de fácil magnetización (estados de mínima energía), disminuyendo el valor de la barrera que debe atravesar el momento magnético en uno de los sentidos (Fig.2.5).

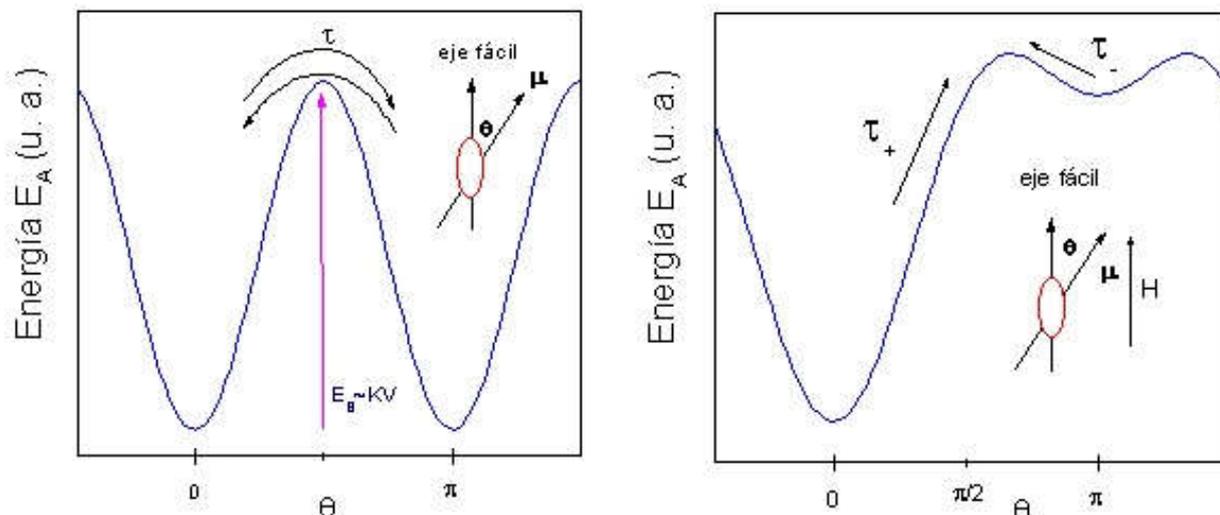


Figura 2.5: Energía de una partícula uniaxial como función del ángulo entre el momento magnético μ y el eje fácil. (Izquierda) Sin campo magnético aplicado. (Derecha) Con campo magnético aplicado en la dirección del eje fácil (figura tomada de Tueros, 2005). τ , τ_+ son los tiempos característicos de relajación superparamagnética.

A una cierta temperatura (que depende del material y el tamaño de las partículas), las agitaciones térmicas pueden ser suficientes como para que la dirección de magnetización se vuelva inestable y rote el momento magnético de la partícula entre los dos mínimos de energía (entre $\theta=0$ y $\theta=\pi$) atravesando la barrera de altura KV (fig.2.5). Como las interacciones de intercambio mantienen acoplados a los espines atómicos que contribuyen al momento magnético de la partícula, su rotación frente a las excitaciones térmicas se da con cierta coherencia, en un fenómeno similar al paramagnetismo para el momento magnético de una partícula. Debido a esta analogía y a que el momento magnético en juego es del orden de $10^3 \mu_B$ o mayor es que al fenómeno se lo conoce como superparamagnetismo.

Una característica de las nanopartículas en estado superparamagnético es que en ausencia de campo aplicado presentan coercitividad y remanencia nulas (o sea, no presentan histéresis). Esto significa que el campo magnético necesario que hay que aplicarles para lograr desmagnetizarlas una vez alcanzada la magnetización de saturación es cero. Ello implica que una vez que se retire el campo magnético aplicado no presentan ninguna magnetización. Este es un aspecto relevante cuando se considera el uso de nanopartículas magnéticas en biomedicina para tratamientos *in vivo*.

2.2.5 Hipertermia magnética

La reducida tolerancia a un aumento de temperatura por parte de células malignas, en comparación con la de las células sanas, ha motivado el uso de tratamientos de hipertermia como terapia de apoyo en paralelo con otros tratamientos para el cáncer como la quimioterapia y la terapia de radiación a fin de aumentar la eficacia de los mismos (van der Zee-2002; Wust-2002, Cruz-2017). La destrucción de células malignas por hipertermia se produce a través de dos procesos. Uno de ellos consiste en inducir una temperatura moderada, entre 39 y 46 °C, ocasionando al cabo de unas pocas horas daño celular y apoptosis (muerte celular generada por el propio organismo). El otro proceso, conocido como termoablación, consiste en incrementar la temperatura por encima de 46 °C, lo que en pocos minutos conduce a la muerte del tejido celular por necrosis, coagulación y carbonización (Cruz-2017).

En la hipertermia magnética, las nanopartículas actúan como transmisores de calor hacia zonas específicas, lo que permite conseguir un aumento de la temperatura de forma local. El calor absorbido por los tejidos es suministrado por las oscilaciones disipativas de los momentos magnéticos de las nanopartículas superparamagnéticas inducidas por un campo magnético oscilante externo de radiofrecuencias (RF). El proceso de calentamiento puede ser descrito en términos de los mecanismos de relajación de los momentos de las partículas que responden al campo alterno cambiando su orientación mediante la rotación colectiva de los espines (relajación de Néel) o por rotación mecánica de la partícula como un todo en una suspensión (relajación de Brown), como se esquematiza en la *Figura 2.6*. El predominio de uno u otro mecanismo de relajación depende del tamaño de las partículas. Para partículas pequeñas (menor a 7 nm para magnetita) domina la relajación de Néel, mientras que para partículas grandes domina la relajación de Brown. El calor suministrado es una función del tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas y de sus interacciones (principalmente interacciones dipolares y efectos de superficie o interfaz), dependiendo también del campo magnético alterno aplicado (amplitud y frecuencia) (Cruz-2017).

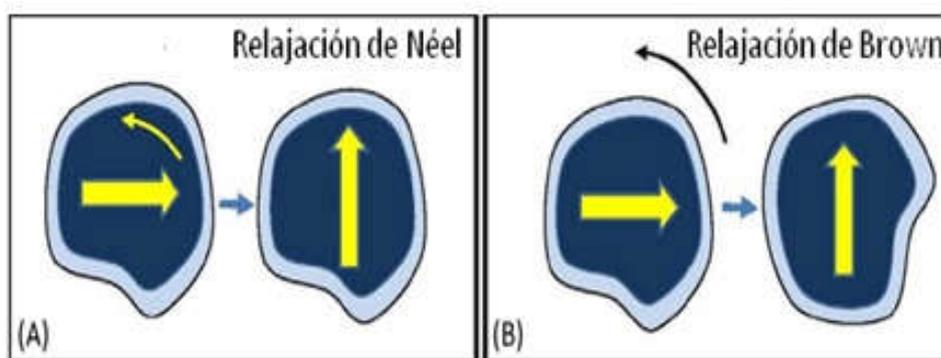


Figura 2.6: Representación de los mecanismos de relajación de Néel (A) y Brown (B), involucrados en la liberación de calor cuando nanopartículas superparamagnéticas son sometidas a un campo magnético alterno (modificada de Cruz 2017 et al.).

Para lograr una óptima eficiencia en el calentamiento que producen, las nanopartículas deben estar compuestas por un núcleo ferro o ferrimagnético, con elevado momento magnético, que sea estable frente a la oxidación y biocompatible. Los óxidos de hierro ferrimagnéticos, magnetita y maghemita, cumplen con esos requisitos y son abundantes en la naturaleza, por lo que son ampliamente utilizados en nanomedicina. Factores tales como el tamaño, la dispersión de tamaños y la forma de las nanopartículas dependen del método y de los parámetros de síntesis empleados. Al núcleo magnético se lo suele recubrir con un material que, dependiendo de la finalidad, puede ser inorgánico u orgánico. La finalidad del recubrimiento es limitar las interacciones interparticulares que conducen a la aglomeración de partículas, retardar el reconocimiento por el sistema reticuloendotelial que las eliminaría antes de cumplir su función y proteger al núcleo de la oxidación, en caso de núcleos metálicos. Además, a las nanopartículas se las mantiene en suspensiones estables en medios que puedan administrarse al cuerpo humano, como por ejemplo, en agua.

2.2.6 Tasa de calentamiento

El calentamiento generado por las nanopartículas magnéticas cuando son expuestas a un campo magnético alterno puede describirse a través del índice de absorción específico (SAR, *Specific Absorption Rat.*), que se define como la potencia absorbida (P) por la unidad de masa de las nanopartículas. El SAR puede determinarse midiendo el incremento de temperatura (ΔT) que experimenta una cierta masa formada por nanopartículas de masa m_{NP} suspendida en un líquido portador de masa m_l durante un intervalo de tiempo Δt bajo condiciones adiabáticas, a través de la expresión (González-Fernández-2009):

$$SAR = \frac{P}{m_{NP}} = \frac{m_l c_l + m_{NP} c_{NP}}{m_{NP}} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (2.3)$$

Donde c_l y c_{NP} son los calores específicos del líquido y las nanopartículas, respectivamente. Dado que las concentraciones de nanopartículas magnéticas del orden del 1% en peso o menores, la expresión anterior puede aproximarse a:

$$SAR = \frac{m_l c_l}{m_{NP}} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (2.4)$$

Donde el cociente $\Delta T/\Delta t$ puede determinarse a partir de la pendiente inicial de calentamiento al registrar la evolución de la temperatura de la muestra en función del tiempo al aplicar un campo de RF. El SAR depende de la amplitud (H_0) y la frecuencia (f) del campo magnético alterno aplicado y de las características de las nanopartículas, es decir, la composición, la forma y el tamaño.

2.3 Bibliografía

Arruebo, M., Fernández-Pacheco, R., Ibarra, R.M., and Santamaría, J. (2007). Magnetic nanoparticles for drug delivery. *Nano Today* 2, 22-32.

Braun, P. B. (1952), Crystal structure of BaFe₁₈O₂₇. *Nature* 170.4330: 708.

Chou, T.C., Hsu, W., Wang, C.H., Chen, Y.J., and Fang, J.M. (2011). Rapid and specific influenza virus detection by functionalized magnetic nanoparticles and mass spectrometry. *Journal of Nanobiotechnology* 9.

Cruz Maria Margarida Cruz, Liliana P. Ferreira, André F. Alves, Sofia G. Mendo, Paula Ferreira, Margarida Godinho, Maria Deus Carvalho, (2017), Nanoparticles for magnetic hyperthermia Capítulo 19, *Nanostructures for Cancer Therapy*, Elsevier Inc.

Gonzalez-Fernandez, M.A., Torres, T.E., Andrés-Vergés, M., Costo, R., De la Presa, P., Serna, C.J., Morales, M.P., Marquina, C., Ibarra, M.R. and Goya, G.F.,(2009). Magnetic nanoparticles for power absorption: Optimizing size, shape and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(10), pp.2779-2784.

Grau-Crespo, R., Al-Baitai, A. Y., Saadoune, I., & De Leeuw, N. H. (2010). Vacancy ordering and electronic structure of γ -Fe₂O₃ (maghemite): a theoretical investigation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(25), 255401.

Greaves, C. (1983):, A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in γ -Fe₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry* 49.3, 325-333.

Hao, R., Xing, R., Xu, Z., Hou, Y., Gao, S., and Sun, S. (2010). Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. *Advanced Materials* 22, 2729-2742.

Hernando A, (2007), *Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: La física actual en lucha contra la enfermedad.*, Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat. 101, N°. 2, pp 321-327,

Hernando A, J. M. Rojo, *Física de los materiales magnéticos*, Ed. Síntesis, Madrid, España (2001)

Huber, D.L. (2005). Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small* 1, 482-501.

Jesus M. de la Fuente (2012) *Nanobiotechnology Inorganic Nanoparticles vs Organic Nanoparticles-Vol. 4 Nanobiotechnology* edited by Jesus M. de la Fuente and V. Grazu. Ed Elsevier. 2012

Lai, Y., Yin, W., Liu, J., Xi, R., and Zhan, J. (2009). One-pot green synthesis and bioapplication of L-Arginine-capped superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Nanoscale research letters* 5, 302-307.

Laurent, S., and Mahmoudi, M. (2011). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: promises for diagnosis and treatment of cancer *International Journal of Molecular Epidemiology and Genetics* 2, 367-390.

Lechuga, L.M. (2011). Nanomedicina: aplicación de la nanotecnología en la salud. In *Biotecnología aplicada a la salud humana*, S.L. Edikamed, ed., pp. 98-112.

Lee, D.C., Smith, D.K., Heitsch, A.T., and Korgel, B.A. (2007). Colloidal magnetic nanocrystals: synthesis, properties and applications. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* 103, 351-402.

Leslie-Pelecky, D.L., and Rieke, R.D. (1996). Magnetic properties of nanostructured materials. *Chemistry of Materials* 8, 1770-1783.

Lowenstam, H. (1962). Magnetite in denticle capping in recent chitons (Polyplacophora). *Geological Society of America Bulletin* 73, 435-438.

Noval, V. E., Ochoa Puentes, C., & Carriazo, J. G. (2017). Magnetita (Fe₃O₄): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista Colombiana de Química*, 46(1), 42-59.

Pankhurst, Q.A., Connolly, J., Jones, S.K., and Dobson, J. (2003). Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics* 36, R167-R181.

Rosen, J.E., Chan, L., Shieh, D.B., and Gu, F.X. (2012). Iron oxide nanoparticles for targeted cancer imaging and diagnostics. *Nanomedicine : nanotechnology, biology, and medicine* 8, 275-290.

Rosensweig, R.E. (1982). Magnetic Fluids. *Scientific American* 247, 136 - 145.

Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L.V., and Muller, R.N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical reviews* 108, 2064-2110.

Shmakov, A. N., et al. "Vacancy Ordering in γ -Fe₂O₃: Synchrotron X-ray Powder Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy Studies. *Journal of Applied Crystallography* 28.2 (1995): 141-145.

van der Zee, J., 2002. Heating the patient: a promising approach? *Ann. Oncol.* 13, 1173–1184.

Wang, R., Billone, P.S., and Mullett, W.M. (2013). Nanomedicine in action: An overview of cancer nanomedicine on the market and in clinical trials. *Journal of Nanomaterials* 2013, 629681.

Wust, P., Hildebrandt, B., Sreenivasa, G., Rau, B., Gellermann, J., Riess, H., Felix, R., and Schlag, P.M. (2002). Hyperthermia in combined treatment of cancer. *The Lancet Oncology* 3, 487-497.

3. Fundamentos de la espectroscopia de absorción de rayos X

3.1 Rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhem Conrad Röntgen en la Universidad de Würzburg, Bavaria. Inicialmente Röntgen observó que ciertos cristales de bario, totalmente sellados con papel negro, eran luminiscentes al producirse cerca de ellos una descarga generada por un tubo de rayos catódicos. Por este trabajo sobre rayos-X, Röntgen recibió el primer premio Nobel de Física en 1901. Röntgen realizó una serie de pruebas para verificar si las propiedades ondulatorias, que ya eran conocidas para el rango óptico, eran satisfechas por este nuevo tipo de rayos. Pero debido a limitaciones experimentales no logró verificar estas propiedades, por lo que designó a estos rayos con una letra “x” (desconocido). La naturaleza de los rayos X fue motivo de varias controversias, en 1906, Barkla encontró que en los experimentos de dispersión los rayos X podrían ser polarizados y por lo tanto deberían ser ondas. Por el contrario, los estudios de W.H. Bragg sobre la ionización producida indicaban que los rayos X deberían ser partículas. Finalmente, se pudo clasificar a los rayos X como radiación electromagnética con longitudes ondas comprendidas aproximadamente entre 0.05 Å a 100 Å, presentando una naturaleza dual “onda-partícula”.

Desde la interpretación corpuscular, son partículas (fotones) de masa en reposo nula cuya energía E y momento P están relacionados a una onda de frecuencia ν y longitud de onda λ que viajan a la velocidad de la luz en el vacío c ($\lambda=c/\nu$) mediante las ecuaciones:

$$E = h\nu \quad , \quad P = h\nu/c \quad (3.1)$$

Los rayos X se pueden generar de diversas formas, algunas de las cuales describiremos a continuación.

3.1.1 Emisión de rayos X característicos

Uno de los métodos más conocido para producir rayos X es aquel en el que un electrón de una capa externa de un átomo llena una vacante de una capa interna previamente generada por algún proceso de excitación, como por ejemplo, una colisión inelástica de un electrón incidente con un electrón de una de las capas más profundas del átomo. Esta vacante será ocupada en un plazo muy corto de tiempo por el electrón de la capa externas emitiéndose, como consecuencia de esta transición, un fotón de radiación característica. Las energías observadas, en estos casos, están relacionadas con la energía de ligadura de ese electrón en la capa interna y de la energía de la capa que proviene el

electrón que va a ocupar esa vacante. Todas estas energías son propias del átomo involucrado por lo que reciben el nombre de energías características.

3.1.2 Radiación de sincrotrón

Se denomina radiación de sincrotrón a la radiación generada por partículas cargadas (generalmente electrones) acelerada a velocidades relativistas (cerca de la de la luz), forzada a seguir trayectorias curvas, en dispositivos en forma de anillos, llamados aceleradores de sincrotrón o sincrotrones. Los electrones, al ser acelerados, emiten radiación electromagnética. En un sistema de referencia no relativista, la distribución de ondas electromagnéticas radiadas es toroidal. Cuando los electrones son acelerados, esta radiación electromagnética será emitida tangencialmente a los puntos de inflexión de la órbita de desplazamiento de la carga eléctrica. La radiación sincrotrón cubre un amplio espectro energético, que va desde unos pocos eV hasta los rayos X duros (decenas de keV), que permite estudiar desde las transiciones de electrones fuertemente ligados al átomo hasta la estructura de virus y proteínas. El rango de energías emitidas dependerá de características del diseño del sincrotrón, como el radio del anillo y la velocidad a la que pueda acelerar a los electrones.

3.2 Interacción de los rayos X con la materia

La interacción entre los fotones y la materia tiene lugar a través de colisiones aisladas, sin que se produzcan otras interacciones entre dos colisiones. Por ello, los fotones no tienen un alcance definido al atravesar la materia sino una cierta probabilidad de atenuación por unidad de longitud, μ_l , que se denomina coeficiente de atenuación lineal, que es independiente del camino recorrido.

3.2.1 Atenuación

Si estudiamos la interacción entre un haz de fotones y una lámina de un determinado material de espesor dx , el número de fotones que interactúan por unidad de tiempo es proporcional al número de partículas incidentes N y al espesor de dicha lámina, es decir:

$$dN = -\mu_l \cdot N \cdot dx \quad (3.2)$$

Integrando la ecuación diferencial obtenemos,

$$N = N_0 \cdot e^{-\mu_l \cdot x} \quad (3.3)$$

Esta ecuación es válida siempre que:

- La radiación incidente sea monoenergética, es decir, el haz sea homogéneo

- b) El haz incidente este colimado, o sea que las trayectorias de los fotones sean paralelas y perpendiculares a la superficie del absorbente,
 c) El absorbente sea delgado.

Consecuentemente, la atenuación depende del valor de μ y del espesor del absorbente, y resulta que para absorber completamente un haz de fotones se requeriría un espesor infinito. El coeficiente de absorción definido, depende de la energía de los fotones y de la densidad y número atómico del absorbente y tiene dimensiones de *longitud*⁻¹. Por esta razón, se denomina coeficiente de absorción lineal. Los coeficientes de absorción lineal ofrecen el inconveniente de que varían con el estado físico o de agregación del absorbente. Para evitar esta dificultad, se multiplica y divide el exponente de la ecuación de atenuación por la densidad del absorbente, con lo que resulta:

$$N = N_0 e^{-(\rho x)\mu_1/\rho} \quad (3.4)$$

y se utiliza el coeficiente de absorción másico, $\mu = \mu_1/\rho$, cuyas unidades son $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. El coeficiente μ se puede escribir como:

$$\mu = \sigma \frac{N_A}{A} \quad (3.5)$$

Donde ρ es la densidad del material, N_A es el número de Avogadro, A es la masa atómica del elemento y σ es la sección eficaz total.

3.2.2 Sección eficaz

Si pensamos en un gas de partículas, estas se encuentran en continuo movimiento caótico, chocando unas contra otras. Es lógico pensar que cuanto mayor es el volumen de cada una de estas partículas mayor es la probabilidad de que choquen. Pues bien, a medida que avanza esta partícula lo que determina el choque o no con otras partículas es que la sección que presenta cada una de las partículas vistas de frente se corten a medida que la partícula avanza. A esta sección vista de frente es a lo que se le denomina sección eficaz y tiene unidades de área. En el mejor de los casos la partícula es una esfera y la sección eficaz será (imagen frontal de la esfera) una circunferencia. Si avanza en línea recta una distancia dx , los choques que recibirá serán tantos como partículas caigan en el volumen del cilindro de base σ y altura dx . En nuestro caso estas partículas son fotones, y cada uno de los procesos de interacción que veremos en la siguiente sección, presentarán una sección eficaz diferente.

