



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

**NANOCUBOS DE MAGNETITA DE ALTA CRISTALINIDAD EN
MEDIOS LÍQUIDOS Y SÓLIDOS: PROPIEDADES
MAGNÉTICAS Y EL EFECTO DE LAS INTERACCIONES
DIPOLARES EN SU DESEMPEÑO COMO
NANOCALFACTORES.**

Tesista: JUAN MANUEL OROZCO HENAO

Director: PEDRO MENDOZA ZÉLIS

Codirector: DIEGO MURACA

Año: 2022

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Física-IFLP

Juan Manuel Orozco Henao

Nanocubos de magnetita de alta cristalinidad en medios líquidos y sólidos:
propiedades magnéticas y el efecto de las interacciones dipolares en su
desempeño como nanocalentadores.

*Trabajo presentado en la Carrera de Doctorado en Ciencias Exactas del Departamento
de Física-IFLP de la Universidad Nacional de La Plata como requisito parcial para la
obtención del grado de Doctor en Física.*

Director: *Pedro Mendoza Zélis*
Universidad Nacional de La Plata

Co-director: *Diego Muraca*
Universidad Estadual de Campinas.

La Plata
Abril de 2022

«No podían regresar, porque la trocha que iban abriendo a su paso se volvía a cerrar en poco tiempo, con una vegetación nueva que casi veían crecer ante sus ojos. "No importa -decía José Arcadio Buendía-. Lo esencial es no perder la orientación". Siempre pendiente de la brújula, siguió guiando a sus hombres hacia el norte invisible, hasta que lograron salir de la región encantada.»

Gabriel García Márquez. *Cien Años de Soledad*

Agradecimientos

Quisiera en primer lugar agradecer siempre a mi familia. A mis padres y a mis hermanas por estar siempre pendientes de que todo esté saliendo bien, haciendo que aún estando lejos me sienta siempre acompañado.

A mi director Pedro, de quien me quedaría corto en agradecerle todo lo que representó durante este trabajo. No sólo por su incuestionable capacidad de liderazgo académico, también y además fundamentalmente, por su amistad y preocupación e interés sobre las situaciones por fuera de la academia. Le doy gracias a él y toda su familia por haberme recibido y abierto las puertas de su casa en donde me sentí bienvenido.

A mi codirector Diego porque a pesar de encontrarse lejos, siempre estuvo ahí al tanto del desarrollo de mi investigación y aportando valiosos comentarios e ideas para el desenvolvimiento del trabajo. También porque siempre ha sido un amigo que acompaña en todo momento.

A Quique quiero agradecerle por todo lo que representa. Una persona inmensa de la que puedo sentarme a hablar todo un día y solamente saldrán elogios y admiración. Gracias también por siempre estar ahí para darme una mano y ayu-

darme a comprender la física de los sistemas que nos reúnen en la investigación. Gracias porque compartimos música en más de una ocasión mediante alguna guitarreada improvisada. A su querida familia también por recibirme siempre con una sonrisa cuando estoy de visita por ahí motivo de alguna celebración de cumpleaños, fiesta de fin de año cuando me encontré lejos de mi país/familia y también algún evento internacional virtual.

Al G3M porque no pude haber coincidido con un mejor grupo de investigación. Además de conformar un excelente conjunto de personas con capacidades y desenvolvimiento académico extraordinario, su amistad y acompañamiento fueron invaluable durante todo este tiempo. Gracias Gus, Marce, Nacho, Nico, Dani, Diani, Giuliano y Guille. En especial quiero agradecerle a Nadia por hacerme valorar cosas a las que le doy poca importancia y haber sido un cimiento fuerte durante tiempos difíciles.

Al LENIH porque durante todos estos años también fueron importantes compartiendo experiencias y diferentes situaciones dentro y fuera del ámbito académico. Gracias por la buena camaradería siempre y por enseñarme que cuando se quieren celebrar los logros y fechas especiales propias hay que hacerse su propia torta.

A mis compañeros de Uh! Qué Leles por haberme proporcionado una salida inmejorable a la vida rutinaria de un becario doctoral. Por compartir momentos y música durante todos estos años. Martín y Víctor dos personas inigualables cada una con su forma especial de ser. Martín, un gestor cultural tremendo siempre remando fuerte para que una fechita salga. Víctor, con una forma de ver la vida que voy a envidiar siempre. Gracias por haber coincidido en tiempo y lugar amigo. Al negrito Emilio y su familia, a Tulo y demás Leles que supieron compartir

buena música y salidas cerveceras.

Seguramente me estoy olvidando de muchas más personas que son igual de importantes que las aquí mencionadas. A todas ellas que conocí durante todo este proceso sepan que se les quiere y agradece.

Por último quiero agradecer al CONICET y al gobierno Argentino por proporcionarme los medios necesarios para poder llevar a cabo una investigación doctoral en tiempo y forma adecuados.

قيمة الاشياء تكمن
في ذاكرته

Resumen

Se presenta el estudio y caracterización de nanopartículas de magnetita con tamaños entre 12 nm y 51 nm, con geometrías esféricas y cúbicas, sintetizadas mediante ruta química por descomposición térmica. Como novedad durante este trabajo, se implementó una síntesis de nanocubos de magnetita con alto grado de cristalinidad y una alta reproducibilidad a partir de la introducción de ácido palmítico como surfactante. La caracterización estructural de las muestras obtenidas se realizó mediante diferentes técnicas experimentales como la microscopía por transmisión de electrones (TEM) y la dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS), de donde fueron obtenidos el tamaño medio y geometría de las nanopartículas además del grado de aglomeración presente en dispersiones líquidas. Para el análisis de las medidas SAXS, se implementó un modelo de ajuste específico para las muestras de nanocubos que tuviese en cuenta un factor de estructura cúbica. Las propiedades magnéticas de los sistemas estudiados fueron determinadas experimentalmente por medidas de magnetización D.C. en función del campo aplicado y la temperatura. El estudio de estas propiedades fue realizado dentro de la teoría del magnetismo en partículas magnéticas monodominio. La proporción del contenido magnetita/maghemita en las muestras se determinó utilizando espectroscopía Mössbauer a través de la correlación que hay entre el corrimiento isomérico de las muestras y la mencionada proporción. Además, mediante una propuesta de ajuste de los espectros Mössbauer desarrollada en esta

tesis se determinó el valor de la constante de anisotropía efectiva de las muestras estudiadas .

El efecto de las interacciones dipolares entre partículas fue estudiado en dispersiones líquidas y sólidas. En este estudio se utilizaron nanopartículas con geometría cúbica y tamaño medio de 40 nm que presentaron la característica de formar espontáneamente cadenas, efecto que se considera favorable para aplicaciones de este tipo de sistemas como nanocalfactores. A partir de este estudio fue propuesto y desarrollado un modelo para dar cuenta de la magnetización en función del campo aplicado en cadenas de nanocubos dispersas en líquido. En esta propuesta se considera que las cadenas presentes en una dispersión líquida tienen la posibilidad de rotar libremente y por lo tanto la magnetización se puede describir con una función de Langevin y que el número de cubos que forman una cadena depende de la magnitud del campo aplicado. Para el estudio de la configuración de los momentos magnéticos individuales de partículas cúbicas que forman una cadena, se consideró una anisotropía cúbica con direcciones fáciles en la diagonal del cubo. A partir de la relación entre la energía magnética, térmica, de interacción dipolar y la de anisotropía, se determinó que la configuración de momentos energéticamente más favorable en una cadena es en una disposición tipo «zig-zag».

La evaluación de la capacidad de disipación por unidad de masa bajo la acción de un campo de radiofrecuencia para varias muestras con diferentes propiedades estructurales y magnéticas en dispersiones líquidas fue realizada mediante medidas calorimétricas y en dispersiones sólidas por inducción electromagnética. Mediante la aplicación (o no) de un campo magnético durante la elaboración de las muestras en dispersiones sólidas con el fin de provocar la formación y organización espacial de cadenas en la dirección de aplicación, se obtuvo una muestra

con anisotropía ordenada (y una muestra con anisotropía aleatoria). A partir de la comparación entre estos dos tipos de sistemas se determinó el efecto de la anisotropía en el desempeño como nanocalentadores de las muestras.

Índice general

Resumen	8
1. Introducción	15
2. Generalidades del magnetismo en nanopartículas	29
2.1. Sobre el modelo del superparamagnetismo	29
2.2. Anisotropía magnética	38
2.2.1. Anisotropía magnetocristalina	38
2.2.2. Anisotropía de forma	43
2.3. Interacciones entre nanopartículas magnéticas	46
2.4. Hipertermia magnética	49
2.4.1. Teoría de respuesta lineal e hipertermia magnética	49
3. Métodos de caracterización	58
3.1. Caracterización magnética	58
3.1.1. Magnetometría de muestra vibrante	58
3.1.2. Magnetometría en dispositivo superconductor de interferometría cuántica	60
3.1.2.1. Remanencia de campo en el SQUID	62
3.1.2.2. Magnetización zfc/fc	63
3.1.3. Espectroscopía Mössbauer	66

3.1.3.1.	El corrimiento isomérico	66
3.1.3.2.	Desdoblamiento cuadrupolar	67
3.1.3.3.	Desdoblamiento magnético	67
3.1.3.4.	Sobre el modelo de S. Mørup y H. Topsøe	68
3.1.3.5.	Volumen crítico y bloqueo en NPs para espectroscopía Mössbauer	70
3.1.3.6.	Sobre el ajuste de espectros Mössbauer	71
3.1.3.6.1.	Sobre la magnetita	71
3.1.3.6.2.	Protocolo de ajuste de espectros Mössbauer	74
3.2.	Caracterización estructural	77
3.2.1.	Microscopía por transmisión de electrones	77
3.2.2.	Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS)	79
3.2.2.1.	Amplitud e intensidad de dispersión	80
3.2.2.2.	Dispersión en suspensiones coloidales diluidas	83
3.2.2.3.	Factor de estructura $S(q)$	84
3.2.2.4.	Distribución de tamaño	89
3.3.	Determinación del SAR por método calorimétrico	90
3.4.	Ciclos de magnetización bajo campos de radiofrecuencia y determinación del SAR electromagnético (ESAR)	92
4.	Síntesis de nanopartículas de magnetita	100
4.1.	Síntesis por descomposición térmica	101
4.1.1.	Nanocubos de magnetita	106
4.2.	Intercambio de ligandos	107
5.	Resultados y análisis	117
5.1.	Caracterización estructural	117
5.1.1.	Caracterización estructural por imágenes TEM	118