3.2.3 Procesos de interacción

Los principales procesos de interacción de la radiación con la materia que prevalecen en la región de rayos X son tres. Ellos son el efecto fotoeléctrico, la dispersión Thomson y la dispersión Compton. Los cuáles describiremos a continuación.

Efecto fotoeléctrico

En éste caso, el fotón interacciona con un electrón ligado a un átomo, cediendo toda su energía al mismo. Parte de ésta energía es utilizada para vencer la energía de ligadura y la sobrante se transforma en energía cinética del electrón. Con lo cual, la consecuencia de una interacción fotoeléctrica es la emisión de electrones (fotoelectrones), debido a la absorción total de la energía del fotón por el electrón ligado.

La energía de emisión de los fotoelectrones es:

$$E_{fe} = E_f - E_b \quad (3.6)$$

donde $E_f = h\nu$ es la energía del fotón incidente y E_b la de ligadura del electrón al átomo. La probabilidad de la absorción fotoeléctrica depende de la energía del fotón E_f , de la energía de ligadura del átomo E_b y del número atómico del mismo. La probabilidad es mayor cuanto más ligados se encuentran los electrones al átomo. Así pues, los electrones de la capa K son los más afectados (aproximadamente el 80% de las interacciones fotoeléctricas se producen en la capa K), todo esto siempre y cuando E_f exceda la energía de ligadura de los electrones.

La sección eficaz fotoeléctrica σ_f es muy difícil de obtener a partir de cálculos teóricos; por este motivo los resultados de la teoría y de los experimentos deben apoyarse mutuamente.

Entre los bordes de absorción la sección varía con el número atómico Z y de la energía del fotón de la forma (Landau-1975):

$$\sigma_f \propto \frac{Z^n}{(h\nu)^m} \quad (3.7)$$

Donde los valores de m y n pueden tomar valores; $1 \leq m \leq 3$ y $4 < n < 4,6$. En la Fig. 3.1 se presenta un gráfico cualitativo de σ_f en función de $h\nu$.

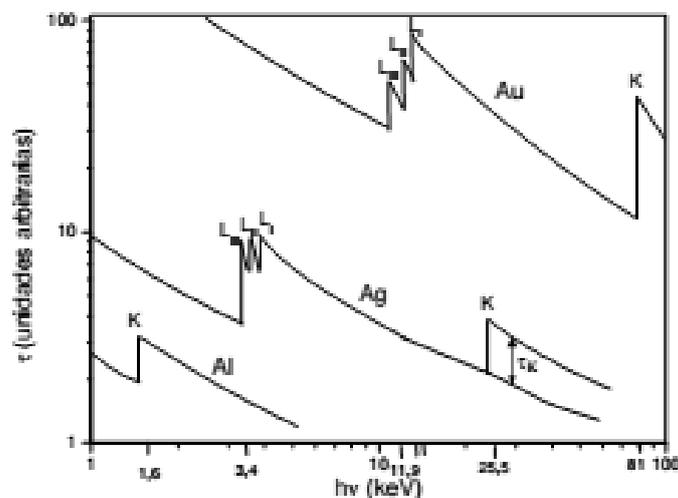


Figura 3.1 Sección eficaz fotoeléctrica en función de la energía del fotón incidente

Dispersión Thomson

J. J. Thomson explicó la dispersión de rayos X al incidir sobre un medio material, como la interacción clásica no relativista entre la onda electromagnética incidente y los electrones atómicos, que se consideran libres. Según esta aproximación clásica, el electrón que es afectado por la onda electromagnética comienza a oscilar con la frecuencia de aquélla. A raíz de estas oscilaciones, como se trata de una partícula cargada acelerada, irradia a su vez radiación de la misma frecuencia que la original. La sección eficaz diferencial por unidad de ángulo sólido es el cociente de la energía radiada por unidad de ángulo sólido sobre la energía incidente por unidad de área. En el caso en que la radiación incidente no está polarizada, este cociente resulta ser:

$$\frac{d\sigma_{Th}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2\theta) \quad (3.8)$$

Donde

$$r_0 = \frac{e^2}{m_0 c^2} \quad (3.9)$$

Es el llamado radio clásico del electrón.

Integrando en la ecuación (3.8) obtenemos la sección eficaz total de Thompson:

$$\sigma_{Th} = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \quad (3.10)$$

Vemos que σ_{Th} no depende de la energía; de todas maneras, esta expresión funciona razonablemente cuando se cumple $E_c \ll h\nu \ll m_0 c^2$, ya que si $h\nu \sim E_c$, falla la hipótesis de electrón libre y si $h\nu \sim m_0 c^2$ falla la aproximación no relativista en la expresión para el campo eléctrico del electrón oscilante.

Efecto Compton

El efecto Compton tiene lugar en la interacción de un fotón y un electrón débilmente ligado al átomo (cuando $E_b \ll E_f$) que se puede considerar como libre, tomándose entonces la colisión como elástica. Al chocar el fotón primario, de energía $h\nu$, el electrón resulta deflectado un ángulo θ , y con energía E_e , mientras que el fotón primario sufre una dispersión según un ángulo ϕ y su energía disminuye a $h\nu'$. El principio de conservación de la energía permite escribir, despreciando la energía de enlace del electrón

$$h\nu = h\nu' + E_e \quad (3.11)$$

La aplicación de los principios de conservación de la energía y cantidad de movimiento en condiciones relativistas permite calcular el valor de la energía del fotón dispersado, $h\nu'$:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)} \quad (3.12)$$

El efecto Compton, al igual que el fotoeléctrico, tiene como resultado un átomo residual ionizado, pero en este caso la vacante se produce en una capa poco profunda, por lo general la capa más externa (electrones de valencia), por lo que de emitirse radiación electromagnética de desexcitación será de baja energía. La sección eficaz Compton fue determinada por Klein y Nishina en 1928, que aplicaron la teoría cuántica de Dirac para obtener resultados que tuvieran en cuenta los aspectos cuánticos y relativistas del proceso. Para bajas energías, una aproximación de la sección eficaz Compton se puede escribir como:

$$\sigma_C = 8\pi \frac{r_0^2}{3} (1 - 3\alpha) \quad (3.13)$$

Donde $\alpha = E/m_0c^2$, siendo E la energía en reposo del electrón.

3.3 Espectroscopia de Absorción de Rayos X

En el rango de energías correspondiente a los rayos X la interacción de la radiación con la materia es principalmente debido al efecto fotoeléctrico. En éste caso, como mencionamos en la sección 3.2.3, el fotón incidente es absorbido por un electrón que se encuentra en un estado ligado a un átomo y, como consecuencia, el electrón es expulsado del mismo. Para que esto ocurra, la energía del fotón incidente debe ser mayor que la energía de enlace del electrón quedando el remanente disponible como energía cinética del electrón eyectado (ver *Fig. 3.2*). Posteriormente a un evento de absorción fotoeléctrica, en paralelo con la expulsión del fotoelectrón, el átomo queda en un estado excitado con un nivel electrónico profundo vacío (*core hole*). Este estado excitado decae luego de algunos femtosegundos luego del proceso de absorción, siendo dos los mecanismos principales de desexcitación: fluorescencia de rayos X y efecto Auger.

En la fluorescencia de rayos X, un electrón en un nivel energético superior llena el nivel electrónico vacío, y a consecuencia se produce la emisión de un fotón (con energías en el rango de los rayos X). En el efecto Auger, el primer evento es el mismo, un electrón de un nivel superior migra hacia el nivel profundo vacío, aunque en este caso de manera no radiativa y un segundo electrón es expulsado hacia el continuo como forma de desexcitación posterior al evento de absorción.

En general estos dos mecanismos coexisten, aunque a grandes energías ($> 2 \text{ KeV}$) la fluorescencia de rayos X es el proceso predominante, mientras que el efecto Auger prevalece a menores energías. Ambos fenómenos se encuentran representados de manera simplificada en la *Figura 3.2*

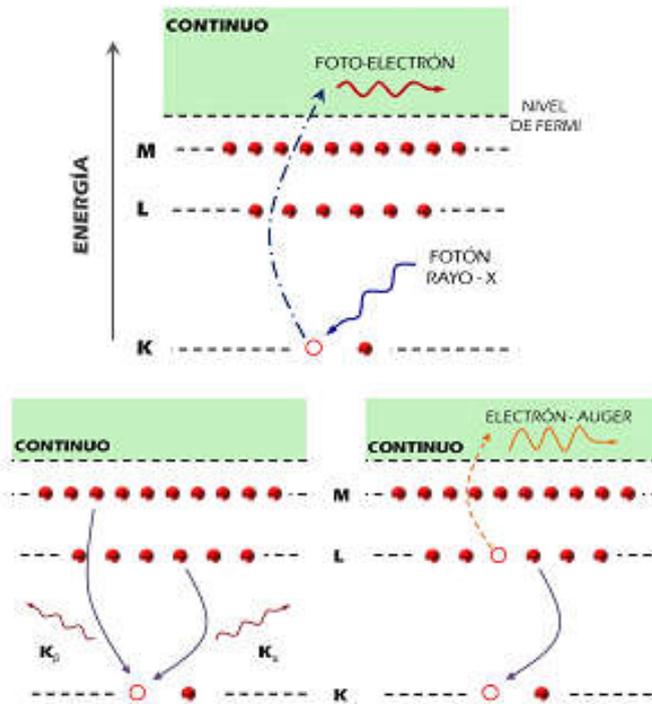


Figura 3.2 Representación esquemática de la absorción de rayos-X a través del efecto fotoeléctrico (arriba), y de los mecanismos de desexcitación posterior a la absorción, fluorescencia (abajo a la izquierda) y efecto Auger (abajo a la derecha)

3.3.1 Ley de Lambert-Beer

Analizando un haz de rayos X paralelos y mono-energéticos que incide perpendicularmente sobre un material (Fig.3.3).

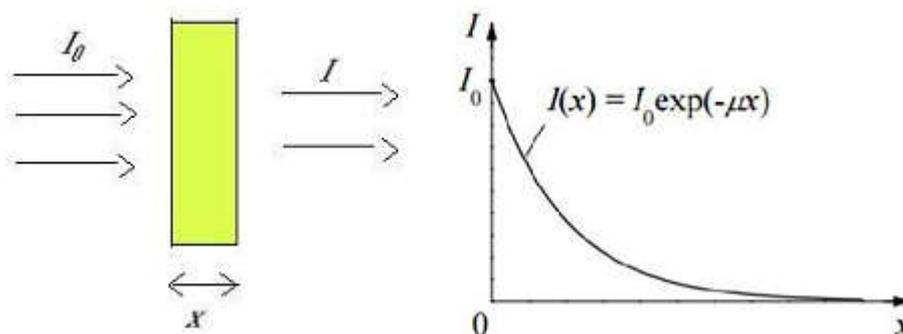


Figura 3.3 Esquema del proceso de absorción

Si llamamos I_0 a la intensidad del haz incidente (en número de fotones por unidad de área), I a la intensidad del haz transmitido y x al espesor que se atraviesa, el proceso de absorción (independiente del mecanismo de desexcitación posterior) puede ser cuantificado mediante la ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu(E) \cdot x} \quad (3.14)$$

Esta ley expresa que el número de fotones transmitidos I decrece exponencialmente con el espesor de la muestra (x) y con el coeficiente de absorción de la misma (μ), como vimos anteriormente. El modo más común de obtener el espectro de absorción $\mu(E)$ es mediante la medida de la intensidad incidente (I_0) y la intensidad transmitida (I) como función de la energía de los rayos-X incidentes. Entonces:

$$\mu(E) = \ln(I_0 / I) / x \quad (3.15)$$

Donde, como vimos en la sección (3.2.1), $\mu = \sigma \cdot \rho \cdot \frac{N_A}{A}$

Siendo σ la sección eficaz total dada por:

$$\sigma = \sigma_f + \sigma_{th} + \sigma_C \quad (3.16)$$

Pero como expresamos anteriormente, en el rango de energías correspondientes a los Rayos-X, el efecto fotoeléctrico es el proceso de interacción dominante, por lo cuál

$$\sigma = \sigma_f$$

3.3.2 Coeficiente de absorción

Al graficar el coeficiente de absorción en función de la energía, los datos experimentales muestran tres características generales, que son similares a las de la sección eficaz fotoeléctrica:

- a) un decrecimiento general de la absorción de rayos X al aumentar la energía incidente E . Esto se debe a que cuando la energía crece el coeficiente de absorción μ por el contrario decrece debido a que los fotones altamente energéticos tienen menor probabilidad de producir fotoelectrones.
- b) la presencia de un aumento abrupto de la absorción a determinada energía denominada borde de absorción. Los saltos se producen cuando la energía de los rayos X es igual a la energía requerida para excitar un electrón de las distintas capas electrónicas a un orbital desocupado. La estructura de niveles de energía de un átomo es propia de su número atómico por lo tanto, cada elemento tiene su propio conjunto de bordes de absorción identificados por la capa ionizada (K, L, M, etc.) como se muestra en la *Figura 3.4*.
- c) por encima del borde, una estructura oscilatoria que modula la absorción.

Esta característica es justamente la que presenta interés en la estructura fina de la absorción de rayos X (XAFS). Cuando es correctamente interpretada, contiene información estructural detallada, como distancias interatómicas y números de coordinación.

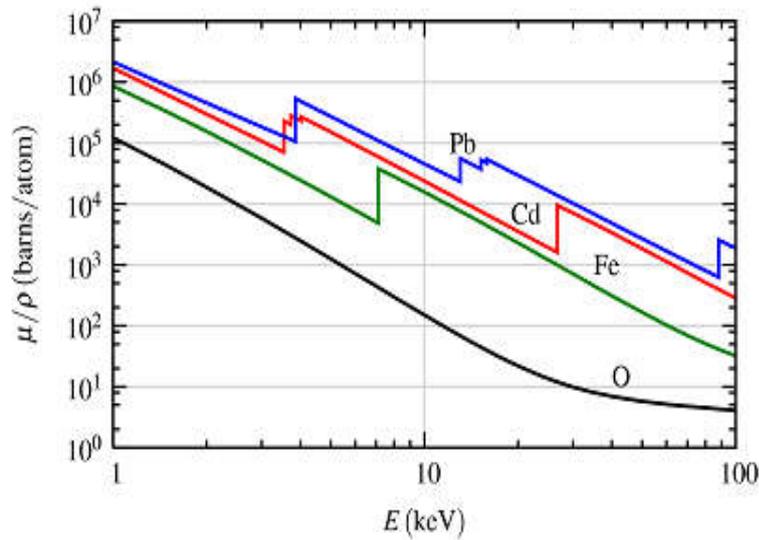


Figura 3.4 Coeficiente de absorción másico en función de la energía (barn= 10^{-24} cm²)

3.3.3 Espectro en la zona de absorción

En la Figura 3.5 se muestra una ampliación del espectro para el átomo de hierro, en un compuesto de Fe₂O₃, en la zona de la absorción del borde K.

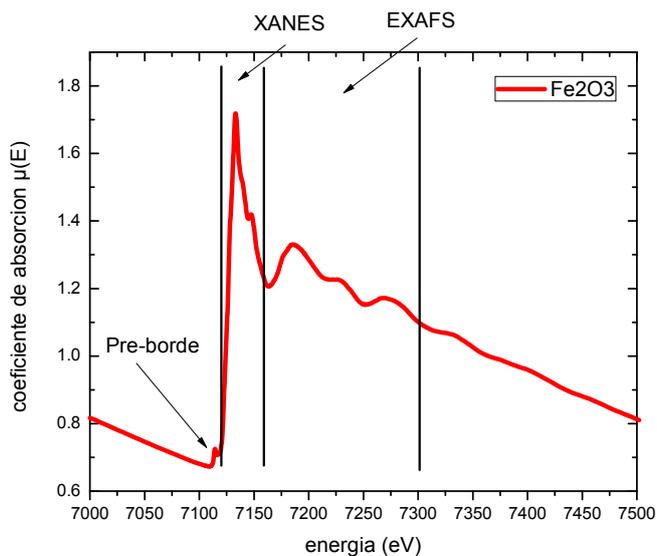


Figura 3.5 Espectro de absorción del borde K para un átomo de Fe en un compuesto Fe₂O₃

Habitualmente se describe el espectro dividiéndolo en tres regiones principales:

1. *Región del Pre-Borde:*

Esta región está comprendida, aproximadamente 30eV por debajo del borde de absorción y corresponde a las transiciones electrónicas con absorción de energía menor que la energía de ligadura, esto ocurre cuando el átomo absorbente posee estados desocupados o parcialmente desocupados por debajo del nivel de Fermi. Tales transiciones tienen pocas probabilidades y, por lo tanto, producen solamente pequeñas oscilaciones en el espectro de absorción.

2. *Región XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure):*

Está comprendida en la región de hasta unos 50 eV por encima del borde de absorción. El espectro XANES describe la región donde la longitud de onda del fotoelectrón es del orden de las distancias interatómicas y, debido a esto, su camino libre medio es lo suficientemente largo como para que le ocurran dispersiones múltiples antes de que regrese al átomo central. De este modo, el espectro XANES involucra dispersiones múltiples y transiciones a estados desocupados.

3. *Región EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure):*

Se llama así a la absorción en energía que ocurre en la región entre 50 hasta unos 1000 eV por encima del borde de absorción y que presenta oscilaciones más suaves en la absorción (estructura fina). Esta estructura fina posee información precisa sobre la estructura atómica local alrededor del átomo absorbente. En esta región, el camino libre medio del fotoelectrón es corto y las dispersiones múltiples se vuelven menos probables. Esto hace que las contribuciones más importantes al espectro EXAFS generalmente involucren sólo dos átomos, un absorbente y un retrodispersor, dando lugar a la dispersión simple.

3.4 Bibliografía

Cohen-Tannoudji, Claude; DIU, Bernard; Laloe, Frank. Quantum Mechanics, Volume 2. Quantum Mechanics, Volume 2, by Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe, pp. 626. ISBN 0-471-16435-6. Wiley-VCH, June 1986., 1986, p. 626.

Cohen-Tannoudji, Claude. Atoms in electromagnetic fields. World scientific, 1994.

Landau-Lifshitz Teoría Cuántica Volumen 4, Parte 1, segunda edición del curso de Física Teórica. Editorial Reverte S.A. Barcelona 1975

Sakurai, Jun John, et al. Modern quantum mechanics. Pearson, 2014.

4. Análisis de datos de absorción de rayos X

4.1 Región EXAFS

Se denomina región EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) a la zona del espectro comprendida entre 50 hasta unos 1000 eV por encima del borde de absorción y que presenta oscilaciones más suaves. Esta estructura fina posee información precisa sobre la estructura atómica local alrededor del átomo absorbente. En esta región, el camino libre medio del fotoelectrón es corto y las dispersiones múltiples se vuelven menos probables. Esto hace que las contribuciones más importantes al espectro EXAFS generalmente involucren sólo dos átomos, un absorbente y un retrodispersor, dando lugar a la dispersión simple.

4.1.1 Fundamentos teóricos de EXAFS

Las oscilaciones presentes en la región EXAFS básicamente tienen su origen en la interferencia entre la onda emitida (fotoelectrón) por el átomo emisor y la onda retrodispersada por los átomos vecinos. Si el átomo absorbente no posee ningún vecino cercano, el espectro de absorción tendrá solamente un aumento abrupto en el borde de absorción y, por encima del borde, una caída suave como se muestra en la *Figura 4.1.A*. Las modulaciones en el coeficiente de absorción surgen al considerar la interacción con un átomo B (*Fig.4.1.B*).

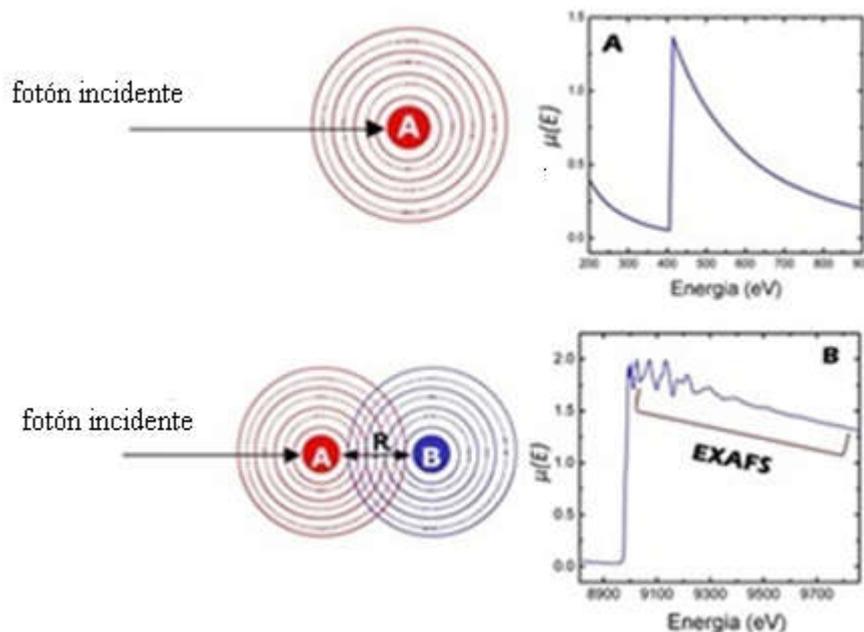


Figura 4.1: Espectro de absorción (a) de un átomo aislado A, (b) de una molécula diatómica AB

El fotoelectrón emitido por A es suficientemente rápido para ser tratado como un electrón libre y su función de onda puede ser considerada como una onda casi plana. Cuando alcanza el potencial del átomo vecino B, la onda es dispersada en todas las direcciones con una amplitud $F(k)$, que depende de la dirección y de la energía cinética del electrón. La onda retrodispersada vuelve al átomo absorbente A con una diferencia de fase total dada por el camino óptico recorrido hasta B (ida y vuelta), más una diferencia de fase causada por atravesar dos veces el potencial del átomo central A.

Para estudiar la región EXAFS, se define la función de estructura EXAFS $\chi(E)$ como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (4.1)$$

Donde $\chi(E)$ representa la señal en la región por arriba del borde de absorción, $\mu(E)$ es el coeficiente de absorción en función de la energía (medido experimentalmente), μ_0 sería la señal (hipotética) en ausencia de átomos vecinos y $\Delta\mu_0$ corresponde al salto en el borde de absorción, como vemos en la *Figura 4.2*:

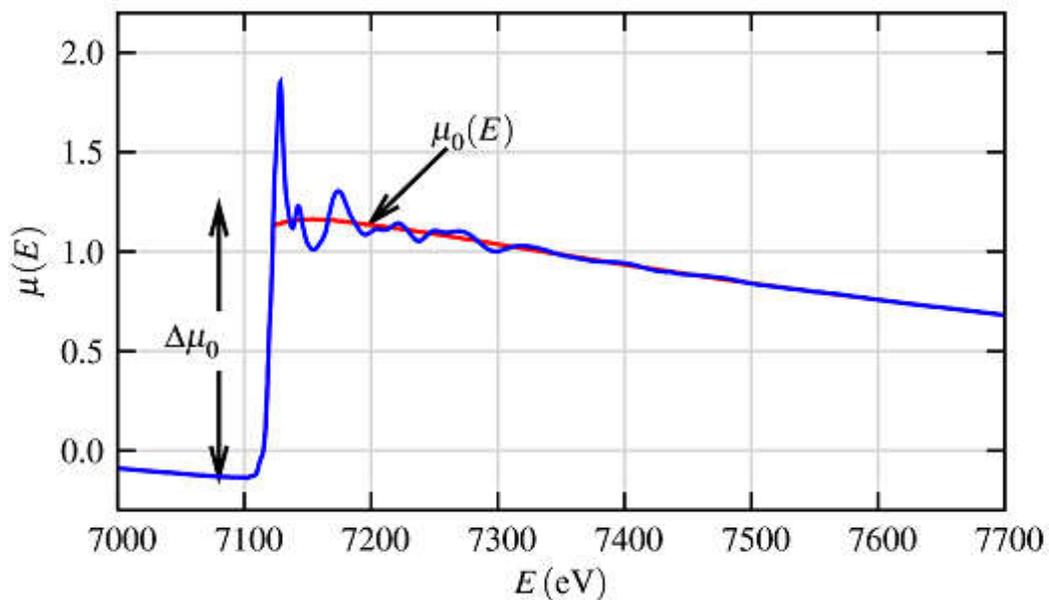


Figura 4.2 Cómo obtener la función de estructura EXAFS

En general, la señal EXAFS es interpretada considerando el comportamiento ondulatorio del fotoelectrón saliente, por lo cual es común transformar la energía de los rayos-X a número de onda (k) del fotoelectrón, definido como:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}} \quad (4.2)$$

Donde E es la energía del haz de rayos X incidente, E_0 es la energía del borde de absorción, m es la masa del electrón y \hbar la constante de Planck reducida ($\hbar = h/2\pi$). En términos mecánico-cuánticos, el proceso de absorción fotoeléctrica puede ser considerado como una transición entre 2 estados cuánticos: uno inicial ($|i\rangle$): fotón incidente (haz de rayos X) + electrón en un nivel profundo, por ejemplo 1s, y otro final $|f\rangle$: nivel profundo vacío (hueco) + fotoelectrón. El coeficiente de absorción, $\mu(E)$ será proporcional a la probabilidad de transición entre el estado inicial y el estado final, que teniendo en cuenta la Regla de Oro de Fermi será:

$$\mu(E) \propto |\langle i | \mathcal{H} | f \rangle|^2 \quad (4.3)$$

Donde H será el Hamiltoniano de un electrón en un campo electromagnético (considerando al fotón como una onda). Describiendo a la función de onda del fotoelectrón como una onda esférica: $\Psi(k, r) = \frac{e^{ikr}}{kr}$. Utilizando algunas aproximaciones, podemos obtener la función de estructura EXAFS (en función de k en este caso):

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} f_j(k)}{k R_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (4.4)$$

El subíndice j identifica a una determinada capa individual de átomos dispersores en torno al átomo absorbente, aproximadamente a la misma distancia. En la *Figura 4.3* se muestra un ejemplo de lo que podrían ser dos capas diferentes de átomos dispersores. N_j se refiere a la cantidad de dispersores en cada capa mientras que R_j se refiere a la distancia entre estos y el átomo absorbente

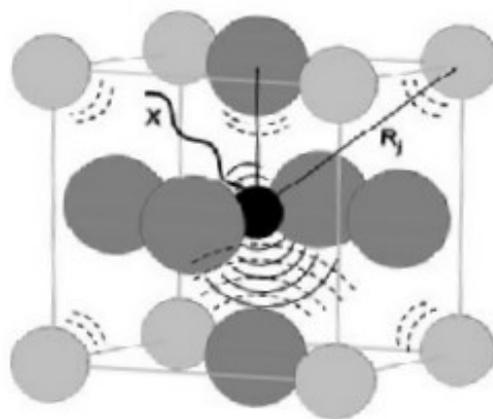


Figura 4.3: El átomo negro absorbe un fotón y libera un fotoelectrón (representado por una onda esférica) que es retrodispersada en los átomos vecinos generando ondas secundarias, que interfieren con la onda primaria.

Los factores $f(k)$ y $\delta(k)$ describen propiedades de dispersión del átomo vecino: $f(k)$ tiene en cuenta la amplitud de retrodispersión generada por el átomo vecino, mientras que $\delta(k)$ se refiere al cambio de fase. El desorden dinámico (térmico) o estático (defectos estructurales) origina que las distancias entre átomo absorbente y dispersor sean representadas por una distribución en torno a un valor central: $e^{-2k^2\sigma_j^2}$, el término σ^2 se conoce como factor de Debye-Waller. Para que la onda retrodispersada interfiera con la onda inicial (fotoelectrón expulsado), debe retornar con la misma longitud de onda de salida (retrodispersión elástica) y antes de que el átomo absorbente se desexcite, lo cual no siempre ocurre. Para considerar esta observación, se introduce un término de atenuación en donde $\lambda(k)$ es el camino libre medio del fotoelectrón (5-30 Å).

4.1.2 *Análisis de datos EXAFS*

El análisis del espectro EXAFS actualmente se realiza con códigos creados específicamente para éste análisis. En éste caso se utilizó el programa IFEFFIT, el cual describiremos brevemente a continuación.

IFEFFIT es un conjunto de programas interactivos para análisis de XAFS: *Athena*, *Artemis*, *Atoms* entre otros (Ravel-2005)

Athena es una interfaz gráfica interactiva para el procesamiento de datos EXAFS, que utiliza el programa Gnuplot para la visualización de gráficos. Maneja la mayoría de las funciones de interés para el manejo de datos, incluyendo depuración de errores, remoción de fondo, normalización, transformadas de Fourier, entre otras posibilidades (Ravel-2005).

Artemis es también una interfaz gráfica que se utiliza para ajuste de datos de EXAFS, a partir de los datos $\chi(k)$, y los parámetros de la estructura cristalina del material realiza un ajuste y permite obtener los parámetros de la función de estructura EXAFS. Se puede obtener la estructura cristalina con el programa *Atoms* o cargarla mediante un archivo de extensión .cif.

Atoms es un programa que provee información cristalográfica para quienes realizan espectroscopia de absorción de rayos X. Su función primaria es generar archivos de entrada para el popular código teórico de XAFS, el FEFF, a partir de datos cristalográficos. Éste puede producir también otras listas útiles de coordenadas atómicas, hacer cálculos usando tablas de coeficientes de absorción, y algunas otras funciones de interés. *Atoms* genera los archivos de entrada FEFF.INP, para materiales cristalinos (Ankudinov- 2002)

A continuación describiremos brevemente los pasos que se realizan para un análisis de datos EXAFS con el programa IFEFFIT a partir de los datos: $\mu(E)$ vs E (Ravel-2005, Bunker-2010)

1. *Promedio de las mediciones*: Se realiza un promedio de las mediciones realizadas para obtener el espectro $\mu(E)$ representativo (Fig. 4.4):

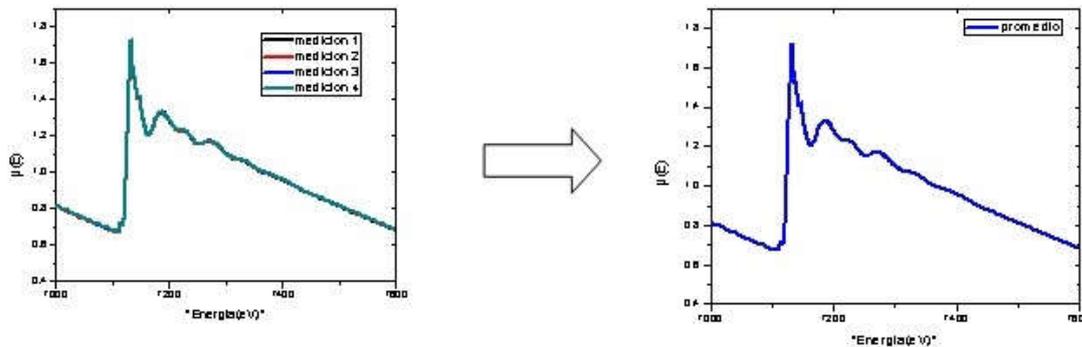


Figura 4.4 Muestras promediadas

2. *Determinación de E_0* : Se determina el valor de E_0 mediante la primera derivada de $\mu(E)$ o a partir de una referencia (Fig. 4.5). Para el borde K del Fe $E_0=7112$ eV

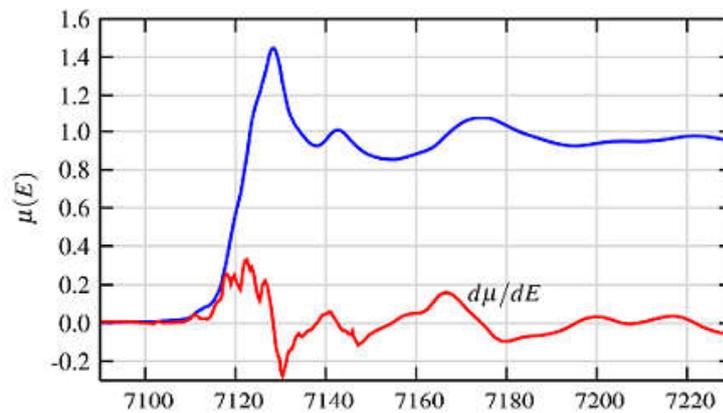


Figura 4.5 $\mu(E)$ y $d\mu(E)/dt$

3. *Sustracción del pre-borde*: permite eliminar contribuciones provenientes de otros bordes cercanos. Junto con la línea ajustada en el post-borde se estima el salto $\Delta\mu_0(E_0)$ (Fig. 4.6).

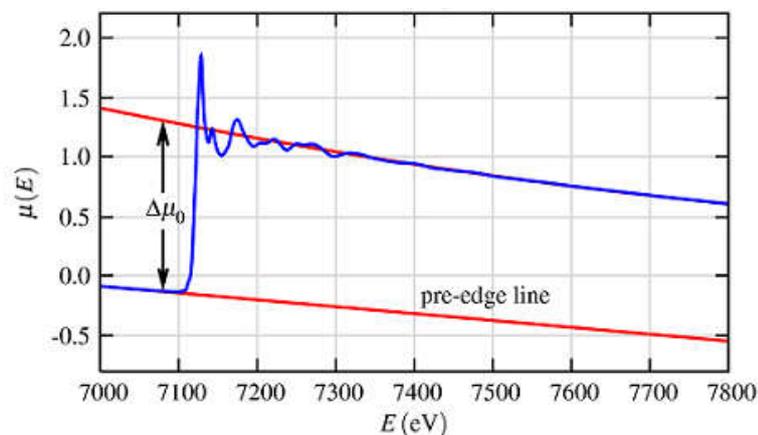


Figura 4.6 Sustracción del pre-borde

4 *Normalización*: Como no se cuenta con una medida de $\mu_0(E)$ (coeficiente de absorción del átomo aislado), lo aproximamos con una función polinómica suave, teniendo en cuenta que si se usa un grado muy grande para el polinomio se pueden eliminar parte de las oscilaciones EXAFS, (Fig.4.7). Luego se normaliza a un evento de absorción: $\mu_{\text{norm}}(E) = \mu(E)/\Delta\mu_0(E_0)$.

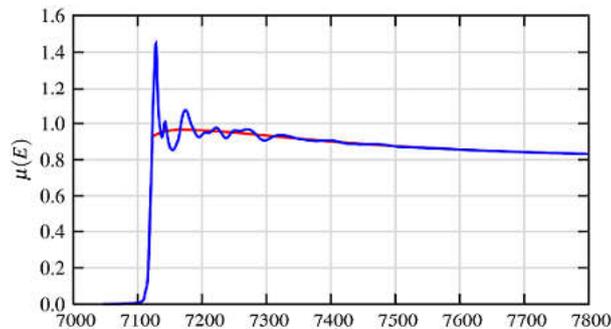


Figura 4.7 Aproximación del coeficiente $\mu_0(E)$ con un polinomio

5. *Aislamiento de las oscilaciones de la estructura fina*: calculando $\chi(E)$ y transformando E en k, para obtener $\chi(E) \rightarrow \chi(k)$, la función de EXAFS (Fig. 4.8)

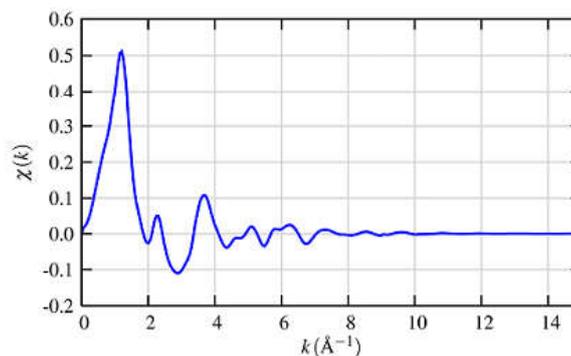


Figura (4.8) Oscilaciones aisladas

7. *Peso en la señal $\chi(k)$* : Las amplitudes de $\chi(k)$ disminuyen rápidamente al aumentar k, pero los efectos están presentes en la función. Se multiplica $\chi(k)$ por k^2 o k^3 para localizar mejor los efectos a grandes k, (Fig.4.9)

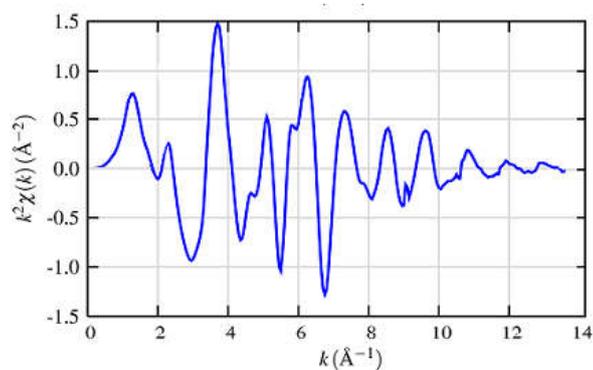


Figura (4.9) Amplitud $\chi(k)$ multiplicada por k^2

8. *Transformada de Fourier de $\chi(k)$* : Se calcula la Transformada de Fourier (FT) de $\chi(k) \rightarrow \chi(R)$. La FT $\chi(R)$ permite identificar, en general, las distancias a las esferas de coordinación alrededor del átomo absorbente. Éstas vienen dadas por las posiciones de los máximos, corregidas por el corrimiento de fase δ . A la FT se le llama también función de distribución radial. En el caso del FeO, esta posee 2 picos principales correspondientes a las primeras 2 esferas de coordinación: Fe-O y Fe-Fe. La distancia Fe-O es de 2,14Å, sin embargo el primer pico se encuentra en 1,6 Å. Esta diferencia es producto del corrimiento de fase $\delta(k)$: $\text{sen}[2kR + \delta(k)]$. Es típico un corrimiento de 0.5Å. Debe recordarse que la FT es una función compleja y que ambas partes, real e imaginaria, se usan luego en la elaboración de los resultados (Fig.4.10)

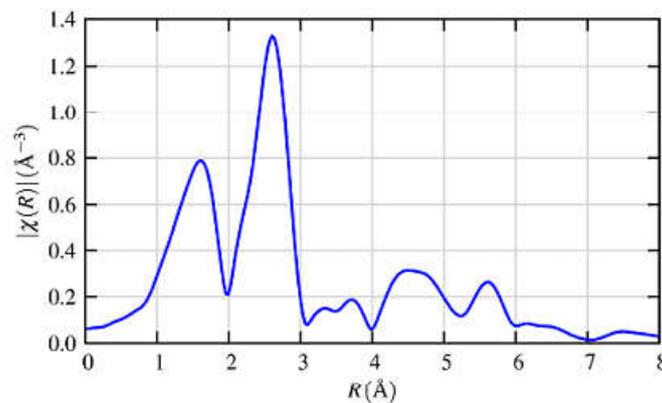


Figura (4.10) Transformada de Fourier $\chi(k)$

9. Una vez realizados todos estos pasos, se puede realizar una interpretación de los resultados del experimento, mediante métodos empíricos o la aplicación de programas que modelan la ecuación de EXAFS a partir de primeros principios.

4.2 Región XANES

Se denomina región XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) a la zona del espectro comprendida aproximadamente 50 eV por encima de un determinado borde de absorción. Su análisis e interpretación son diferentes a la realizada en la región EXAFS, ya que las aproximaciones utilizadas en dicha región, no son válidas para la región XANES.

4.2.1 Fundamentos teóricos de XANES

En la región XANES, el análisis estándar EXAFS de dispersión simple no es válido, y las características observadas pueden ser interpretadas como fenómenos de dispersión múltiple entre el fotoelectrón emitido por el átomo absorbente y los átomos vecinos (Kelly-2008) como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.11

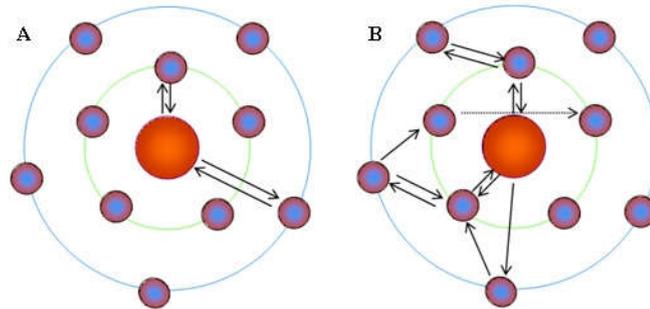


Figura 4.11 A contribuciones de dispersión simple. B Contribuciones de dispersión múltiple.

Debido a los fenómenos de dispersión múltiple, no es posible encontrar una función de estructura en forma sencilla para modelar el espectro, como en el caso de la región EXAFS (Rehr-2005). Pero es posible realizar simulaciones numéricas o análisis cualitativos para obtener información de ésta zona del espectro.

4.2.2 Análisis de datos XANES

De manera simplificada, la región XANES es utilizada para obtener información respecto del estado de oxidación promedio del sistema (Petit-2001; Wilke-2001), y la geometría de coordinación alrededor del elemento absorbente (Farges 2005). En la Figura 4.12 se presentan los espectros XANES en torno al borde del Fe, de hierro metálico (número de oxidación 0) en conjunto con los óxidos de éste metal FeO (óxido férrico), Fe₃O₄ (magnetita) y Fe₂O₃ (hematita) (estados de oxidación de 2, 2,66 y 3, respectivamente). Como puede apreciarse en la Figura 4.12, el borde de absorción se desplaza hacia valores superiores de energía al aumentar el estado de oxidación. Esto puede explicarse usando un modelo electrostático: los átomos con un estado de oxidación más alto requieren más rayos X energéticos para excitar su electrón central porque el núcleo está menos blindado y tiene una carga efectiva más alta.