5.1.1.1.	Nanopartículas que no presentan geometría cúbica	118
5.1.1.2.	Nanopartículas con geometría cúbica	120
5.1.2.	Caracterización estructural por medidas de SAXS	125
5.2.	Caracterización de propiedades magnéticas	129
5.2.1.	Ciclos de magnetización en función del campo	129
5.2.2.	Magnetización zero field cooled/field cooled	137
5.2.3.	Espectroscopía Mössbauer	140
5.2.3.1.	Determinación de la estequiometría a partir de ajustes Mössbauer	142
5.2.3.2.	Determinación de la constante de anisotropía efec- tiva a partir de ajustes Mössbauer	146
6.	Interacciones dipolares en el sistema de Nanocubos	157
6.1.	Aproximación teórica al problema	159
6.1.1.	Campo dipolar en una cadena de partículas con geometría cúbica.	159
6.1.2.	Comportamiento de cadenas de partículas cúbicas	161
6.1.3.	Uso del programa Magpylib para determinar el campo di- polar generado por una cadena de cubos.	165
6.1.3.1.	Estudio de la energía asociada a una configura- ción en cadena de cubos.	168
6.1.3.2.	Comparación de la energía dipolar entre dos cu- bos y dos momentos puntuales.	169
6.1.3.3.	Cadenas ideales: estudios de posibles configura- ciones.	170
6.1.3.4.	Estudio en una cadena de nanopartículas real	171

6.1.4.	Energía dipolar para configuraciones esperadas en presencia de un campo aplicado paralelo a la cadena y cuando la anisotropía domina sobre la interacción dipolar	174
6.2.	Dispersiones líquidas: Agua	178
6.2.1.	Resultados medidas de magnetización en función del campo aplicado	178
6.2.1.1.	Modelo de magnetización en cadenas de nanocubos	182
6.3.	Dispersiones sólidas: Resina epóxica	188
6.3.1.	Resultados medidas de magnetización en función del campo aplicado	190
6.4.	Estudio de las interacciones dipolares entre partículas mediante medidas de espectroscopía Mössbauer	196
7.	Aplicaciones	214
7.1.	Medidas de SAR calorimétrico	217
7.2.	Medidas de SAR Electromagnético (ESAR)	220
8.	Conclusiones	228
	Anexo	231

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años, la investigación conjunta de diferentes áreas del conocimiento como la física, química, biomedicina, ingeniería y ciencia de materiales en sistemas de nanopartículas (NPs) magnéticas ha tenido un aumento considerable. Esto es debido a la versatilidad de estos sistemas en cuanto a su aplicabilidad gracias a sus propiedades magnéticas y estructurales únicas que pueden ser modificadas por medio de su fabricación de una forma relativamente fácil[1, 2, 3, 4, 5, 6]. Esta característica permite entonces «diseñar» sistemas de nanopartículas magnéticas con un fin específico o potencial aplicación. Además, las propiedades estructurales y magnéticas de éstos sistemas están fuertemente correlacionadas; efectos dependientes del tamaño, superficie, forma e interacciones entre partículas son algunos de los temas de investigación más destacados en el desarrollo de nuevas tecnologías y aplicaciones[7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. Así, una detallada caracterización estructural y de propiedades magnéticas de un sistema de nanopartículas magnéticas permitirá, hasta cierto punto, predecir su comportamiento y desempeño en la aplicación en la que se desea su posterior empleo.

Uno de los materiales que ha sido ampliamente estudiado y documentado

debido a su aplicabilidad es la magnetita (Fe_3O_4). La magnetita es tal vez el material magnético más estudiado en la historia de la humanidad, y aún con esta característica, continúa presentando comportamientos bajo ciertas condiciones que son objeto de debate en el mundo científico. En la actualidad, los sistemas de NPs de magnetita son especialmente investigados para aplicaciones biomédicas. Entre las diversas aplicaciones, se destaca el uso de las NPs de magnetita como nanocalentadores[14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22]. Principalmente, se utilizan estos nanocalentadores en la terapia oncológica llamada hipertermia magnética (HM). En ella, se utilizan NPs magnéticas, previamente localizadas en un tumor, sometidas a la acción de un campo externo de radiofrecuencia con el fin de aumentar localmente la temperatura. Se presenta como una opción potencial para tratamientos oncológicos con una serie de ventajas frente a las terapias tradicionales: selectividad, baja invasividad y efectos colaterales muy leves[23, 24]. Lo que la caracteriza físicamente es que el efecto hipertérmico (elevación de la temperatura local hasta el valor mínimo para inducir apoptosis¹) de las células malignas, ocurre por absorción y disipación por parte de las NPs de una fracción de la energía disponible en un campo magnético alterno aplicado en la zona de tratamiento. El parámetro de mérito que se usa para cuantificar este fenómeno es la Tasa de Absorción Específica de potencia (SAR, por sus siglas en inglés: Specific Absorption Rate), medido en Watts de potencia disipada por gramo de NP[22, 20]. Se ha reportado a lo largo de la investigación en esta materia que especialmente las nanopartículas de magnetita con geometría cúbica resultan ser excelentes disipadoras de energía[7, 25, 26].

Con el fin de producir sistemas de nanopartículas de magnetita para una aplicación específica, lo más importante y desafiante es la manipulación de las

¹Muerte celular programada.

propiedades determinantes en el comportamiento de las NPs. El tamaño, la forma y la estructura cristalina definen las propiedades magnéticas y por lo tanto también su comportamiento individual y colectivo en presencia de interacciones entre partículas. El tamaño y el ordenamiento cristalino definen si una partícula se conforma como un único dominio magnético y además determinarán el tipo de anisotropía que presenta la partícula. Esto es, si tendrá definida una anisotropía tipo uniaxial o tendrá un perfil de energía más complejo con diferentes orientaciones preferenciales como en el caso de la anisotropía cúbica[27, 28]. Otras fuentes de anisotropía como la de forma y de superficie también son determinantes en el comportamiento magnético individual de estos sistemas. La determinación experimental y teórica de la constante de anisotropía efectiva es por lo tanto un elemento clave para el entendimiento de su comportamiento y consecuentemente para su aplicación.

La presencia de fases químicas diferentes a la magnetita también es un tópico de investigación importante[29, 30, 31]. Una partícula de magnetita pequeña tendrá una relación superficie/volumen alta y por lo tanto será susceptible a la oxidación en su mayor parte. Sus propiedades por lo tanto, no serán exclusivas de la magnetita sino también de otra(s) fase(s) de óxido de hierro. Para este tipo de sistemas en general la fase de óxido de hierro que se presenta con mayor frecuencia es la maghemita (Fe_2O_3), y se espera también en muchos casos la presencia de una fase intermedia definida como magnetita no estequiométrica.

Además de las fases químicas presentes y de la anisotropía, el efecto de las interacciones entre partículas en las propiedades de un conjunto de NPs también es una parte fundamental en la investigación de este tipo de sistemas. Entre los tipos de interacción que pueden estar presentes en un sistema de NPs se encuentran interacciones de Van der Waals, repulsión estérica, iónica, entre otras. En especial, debido a sus propiedades magnéticas, la interacción dipolar magnética

es la que domina sobre las otras. En una situación particular en la que las nanopartículas puedan estar lo suficientemente cerca para que las interacciones sean apreciables, el campo dipolar individual generado por el momento magnético de una partícula puede afectar a otras NPs en su vecindad. Esto afectará el comportamiento físico del sistema en conjunto[32, 33, 34, 35, 36, 13, 37, 38]. Es necesario entonces estudiar y comprender el efecto de estas interacciones frente a diferentes estímulos externos con el fin de predecir con más detalle el comportamiento de las NPs en función de su potencial aplicación.

Todos estos parámetros y propiedades de las NPs pueden ser modificados mediante la ruta de fabricación elegida. La síntesis de nanopartículas de magnetita es también un tema de investigación ampliamente reportado en la literatura. En general, la ruta química es la más difundida para el control de las propiedades antes mencionadas; la síntesis por coprecipitación de sales de *Fe* y la síntesis por descomposición térmica a altas temperaturas de precursores orgánicos de *Fe* son las rutas químicas más empleadas para la obtención de NPs con buenas propiedades frente a las diversas aplicaciones de estos sistemas[39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. Particularmente, la síntesis por descomposición térmica resulta ser la que permite un control más preciso sobre las propiedades estructurales de las NPs y por lo tanto, de sus propiedades magnéticas. En consecuencia, resulta ser una ruta de síntesis muy prometedora para la obtención de NPs con propiedades diversas e interesantes tanto para su potencial aplicación como para el estudio de los fundamentos físicos que rigen su comportamiento.

El objetivo de este trabajo es presentar el estudio de las propiedades de NPs de magnetita y su evaluación en una potencial aplicación como nanocalentadores. Para esto, se fabricaron muestras de NPs de magnetita con tamaños y geometrías diferentes mediante una síntesis por descomposición térmica de un precursor or-

gánico de Fe . Las caracterizaciones estructural y magnética se realizaron mediante diversas técnicas experimentales como microscopía por transmisión electrónica *TEM*, dispersión de rayos- X a bajos ángulos *SAXS*, medidas de magnetización en función del campo aplicado y la temperatura, y espectroscopía Mössbauer. Durante todo el trabajo se relacionan las propiedades magnéticas de los sistemas estudiados con sus propiedades estructurales. Los efectos de las interacciones dipolares fueron evaluados mediante el estudio de muestras en dispersiones líquidas y sólidas con diferentes concentraciones. En el caso de las dispersiones sólidas, se obtuvieron muestras con anisotropías ordenadas y desordenadas mediante la aplicación o no de un campo estático externo. Además se realizaron medidas de espectroscopía Mössbauer para evaluar la interacción entre partículas de diferentes tamaños. Esto es, se prepararon mezclas de partículas pequeñas y grandes que individualmente presentan espectros Mössbauer de un sistema en equilibrio y magnéticamente bloqueado, respectivamente. Las contribuciones individuales al espectro de las mezclas resultaron ser modificadas por efecto de estas interacciones.

En este trabajo de doctorado se destaca la obtención de nanocubos de magnetita monocristalinos y con tamaño medio por debajo del tamaño crítico para una partícula monodominio de magnetita. Estos nanocubos presentaron un alto grado de cristalinidad y propiedades magnéticas próximas a las de la magnetita bulk[46]. Gracias a sus propiedades estructurales y magnéticas, éstos nanocubos resultaron ser excelentes candidatos para una aplicación como nanocalentadores. Su capacidad de disipación se resalta debido a una tendencia a formar cadenas en suspensiones líquidas y por lo tanto a la generación de entes disipadores altamente anisotrópicos.

La formación espontánea de cadenas por parte de los sistemas de nanocubos produjo un comportamiento atípico en las medidas de magnetización en función del campo aplicado en dispersiones líquidas. Esto motivó proponer un modelo de magnetización de cadenas de partículas en donde se consideró que el número de nanocubos en la cadena era dependiente del valor del campo aplicado. Y que la proyección del momento magnético del conjunto de cadenas presentes en la muestra se magnetiza siguiendo una función de Langevin.

Se presenta ahora el contenido de este documento, el cual se dividirá en seis capítulos que se describen a continuación:

En el primer capítulo se realiza una breve introducción acerca de los conceptos fundamentales sobre el estudio de la magnetización en sistemas de nanopartículas: propiedades, interacciones y el fundamento teórico de la aplicación como nanocalentadores.

El segundo capítulo se describen las técnicas experimentales que fueron empleadas durante toda la investigación para realizar una caracterización detallada de los sistemas estudiados. Además, en algunos casos se desarrollan también los modelos teóricos que fundamentan las medidas correspondientes y que permiten además ajustar los resultados obtenidos.