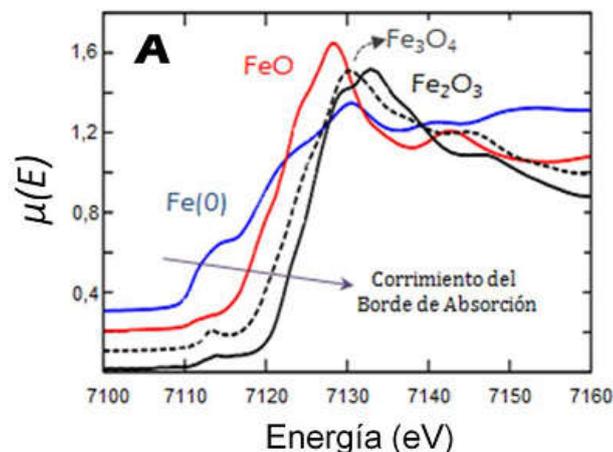


Figura 4.12 Espectro de absorción para distintos óxidos de Fe

Es común analizar la región XANES de manera semi-empírica mediante técnicas algebraicas como combinación lineal o análisis de componentes principales, haciendo uso de patrones con estados de oxidación y geometrías conocidas.

Actualmente existen varios códigos capaces de simular (y eventualmente ajustar) señales XANES, entre ellos FEFF (versiones superiores a la 7.0) y FDMNES, aplicando distintos métodos de cálculo (Cabaret-1997). A continuación describiremos brevemente éstos códigos, en particular el FDMNES. Los códigos utilizan como expresamos anteriormente, que el coeficiente de absorción es proporcional a la sección eficaz fotoeléctrica, y utilizando la regla de oro de Fermi se puede escribir como:

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle \psi_f | \mathcal{O} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (4.5)$$

donde α es la constante de estructura fina, $\hbar\omega$ es la energía de los fotones incidentes, \mathcal{O} es un operador de transición que acopla el estado inicial y los estados finales de energía. $\Psi_i(\mathbf{r})$ y $\Psi_f(\mathbf{r})$ son, por lo tanto, funciones de onda monoeléctricas, del estado inicial y el estado final. El cálculo de $\Psi_i(\mathbf{r})$ no es complicado, ya que se puede calcular considerando el átomo absorbente aislado. En cambio, las funciones de onda $\Psi_f(\mathbf{r})$ se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger considerando los átomos vecinos y un hueco en el nivel K o L del átomo absorbente.

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.6)$$

Donde el hamiltoniano será:

$$H = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i^N v(\mathbf{r}_i)}_{V^{ext}(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V^{ee}} \quad (4.7)$$

En la ecuación (4.7), T representa la energía cinética del sistema y V, el potencial de interacción entre los electrones. El potencial externo, $V^{ext}(\mathbf{r})$ es en este caso el potencial de interacción de Coulomb entre electrones y núcleos :

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}. \quad (4.8)$$

La resolución de la ecuación (4.6) es muy compleja de resolver debido al término de interacción entre los electrones, V^{ee} . Una alternativa que se utiliza en varios códigos es utilizar la teoría de densidad funcional (DFT) para resolver dicha ecuación.

El código FDMNES (Método de Diferencia Finita para Estructura de Borde Cercano) fue completamente desarrollado por Yves Joly (Joly-2001). Joly tuvo la idea de resolver la ecuación de Schrödinger mono electrónica (ec. 4.6) utilizando el método de diferencias finitas, por lo tanto, no hay restricción en la forma del potencial y se puede utilizar un potencial completo.

Para realizar éste cálculo se define una región cercana al átomo absorbente (como una esfera de radio R) denominada cluster. Esta región se divide en tres zonas: (1) cerca de los núcleos, (2) Zona entre núcleos o zona intersticial, (3) fuera del clúster como se muestra en la *Figura 4.13*

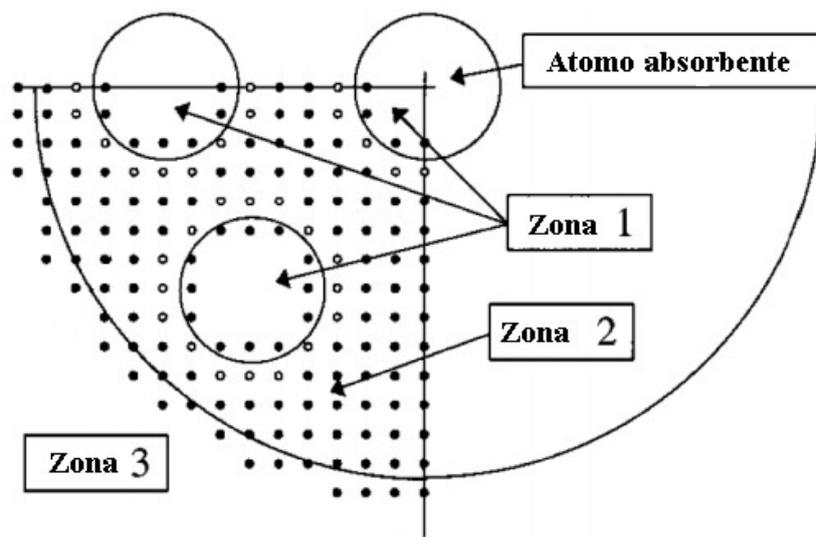


Figura 4.13 División de regiones para el método de diferencias finitas

Luego se resuelve la ecuación de Schrödinger en cada región utilizando una base conveniente en cada caso y con la condición de continuidad se empalman las soluciones. Para el caso de los óxidos de Fe, las posiciones de cada átomo de Fe tienen diferente simetría, el código calcula el coeficiente de absorción para cada uno de ellos y luego realiza una convolución para obtener el coeficiente de absorción total del Fe. Los parámetros básicos que hay que definir para usar el código son: i) el tamaño del cluster, definido por un valor R y ii) la estructura cristalina utilizada dando los parámetros de la red, la posición de los átomos y la simetría.

4.3 Región Pre-Borde

La zona correspondiente al pre-borde está comprendida, como describimos en la región XANES, aproximadamente 30eV por debajo del borde de absorción. En esta zona aparece un pico en el espectro, denominado generalmente como pre-pico ya que se encuentra antes del borde de absorción.

4.3.1 Fundamentos teóricos del Pre-Borde

Este pre-pico se debe a las transiciones que ocurren entre estados ligados de niveles profundos y estados ligados desocupados localizados inmediatamente por debajo del nivel de vacío (a pocos eV de la energía umbral de ionización).

Las distintas transiciones electrónicas que pueden ocurrir en la región del pre-borde K de los metales de transición son:

1) Transiciones de cuadrupolo eléctrico locales (E2) $1s \rightarrow 3d$ (siempre que el orbital 3d no esté completamente ocupado). Aunque la transición de 1s a 3d está prohibida por las reglas de selección de dipolos, se observa sin embargo debido a la mezcla orbital 3d a 4p y al acoplamiento cuadrupolar directo.)

2) Transición de dipolo eléctrico no-local (E1) $1s \rightarrow 4p$
Para el Fe₂O₃, los estados 4p son orbitales moleculares producto de la hibridación de los niveles 4p parcialmente ocupados del hierro con los 2p del oxígeno. Este tipo de transiciones, para los metales de transición, se pueden relacionar con el número de coordinación, estado de oxidación, y la simetría puntual del sitio del átomo absorbente (Cabaret-2010, Yamamoto-2008), si se producen distorsiones geométricas de los entornos del átomo absorbente, esto transforma en permitidas transiciones que en otro caso son prohibidas por las reglas de selección.

En la interpretación de los pre-bordes K, se distinguen tres enfoques teóricos:

- El enfoque multielectrónico, basado en la teoría de campos ligantes (LFM).
- El enfoque de partícula simple (o monoeléctrico) basado en la teoría de densidad funcional (DFT)
- El enfoque de muchos cuerpos mediante el método de la función de Green.

4.3.2 Análisis de datos del Pre-Borde

Los diferentes métodos utilizados para el análisis pueden ser clasificados en dos grupos: el método de "huella digital" y los métodos de cálculo. El primero consiste en una comparación entre el espectro pre-borde del material en estudio con el espectro de modelos de referencia.

El enfoque de huella digital es ampliamente usado para determinar el estado de oxidación y la densidad de estados desocupados promedio (Newville-2014). Para esta determinación, las características más útiles del pre-borde K del Fe son la posición de su centro y su intensidad integrada (Wilke-2001)

Para obtener estos valores es necesario revisar los espectros individuales para detectar "fallas", como picos aleatorios en los datos que deben eliminarse y luego descontar el fondo del espectro utilizando un software adecuado (Henderson-2014).

Para esto se pueden utilizar diferentes criterios, un ejemplo es usar una función arctan (Wilke-2001) como se muestra en la *Figura 4.14*

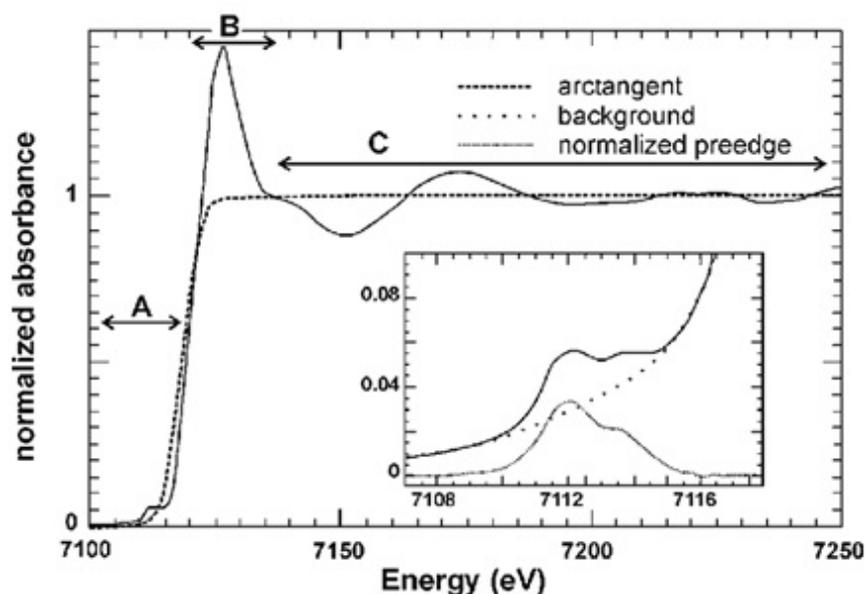


Figura 4.14 Normalización del pre-pico (Wilke-2001)

Midiendo el pre-borde K del Fe de 30 compuestos (Wilke-2001) se estableció que la separación entre las posiciones promedio de los centros de los pre-bordes de Fe^{2+} y Fe^{3+} es 1.4 ± 0.1 eV. Este resultado se ha usado para medir el estado de oxidación promedio del Fe para compuestos mixtos Fe^{2+} - Fe^{3+} .

La integral de la intensidad nos sirve para determinar la densidad de estados desocupados que está relacionada con la distorsión en la geometría local del átomo absorbente. Ya que a medida que mejora la mezcla de 3d a 4f, la transición de 1s a 3d aumenta, lo que significa que dicha tendencia puede utilizarse como herramienta para sondear las propiedades geométricas moleculares de los sitios de absorción.

4.4 Bibliografía

Ankudinov, A., Ravel, B. y Rehr, J. (2002). FEFF8, the FEFF Project. Department of Physics, University of Washington.

Bunker, Grant.(2010) Introduction to XAFS: a practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy. Cambridge University Press.

Cabaret, D., Bordage, A., Juhin, A., Arfaoui, M., & Gaudry, E. (2010). First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K-edge of 3d transition metals: an electronic structure analysis of the pre-edge. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(21), 5619-5633.

Cabaret, Delphine. (1997) These Doctorate University Paris

Farges, François. (2005). "Ab Initio and Experimental Pre-Edge Investigations of the Mn K-Edge XANES in Oxide-Type Materials". *Physical Review B* 71 (15). doi:10.1103/PhysRevB.71.155109.

Henderson, G. S., De Groot, F. M., & Moulton, B. J. (2014). X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1), 75-138.

Joly (2001) "X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation" *Phys. Rev. B* 63, 125120

Kelly, S. D., D. Hesterberg, B. Ravel, April L. Ulery, y L. Richard Drees.(2008). "Analysis of Soils and Minerals Using X-Ray Absorption Spectroscopy". En *SSSA Book Series*. Soil Science Society of America. <https://dl.sciencesocieties.org/publications/books/abstracts/sssabookseries/methodsofsoilan5/387>.

Newville, M.(2014). "Fundamentals of XAFS". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 78 (1): 33–74. doi:10.2138/rmg.2014.78.2.

Petit, P. E., Farges, F., Wilke, M., & Solé, V. A. (2001). Determination of the iron oxidation state in Earth materials using XANES pre-edge information. *Journal of synchrotron radiation*, 8(2), 952-954.

Ravel, B., y M. Newville. (2005). "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X- ray absorption spectroscopy using IFEFFIT". *Journal of Synchrotron Radiation* 12 (4): 537–41. doi:10.1107/S0909049505012719.

Rehr, J.J., A.L. Ankudinov. (2005). "Progress in the Theory and Interpretation of XANES". *Coordination Chemistry Reviews* 249 (1-2): 131–40. doi:10.1016/j.ccr.2004.02.014.

Wilke, M., Farges, F., Petit, P. E., Brown Jr, G. E., & Martin, F. (2001). Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86(5-6), 714-730.

Yamamoto, T. (2008). Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, 37(6), 572-584.

5. Descripción y caracterización de las nanopartículas de γ -Fe₂O₃

5.1 Síntesis y caracterización de las nanopartículas

En este Capítulo describiremos el método de síntesis de las nanopartículas de óxido de Fe que forman parte de este trabajo y los resultados de las caracterizaciones efectuadas sobre las mismas mediante medidas de difracción de rayos x, microscopía electrónica y magnetometría. Incluiremos también parte de los resultados experimentales obtenidos por la Dra. P. la Presa y colaboradores del Instituto de Magnetismo Aplicado de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), España, referidos a la evaluación de la tasa específica de absorción cuando las nanopartículas con y sin recubrimiento son sometidas a una excitación externa mediante la aplicación de un campo magnético alterno.

5.1.1 Síntesis de las nanopartículas

Las nanopartículas de γ -Fe₂O₃, de tamaño medio (D) entre 6 y 12 nm, fueron sintetizadas por la Dra. M. Puerto Morales y colaboradores (Departamento de Física de Materiales, UCM, Madrid). Se utilizó el método de coprecipitación que, por su simplicidad y bajo costo, es uno de los procesos de síntesis más empleados para obtener nanopartículas de óxido de hierro para aplicaciones biomédicas (Massart-1981). Este método consiste en la adición de una disolución de sal de Fe²⁺ (en este caso FeCl₂·4H₂O) y otra de Fe³⁺ (FeCl₃·6H₂O), sobre una solución básica o medio alcalino (KOH y NH₄OH). Los diferentes tamaños promedios se logran mediante el control adecuado del tipo de base usada en la coprecipitación, la rapidez con la se agrega la solución y el tiempo de duración del proceso. Para obtener partículas con un tamaño de 12 nm o mayor fue necesario someter a las partículas de 10 nm a un tratamiento térmico a 90 °C.

Luego se utilizó un protocolo estándar consistente en un tratamiento de agregado de ácido nítrico (HNO₃) sobre las nanopartículas a fin de oxidar la magnetita a maghemita y que a su vez optimiza la superficie de las nanopartículas para luego proceder a su cobertura (De la Presa-2012). Luego del tratamiento se procedió al lavado de las muestras con acetona y agua destilada. El agregado de agua destilada permitió mantener las nanopartículas γ -Fe₂O₃ en suspensión.

5.1.2 Recubrimiento de las nanopartículas

Recubrimiento con aminopropilsilano (APS):

A mezclas de nanopartículas de Fe₂O₃ y metanol se les agregó APS en forma muy lenta, manteniendo al sistema bajo agitación por 12 horas. Posteriormente el metanol fue eliminado con un evaporador rotatorio y el sobrante fue separado por diálisis.

Recubrimiento con ácido dimercaptosuccínico (DMSA):

El recubrimiento con DMSA (Mejías-2010) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento informado por Fauconnier (Fauconnier-1997). Esta estrategia permite las reacciones de adsorción y redox en medio ácido cuando se agrega el ligando a las partículas (Ruiz-2014).

5.1.3 Caracterizaciones estructurales y microestructurales

En la Figura 5.1 se muestran los resultados de difracción de rayos X (DRX) de las muestras de tamaño D de 6, 10 y 12 nm. La totalidad de las reflexiones de Bragg que se observan en los difractogramas corresponden a una única fase correspondiente a la estructura de espinela cúbica (Grupo espacial $Fd3m$) en la que cristalizan los óxidos de hierro magnéticos (ver Capítulo 2)

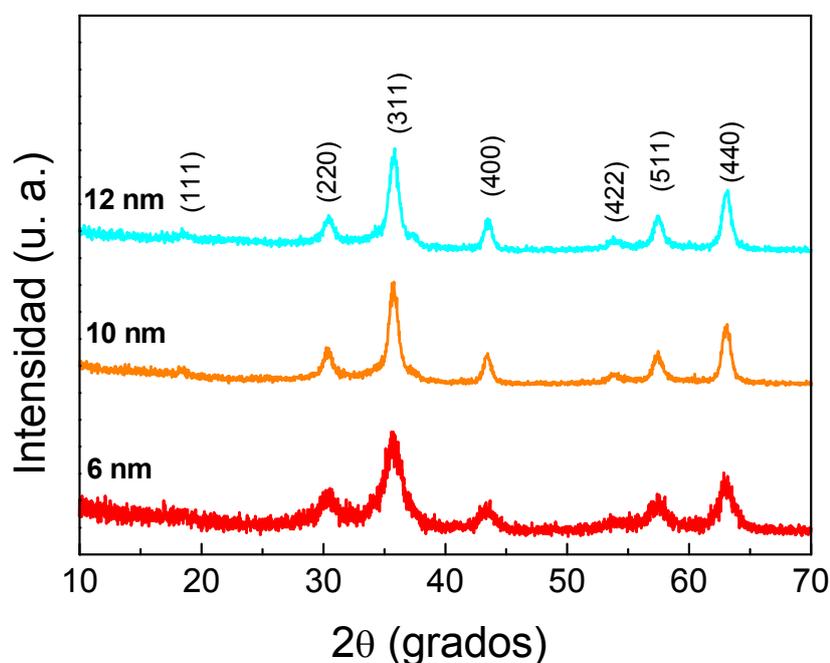


Figura 5.1: Difractogramas de DRX (radiación Cu-K α) de las nanopartículas γ -Fe₂O₃ obtenidas por coprecipitación (De la Presa-2012). Se indican las reflexiones de Bragg (hkl) correspondientes a la estructura de espinela cúbica en la que cristaliza este compuesto.

La morfología y tamaño de las partículas sintetizadas fueron examinados mediante microscopía de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Se trata de una técnica microscópica donde un haz de electrones acelerados por un potencial se transmite a través de una muestra ultrafina, que interactúa con la muestra a medida que pasa por ella. La información que se obtiene es una imagen (micrografía) con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes, que a su vez está relacionado a la estructura de la muestra.

Las muestras para TEM fueron preparadas colocando una gota de una suspensión de nanopartículas diluidas en agua destilada sobre una rejilla de cobre recubierta de una capa de carbón. La Figura 5.2 muestra las micrografías para tres de los conjuntos de muestras sintetizadas. El tamaño promedio y la distribución de tamaños (Tabla 5. 1) fueron evaluados a partir de la inspección de alrededor de 100 partículas. Los histogramas resultantes fueron contrastados con funciones gaussianas o log-normal, a partir de las cuales se obtuvieron el tamaño promedio (D , considerando la longitud mayor de las nanopartículas) y la desviación estándar de la distribución (σ). La tabla 5.1 muestra los tamaños medios de todos los conjuntos sintetizados por el grupo de la Dra. Puerto Morales, aunque aclaramos que el análisis que comprende esta tesis corresponde se realizaron solo sobre las muestras denominadas 6, 10 y 12 nm.