En el tercer capítulo se presenta el método de síntesis escogido para obtener las muestras de estudio. Se detallan aspectos importantes del proceso de síntesis y de la influencia de los reactivos utilizados en la formación y crecimiento de las NPs. Además, se presenta también un procedimiento de intercambio de ligandos en el cual se modifica el recubrimiento de las NPs con el fin de funcionalizar el sistema para cumplir los requerimientos de aplicaciones biomédicas.

El capítulo cuatro está dedicado a presentar los resultados obtenidos de las caracterizaciones estructural y magnética de las muestras de NPs obtenidas. En

conjunto con las técnicas experimentales y los modelos teóricos presentados con anterioridad, se determinan las propiedades y características más importantes de las muestras obtenidas. Se destaca en particular en este apartado, la obtención de la constante de anisotropía efectiva para las muestras estudiadas mediante medidas de espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente. Una propuesta reportada por el autor y su grupo de trabajo en el año 2020.

El capítulo cinco muestra un análisis en profundidad acerca del efecto de las interacciones en sistemas de nanocubos de magnetita cuando estos se encuentran en dispersiones en medio líquido y sólido. Aquí, se contrastan los resultados obtenidos de las medidas de magnetización con modelos teóricos propuestos para predecir el comportamiento y efecto de las interacciones dipolares en cadenas de nanocubos magnéticos que se forman espontáneamente debido a la intensidad de los momentos magnéticos de las NPs que conforman los eslabones de las cadenas. Además, mediante la combinación de muestras de NPs pequeñas con otras más grandes, se evalúa el efecto de las interacciones en las medidas de espectroscopía Mössbauer.

Finalmente, en el capítulo seis se presentan los resultados del poder calefactor de las NPs a través de medidas calorimétricas y por inducción magnética. Se presenta una evaluación cuantitativa del SAR obtenido a partir de éstos dos métodos con el fin de determinar la potencial aplicación de las muestras obtenidas como nanocalefactores. Se estudia adicionalmente el efecto de la concentración (interacción) en la respuesta por inducción para diferentes condiciones experimentales de campo aplicado y frecuencia.

Bibliografía

- [1] Nikola Knežević, Ivana Gadjanski, and Jean Olivier Durand. Magnetic nanoarchitectures for cancer sensing, imaging and therapy. *J. Mater. Chem. B*, 7(1):9–23, 2019.
- [2] S. P. (Sergei Pavlovich) Gubin. *Magnetic nanoparticles*. Wiley-VCH, 2009.
- [3] Q A Pankhurst, N T K Thanh, S K Jones, and J Dobson. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 42(22):224001, nov 2009.
- [4] Vanessa Fernandes Cardoso, António Francesko, Clarisse Ribeiro, Manuel Bañobre-López, Pedro Martins, and Senentxu Lanceros-Mendez. Advances in Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications. *Adv. Healthc. Mater.*, 7(5):1–35, 2018.
- [5] Peter J. Dobson. Nanomedicine: Design and Applications of Magnetic Nanomaterials, Nanosensors and Nanosystems, by Vijay K. Varadan, Linfeng Chen and Jining Xie. *Contemp. Phys.*, 53(4):378–379, jul 2012.
- [6] Tobias Neuberger, Bernhard Schöpf, Heinrich Hofmann, Margarete Hofmann, and Brigitte Von Rechenberg. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system. *J. Magn. Magn. Mater.*, 293(1):483–496, 2005.

- [7] Carlos Martinez-Boubeta, Konstantinos Simeonidis, Antonios Makridis, Makis Angelakeris, Oscar Iglesias, Pablo Guardia, Andreu Cabot, Lluís Yedra, Sonia Estradé, Francesca Peiró, Zineb Saghi, Paul A. Midgley, Iván Conde-Leborán, David Serantes, and Daniel Baldomir. Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. *Sci. Rep.*, 3:1–8, 2013.
- [8] Darja Lisjak and Alenka Mertelj. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications. *Prog. Mater. Sci.*, 95:286–328, 2018.
- [9] Mahnaz Mahdavi, Mansor Bin Ahmad, Md Jelas Haron, Farideh Namvar, Behzad Nadi, Mohamad Zaki Ab Rahman, and Jamileh Amin. Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Molecules*, 18(7):7533–7548, 2013.
- [10] Hong wang Zhang, Yi Liu, and Shou heng Sun. Synthesis and assembly of magnetic nanoparticles for information and energy storage applications. *Front. Phys. China*, 5(4):347–356, 2010.
- [11] Bashar Issa, Ihab Obaidat, Borhan Albiss, and Yousef Haik. Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications. *Int. J. Mol. Sci.*, 14(11):21266–21305, oct 2013.
- [12] P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, and C. J. Serna. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 36(13):R182–R197, 2003.
- [13] M. E. Sadat, Ronak Patel, Jason Sookoor, Sergey L. Bud’Ko, Rodney C. Ewing, Jiaming Zhang, Hong Xu, Yilong Wang, Giovanni M. Pauletto, Da-

- vid B. Mast, and Donglu Shi. Effect of spatial confinement on magnetic hyperthermia via dipolar interactions in Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C*, 42:52–63, 2014.
- [14] Sheng Tong, Christopher A. Quinto, Linlin Zhang, Priya Mohindra, and Gang Bao. Size-Dependent Heating of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *ACS Nano*, 11(7):6808–6816, 2017.
- [15] P. De La Presa, Y. Luengo, M. Multigner, R. Costo, M. P. Morales, G. Rivero, and A. Hernando. Study of heating efficiency as a function of concentration, size, and applied field in γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 116(48):25602–25610, 2012.
- [16] L. Y. Zhang, Y. H. Dou, L. Zhang, and H. C. Gu. Magnetic Behaviour and Heating Effect of Fe₃O₄ Ferrofluids Composed of Monodisperse Nanoparticles. *Chinese Phys. Lett.*, 24(2):483, 2007.
- [17] Pierre Hugounenq, Michael Levy, Damien Alloyeau, Lenaïc Lartigue, Emmanuelle Dubois, Valérie Cabuil, Christian Ricolleau, Stéphane Roux, Claire Wilhelm, Florence Gazeau, and Rana Bazzi. Iron oxide monocrystalline nanoflowers for highly efficient magnetic hyperthermia. *J. Phys. Chem. C*, 116(29):15702–15712, jul 2012.
- [18] Cindi L. Dennis and Robert Ivkov. Physics of heat generation using magnetic nanoparticles for hyperthermia. *Int. J. Hyperth.*, 29(8):715–729, 2013.
- [19] Ziba Hedayatnasab, Faisal Abnisa, and Wan Mohd Ashri Wan Daud. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. *Mater. Des.*, 123:174–196, 2017.
- [20] Silvio Dutz and Rudolf Hergt. Magnetic particle hyperthermia - A promising tumour therapy? *Nanotechnology*, 25(45), 2014.

- [21] Irene Morales, Rocio Costo, Nicolas Mille, Gustavo B. da Silva, Julian Carey, Antonio Hernando, and Patricia de la Presa. High frequency hysteresis losses on γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄: Susceptibility as a magnetic stamp for chain formation. *Nanomaterials*, 8(12), dec 2018.
- [22] R. E. Rosensweig. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.*, 252(0):370–374, 2002.
- [23] Andreas Jordan, Regina Scholz, Peter Wust, Horst Föhling, and Roland Felix. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 201(1-3):413–419, 1999.
- [24] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, and F. J. Teran. Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia. *Appl. Phys. Rev.*, 2(4), 2015.
- [25] Minjung Cho, Antonio Cervadoro, Maricela Ramirez, Cinzia Stigliano, Audrius Brazdeikis, Vicki Colvin, Pierluigi Civera, Jaehong Key, and Paolo Decuzzi. Assembly of Iron Oxide Nanocubes for Enhanced Cancer Hyperthermia and Magnetic Resonance Imaging. *Nanomaterials*, 7(4):72, 2017.
- [26] Z. Nemati, R. Das, J. Alonso, E. Clements, M. H. Phan, and H. Srikanth. Iron Oxide Nanospheres and Nanocubes for Magnetic Hyperthermia Therapy: A Comparative Study. *J. Electron. Mater.*, 46(6):3764–3769, 2017.
- [27] B. D Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley Sons, Inc., 2nd edition, 2008.
- [28] Robert C. O’Handley. *Modern magnetic materials - principles and applications [Book Review]*. Wiley, 2000.

- [29] S. P. Schwaminger, D. Bauer, P. Fraga-García, F. E. Wagner, and S. Berensmeier. Oxidation of magnetite nanoparticles: impact on surface and crystal properties. *CrystEngComm*, 19(2):246–255, 2017.
- [30] Geraldo Magela Da Costa, Cristina Blanco-Andujar, Eddy De Grave, and Quentin A. Pankhurst. Magnetic nanoparticles for in vivo use: A critical assessment of their composition. *J. Phys. Chem. B*, 118(40):11738–11746, 2014.
- [31] Jaime Santoyo Salazar, Lucas Perez, Oscar De Abril, Lai Truong Phuoc, Dris Ihiawakrim, Manuel Vazquez, Jean Marc Greneche, Sylvie Begin-Colin, and Genevieve Pourroy. Magnetic iron oxide nanoparticles in 10-40 nm range: Composition in terms of magnetite/maghemite ratio and effect on the magnetic properties. *Chem. Mater.*, 23(6):1379–1386, 2011.
- [32] J. G. Ovejero, D. Cabrera, J. Carrey, T. Valdivielso, G. Salas, and F. J. Teran. Effects of inter- and intra-aggregate magnetic dipolar interactions on the magnetic heating efficiency of iron oxide nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(16):10954–10963, apr 2016.
- [33] Gabriel T Landi, Fabiana R Arantes, Daniel R. Cornejo, Andris F. Bakuzis, Irene Andreu, and Eva Natividad. AC susceptibility as a tool to probe the dipolar interaction in magnetic nanoparticles. 2016.
- [34] David Serantes, Manuel Pereiro, Roy Chantrell, and Daniel Baldomir. Scaling the effect of the dipolar interactions on the ZFC/FC curves of random nanoparticle assemblies. *J. Magn. Magn. Mater.*, 460:28–33, 2018.
- [35] R. P. Tan, J. Carrey, and M. Respaud. Magnetic hyperthermia properties of nanoparticles inside lysosomes using kinetic Monte Carlo simulations: Influence of key parameters and dipolar interactions, and evidence for strong

- spatial variation of heating power. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 90(21):1–12, 2014.
- [36] J. M. Orozco-Henao, D. F. Coral, D. Muraca, O. Moscoso-Londoño, P. Mendoza Zélis, M. B. Fernandez Van Raap, S. K. Sharma, K. R. Pirota, and M. Knobel. Effects of Nanostructure and Dipolar Interactions on Magnetohyperthermia in Iron Oxide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 120(23):12796–12809, 2016.
- [37] B. Mehdaoui, R. P. Tan, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, B. Chaudret, and M. Respaud. Increase of magnetic hyperthermia efficiency due to dipolar interactions in low-anisotropy magnetic nanoparticles: Theoretical and experimental results. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 87(17):1–10, 2013.
- [38] P. C. Rivas Rojas, P. Tancredi, O. Moscoso Londoño, M. Knobel, and L. M. Socolovsky. Tuning dipolar magnetic interactions by controlling individual silica coating of iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 451:688–696, 2018.
- [39] Sylvie Bégin-Colin, Ovidiu Ersen, Simona Moldovan, Céline Kiefer, Cristina Blanco-Andujar, Dris Ihiawakrim, Francis Perton, Geoffrey Cotin, Benoit Pichon, Christophe Lefevre, and Damien Mertz. Unravelling the Thermal Decomposition Parameters for The Synthesis of Anisotropic Iron Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials*, 8(11):881, 2018.
- [40] Shouheng Sun and Hao Zeng. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(28):8204–8205, 2002.
- [41] Mythreyi Unni, Amanda M. Uhl, Shehaab Savliwala, Benjamin H. Savitzky, Rohan Dhavalikar, Nicolas Garraud, David P. Arnold, Lena F. Kourkoutis,

- Jennifer S. Andrew, and Carlos Rinaldi. Thermal Decomposition Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Diminished Magnetic Dead Layer by Controlled Addition of Oxygen. *ACS Nano*, 11(2):2284–2303, 2017.
- [42] Ryan Hufschmid, Hamed Arami, R. Matthew Ferguson, Marcela Gonzales, Eric Teeman, Lucien N. Brush, Nigel D. Browning, and Kannan M. Krishnan. Synthesis of phase-pure and monodisperse iron oxide nanoparticles by thermal decomposition. *Nanoscale*, 7(25):11142–11154, 2015.
- [43] A. Lassenberger, T. A. Grünewald, P. D.J. Van Oostrum, H. Rennhofer, H. Amenitsch, R. Zirbs, H. C. Lichtenegger, and E. Reimhult. Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles by Thermal Decomposition: Elucidating Particle Formation by Second-Resolved in Situ Small-Angle X-ray Scattering. *Chem. Mater.*, 29(10):4511–4522, 2017.
- [44] Javier Muro-Cruces, Alejandro G. Roca, Alberto López-Ortega, Elvira Fantechi, Daniel Del-Pozo-Bueno, Sònia Estradé, Francesca Peiró, Borja Sepúlveda, Francesco Pineider, Claudio Sangregorio, and Josep Nogues. Precise Size Control of the Growth of Fe₃O₄ Nanocubes over a Wide Size Range Using a Rationally Designed One-Pot Synthesis. *ACS Nano*, 2019.
- [45] P. Guardia, B. Batlle-Brugal, A. G. Roca, O. Iglesias, M. P. Morales, C. J. Serna, A. Labarta, and X. Batlle. Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size. *J. Magn. Magn. Mater.*, 316(2 SPEC. ISS.):756–759, 2007.
- [46] J. M. Orozco-Henao, D. Muraca, F. H. Sánchez, and P. Mendoza Zélis. Palmitic acid-coated magnetite nanocubes with high-quality crystallinity and bulk-like magnetic features. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 53(38):385001, sep 2020.

Capítulo 2

Generalidades del magnetismo en nanopartículas

2.1. Sobre el modelo del superparamagnetismo

Una partícula de un material ferromagnético cuyo tamaño es menor que cierto tamaño crítico presenta un monodominio magnético; es decir, los momentos atómicos que componen el material rotan coherentemente y la partícula se encuentra siempre en un estado de magnetización uniforme. El comportamiento y propiedades magnéticas de un conjunto de partículas ferromagnéticas monodominio es estudiado en general por la teoría del «*superparamagnetismo*», nombre adjudicado por C. P. Bean y J. D. Livingston en 1959[1]. La energía potencial de una partícula de momento magnético $\vec{\mu}$ en presencia de un campo magnético \vec{H} siendo α el ángulo entre $\vec{\mu}$ y \vec{H} puede escribirse como:

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_0 \mu H \cos \theta \quad (2.1)$$

Siendo μ_0 la permeabilidad del vacío. La magnitud de interés ahora es la magnetización debida a la proyección de los momentos magnéticos en la dirección del

campo aplicado, queremos saber la cantidad de momentos que se encuentran entre los ángulos θ y $d\theta$. Cuando el campo externo es nulo, en equilibrio termodinámico el número dn de momentos magnéticos que apuntan en dirección a una unidad de área superficial dentro de una esfera es igual en cualquier punto de la esfera en la que se encuentran. Así, dn es proporcional al diferencial de área de la esfera $dA = 2\pi \sin \theta d\theta$. Cuando la magnitud del campo magnético aplicado es diferente de cero, los momentos magnéticos se alinearán en la dirección del campo, minimizando la energía del sistema. Usando un razonamiento de la mecánica estadística, en un baño térmico, la probabilidad de que la energía de un momento esté dada por la ecuación (2.1) es proporcional al factor de Boltzmann $e^{-E_p/k_B T}$. El número dn de momentos magnéticos con orientación entre θ y $d\theta$ será entonces:

$$dn = C(2\pi \sin \theta e^{\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H}/k_B T}) d\theta \quad (2.2)$$

Aquí C es una constante de proporcionalidad determinada por la normalización

$$\int_0^n dn = n$$

Tomamos ahora $\alpha \equiv \mu_0 \mu H/k_B T$ y resolvemos la integral en $d\theta$:

$$2\pi K \int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta = n \quad (2.3)$$

La magnetización del sistema está dada por la suma de las proyecciones en la dirección del campo magnético \vec{H} de todos los momentos magnéticos dn , siendo su contribución $\mu \cos \theta$:

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn \quad (2.4)$$

Utilizando las relaciones obtenidas con anterioridad finalmente encontramos que la magnetización está dada por:

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta} \quad (2.5)$$

Resolviendo y reemplazando α tenemos:

$$M(H, T) = n\mu \left(\coth \left(\mu_0 \mu H / k_B T \right) - \frac{k_B T}{\mu_0 \mu H} \right) \quad (2.6)$$

Definimos ahora la magnetización de saturación como la máxima contribución de los momentos magnéticos en la dirección de \vec{H} , $M_s = n\mu$:

$$\frac{M}{M_s} = \coth \left(\mu_0 \mu H / k_B T \right) - \frac{k_B T}{\mu_0 \mu H} \quad (2.7)$$

La función $\coth(x) - 1/x$, es la conocida función de Langevin[2] y permite modelar el comportamiento magnético de un sistema superparamagnético que está bajo la acción de un campo externo (ver figura 2.1).

Este tratamiento de las propiedades de magnetización en equilibrio térmico de un conjunto de partículas isotrópicas monodominio es análogo al comportamiento Langevin del paramagnetismo. Sin embargo, debido a la magnitud del momento magnético individual de cada partícula que es del orden de 10^3 magnetones de Böhr, se le da el nombre de «superparamagnetismo». En sistemas reales, las partículas monodominio no son completamente isotrópicas en sus propiedades, tendrán contribuciones anisotrópicas a su energía total asociadas a entre otras, la forma, la superficie y a su estructura cristalina.

Una de las formas más simples de introducir este problema es suponer una anisotropía con simetría uniaxial tal como se muestra en la figura 2.2, con la

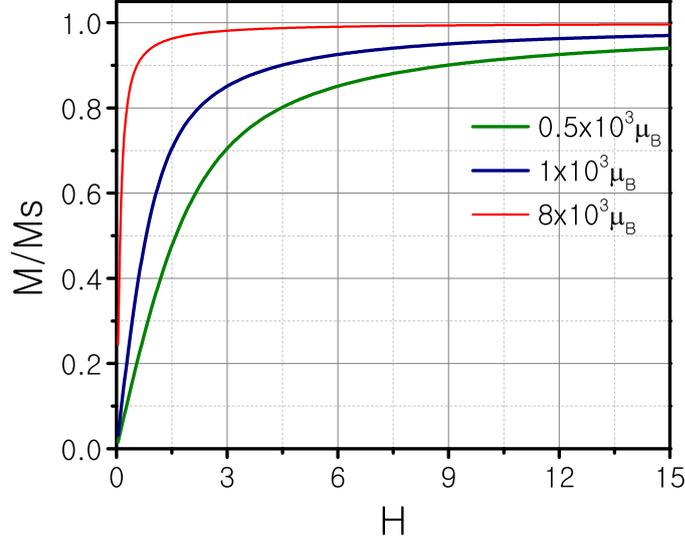


Figura 2.1: Magnetización reducida (M/M_s) en función del campo aplicado (H) para diferentes valores de momento magnético (μ). La curva está dada por la ecuación (2.7) o función de Langevin.

expresión $E_k = KV \sin^2 \theta$ en la energía. En esta expresión, θ es el ángulo entre el momento y el eje de simetría de la partícula, V el volumen de la partícula, y K es la energía de anisotropía por unidad de volumen. Si se aplica un campo \vec{H} en una dirección α respecto al eje de anisotropía (ver figura 2.2), suponiendo que K , μ y H son coplanares, la energía de la partícula estará dada por:

$$E_p = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (2.8)$$

En un caso particular, si un campo H se aplica en la dirección del eje de simetría, la energía de la partícula será

$$E_p = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos \theta \quad (2.9)$$

Se tendrá entonces una distribución de Boltzmann de ángulos θ en equilibrio

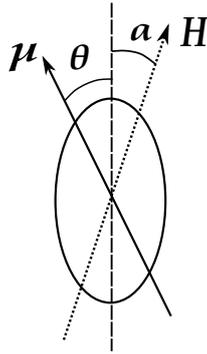


Figura 2.2: Partícula monodominio con anisotropía uniaxial y campo aplicado. La línea punteada central indica el eje de anisotropía.

diferente de la que se obtuvo sin considerar el término de anisotropía en la energía. Por lo tanto, la curva de magnetización no será representada por una función de Langevin.

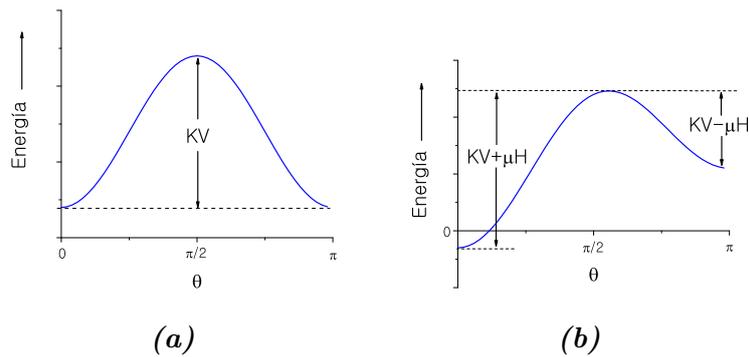


Figura 2.3: Dependencia de la energía de una partícula monodominio con anisotropía uniaxial con el ángulo entre el vector magnetización y el eje fácil de simetría. (a) Sin campo aplicado; (b) Con campo aplicado en la dirección del eje fácil ó $\theta = 0$.