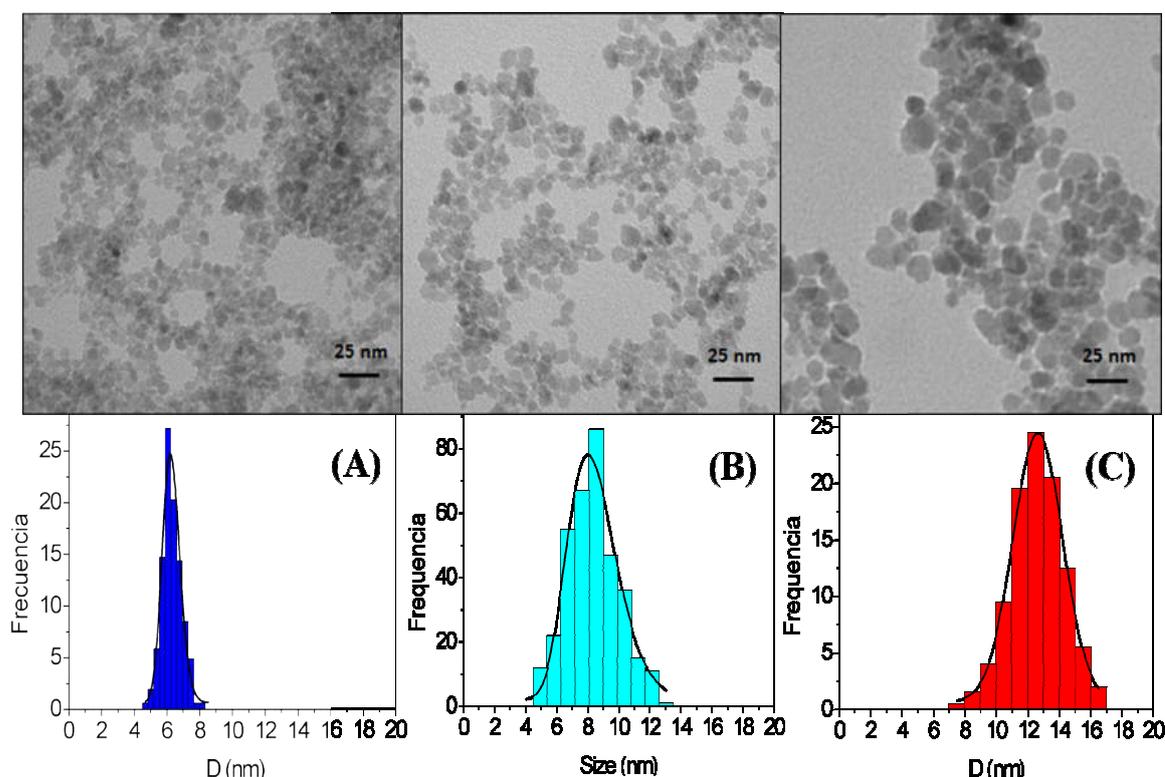


Figura 5.2: Micrografías TEM de nanopartículas de γ -Fe₂O₃ obtenidas por coprecipitación

Denominación	D (nm)	σ (nm)
6 nm	6.3	1.3
8 nm	8.3	1.7
10 nm	10.6	2.1
12 nm	12.7	2.5
14 nm	13.7	2.7

Tabla 5. 1: Tamaño medio de las nanopartículas (D) y desviación standard σ de las medidas TEM.

5.1.4 Caracterización magnética

Las medidas magnéticas se realizaron utilizando un magnetómetro SQUID (Superconductor Quantum Interference Device) de Quantum Design MPMS-5S. Se registraron curvas de magnetización *versus* campo (M - H) y la dependencia térmica de la magnetización en condiciones de enfriado con y sin campo (ZFC y FC por sus siglas en inglés, respectivamente), bajo un campo magnético aplicado de 50 Oe.

El comportamiento magnético de todas las muestras bajo estudio se condice con el típico que presentan las nanopartículas magnéticas (De la Presa-2012 y 2018). Uno de los resultados a destacar en el contexto de este trabajo de tesis, es que todos los conjuntos de nanopartículas presentaron un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Por ejemplo, en la Figura 5.3 que muestra las curvas M - H para muestras de 6 y 10 nm, se observa la ausencia de histéresis a 300 K, esto es, la remanencia (M_r) y la coercitividad (H_c) (menor a 10 Oe) son despreciables. La magnetización de saturación M_s determinada a partir de las medidas M - H a 5 K, posee valores en el rango de 68 a 74 emu/g, lo que indica que las muestras nanométricas mantienen una respuesta comparable al que posee el material en estado másico de tamaño micrométrico (76 emu/g para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cullity-1972). Además, las curvas M - H a 5 K presentan histéresis debido a que a esa temperatura el sistema se encuentra en un estado de bloqueo de los momentos magnéticos de las partículas. En ese caso, los valores de H_c aumentan con el tamaño de partícula y se encuentran dentro del rango de 100 a 300 Oe.

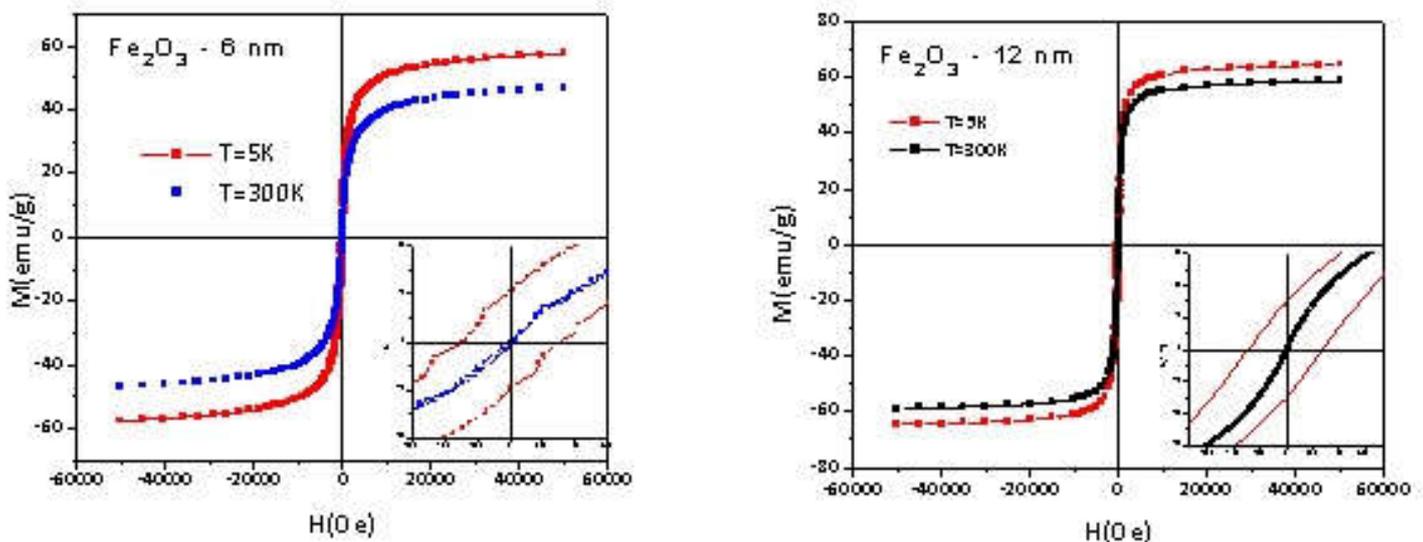


Figura 5.3: Curvas de histéresis (M - H) de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de $D=6$ y 12 nm, registradas a 5 y 300 K. Los gráficos insertos corresponden a una ampliación de la zona de bajo campo.

Por otro lado, las curvas de magnetización en función de la temperatura mostraron un incremento de la temperatura de bloqueo con el tamaño de partícula, que varía de 70 a 130 K para D entre 8 y 12 nm. Aunque no se muestran estos resultados aquí, cabe mencionar que los recubrimientos no alteraron apreciablemente los parámetros magnéticos respecto a los correspondientes a las nanopartículas sin recubrir (De la Presa-2012 y 2018).

5.1.5 Eficiencia de calentamiento de las nanopartículas

La capacidad de calentamiento de las nanopartículas en medio acuoso fue determinada utilizando un sistema comercial Magnetherm (Nanotherics) que consiste de dos bobinas y capacitores con los que pueden armarse diez circuitos con distintas frecuencias de resonancia. Para determinar el SAR se utilizó un campo magnético AC con una amplitud de 7.5 kA/m y frecuencia de 523 kHz. La temperatura de las muestras se registró mediante un termómetro de fibra óptica conectado a una computadora.

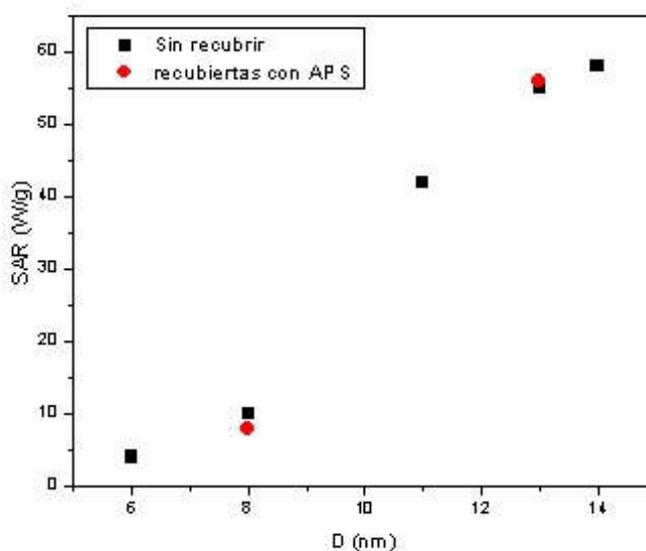


Figura 5. 4: SAR de nanopartículas de γ -Fe₂O₃ obtenidas por coprecipitación, sin recubrimiento y con recubrimiento con APS

Los resultados obtenidos (Fig. 5.4) señalan que a partir de partículas de tamaño medio mayor a 8 nm se logra un calentamiento local más efectivo en agua. Por otro lado, se observó que el recubrimiento con APS no afecta prácticamente la tasa SAR de estas nanopartículas, lo que las presenta como buenas candidatas para su uso en hipertermia o como muestras modelo para la estandarización de aparatos de hipertermia. Otros resultados referidos a la dependencia con otros parámetros como la amplitud del campo y su frecuencia pueden consultarse en la Ref. [De la Presa-(2012)]. Al momento de la escritura de esta tesis, las medidas SAR sobre muestras recubiertas con DMSA se encontraban en progreso,

5.2 Bibliografía

Cullity, B. D. (1972), Introduction to Magnetic Materials; Addison-Wesley: Cambridge, p. 201.

de Groot, F.M.F. (2001). High-Resolution X-ray Emission and X-ray Absorption Spectroscopy, Chem. Rev. 101, 1779-1808

De la Presa, P., Luengo, Y., Multigner, M., Costo, R., Morales, M.P., Rivero, G. and Hernando, A., (2012). Study of heating efficiency as a function of concentration, size, and applied field in γ -Fe₂O₃ nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry C, 116(48), pp.25602-25610.

De la Presa y col. (2018), trabajo no publicado.

Fauconnier, N., Pons, J.N., Roger, J., and Bee, A. (1997). Thiolation of maghemite nanoparticles by dimercaptosuccinic acid, Journal of Colloid Interface Science 194, 427-433.

Massart, R. (1981). Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media Magnetics, IEEE Transactions 17, 1247-1248.

Mejías, R., y col. (2010), Liver and brain imaging through dimercaptosuccinic acid-coated iron oxide nanoparticles, Nanomedicine 5, 397-408.

Ruiz, Amalia, et al. , (2014): Magnetic nanoparticles coated with dimercaptosuccinic acid: development, characterization, and application in biomedicine, Journal of Nanoparticle Research 16, 2589.

6. Estudio XAS de las nanopartículas de γ -Fe₂O₃

En el presente Capítulo presentamos los resultados de los experimentos de absorción de rayos X en el borde K del Fe realizados sobre las muestras de nanopartículas de γ -Fe₂O₃ de distinto tamaño, con y sin recubrimiento. El análisis de los espectros se presenta dividida en regiones de mayor a menor energía de los rayos X incidentes, esto es, EXAFS, XANES y la región del pre-borde. Adicionalmente, mediante simulaciones se obtuvieron los espectros correspondientes a la región XANES de los óxidos γ -Fe₂O₃ y Fe₃O₄, que fueron contrastados con los resultados experimentales.

6.1 Procedimiento Experimental

Los experimentos de absorción de rayos X en el borde K del Fe fueron realizados en la línea XAFS2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) ubicado en Campinas, San Paulo, Brasil. Los mismos se hicieron en condiciones de vacío y a una temperatura de 5 K.

Para registrar los espectros de absorción, todas las muestras fueron diluidas en nitrato de boro y acondicionadas en pastillas en concentraciones tales que aseguraran un salto de energía óptimo. Los espectros fueron tomados en el rango de energías 6954-8057 eV. El haz fue colimado mediante una rendija de 0.2 mm de abertura y monocromado empleando un doble cristal de Si (111). Esto permitió obtener una resolución aproximada de 1 eV. Para cada muestra se registraron 3 o 4 espectros, que fueron promediados para obtener un espectro representativo de cada una. A continuación, el análisis de los datos obtenidos lo dividiremos de acuerdo a las tres regiones descritas en la sección 3.3, la región EXAFS, la región XANES y región antes del borde, esto es, de mayor a menor energía de los rayos X incidentes.

6.2 Análisis de los espectros en la región EXAFS

Para el análisis de los espectros de absorción los datos se procesaron utilizando el programa IFEFFIT-Athena (Ravel-2005), mediante el cual a partir del espectro promedio (resultado de 3 o 4 mediciones a lo largo de todo el rango de energías) se obtuvo el espectro normalizado como describimos en el Capítulo 3, Sec, 3.1.2, y se muestra en la Fig.6.1 .

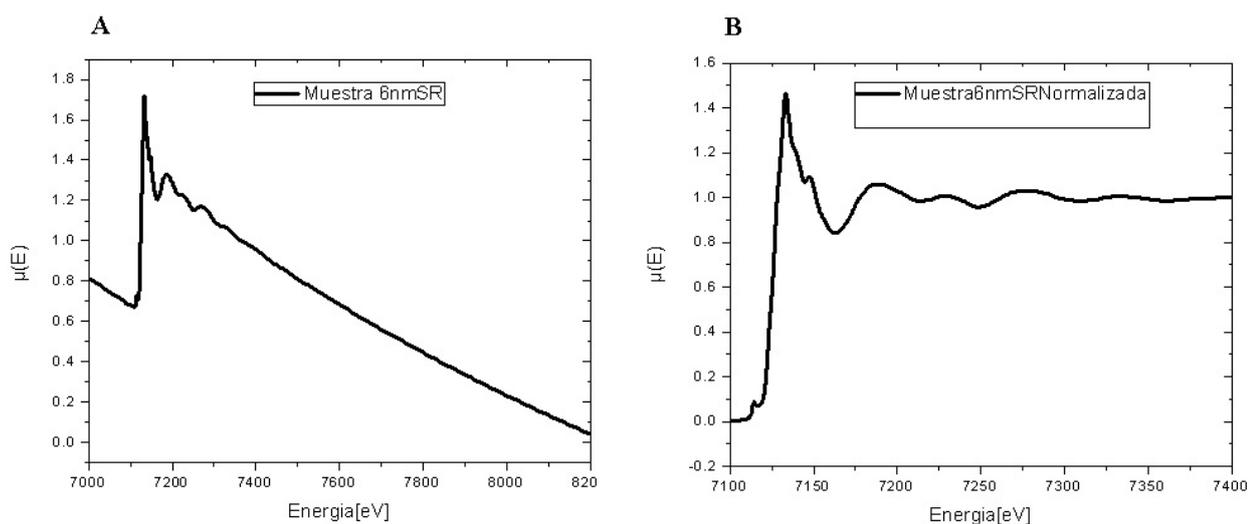


Figura 6.1 A: espectro promediado, B: espectro luego de la normalización

Para el análisis EXAFS, a partir del espectro normalizado, se aisló la oscilación $\chi(k)$ y se calculó la transformada de Fourier, obteniendo $FT[\chi(k)] = |\chi(R)|$, (Fig.6.2).

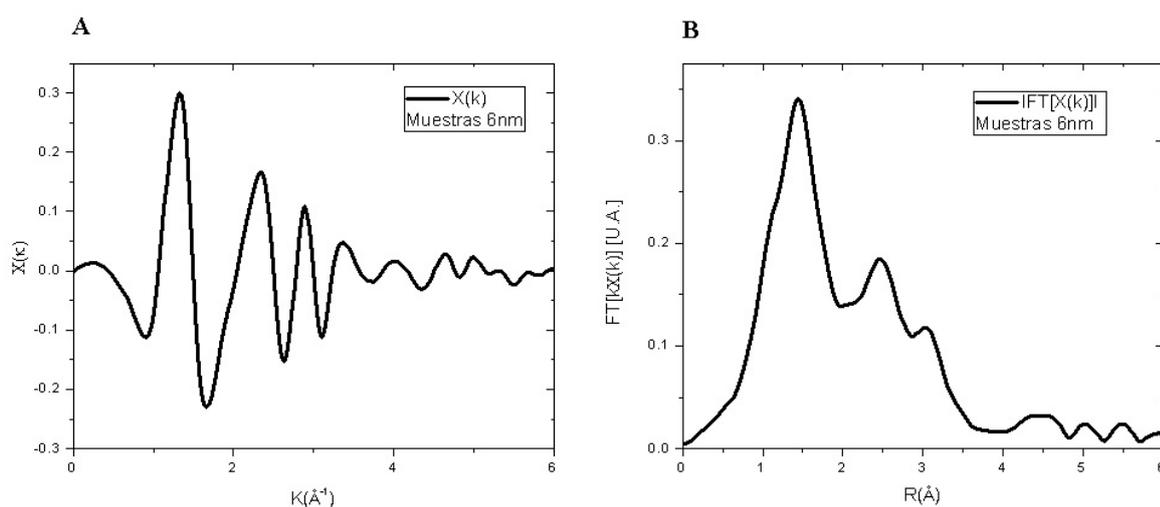


Figura 6.2 A: oscilación $\chi(k)$, B: Transformada de Fourier de $\chi(k)$

En la Fig. 6.2 B (muestra $D=6$ nm) se puede apreciar claramente un intenso pico generado por átomos vecinos ubicados en la primera esfera de coordinación del Fe y que corresponden a los oxígenos primeros vecinos (1-2 \AA). Los siguientes picos corresponden a la contribución de vecinos más lejanos (en el rango 2-4 \AA).

Mediante el empleo del programa Artemis (Cap.4, Sec. 4.1.2) realizamos un ajuste considerando solo la primera esfera de coordinación, lo que nos permite, estimar el número de coordinación N . En las Figuras 6.3 (A y B) y 6.4 se muestra el resultado del ajuste para las muestras de 6, 10 y 12 nm. Se puede notar que si bien el ajuste no reproduce completamente a la función radial correspondiente al procesamiento de los datos experimentales, el resultado para los distintos tamaños de muestras es similar.

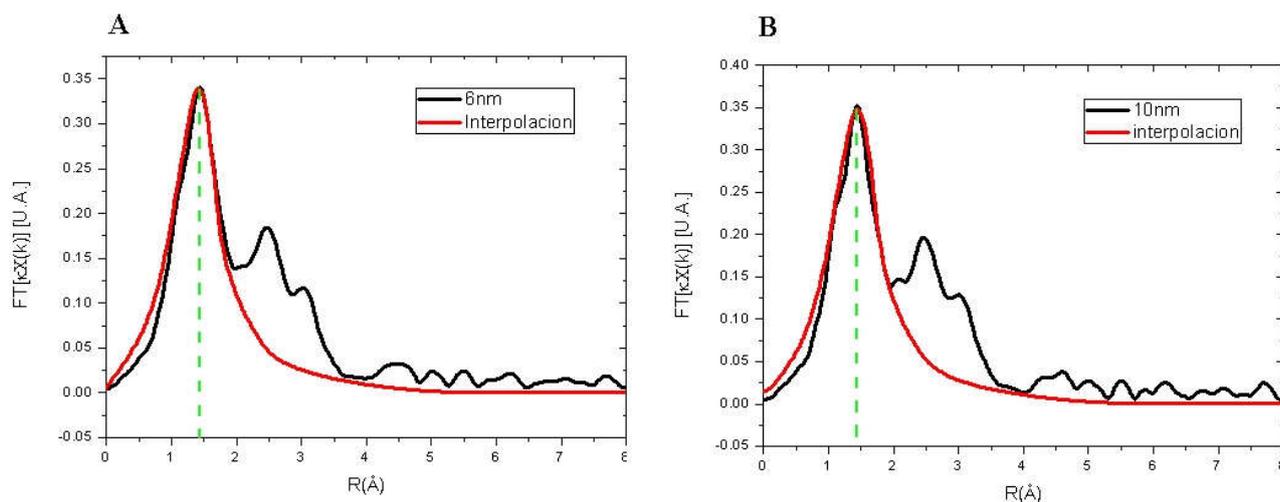


Figura 6.3 Resultado del ajuste de la función radial considerando la primera esfera de coordinación, A: muestras de 6nm, B: muestras de 10 nm

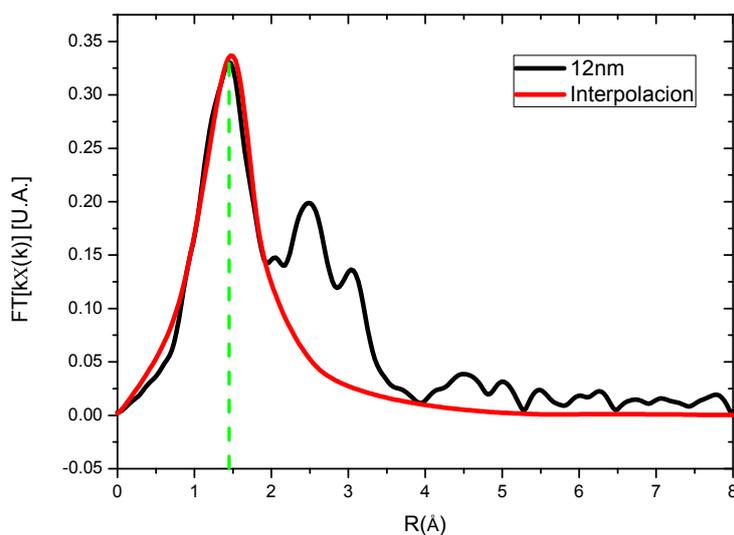


Figura 6.4 Resultado del ajuste de la función radial considerando la primera esfera de coordinación: muestras de 12 nm

Si comparamos los resultados de los ajustes (Fig. 6.5), no encontramos diferencias significativas para la contribución de la primera esfera de coordinación. Los valores del número de coordinación que surgen como resultado del ajuste es $N=4\pm 1$ para todas las muestras.

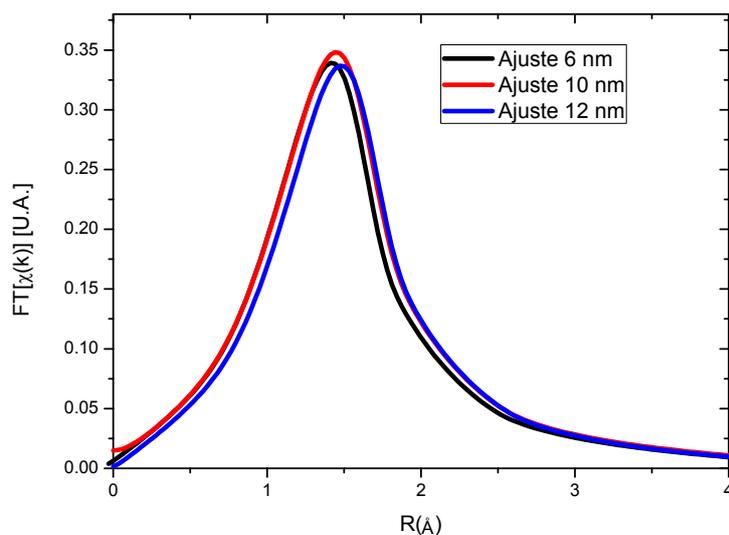


Figura 6.5 Comparación de los resultados del ajuste considerando solo la primera esfera de coordinación para las muestras de 6, 10 y 12 nm

A fin de analizar la contribución proveniente de la segunda esfera de coordinación resultó conveniente multiplicar la función de estructura $\chi(k)$ por k^3 a fin de resaltar las oscilaciones (este efecto se muestra en la Fig. 6.6).

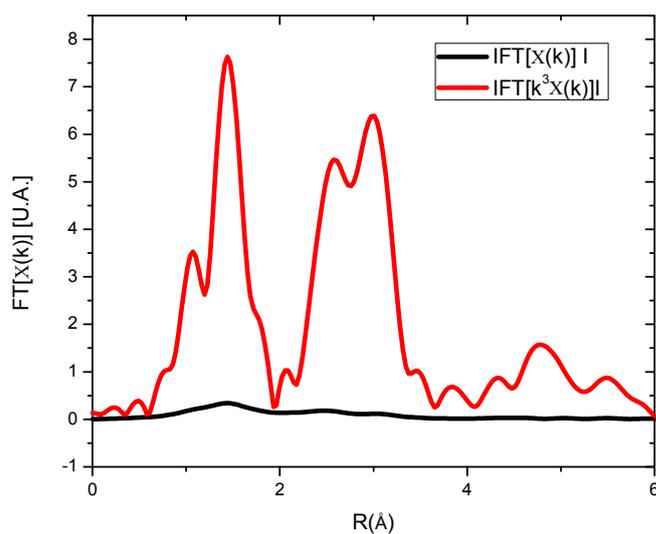


Figura 6.6 Comparación de las transformada de Fourier de $\chi(k)$ y $k^3 \cdot \chi(k)$.

De esta forma podemos comparar cualitativamente los gráficos de $FT|k^3 \chi(k)|$ vs R para las muestras estudiadas, (Fig. 6.7).

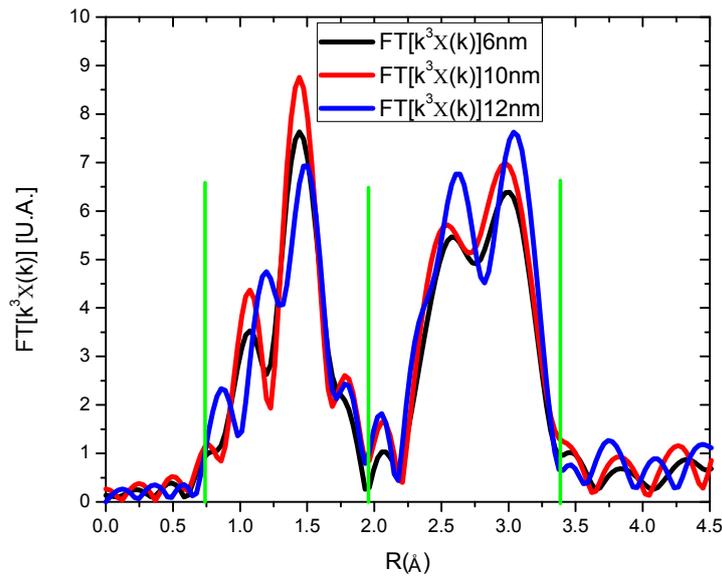


Figura 6.7. Comparación de $FT|k^3\chi(k)|$ para las muestras de 6nm, 10nm y 12 nm

Como podemos observar, la intensidad de los picos en la segunda esfera de coordinación aumentan con el tamaño de partícula (Fig. 6.7). Esto estaría indicando un aumento en el número de coordinación promedio y un mayor orden en el mediano rango con el aumento del tamaño de las nanopartículas. Dicho aumento puede entenderse como debido a la disminución de la relación superficie/volumen al aumentar el tamaño de las muestras, lo que implica un mejor ordenamiento atómico en el medio rango.

Para estudiar el efecto del recubrimiento analizamos $FT|k^3\chi(k)|$ vs R de las muestras de 6 nm con los dos tipos de recubrimientos mencionados anteriormente (APS y DMSA).

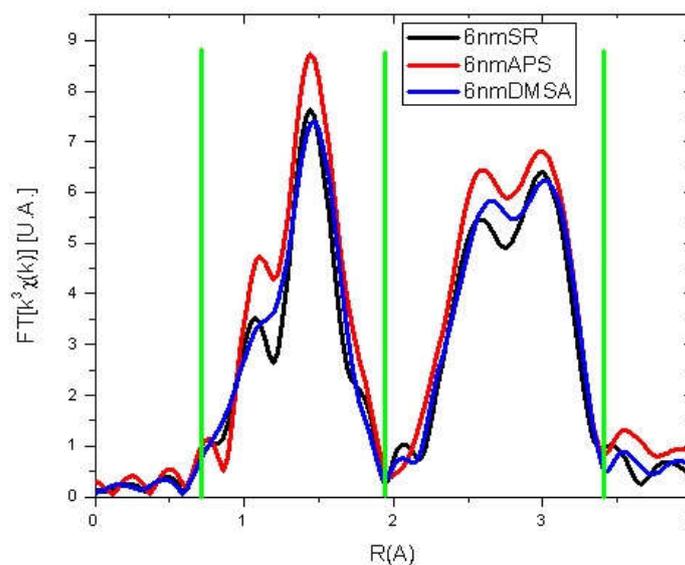


Figura 6.8 Comparación de $FT|k^3\chi(k)|$ para las muestras de 6 nm con recubrimientos

En la Fig. 6.8 observamos que cuando las nanopartículas son recubiertas con APS aumenta la intensidad de los picos correspondientes a la primera y segunda esfera de coordinación. En particular, el aumento de la intensidad correspondiente a la segunda esfera de coordinación que se produce con el recubrimiento con APS, y en menor medida con DMSA, se puede interpretar en base a que el recubrimiento favorece un mayor orden en el mediano rango que podría generarse a través del anclaje de átomos en superficie. Vale la pena destacar que el recubrimiento con APS es más efectivo para mejorar el orden de medio rango que el que se logra aumentando la relación superficie/volumen en alrededor del 70 %.

6.3 Análisis de los espectros de absorción en la región XANES

Con el objeto de inspeccionar las contribuciones que dan lugar a la estructura XANES y de comparar cualitativamente con lo registrado experimentalmente, se obtuvieron los espectros de absorción en el borde K del Fe (región XANES) de los óxidos de hierro magnéticos, Fe₃O₄ y γ -Fe₂O₃ mediante simulaciones empleando el código FDMNES (sección 4.2.2). Los datos cristalográficos utilizados fueron los siguientes:

Magnetita Fe₃O₄ (Data Base FDMNES):

a=8.3958 Å $\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\gamma=90^\circ$ Grupo Espacial: Fd3m
 Fe1 (Sitios Tetraédricos) x=0.6250 y= 0.6250 z= 0.6250
 Fe2 (Sitios Octaédricos) x= 0.0000 y= 0.0000 z= 0.0000
 O x= 0.3800 y= 0.3800 z= 0.3800

Maghemita γ -Fe₂O₃ (Shmakov-1995):

a=8.3474 Å $\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=90$ Grupo Espacial: P4_332
 Fe1 x= 0.9921 y= 0.9921 z= 0.9921
 Fe2 x= 0.8650 y=0.6150 z= 0.8750
 Fe3 x= 0.3750 y=0.1250 z= 0.8750
 O1 x= 0.8610 y= 0.8610 z= 0.8610
 O2 x= 0.3720 y= 0.3770 z= 0.8760

En la Figura 6.9 se muestra el resultado de las simulaciones realizadas para distintos tamaños del clúster R , tomando valores enteros a partir de 2 Å. Los resultados indican que a partir de $R= 4$ Å las simulaciones reproducen los espectros XANES con una mayor resolución de la línea blanca y la contribución que le precede. El criterio seguido

para determinar el valor óptimo de R es a partir del cual no se aprecian diferencias significativas entre los espectros simulados.

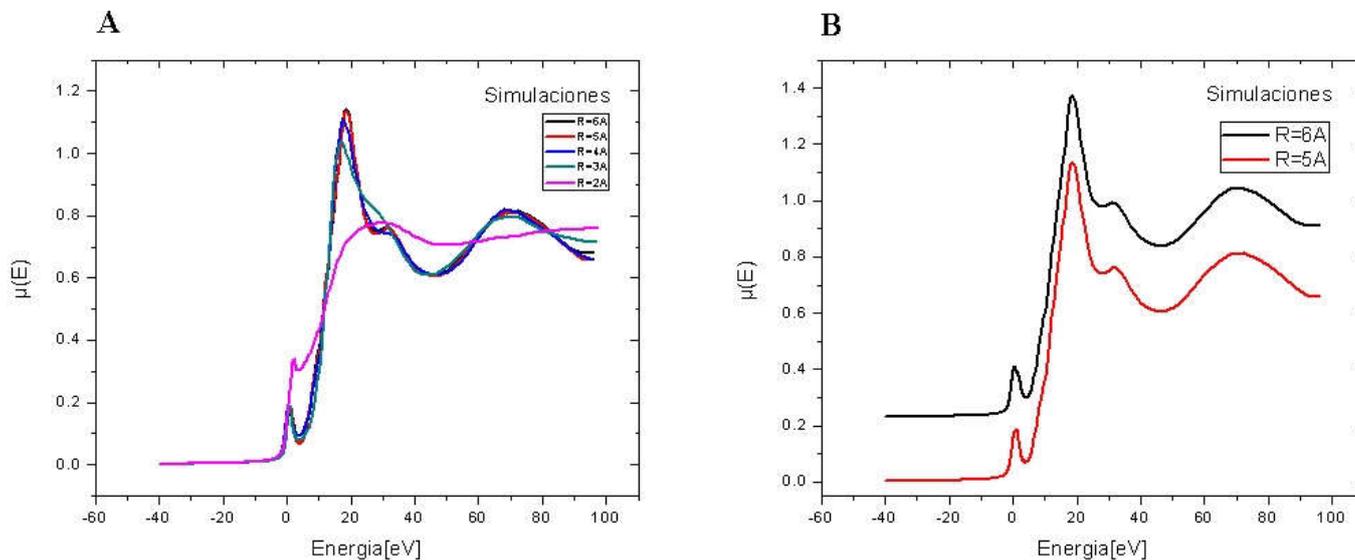


Figura 6.9 A: simulaciones del espectro XANES de para valores de R entre 2 Å y 6 Å, B no hay diferencias significativas para las simulaciones con $R=5$ Å y $R=6$ Å

A partir de la Figura 6.9 podemos ver que no existen diferencias significativas entre las simulaciones obtenidas para $R=5$ y $R=6$ Å, con lo cual optamos por utilizar el valor de $R=5$ Å para todas las simulaciones ya que minimiza el tiempo de corrida del programa, sin alterar el resultado de la simulación.

Luego realizamos las simulaciones para la magnetita y la maghemita que se muestran en la Fig. 6.10:

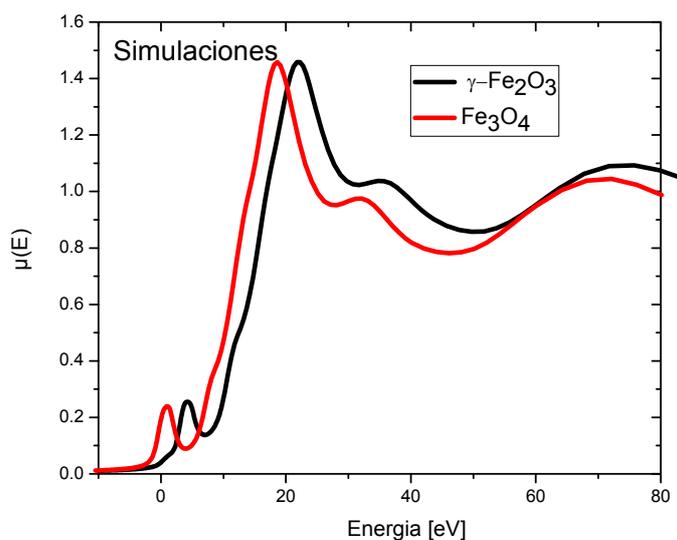


Figura 6.10 Simulaciones de la región XANES de magnetita y maghemita

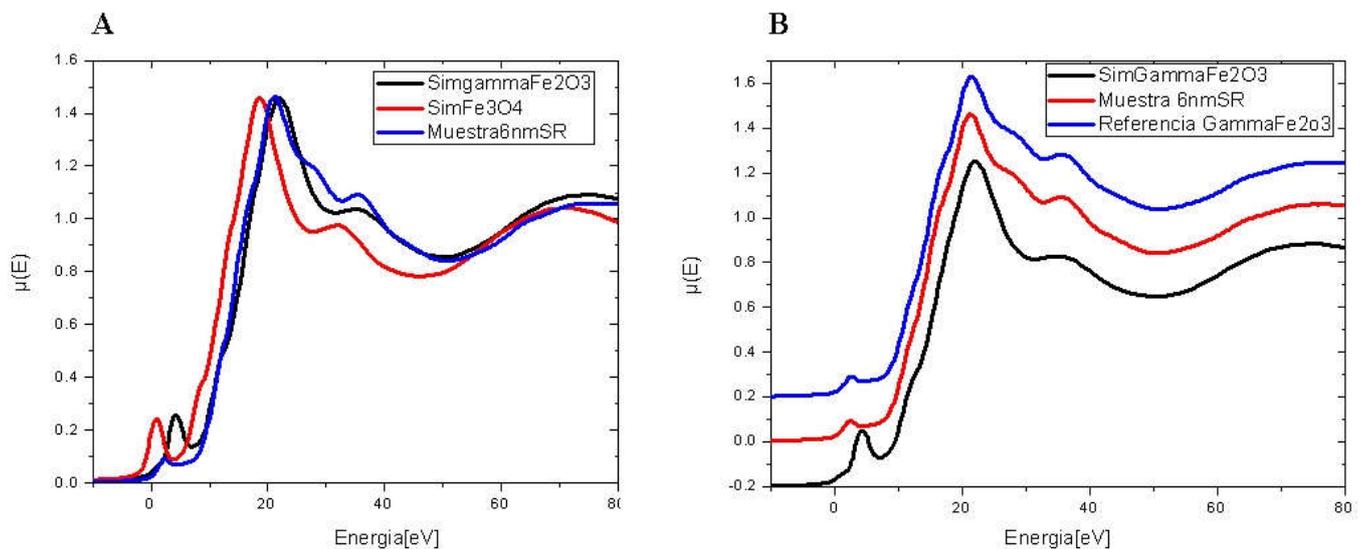


Figura 6.11 A: XANES de la muestra D de 6 nm y simulaciones de magnetita y maghemita, B comparación entre el resultado experimental correspondiente a la muestra de 6 nm, el resultado de la simulación del espectro de maghemita y una muestra de referencia de γ -Fe₂O₃

En la Fig.6.10 podemos apreciar claramente que la simulación reproduce el esperado desplazamiento del borde de absorción hacia mayores energías al aumentar el estado de oxidación promedio del Fe, de una combinación de Fe(II) y Fe(III) para Fe₃O₄ a solo Fe(III) para γ -Fe₂O₃. Al comparar los resultados de la simulación con los datos experimentales (Fig. 6.11) observamos que la posición en energía del borde de absorción de estos últimos coincide con el de la maghemita (Fe(III)), con lo cual en ausencia de muestras de referencia adecuadas la simulación puede ser método alternativo para determinar el tipo de óxido de hierro, al menos cuando se trata de óxidos isoestructurales.

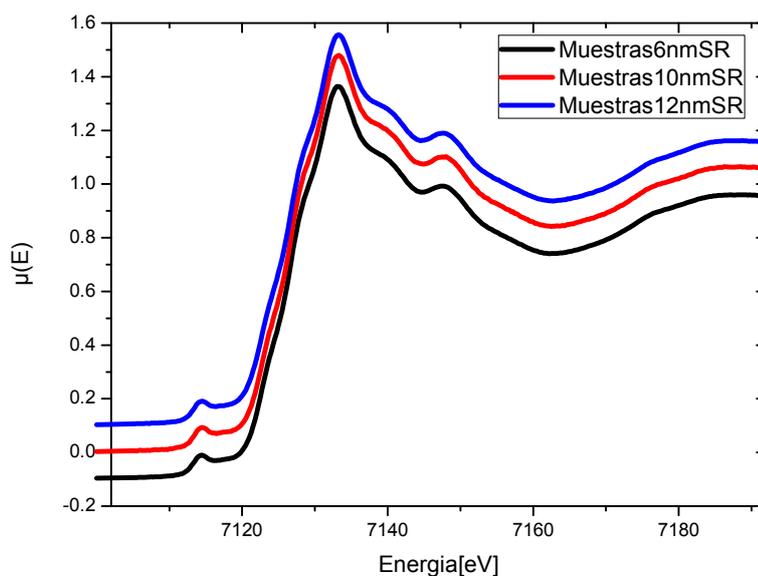


Figura 6.12 Espectro XANES para las muestras de 6, 10 y 12nm

Realizamos el mismo análisis para la muestra de 6 nm sin recubrimiento (SR) y con los recubrimientos (APS y DMSA) que se muestra en la Fig. 6.13

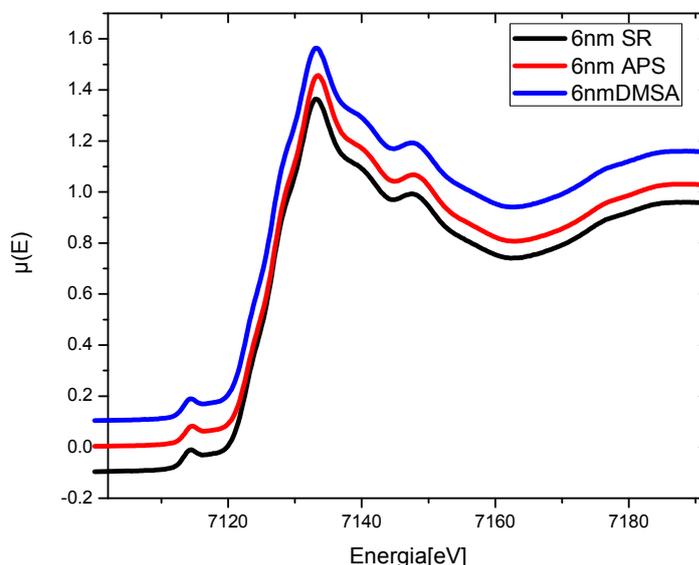


Figura 6.13 Espectro XANES para las muestras de 6nm con recubrimientos

Como se observa, tampoco se aprecian diferencias en la región XANES cuando se agregan los recubrimientos APS y DMSA. Con lo cual para determinar si el cambio de tamaño o con el agregado de los recubrimientos modifica la estructura electrónica de las nanopartículas resta analizar la región del pre-borde XANES, estudio que presentamos a continuación.