Hasta ahora se han presentado las propiedades de un sistema de partículas monodominio idénticas en equilibrio termodinámico con el campo aplicado. Consideremos ahora bajo qué condiciones un conjunto de partículas monodominio alcanzarán el equilibrio en un tiempo corto relativo al tiempo de medida. Supongamos un conjunto de partículas monodominio uniaxiales que inicialmente

se encuentra magnetizado a saturación, es decir con los momentos de todas las partículas apuntando en la misma dirección. Una vez el campo se ha retirado, la magnetización remanente se reducirá como:

$$M_r = M_s \exp(-t/\tau) \quad (2.10)$$

donde t es el tiempo que transcurre después de retirar el campo, y τ es el tiempo de relajación. Este tiempo de relajación está dado por $1/\tau = f_0 \exp(-KV/k_B T)$, donde f_0 es un factor de frecuencias del orden de $10^{-9} s^{-1}$ y $10^{-10} s^{-1}$ [3]. La aproximación a remanencia cero, que corresponde al estado de equilibrio, se obtiene cuando el momento magnético de un número suficiente de partículas es invertido por activación térmica sobre la barrera de energía KV . La probabilidad de este proceso es proporcional a $\exp(KV/k_B T)$.

Las propiedades magnéticas de este tipo de sistemas dependerán en gran medida del tiempo de relajación de las partículas. La relación que tienen respecto al tiempo de medida de la técnica experimental (τ_m) determinará el macroestado observado; si el tiempo de relajación es menor que el tiempo de medida ($\tau < \tau_m$), entonces el resultado será el de un sistema que ha pasado por sus estados de mínima energía varias veces antes de la medida, decimos entonces que se encuentra en equilibrio termodinámico o en estado «*superparamagnético*». Por otro lado, si el tiempo de relajación es mayor que el tiempo de medida ($\tau > \tau_m$), entonces decimos que el sistema se encuentra en estado «*bloqueado*», la medida se ha realizado antes de que el sistema pase de un estado de mínima energía a otro. En este caso lograremos ver sus propiedades magnetostáticas.

La dependencia de los tiempos de relajación con la energía térmica del sistema permite encontrar una temperatura que separa los estados superparamagnético y bloqueado dado un volumen fijo V según la relación $\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$. La

temperatura de bloqueo será la temperatura a la cual el tiempo de relajación es igual al tiempo de medida:

$$\log\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) = \frac{KV}{k_B T_B} \quad (2.11)$$

donde T_B es ahora la temperatura designada como «temperatura de bloqueo». La anterior relación muestra de manera más directa lo que se ha mencionado anteriormente: la temperatura T_B estará determinada por los valores que tome $\log(\tau_m/\tau_0)$. Como ejemplo, una medida en un magnetómetro usual (VSM o SQUID) tiene un tiempo de 100 s aproximadamente, que con $\tau_0 = 10^{-9}$ s, se tiene que $T_B = \frac{KV}{25k_B}$.

Distribución de tamaño en la función de magnetización

Para el tipo de sistemas que pretendemos estudiar no es acertado emplear una función que considera solamente el caso ideal de n momentos atómicos idénticos; es necesario entonces modificar la ecuación (2.7) de forma tal que incluya una dependencia con la distribución de tamaños de partículas, que corresponde también a una distribución de momentos magnéticos.

Empíricamente se ha observado que en la mayor parte de los casos un sistema de nanopartículas magnéticas tiene una distribución de tamaños del tipo Log-Normal[4]. Así, se modifica la ecuación de la magnetización incorporando una función de distribución de este tipo en los momentos magnéticos de la siguiente forma:

$$M(H, T) = N \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (2.12)$$

Donde N es el número de partículas por unidad de volumen, $L(\mu H/k_B T)$ es la función de Langevin del sistema y $f(\mu)$ es la mencionada función de distribución Log-Normal de momentos magnéticos:

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu\sigma_\mu}} \exp \left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_c)}{2\sigma_\mu^2} \right] \quad (2.13)$$

Por definición, el momento magnético medio estará dado por $\langle \mu \rangle = \mu_c \exp(\sigma^2/2)$ donde los parámetros σ_μ y μ_c pueden obtenerse de un ajuste teórico de curvas experimentales de magnetización en función del campo aplicado.

Si dentro del rango de volúmenes del sistema es posible suponer que la magnetización de saturación es independiente del tamaño, entonces una relación directa entre la distribución de momentos magnéticos y una distribución de tamaños de partículas (asociada al volumen V) se obtiene de considerar que $\mu = M_s V$:

$$V = \frac{\gamma \langle \mu \rangle}{M_s \rho} \quad (2.14)$$

donde $\gamma \equiv 1$ para geometría cúbica y $\gamma = 6/\pi$ para geometría esférica; $\langle \mu \rangle$ es la magnitud media del momento magnético y ρ la densidad del material. A partir de esta expresión, es posible hacer la transformación de la distribución de momentos magnéticos a una de volúmenes considerando

$$P(V)dV = P(\mu)d\mu$$

$$P(V) = \frac{d\mu}{dV} P(\mu \rightarrow V)$$

La distribución Log-Normal de volúmenes tiene la forma:

$$P(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_V}V} \exp \left[-\frac{\left(\ln(V/V_0) \right)^2}{2\sigma_V^2} \right] \quad (2.15)$$

donde σ_V es la desviación estándar asociada a los volúmenes y tiene el mismo valor de σ_μ en la ecuación (2.13). Una discusión más amplia sobre la conversión entre distribuciones de tamaño a distribución de momentos pesada por número, diámetro o volumen se presenta en el anexo (8).

2.2. Anisotropía magnética

La anisotropía magnética es una característica asociada a la partícula que puede ser descrita por un término en la energía y que determina las propiedades de un material dependiendo de la dirección en la que éstas son medidas. En la sección anterior se introdujo el efecto de la inclusión de un término de anisotropía en la energía potencial de una partícula monodominio y de qué manera era modificado el perfil de energía en una partícula debido a este. Existen diferentes tipos de anisotropía entre las que se destacan por ser determinantes en un sistema de NPs la anisotropía magnetocristalina, la de superficie y la anisotropía de forma.

2.2.1. Anisotropía magnetocristalina

Este tipo de anisotropía es debido a la interacción espín-órbita y al campo en la estructura cristalina del material. En un material ferromagnético o ferrimagnético, los momentos magnéticos pueden alinearse espontáneamente a lo largo de una (o varias) direcciones cristalográficas. La dirección preferencial en la cual se alinean los momentos es llamada dirección de fácil magnetización o simplemente eje fácil.

En el caso de anisotropía cúbica, la energía esta dada por

$$E_a = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (2.16)$$

Donde α_i son los cosenos directores del momento magnético respecto al eje fácil.

La dirección de fácil magnetización la determinan los valores de las constantes de anisotropía K_1 y K_2 . K_0 es independiente del ángulo respecto al eje fácil

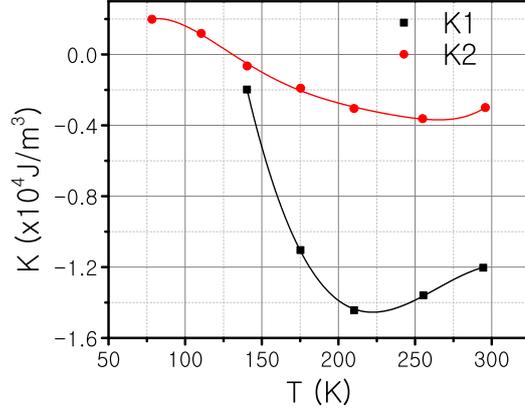


Figura 2.4: Valor de las constantes de anisotropía K_1 y K_2 en función de la temperatura para la magnetita[5].

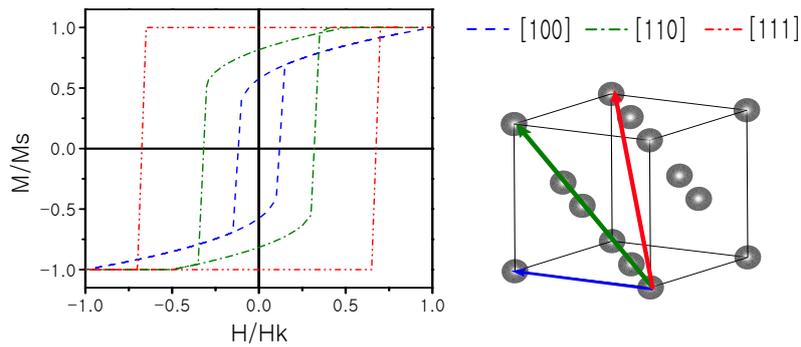
y es irrelevante frente a los cambios en el perfil de energía. La tabla 2.1 muestra las direcciones de fácil, media y difícil magnetización en el caso de un cristal cúbico[3].

Las constantes de anisotropía de un material son dependientes de la temperatura. La figura 2.4 muestra las curvas del valor de las constantes de anisotropía en función de la temperatura para la magnetita. A partir de las relaciones en la tabla 2.1 puede deducirse que la magnetita tiene dirección fácil [111] a temperatura ambiente.

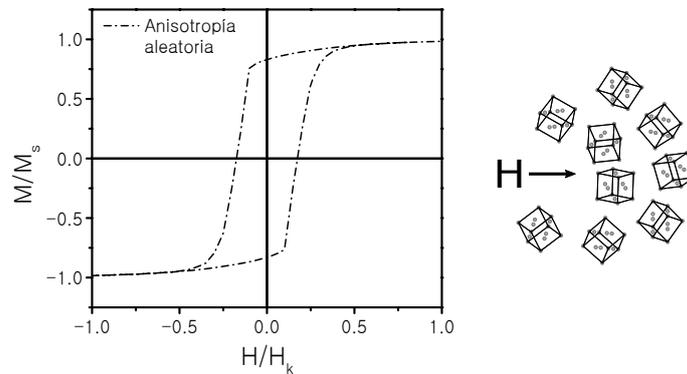
Tabla 2.1: Direcciones de eje fácil, medio o difícil para un cristal con anisotropía cúbica.

K_1	+	+	+	-	-	-
K_2	$+\infty \rightarrow -9K_1/4$	$-9K_1/4 \rightarrow -9K_1$	$-9K_1 \rightarrow -\infty$	$-\infty \rightarrow 9 K_1 /4$	$9 K_1 /4 \rightarrow 9 K_1 $	$9 K_1 \rightarrow \infty$
Fácil	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
Medio	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
Difícil	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$

Las propiedades magnéticas dependerán entonces de la dirección en la cual sea aplicado el campo magnético. La figura 2.5 (a) muestra las curvas de magnetización a $T = 0$ a partir del modelo de Stonner-Wohlfarth[6, 3] con el campo aplicado en diferentes direcciones y se considera un cristal cúbico que tiene como direcciones fáciles $\langle 111 \rangle$.



(a)



(b)

Figura 2.5: (a) Magnetización en un cristal cúbico campo aplicado en las direcciones de los ejes principales del cubo ($[100]$, $[110]$ y $[111]$). (b) Magnetización en un arreglo espacial aleatorio de partículas con anisotropía magnetocristalina cúbica bajo campo aplicado en una dirección fija.

En el caso particular en el que se estudie un sistema de partículas cúbicas en

el que sus ejes cristalinos se encuentren distribuidos de forma aleatoria, para un campo aplicado en una dirección fija, las direcciones fáciles estarán también distribuidas aleatoriamente. La curva de magnetización en función de la magnitud del campo aplicado que representa esta situación se muestra en la figura 2.5 (b).