6.4 Análisis del espectro de absorción en la región del Pre-Borde

La estructura antes del borde de absorción K del Fe comprendida entre 7109 y 7121 eV proviene de las transiciones electrónicas permitidas desde los niveles profundos $1s$ hacia las bandas $3d$, que pueden ser transiciones cuadrupolares directas o transiciones dipolares a estados híbridos $3d/4p$ (De Groot-2001, Waychunas-1997). La manera en la que se distribuye la intensidad en esta región depende de cómo se desdoblán los niveles de energía permitidos del estado final de acuerdo a lo determinado por el estado de oxidación y estado de spin del átomo metálico. En el caso de γ -Fe₂O₃ la región del pre-borde proviene de contribuciones de Fe(III) en sitios tetraédricos y octaédricos distorsionados (Wilke-2001).

Para efectuar el análisis de la región del pre-borde fue necesario extraer de cada espectro la contribución del salto en el borde de absorción. Para ello usamos una función polinómica para interpolar el fondo usando los datos antes y después del Pre-Borde (Fig. 6.14).

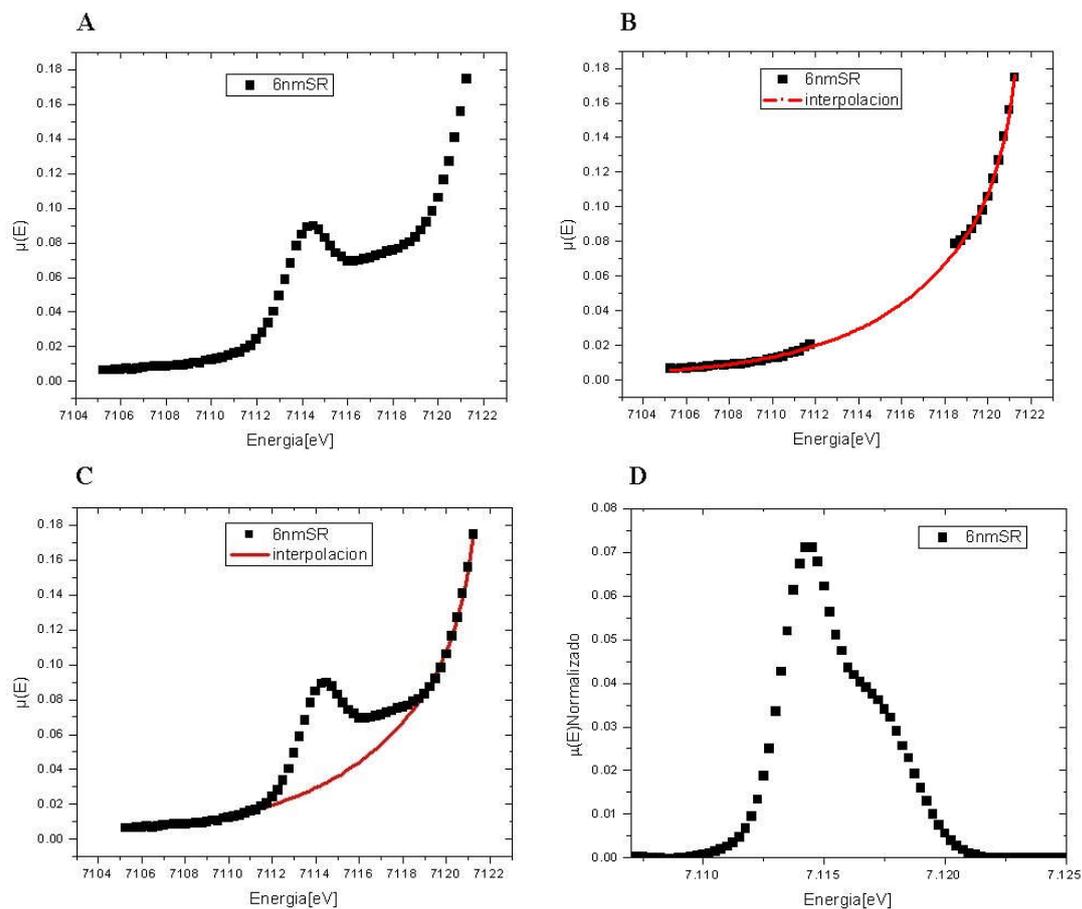


Figura 6. 14 A: Zona de pre-borde, B: ajuste del salto con una función polinómica, C: el pre-borde y la función que debemos restar, C: zona de pre-borde luego de descontar el salto.

Este procedimiento fue realizado para las muestra de 6, 10 y 12 nm sin recubrimiento (SR), y para la muestra de 6 nm con recubrimientos DMSA y APS. Los resultados se muestran en las Figuras 6.15. y 6.16.

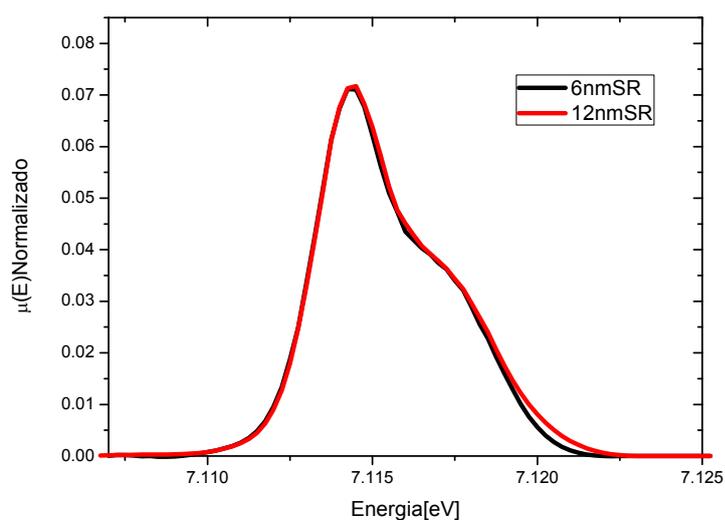


Figura 6.15 Región del pre-borde luego de descontar la contribución del salto de absorción para la muestra de 6 nm y 12nm sin recubrimientos (SR)

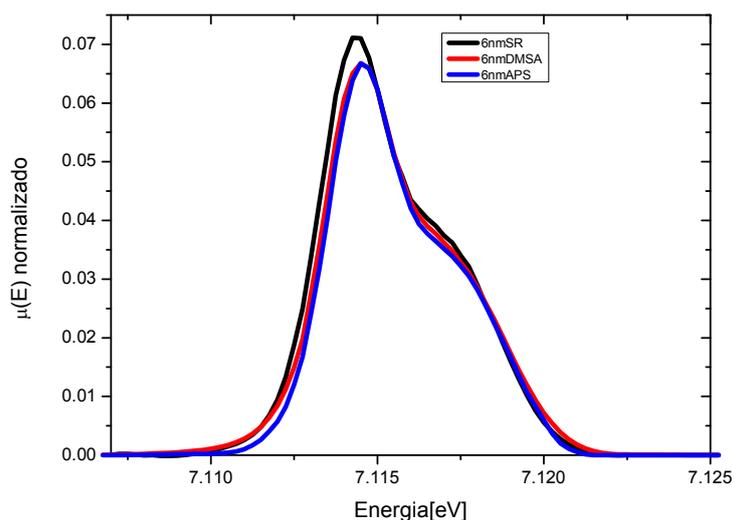


Figura 6.16 Región del pre-borde luego de descontar la contribución del salto de absorción para la muestra de 6 nm sin (SR) y con recubrimientos APS y DMSA

Si bien no se observan diferencias significativas en la región del Pre-Borde entre las muestras de 6 y 12 nm sin recubrimientos, vemos que la incorporación de recubrimientos en las nanopartículas se refleja en una disminución de la intensidad integrada de los pre-picos.

Con el objeto de analizar el efecto de los recubrimientos sobre las características electrónicas y/o geométrica que dan lugar a la estructura de esta región en la que se distinguen dos contribuciones (picos), realizamos un ajuste asumiendo dos funciones gaussianas. Este procedimiento permitió determinar la posición del centroide y la intensidad integrada (área) de cada una de esas contribuciones (Figs. 6. 17 y 6.18).

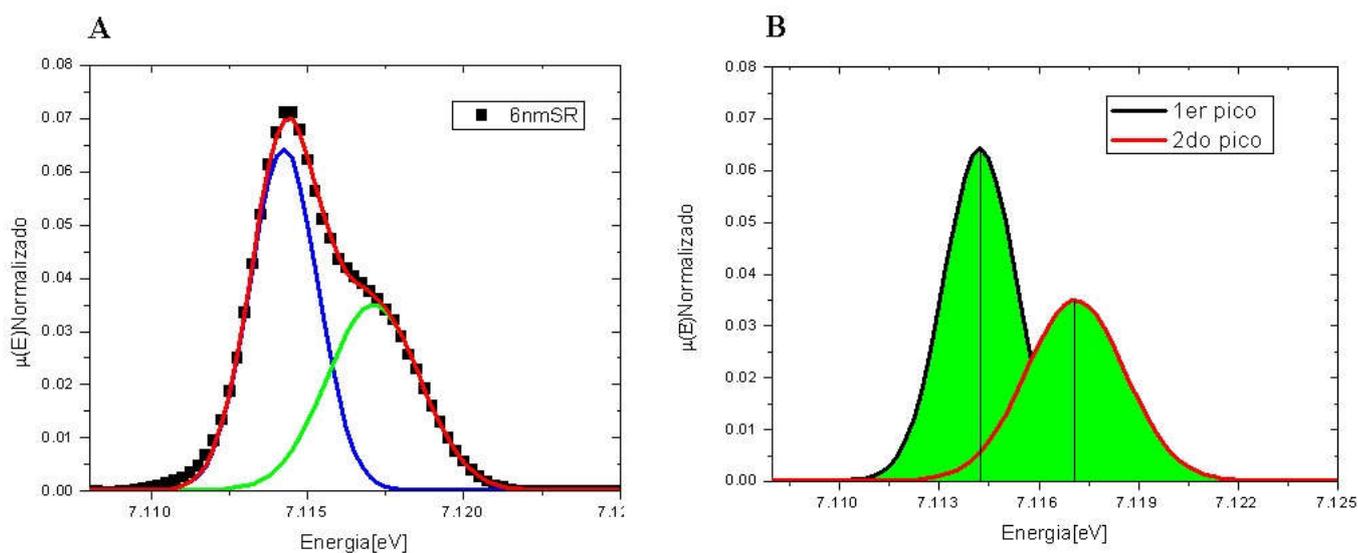


Figura 6.17 A: Ajuste asumiendo una suma de dos Gaussianas, B: Área y centro de cada contribución.

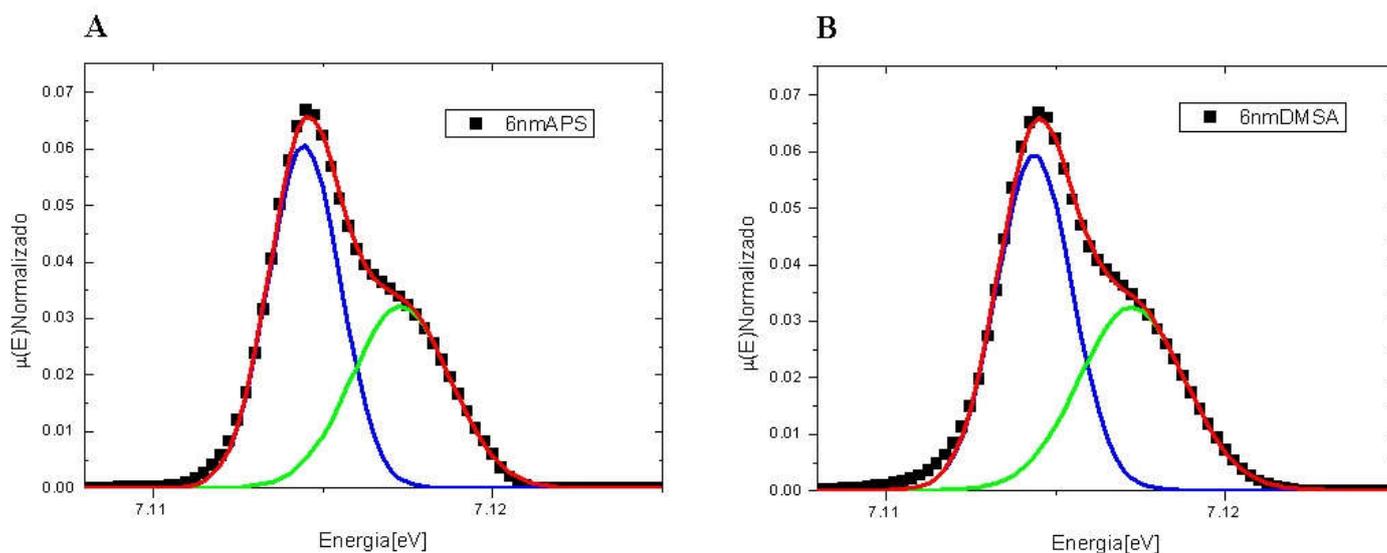


Figura 6.18 A: interpolación para las muestras de 6nm recubiertas con APS, B: interpolación para las muestras de 6nm recubiertas con APS

Para analizar los resultados obtenidos graficamos las posiciones de los centros de cada contribución (Fig. 6.19) el área total del pre-pico (Fig. 6.20) y el área de cada contribución (Fig. 6.21)

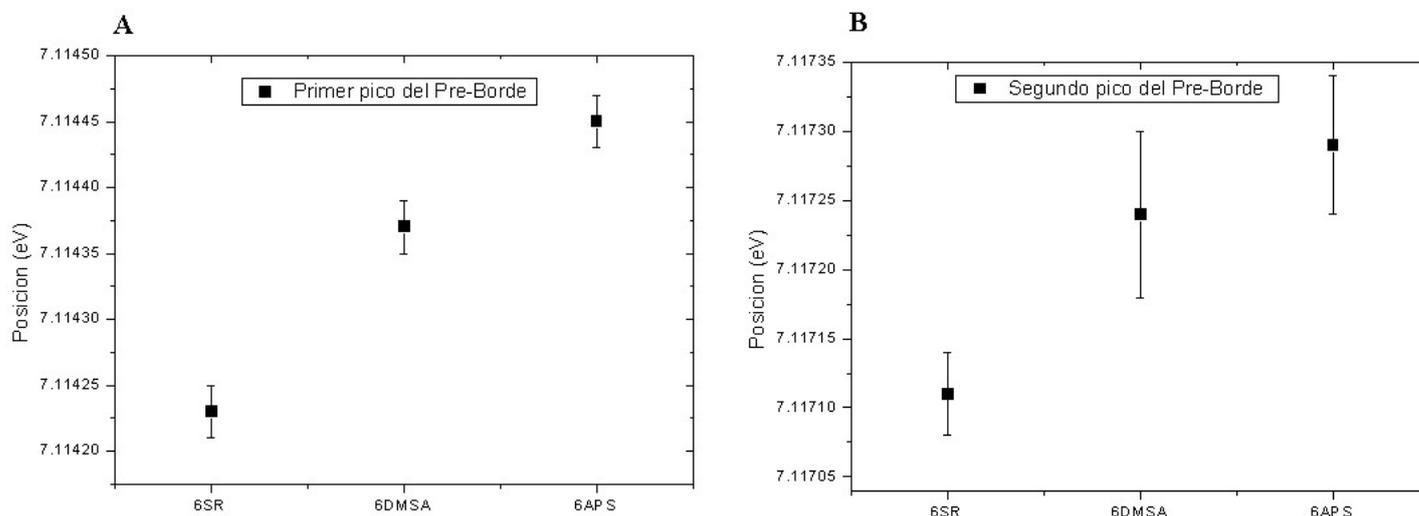


Figura 6.19 A: posición de los centros de la primera contribución, B: posición de los centros de la segunda contribución para la muestra de 6 nm SR, 6 nm APS y 6 nm DMSA

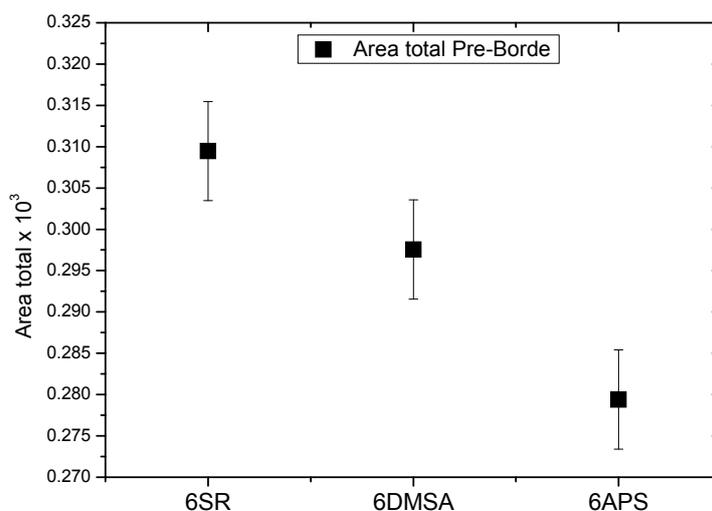


Figura 6.20 Área total del pre-borde para la muestra de 6 nm sin (SR) y con recubrimientos.

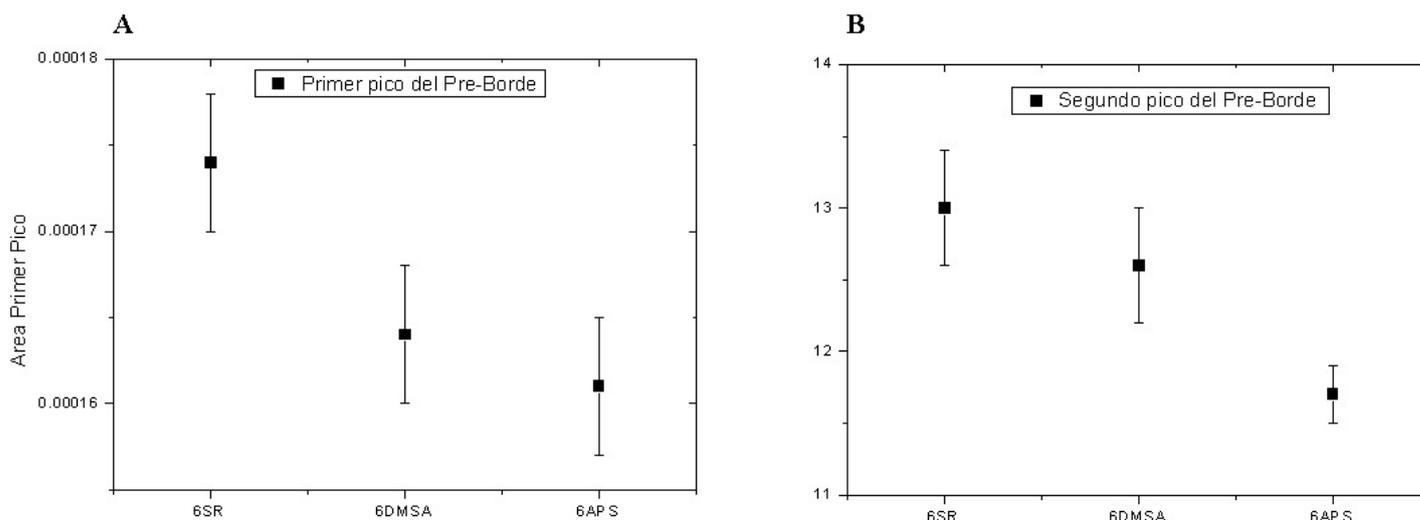


Figura 6.21 A: área de la primera contribución para la muestra de 6nm SR y con recubrimientos, B: área de la segunda contribución para la muestra de 6nm SR y con recubrimientos.

Como podemos ver en la Fig. 6.19, la posición de los centros se desplaza levemente hacia la derecha al agregar los recubrimientos, lo que provocaría un aumento del estado de oxidación efectivo.

Por otra parte, se observa una disminución del área total del pre-pico (esto es, la suma de las áreas de las dos contribuciones), así como del área de cada contribución por separado en las muestras recubiertas en comparación con la muestra de 6 nm sin recubrimiento. Este resultado indica que la densidad de estados desocupados posibles para estas transiciones decrece al recubrir las nanopartículas de maghemita.