El campo necesario para saturar en una dirección específica es llamado «campo de anisotropía» y depende de la dirección del eje de fácil magnetización y la dirección del campo aplicado. En un cristal cúbico con dirección fácil en $\langle 100 \rangle$, si se aplica un campo en la dirección del eje fácil, el campo necesario para saturar es $H_K = 2K_1/\mu_0 M_s$. Sin embargo, si el campo es aplicado en la dirección difícil $[111]$, el campo de anisotropía será $H_K = -4(3K_1 + K_2)/9\mu_0 M_s$ [3].

Otra forma de entender este concepto es mediante la interpretación del perfil de energía de anisotropía que se obtiene según la dirección y la amplitud del campo aplicado como se muestra en las figura 2.6 y 2.7. En ambos casos, el campo de anisotropía es el campo necesario para «eliminar» mínimos locales y confinar los momentos en la dirección del campo aplicado (saturación). De aquí en adelante, se referirá al campo de anisotropía como el campo necesario para alcanzar la magnetización de saturación en la dirección del campo aplicado.

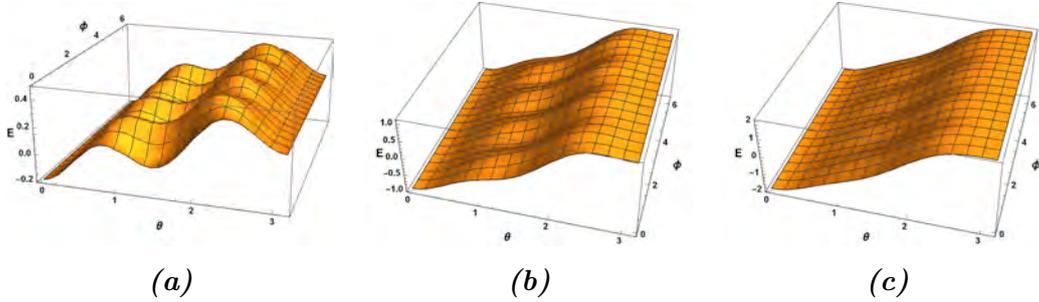


Figura 2.6: Perfil de energía de anisotropía cúbica con direcciones fáciles $\langle 100 \rangle$. Donde θ es el ángulo polar, ϕ el ángulo azimutal y E es la energía de anisotropía dividida por el producto KV . Campo aplicado en la dirección $[100]$ con (a) $H = H_K/10$, (b) $H = H_K/2$, (c) $H = H_K$.

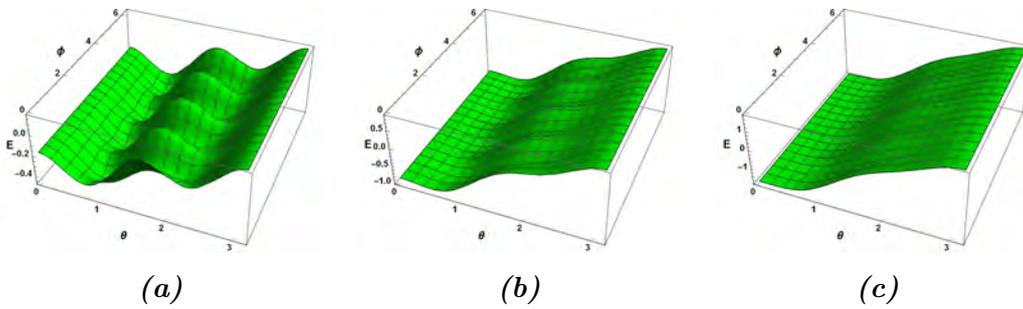


Figura 2.7: Perfil de energía de anisotropía cúbica con direcciones fáciles $\langle 100 \rangle$. Donde θ es el ángulo polar, ϕ el ángulo azimutal y E es la energía de anisotropía dividida por el producto KV . Campo aplicado en la dirección $[111]$ con (a) $H = H_K/10$, (b) $H = H_K/2$, (c) $H = H_K$.

2.2.2. Anisotropía de forma

Si no tenemos en cuenta la anisotropía magnetocristalina, un material ferromagnético con geometría esférica sería isótropo pues no importaría en qué dirección se midieran sus propiedades. Las propiedades magnéticas de un material también dependen de la forma que éste tenga. Un claro ejemplo de este fenómeno puede verse en el caso de un material con geometría elipsoidal; si se mide la magnetización en función de la intensidad del campo aplicado en las direcciones de los ejes principales el resultado será diferente puesto que será más fácil magnetizar el espécimen a través de su eje más largo (b). Este resultado es debido a la aparición de un campo interno opuesto al campo aplicado denominado campo desmagnetizante (H_D) que es producto del desplazamiento de cargas y a una consecuente polarización interna del material.

En general, cuando se estudian las propiedades magnéticas de un material, se quiere conocer el campo magnético dentro de éste que es causado por su misma magnetización. La teoría que fundamenta la existencia del campo desmagnetizante es la siguiente[3]:

En un material magnetizado, debido a la inexistencia de monopolos magnéticos, la inducción magnética \vec{B} obedece la ley de Gauss:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.17)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.18)$$

Donde \vec{M} es la magnetización y \vec{H} el campo magnético dentro del material o campo desmagnetizante. La ecuación de la divergencia de \vec{B} puede escribirse entonces como:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{M} \quad (2.19)$$

Esta relación nos dice entonces que el campo magnético está generado por una densidad de carga efectiva dada por

$$\rho = -\vec{\nabla} \cdot \vec{M} \quad (2.20)$$

que no es un monopolo magnético; en el caso de que no existen corrientes libres o que la densidad de cargas libres es cero, $\vec{J} = 0$, el campo magnético puede obtenerse a partir de un potencial magnético:

$$\vec{H} = \vec{\nabla} \cdot \Phi \quad (2.21)$$

El campo magnético dentro del material se encuentra resolviendo la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Phi = -\rho \quad (2.22)$$

La solución de esta ecuación en tres dimensiones se encuentra utilizando una función de Green de la forma $G(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi|\mathbf{r}|}$:

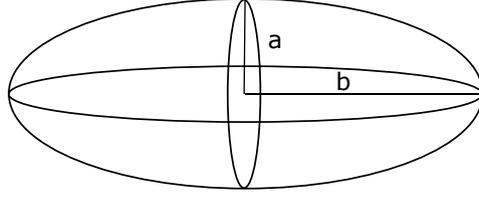
$$\Phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \int d\mathbf{r}' \frac{-\vec{\nabla}' \cdot \vec{M}(\mathbf{r}')}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.23)$$

Es preciso señalar que en un material uniformemente magnetizado la densidad de carga interna ρ es cero. Sin embargo, en la superficie existe un cambio discontinuo en la magnetización que corresponde a una densidad de carga tipo función delta, esto es, la aplicación de la ley de Gauss en \vec{H} en la superficie tendrá como resultado que existe una densidad de carga superficial dada por

$$\sigma = \vec{M} \cdot \hat{n} \quad (2.24)$$

donde \hat{n} es el vector normal a la superficie.

En general, el campo desmagnetizante puede expresarse como:



$$\vec{H}_D = -N_D \vec{M} \quad (2.25)$$

Donde N_D es una constante de proporcionalidad llamada factor desmagnetizante que depende de la geometría del espécimen. En su forma más general es un tensor que depende de la geometría del espécimen. Cuando el material se encuentra bajo un campo externo, el campo efectivo actuando sobre el espécimen puede escribirse entonces como

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_a + \vec{H}_D \quad (2.26)$$

Si suponemos una magnetización M a un ángulo θ del eje principal b en la figura, la energía será[3]:

$$E = \frac{1}{2} [(M \cos \theta)^2 N_b + (M \sin \theta)^2 N_a] \quad (2.27)$$

Donde N_a y N_b son los factores desmagnetizantes a lo largo de los ejes a y b , respectivamente. La expresión anterior puede escribirse como

$$E = \frac{1}{2} M^2 N_b + \frac{1}{2} (N_a - N_b) M^2 \sin^2 \theta \quad (2.28)$$

La anterior expresión es similar a la energía de anisotropía uniaxial: el eje mayor b hace las veces de eje fácil con una constante de anisotropía de forma $K_s = \frac{1}{2} (N_a - N_b) M^2$. En el caso de una esfera, $N_a = N_b$ y por lo tanto isótropa.

2.3. Interacciones entre nanopartículas magnéticas

En sistemas de nanopartículas magnéticas pueden esperarse interacciones entre partículas de diferentes tipos (Van der Waals[7], repulsión estérica[8], iónica[9], entre otras) cuya intensidad dependerá de la distancia media entre partículas. Dada la magnitud de su momento magnético medio (orden de $10^3\mu_B$), si un sistema de nanopartículas es lo suficientemente denso, es de esperar que la interacción más relevante entre ellas sea de tipo dipolar[10, 11, 12, 13, 14, 15]. Su intensidad, como se mencionó anteriormente depende de la concentración de NPs en el medio de dispersión. Entre diferentes tipos de interacciones que pueden presentarse, éstas interacciones dipolares son las más importantes. Otro tipo de interacciones pueden aparecer dependiendo del tipo de matriz en donde se encuentre contenido el sistema de NPs.

En general, el estudio del efecto de las interacciones entre partículas en las propiedades magnéticas de un sistema de NPs es aún un tema de controversia. En una dispersión de NPs en las que la intensidad de interacción no es despreciable, las propiedades magnéticas del sistema dependerán de la distribución espacial y también de la orientación de los ejes fáciles; la dispersión de tamaños en un sistema real juega también un papel importante. Además, es necesario tener presente las fluctuaciones térmicas. Se pueden considerar sistemas de NPs que se encuentren en tres diferentes regímenes: (i) un sistema de partículas no interactuantes; (ii) un régimen en el cual la interacción es débil y donde aún se preservan propiedades individuales de las partículas; y (iii) un sistema de fuerte interacción en donde las propiedades observadas corresponden a fenómenos colectivos y las propiedades individuales de las partículas que conforman el sistema

son apantalladas. Es decir, si la energía de interacción dipolar es suficiente para competir con la energía térmica, las propiedades magnéticas de un sistema no interactuante serán modificadas y el análisis de una medida magnética de este tipo de sistemas dará valores de propiedades magnéticas aparentes (diferentes de las reales) si no se tiene en cuenta el efecto de las interacciones [16, 13, 15].

En general, en un sistema de NPs las interacciones magnéticas modifican la barrera de energía debida a la energía de anisotropía para cada partícula y en el límite de interacciones fuertes estos efectos se vuelven dominantes y las barreras de energía individuales no se consideran; en este caso, sólo la energía del sistema es una magnitud relevante.

Un ejemplo instructivo es el de considerar una cadena de n partículas que interactúan generando un campo dipolar. El campo generado por un dipolo magnético está dado por:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} 3 \frac{(\vec{\mu} \cdot \vec{r}) \vec{r} - r^2 \vec{\mu}}{r^5} \quad (2.29)$$

donde $\vec{\mu}$ es el momento magnético y \vec{r} la distancia entre momentos. En el caso de n partículas en una cadena, la energía dipolar en una de ellas está dada por:

$$E_i = -\frac{\mu_0 M_s^2}{4\pi} \sum_j V_i V_j \left(\frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j}{\vec{r}_{ij}^3} - 3 \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{\vec{r}_{ij}^5} \right) \quad (2.30)$$

Donde se ha usado la relación $\mu = M_s V$, V_i y V_j es el volumen de las partículas i -ésima y j -ésima respectivamente, M_s es la magnetización de saturación, $\vec{\mu}_i$ es el vector unitario del momento magnético y \vec{r}_{ij} es la distancia entre la i -ésima y j -ésima partícula. μ_0 es la permeabilidad del vacío.