Como se mencionó anteriormente, la intensidad del Pre-Borde K del Fe proviene de transiciones electrónicas cuadrupolares que son de débil intensidad (Waychunas-1997, de Groot-2001). Las transiciones dipolares más intensas no están permitidas por las reglas de selección. Sin embargo, estas últimas quedan habilitadas cuando el átomo absorbente ocupa sitios no centrosimétricos (tetraédricos), puesto que aparecen mezclas de orbitales $3d$ con orbitales $4p$ (de Groot-2001, Henderson-2014). En consecuencia, la intensidad de los picos aumenta al disminuir la coordinación debido a la pérdida de la simetría de inversión (Westre-1997). Concretamente, si el Fe ocupase sitios regulares octaédricos (centrosimétricos) la intensidad del pre-borde (de origen cuadrupolar) será débil. En entornos no centrosimétricos como el tetraédrico, el pre-pico se presenta con mayor intensidad. Por lo tanto se espera que la diferencia de intensidad sea grande entre la coordinación octaédrica regular y la tetraédrica, aunque también puede variar de acuerdo con el grado de distorsión de la centrosimetría de los sitios octaédricos de Fe. En el presente caso, la disminución de la intensidad del Pre-Borde al recubrir las partículas con DMSA y APS puede interpretarse como consecuencia de un incremento en población de sitios octaédricos regulares en superficie. Este cambio topológico en la configuración de sitios octaédricos superficiales se traduce en un decrecimiento en la densidad de estados desocupados promedio cuando las nanopartículas son recubiertas.

6.5 Bibliografía

De Groot, F. (2001). High-resolution X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Reviews*, 101(6), 1779-1808.

Henderson, G. S., De Groot, F. M., & Moulton, B. J. (2014). X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1), 75-138.

Ravel, Bruce, and M. Newville. (2005), Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation* 12, no. 4: 537-541.

Shmakov, A. N., Kryukova, G. N., Tsybulya, S. V., Chuvilin, A. L., & Solovyeva, L. P. (1995). Vacancy ordering in γ -Fe₂O₃: Synchrotron X-ray powder diffraction and high-resolution electron microscopy studies. *Journal of Applied Crystallography*, 28(2), 141-145.

Waychunas, Westre, T. E., Kennepohl, P., DeWitt, J. G., Hedman, B., Hodgson, K. O., & Solomon, E. I. (1997). A multiplet analysis of Fe K-edge $1s \rightarrow 3d$ pre-edge features of iron complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 119(27), 6297-6314.

Wilke, M., Farges, F., Petit, P.E., Brown Jr, G.E. and Martin, F., (2001), Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86 (5-6), pp.714-730.

7 Conclusiones

En este trabajo de tesis hemos estudiado sistemas de nanopartículas magnéticas de óxidos de Fe (III) de interés para aplicaciones en hipertermia magnética, mediante el uso de la técnica espectroscópica de absorción de rayos X. Por sus características de selectividad, de brindar información del entorno local del átomo central y de su estructura electrónica, la absorción de rayos X ha demostrado ser una de las técnicas más apropiadas para el estudio de sistemas nanoscópicos. En este caso, la energía de radiación X incidente utilizada abarcó un rango en torno al correspondiente al borde K del Fe (7112 eV). En particular, mediante el análisis de los espectros en la región cercana a los bordes de absorción (pre-borde y XANES) analizamos la estructura local, simetría y geometría del entorno del Fe y su estado de oxidación, además inspeccionamos los niveles de ocupación electrónica. Del análisis de la región de energía extendida (EXAFS) es posible extraer información acerca del orden de corto alcance en el entorno del Fe, esto es, las distancias interatómicas y número de coordinación del átomo que absorbe la radiación X.

Dado que las nanopartículas bajo estudio fueron diseñadas originalmente para un potencial uso en hipertermia magnética, parte de este trabajo consistió en describir sus principales características estructurales, microestructurales y magnéticas. Las nanopartículas obtenidas por coprecipitación, de tamaños medios D entre 6 y 12nm, presentan una dispersión de tamaños relativamente baja. En cuanto a sus propiedades magnéticas, todos los conjuntos de muestras presentaron un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, esto es, no presentan histéresis y por ende se las puede magnetizar y desmagnetizar de forma reversible. En cuanto a su respuesta magnética, prácticamente mantienen el valor de magnetización de saturación de la maghemita en estado másico. Todas estas características hacen que puedan considerarse buenas candidatas desde el punto de vista magnético para su empleo en hipertermia. Las nanopartículas de maghemita fueron recubiertas con compuestos orgánicos APS y DMSA. Específicamente, el recubrimiento con APS no alteró sus parámetros magnéticos y por ende, tampoco modifica el índice de absorción específico (SAR) cuando se someten a campos magnéticos alternos de radiofrecuencia.

El análisis de los datos experimentales de absorción se dividió en regiones de energía, la región cercana al borde, que comprende dos subregiones, el Pre-Borde y la región XANES; y la región extendida EXAFS. La estructura de la región del Pre-Borde o de pre-picos, determinada por transiciones electrónicas permitidas de electrones de niveles profundos a estados desocupados de mayor energía, para el caso de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ está conformada por la contribución de sitios tetraédricos y octaédricos distorsionados. Del ajuste de la zona de pre-picos se observa que duplicar el tamaño de las nanopartículas no afecta apreciablemente esta zona, mientras que la inclusión de recubrimientos (DMSA, APS) genera una disminución de su intensidad. Esta disminución puede interpretarse como debida al incremento en población de sitios octaédricos regulares en la superficie de las

nanopartículas. Este mayor ordenamiento a medio rango se traduce en un decrecimiento en la densidad de estados desocupados promedio.

Mediante el uso un programa de simulaciones (FDM) basado en la resolución de la ecuación de Schrödinger mediante el método de diferencias finitas, pudimos reproducir la estructura del espectro XANES de los óxidos magnéticos. Este procedimiento resultó de utilidad para establecer una comparación cualitativa con nuestros resultados experimentales. En términos generales, la consideración de tamaño de *cluster* de 5 Å resultó adecuada para reproducir los espectros. Por otra parte, la suposición de la estructura del óxido $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ concuerda de forma cualitativa con los datos experimentales obtenidos, reforzando la hipótesis de que el núcleo de las nanopartículas está compuesto por maghemita. Cabe mencionar que dadas las características estructurales y magnéticas similares que tienen los óxidos de Fe magnéticos (Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sumada al hecho de formar nanoestructuras, existe generalmente cierta dificultad en determinar el tipo de óxido, siendo el estudio XANES una de las herramientas de estudio efectivas a la hora de determinar el tipo de óxido de Fe en nanosistemas.

La región EXAFS de los espectros de absorción de rayos x para 6 nm y 10 nm muestra una señal característica conformada por la contribución de primeros vecinos O y segundos vecinos O y/o Fe. En la transformada de Fourier (TF) de la señal EXAFS esas contribuciones se aprecian a través de un intenso pico generado por átomos de oxígeno en la primera esfera de coordinación del Fe (1-2 Å), y picos intensos a mayores distancias que pueden asociarse con vecinos más lejanos (2-3.6 Å). Parámetros relacionados a la primera esfera de coordinación fueron obtenidos mediante un ajuste considerando solo esa contribución. De este resultado surge que no se observan diferencias destacables con el tamaño. El análisis cualitativo de la contribución correspondiente a la segunda esfera de coordinación permite apreciar que la intensidad del segundo pico de la TF aumenta al aumentar el tamaño de partícula, lo que indicaría un aumento en el número de coordinación promedio y un mayor orden en el mediano rango para partículas de tamaño medio mayor a 10 nm. Por otro lado, el aumento de intensidad del pico de la segunda esfera de coordinación que se produce cuando la nanopartículas se recubren con el material orgánico APS y DMSA puede interpretarse como debido a que la capa de átomos es regularizada por el recubrimiento induciendo un mayor orden en el mediano rango, resultado en concordancia con los concluidos del análisis de la región del Pre-Borde.

8. Apéndices

A.1 Configuración electrónica de los átomos

En ésta sección estudiaremos las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrogeno, y luego obtendremos los autovalores del Hamiltoniano, correspondiente al electrón. Posteriormente veremos que aproximaciones realizar y cómo obtener los autovalores del Hamiltoniano para un sistema formado por un núcleo en reposo, rodeado por Z electrones que interactúan electrostáticamente con el núcleo y entre ellos (Cohen-1986, Sakurai-2014)

A.1.1 Ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrogeno

El átomo de hidrógeno es un sistema formado por dos partículas, un núcleo de masa m_N y carga $+e$, y un electrón de masa m_e y carga $-e$.

En el Hamiltoniano de éste sistema debemos incluir las energías cinéticas de ambas partículas, y la energía potencial de interacción entre ellas, dada por la ley de Coulomb, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (\text{A.1})$$

Este problema, es un problema de fuerzas centrales, ya que si llamamos a la masa total del sistema: $M = m_N + m_e$ y $\mu = (m_N \cdot m_e)/(m_N + m_e)$ a la masa reducida del átomo, es posible escribir el Hamiltoniano completo de la siguiente manera:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r} = H_R + H_r \quad (\text{A.2})$$

Siendo, $R = (r_N \cdot m_N + r_e \cdot m_e)/M$, la posición del centro de masa del átomo y $r = r_N - r_e$ la distancia relativa entre el núcleo y el electrón.

El término $H_R = -\hbar^2 \nabla_R^2 / 2M$ depende solo de las coordenadas del centro de masa del átomo, mientras que $H_r = -\hbar^2 \nabla_r^2 / 2\mu - Ze^2/r$, depende de la distancia relativa entre núcleo y electrón, pero no de R , H_R y H_r , por lo tanto son operadores que dependen de coordenadas independientes. Con lo cual las ecuaciones de Schrödinger correspondientes a los operadores H_R y H_r , pueden resolverse independientemente:

$$H_R \Psi_R = E_R \Psi_R \quad \text{y} \quad H_r \Psi_r = E_r \Psi_r \quad (\text{A.3})$$

De forma que la energía total será la suma de las energías $E = E_R + E_r$ y la función de onda total el producto $\Psi = \Psi_R \Psi_r$

La segunda ecuación, $H_r \Psi_r = E_r \Psi_r$, es lo que se conoce como ecuación de Schrödinger electrónica del átomo de hidrógeno. Habitualmente, a ésta ecuación, se la denomina simplemente, como ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno, y suele escribirse como $H\Psi = E\Psi$ (sin indicar el subíndice r), siendo $H = -\hbar^2 \nabla_r^2 / 2\mu - Ze^2/r$

Si tenemos en cuenta ahora que $m_N \gg m_e$, por lo que $\mu \approx m_e$, esto implica que es una buena aproximación suponer que el núcleo se encuentra en reposo, y considerar que solo se mueve el electrón a su alrededor.

El Hamiltoniano electrónico del átomo de hidrógeno, es por lo tanto:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (\text{A.4})$$

Y la ecuación de Schrödinger es:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \Psi - \frac{Ze^2}{r} \Psi = E\Psi \quad (\text{A.5})$$

El operador ∇^2 , en coordenadas cartesianas, y esféricas puede escribirse como:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2 \hbar^2} = \frac{D - L^2}{r^2 \hbar^2} \quad (\text{A.6})$$

Donde L^2 es el operador momento angular al cuadrado, que depende de las coordenadas θ y ϕ .

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (\text{A.7})$$

y

$$D = \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (\text{A.8})$$

De esta forma el Hamiltoniano puede escribirse como:

$$H = -\frac{D - L^2}{2\mu r^2} + V \quad (\text{A.9})$$

Siempre que V , dependa solo de r y no de las coordenadas angulares (θ y ϕ), es posible resolver la ecuación de Schrödinger mediante el método de *separación de variables*, suponiendo que $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot A(\theta, \phi)$, la ecuación de Schrödinger puede escribirse como:

$$H\psi = E\psi \Rightarrow L^2\psi = [D + 2\mu r^2(E - V)]\psi \Rightarrow L^2R(r)A(\theta, \phi) = R(r)L^2A(\theta, \phi) = [D + 2\mu r^2(E - V)]R(r)A(\theta, \phi) = A(\theta, \phi)[D + 2\mu r^2(E - V)]R(r)$$

Y dividiendo por $\psi = R(r)A(\theta, \phi)$, obtenemos:

$$\frac{1}{A(\theta, \phi)} L^2 A(\theta, \phi) = \frac{1}{R(r)} [D + 2\mu r^2(E - V)] R(r) = \text{cte} \quad (\text{A.10})$$

Cada término de ésta igualdad, depende o de r , o de θ y ϕ , con lo cual ambos términos deben ser constantes.

La primera de éstas ecuaciones: $L^2 A(\theta, \phi) = \text{cte} \cdot A(\theta, \phi)$, es la ecuación de autovalores del operador L^2 , y las funciones propias de éste operador son los armónicos esféricos: $A(\theta, \phi) = \Psi_l^m$, con autovalores: $\ell(\ell+1)\hbar^2$.

Entonces: $L^2 \Psi_l^m = \ell(\ell+1)\hbar^2 \Psi_l^m$, con lo cual, la constante que aparece en la ecuación (9) es: $\text{cte} = \ell(\ell+1)\hbar^2$.

De la relación (9) se deduce una segunda ecuación que depende solo de r y es:

$$[D + 2\mu r^2(E - V) - \ell(\ell+1)\hbar^2]R(r) = 0 \quad (\text{A.11})$$

Como vemos en la ecuación, las soluciones $R(r)$ van a depender del número cuántico ℓ . Las funciones que se obtienen como solución se denominan funciones radiales y tienen la forma:

$$R_{n\ell}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} \cdot \rho^\ell \cdot L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \cdot e^{-\rho/2} \quad (\text{A.12})$$

Donde:

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad \text{con} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0.529167 \text{ \AA}$$

$$L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) = \frac{d^{2\ell+1}}{d\rho^{2\ell+1}} \left[e^\rho \frac{d^{n+\ell}}{d\rho^{n+\ell}} (\rho^{n+\ell} e^{-\rho}) \right] \quad \text{con} \quad n(\text{entero}) \geq \ell + 1 \quad (\text{A.13})$$

Las funciones $L_{n+l}^{2l+1} = (\rho)$, son los polinomios de Laguerre. La función $R_{n,l}(r)$ depende de dos números cuánticos, n y l , siendo n un número Natural, y $n \geq l+1$.

Las funciones de onda, también conocidas como orbitales atómicos, son:
 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Psi_l^m(\theta, \varphi)$

Los valores propios de H , es decir los posibles valores de energía, vienen dados por

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A.14})$$

Como vemos, existen 3 números cuánticos: n , l y m

La energía depende solo de n , sin embargo, Ψ depende de los tres números cuánticos, se dice que los estados son degenerados en l y m . ya que para un valor dado de n , l puede tomar los valores $0, 1, \dots, n-1$, y para un valor dado de l , m toma los valores $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. La degeneración, dado un valor de n , es por lo tanto n^2 .

Aunque la función de onda viene especificada por los tres números cuánticos (n, l, m), es frecuente indicar solo dos. Así, los orbitales atómicos se designan por el valor de $n = 1, 2, \dots$, y el valor de l , para el cual se utiliza una letra, así, para $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, se usan las letras s, p, d, f, \dots , no indicándose el valor del número cuántico m . Físicamente, el número cuántico n , está relacionado con la energía del sistema, el número cuántico l , con el módulo del vector momento angular, y m con la proyección de dicho vector sobre un eje cualquiera.

A.1.2 Configuración electrónica en un átomo con Z electrones

Si estudiamos ahora un átomo, considerando al núcleo en reposo, libre de interacción y rodeado por Z electrones que interactúan electrostáticamente con el núcleo y entre ellos, la ecuación de Schrödinger será:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \dots + \nabla_Z^2) \Phi + V\Phi = E\Phi \quad (\text{A.15})$$

Donde Φ es la función de onda de los electrones, ∇_i^2 representa el laplaciano en las coordenadas de la posición del electrón i , E es el autovalor que corresponde a la energía total y V es la energía potencial. La función V debe contener la atracción y la repulsión coulombiana central de los electrones con el núcleo y no central entre todos los electrones. Teniendo en cuenta esto:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^Z \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{A.16})$$

Donde \vec{r}_i es el vector posición de modulo r_i del i -ésimo electrón visto desde el núcleo. Como en éste caso V no es un potencial central, resulta imposible desacoplar los electrones y hacer separación de variables, es por esto que generalmente se recurre a la aproximación de *campo central* donde se supone que cada electrón ve al núcleo apantallado por un campo central debido a los otros electrones. Al hacer la aproximación obtenemos la ecuación de Schrödinger desacoplada para cada electrón

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Phi_i + V_c(r_i) \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (\text{A.17})$$

Donde Φ_i y E_i son la función de onda y el autovalor que corresponde a la energía del electrón i ; y $V_c(r_i)$ es el campo apantallado que interacciona con cada electrón. Como el potencial $V_c(r_i)$ es ahora central, esta ecuación es similar a la ecuación de Schrödinger electrónica del átomo de hidrógeno y se resuelve de la misma forma:

Es posible separar $\Phi_i(\vec{r}_i)$ en sus coordenadas radiales y angulares. La función de onda espacial, o también llamada orbital atómico del electrón (OA) queda $\Phi_{nlm} = R_{nl}(r) \Psi_l^m(\Omega)$, Entonces, si tenemos en cuenta ahora el espín, se puede describir el electrón con cuatro parámetros, llamados números cuánticos del electrón. Estos números cuánticos son n , el número cuántico principal, que puede tomar valores enteros positivos 1, 2, 3, etc.; l , el número cuántico angular, que puede tomar valores enteros desde 0 hasta $(n-1)$; m , el número cuántico magnético, que toma valores enteros entre $-l$ y $+l$; y m_s , el número cuántico de espín, que tiene valores de $\pm 1/2$. Al utilizar el método de separación de variable sobre la ecuación (16) obtenemos,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r} \frac{d^2}{dr^2} r R_{nl}(r) + \left[V_c(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r) \quad (\text{A.18})$$

La energía E_{nl} y la función $R_{nl}(r)$ son independientes de m y m_s porque el potencial es esféricamente simétrico e independiente del espín, su cálculo puede realizarse por métodos numéricos autoconsistentes.

El principio de exclusión de Pauli dice que dos electrones pertenecientes a un átomo no pueden tomar el mismo número cuántico o estado. Cada valor de n determina lo que se llama una capa o nivel electrónico, entonces:

Debe haber sólo dos electrones en la primer capa (capa K) $n = 1$, ocho combinaciones para la segunda capa (capa L) $n = 2$, 18 para $n = 3$, etc.

En general, hay $2n^2$ combinaciones posibles para cada n . Cada capa n se compone de n subcapas dadas por los posibles valores de l , designándolas anteponiendo el número n a una letra minúscula que se corresponde con l :

s para $l = 0$, **p** para $l = 1$, **d** para $l = 2$ y **f** para $l = 3$.

Cada subcapa nl tiene $2(2l + 1)$ estados disponibles dados por m y m_s y se designa su número de ocupación con superíndice a la derecha de nl .

La configuración electrónica de los elementos presenta una clasificación periódica dada por las energías de los subniveles siguiendo una secuencia regular para la adición de electrones, con algunas excepciones, ésta es: 1s 2s 2 p 3s 3 p 4s 3d 4 p, etc.

Nivel de transición	n	l	j	Nivel de transición	n	l	j
K	1	s	1/2	N_1	4	s	1/2
				N_2	4	p	1/2
L_1	2	s	1/2	N_3	4	p	3/2
L_2	2	p	1/2	N_4	4	d	3/2
L_3	2	p	3/2	N_5	4	d	5/2
				N_6	4	f	5/2
M_1	3	s	1/2	N_7	4	f	7/2
M_2	3	p	1/2				
M_3	3	p	3/2				
M_4	3	d	3/2				
M_5	3	d	5/2				

Tabla A.1: Nomenclatura de los niveles de transición de acuerdo a los números n , l y j

La estructura electrónica de los átomos separa a los electrones en dos grupos, los electrones internos y más ligados que forman parte de las capas cerradas y los electrones más externos y menos ligados llamados electrones de valencia que son los que se encuentran en las capas parcialmente ocupadas. Los electrones de valencia son los que le dan a los átomos las propiedades periódicas de los elementos y participan en la formación de los enlaces químicos a partir de sus distintos estados de oxidación. Los diferentes estados de oxidación de un átomo son determinados por el desbalance de carga causado por la remoción de los electrones más externos.

Existen interacciones que desplazan las energías de los niveles alterando su configuración fundamental. Una de las más importantes es el efecto producido por el acoplamiento magnético del espín con el momento angular orbital. Es por esto que es necesario incorporar un nuevo número cuántico j , que es el número cuántico de momento angular total, suma del momento angular orbital con el espín ($j = l \pm 1/2$). Combinado los números cuánticos se obtienen un nuevo conjunto de números cuánticos (n, l, j, m_j), donde m_j puede tomar valores semienteros entre $-j$ y j . Estos nuevos números cuánticos describen lo que se llama los niveles de transición, que están dados solamente por los números n, l y j y su ocupación por el número m_j . En la tabla 1.2 se muestra la nomenclatura de los niveles de transición de acuerdo a los números n, l y j . Se observa que existe un único subnivel K, 3 subniveles L, 5 subniveles M y 7 N.