El campo dipolar en un elemento de cadena, generado por $n - 1$ partículas está dado por:

$$B_{tot} = \frac{\mu_0}{2\pi} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\vec{\mu}}{i^3 x^3} \quad (2.31)$$

donde x es la distancia entre elementos de la cadena. Si suponemos que las partículas están en contacto, entonces x es igual al lado de la partícula. De esta manera, podemos expresar la ecuación 2.31 en términos del volumen de las partículas ($V = x^3$) con $\mu = M_s V$:

$$B_{tot} = \frac{\mu_0 M_s}{2\pi} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{i^3}$$

La energía dipolar será entonces:

$$E = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{2\pi} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{i^3} \quad (2.32)$$

Existen en la literatura varios modelos que abordan el problema de las interacciones mediante la introducción fenomenológica de parámetros que dan cuenta de este efecto modificando la barrera de energía bien sea cambiando los tiempos de relajación[17], introduciendo un valor de temperatura adicional en el argumento de la función de magnetización[16, 15] o considerando el efecto del campo desmagnetizante en la susceptibilidad magnética. Ésta última argumentación fue propuesta por el grupo de magnetismo y materiales magnéticos (G3M) en 2015[13].

2.4. Hipertermia magnética

El término hipertermia hace referencia al calentamiento del cuerpo humano por encima de los niveles normales, que de forma natural o por efecto de algún factor externo, genera o absorbe calor en una tasa mayor que la que logra disipar. La hipertermia magnética es un tratamiento clínico que aprovecha algunas de las propiedades de un sistema de nanopartículas para tratar enfermedades localizadas como el cáncer. Se basa en la capacidad de disipación de energía en forma de calor de este tipo de sistemas cuando son sometidas a un campo magnético de radiofrecuencia[18, 19].

La capacidad de un sistema de NPs magnéticas para disipar energía está dada por la tasa de absorción específica o «SAR» por sus siglas en inglés. Relaciona el aumento de temperatura en el tiempo del coloide con sus propiedades intrínsecas como la densidad, calor específico y concentración. Además de esto, el SAR también depende de las propiedades de las nanopartículas que conforman el coloide; la constante de anisotropía efectiva y el tamaño medio son dos factores importante en la búsqueda de una valor grande de SAR[20, 21, 22]. Otros parámetros como la magnetización de saturación del sistema, la magnitud del campo magnético aplicado y su frecuencia son considerados también para predecir la potencia que se disipará bajo condiciones conocidas.

2.4.1. Sobre la relación entre la teoría de respuesta lineal e hipertermia magnética

Un acercamiento teórico al problema de la disipación de energía en forma de calor por parte de un sistema de nanopartículas magnéticas sometidas a un

campo externo de radiofrecuencia lo realizó E. Rosensweig[18]. En su trabajo, Rosensweig emplea la teoría de respuesta lineal para encontrar un modelo que represente el comportamiento de este tipo de sistemas bajo ciertas condiciones de campo y frecuencia aplicados.

La idea de Rosensweig se basa en que la histéresis se presenta debido a la imposibilidad de que los momentos magnéticos sigan la dinámica impuesta por el campo magnético alterno. La energía magnética del sistema está dada por la siguiente expresión,

$$\Delta U = -\mu_0 \oint M dH \quad (2.33)$$

Donde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Tm/A es la permeabilidad del vacío, M es la magnetización y dH el diferencial de campo magnético externo. En el momento en que la magnetización se retrasa respecto al campo, ΔU tiene valores positivos; esto quiere decir que el trabajo magnético se transforma en energía interna. Expresando la susceptibilidad del ferrofluido como $\chi = \chi' - i\chi''$ (susceptibilidad compleja) y suponiendo un campo de la forma $H(t) = H_0 \cos(\omega t)$, la integral y el posterior producto por la frecuencia $f = \omega/2\pi$ resulta en la expresión para la potencia disipada por el sistema como:

$$P = f\Delta U = \mu_0\pi\chi''fH_0^2 \quad (2.34)$$

El proceso de relajación de las NPs está intrínsecamente relacionado con la capacidad de disipación del sistema que conforman pues χ'' depende de τ como

$$\chi''(f, \tau) = \frac{2\pi f\tau}{1 + (2\pi f\tau)^2}\chi_0 \quad (2.35)$$

Donde χ_0 es la susceptibilidad inicial o de campos bajos.

El tipo de relajación determinará entonces gran parte de la respuesta de nuestro sistema. El tiempo de relajación de Néel fue presentado en secciones anteriores pues hace parte del modelo del superparamagnetismo. En la relajación de Brown los momentos magnéticos se encuentran fijos respecto al eje fácil de la partícula, el movimiento de los momentos con el campo aplicado se desarrolla junto con la rotación física de las partículas como un todo y está determinado como

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (2.36)$$

Donde η es la viscosidad del medio de dispersión y V_H es el volumen hidrodinámico de las partículas.

Generalmente, la polidispersidad de las partículas hace que los tiempos de relajación sean una mezcla entre Brown y de Néel. Sin embargo, estos procesos se desarrollan de forma paralela, el tiempo de relajación del sistema tendrá entonces la siguiente forma,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N} \quad (2.37)$$

En cualquier caso, el tiempo de relajación del sistema estará siempre definido por el menor entre ambos tiempos de relajación. Existe entonces un cierto tamaño para el cual la relajación de Néel deja de ser el principal medio de inversión del momento magnético y se vuelve determinante el tiempo de relajación de Brown; esto dependerá esencialmente del tamaño de las NPs, su estado de agregación, el medio en el cual se encuentren dispersas y el tamaño del recubrimiento que tengan. La figura 2.9 muestra una comparación entre los tiempos de relajación en función del tamaño de las NPs con un recubrimiento de espesor de $\sim 2\text{nm}$ y diferentes medios de dispersión.

Se puede observar que el tiempo de relajación de Brown es determinante para tamaños superiores a 20nm . Aunque es evidente, la relajación Browniana existirá

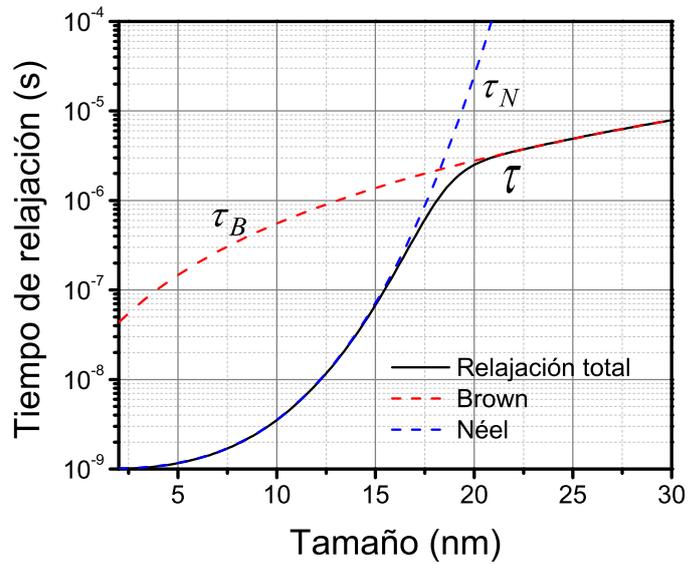


Figura 2.8: Esquema de tiempos de relajación de Néel, Brown y total en función de tamaño de partícula.

únicamente bajo la condición de que las partículas puedan rotar libremente, es decir, si éstas conforman un coloide.

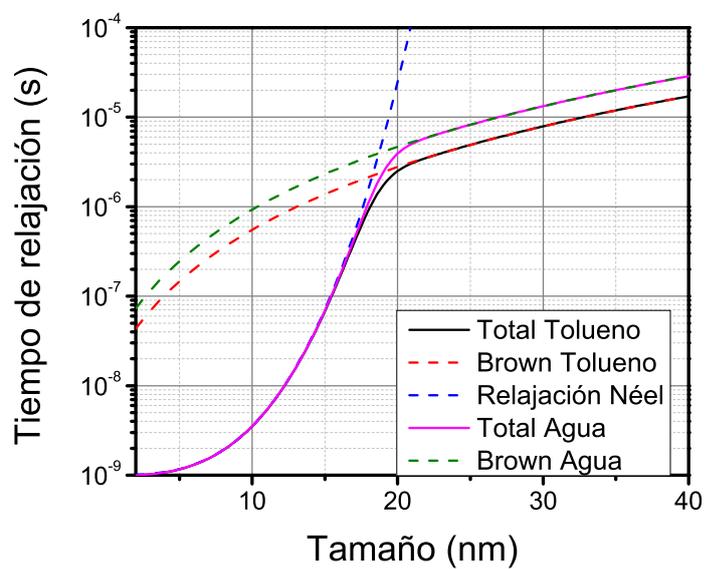


Figura 2.9: Tiempos de relajación de Néel, Brown y total en función de tamaño de partícula para dispersiones en tolueno y en agua.

Bibliografía

- [1] C. P. Bean and J. D. Livingston. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.*, 30(4):S120–S129, 1959.
- [2] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley Sons, Inc., 8th edition, 1953.
- [3] B. D Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley Sons, Inc., 2nd edition, 2008.
- [4] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Sokolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8(4):2836–2857, 2008.
- [5] Z. Kakol, J. Sabol, and J. M. Honig. Magnetic anisotropy of titanomagnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 0.55$. *Phys. Rev. B*, 44(5):2198–2204, aug 1991.
- [6] B E C Stoner and E P Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, 240(826):599–642, may 1948.
- [7] Yu Luo, Rongkuo Zhao, and John B. Pendry. Van der Waals interactions at the nanoscale: The effects of nonlocality. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 111(52):18422–18427, 2014.

- [8] Laura Rodríguez-Arco, Modesto T. López-López, Fernando González-Caballero, and Juan D.G. Durán. Steric repulsion as a way to achieve the required stability for the preparation of ionic liquid-based ferrofluids. *J. Colloid Interface Sci.*, 357(1):252–254, 2011.
- [9] Christian Pfeiffer, Christoph Rehbock, Dominik Hühn, Carolina Carrillo-Carrion, Dorleta Jimenez De Aberasturi, Vivian Merk, Stephan Barcikowski, and Wolfgang J. Parak. Interaction of colloidal nanoparticles with their local environment: The (ionic) nanoenvironment around nanoparticles is different from bulk and determines the physico-chemical properties of the nanoparticles. *J. R. Soc. Interface*, 11(96), 2014.
- [10] M. Klokkenburg and B. H. Ern e. Comparison of reversible and irreversible dipolar assemblies in a ferrofluid. *J. Magn. Magn. Mater.*, 306(1):85–91, 2006.
- [11] P. C. Rivas Rojas, P. Tancredi, O. Moscoso Londo o, M. Knobel, and L. M. Socolovsky. Tuning dipolar magnetic interactions by controlling individual silica coating of iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 451:688–696, 2018.
- [12] K. Butter, P. H.H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege, and A. P. Philipse. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy. *Nat. Mater.*, 2(2):88–91, 2003.
- [13] F. H. Sánchez, P. Mendoza Zélis, M. L. Arciniegas, G. A. Pasquevich, and M. B. Fernández Van Raap. Dipolar interaction and demagnetizing effects in magnetic nanoparticle dispersions: Introducing the mean-field interacting superparamagnet model. *Phys. Rev. B*, 95(13):134421, apr 2017.

- [14] J. G. Ovejero, D. Cabrera, J. Carrey, T. Valdivielso, G. Salas, and F. J. Teran. Effects of inter- and intra-aggregate magnetic dipolar interactions on the magnetic heating efficiency of iron oxide nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(16):10954–10963, apr 2016.
- [15] J. M. Orozco-Henao, D. F. Coral, D. Muraca, O. Moscoso-Londoño, P. Mendoza Zélis, M. B. Fernandez Van Raap, S. K. Sharma, K. R. Pirota, and M. Knobel. Effects of Nanostructure and Dipolar Interactions on Magnetohyperthermia in Iron Oxide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 120(23):12796–12809, 2016.
- [16] Paolo Allia, Marco Coisson, Paola Tiberto, Franco Vinai, Marcelo Knobel, M. Novak, and W. Nunes. Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets. *Phys. Rev. B*, 64(14):1–12, 2001.
- [17] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc. Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems. In I. Prigogine and Stuart A. Rice, editors, *Adv. Chem. Phys.*, volume 63 of *Advances in Chemical Physics*, pages 283–494. John Wiley Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, mar 1997.
- [18] R. E. Rosensweig. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.*, 252(0):370–374, 2002.
- [19] L. Y. Zhang, Y. H. Dou, L. Zhang, and H. C. Gu. Magnetic Behaviour and Heating Effect of Fe₃O₄ Ferrofluids Composed of Monodisperse Nanoparticles. *Chinese Phys. Lett.*, 24(2):483, 2007.
- [20] Jun Motoyama, Toshiyuki Hakata, Ryuji Kato, Noriyuki Yamashita, Tomio Morino, Takeshi Kobayashi, and Hiroyuki Honda. Size dependent heat generation of magnetite nanoparticles under AC magnetic field for cancer therapy. *Biomagn. Res. Technol.*, 6(1):4, 2008.

- [21] Ihab Obaidat, Bashar Issa, and Yousef Haik. Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia. *Nanomaterials*, 5(1):63–89, 2015.
- [22] Cristian Iacovita, Adrian Florea, Roxana Dudric, Eموke Pall, Alin Iulian Moldovan, Romulus Tetean, Rares Stiufuc, and Constantin Mihai Lucaciu. Small versus Large Iron Oxide Magnetic Nanoparticles: Hyperthermia and Cell Uptake Properties. *Molecules*, 21(10):1–21, 2016.

Capítulo 3

Métodos de caracterización

3.1. Caracterización magnética

3.1.1. Magnetometría de muestra vibrante

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) es un equipo de caracterización magnética que permite obtener el momento magnético de una muestra bajo diferentes intensidades de campo aplicado[1, 2]. Durante este proyecto, la magnetometría en VSM fue empleada como una de las principales técnicas de caracterización magnética de las muestras estudiadas. Específicamente, fueron realizadas medidas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente conocidas como ciclos de histéresis (ver figura 3.2). El magnetómetro de muestra vibrante está basado en el cambio de flujo cuando una muestra magnetizada vibra cerca de una bobina. El portamuestra consiste en una varilla no magnética en cuyo extremo se coloca la muestra y en el otro extremo se encuentra un dispositivo de vibración mecánica. El campo magnético oscilante generado por la muestra vibrante induce una fuerza electromagnética (fem) alternante en las bobinas detectoras y su magnitud es proporcional al momento magnético de

la muestra. La resolución de un equipo VSM convencional permite detectar momentos magnéticos de 10^{-8}Am^2 . La figura 3.1 muestra un esquema del VSM[3].

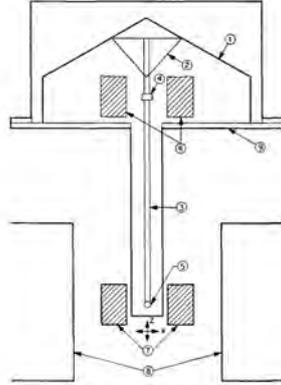


Figura 3.1: Esquema de un magnetómetro VSM. (1) Parlante transductor. (2) Soporte cónico de papel. (3) Portamuestra (pajita plástica). (4) Muestra de referencia. (5) Muestra. (6) Bobinas de referencia. (7) Bobinas. (8) Imanes. (9) Contenedor de metal.

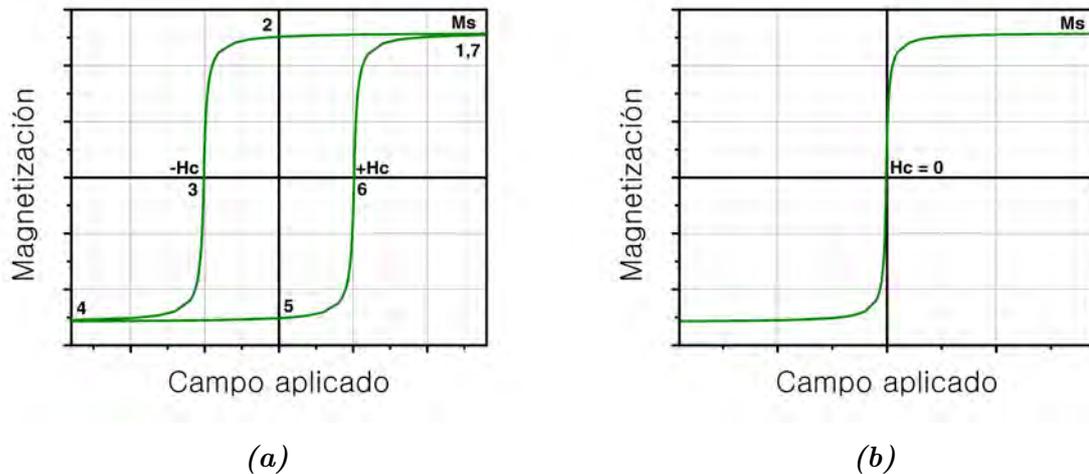


Figura 3.2: Magnetización en función del campo aplicado. (a) Sistema bloqueado, campo coercitivo no nulo. (b) Sistema en equilibrio, campo coercitivo nulo.

Las medidas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura

ambiente fueron realizadas en un VSM LakeShore 7404 operado en un rango de campo aplicado de $\mu_0 H = 1,9 \text{ T} - -1,9 \text{ T}$. La figura 3.2 (a) presenta una medida típica de magnetización en función del campo aplicado a una temperatura fija. Se muestra por pasos, de 1 a 7 el protocolo de medición seguido: En primer lugar, el sistema es llevado hasta saturación aplicando el campo máximo H_{max} (1). A continuación, este campo es reducido gradualmente hasta cero (2) donde, en general, un material magnetizado mantendrá un valor de magnetización no nulo llamado magnetización remanente. El campo aplicado ahora aumenta su valor en dirección contraria al inicial y el valor de campo necesario para reducir la magnetización del material a cero es el campo coercitivo H_c (3). El campo magnético aplicado continúa aumentando hasta su valor máximo $-H_{max}$ llevando al sistema nuevamente a saturación (4). La medida termina cuando el campo se reduce gradualmente pasando por el punto (5) y aumentando en dirección opuesta al igual que en el punto (2) pasando por (6) y llegando nuevamente a su valor máximo H_{max} para completar el ciclo en (7). La figura 3.2 (b) muestra un ciclo de un sistema en equilibrio el cual presenta una magnetización en función del campo que sigue una función de Langevin tal y como se presentó en el capítulo 2, sección 2.1.

3.1.2. Magnetometría en dispositivo superconductor de interferometría cuántica

Un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) es un equipo de medición de propiedades magnéticas de alta sensibilidad que se basa en el efecto Josephson utilizando un circuito superconductor. La figura 3.3 muestra un esquema del funcionamiento de un SQUID[4]. En un circuito superconductor con forma de anillo circula una corriente eléctrica I , los puntos X, W son junturas tipo Josephson en las cuales la corriente que circula es me-

nor que en el anillo superconductor. Gracias a esto, la densidad de corriente es pequeña y por lo tanto el momento de los pares de Cooper creados también es pequeño. De esta manera, en dos puntos diferentes del anillo superconductor hay una pequeña diferencia de fase dado que la longitud de onda del par-electrón es grande.

Cuando un campo magnético B_a es aplicado perpendicularmente al plano del anillo, se crea una diferencia de fase en la onda par-electrón a lo largo del camino XYW y WZX . Una de las características de un lazo superconductor es que el flujo magnético ϕ que pasa a través de él es igual al producto del campo magnético y del área del lazo en unidades de $\phi_0 = h/2e$, donde h es la constante de Planck, $2e$ es la carga del par de Cooper y ϕ_0 tiene un valor de $2 \times 10^{-15} \text{ T/m}^2$.

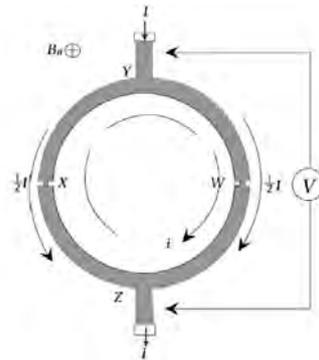


Figura 3.3: Esquema de squid

Un magnetómetro SQUID está compuesto por dos partes principales que son, un «dewar» y un sistema de control. El dewar cuenta con una pantalla de vacío, un recipiente que contiene helio líquido y una sonda criogénica que consiste en un imán superconductor con un sistema de detección SQUID; el sistema de control permite que el equipo trabaje en un rango de temperaturas de 1,7 K hasta 400 K. Los magnetómetros SQUID tienen un conjunto de anillos detectores SQUID junto con un sensor mediante conexiones superconductoras. La señal de

salida de radiofrecuencia del sensor es registrada por una bobina y transmitida a un amplificador de frecuencias que transforma dicha señal en una diferencia de potencial analógica proporcional a la intensidad de corriente que circula en la bobina de entrada del SQUID.

Esta técnica fue utilizada durante el desarrollo de esta tesis para medir el momento magnético de las muestras estudiadas en función de la temperatura. Las medidas fueron realizadas en un MPMS XL superconducting quantum interference device (SQUID) de Quantum Design, Inc. en la facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires.

3.1.2.1. Remanencia de campo en el SQUID

Debido a las corrientes parásitas que quedan en las bobinas superconductoras del equipo, luego de aplicar un campo alto positivo y solicitar al equipo que reduzca el campo a cero, en realidad resulta un pequeño campo negativo de entre 0 y -20 Oe [5, 6]. Es decir, para tener un campo cero real es necesario indicarle al equipo que genere un campo positivo de igual valor que el campo remanente. Este procedimiento sólo se puede llevar a cabo en sistemas en los que se esté seguro que bajo un campo nulo, la magnetización será nula. Para las muestras medidas en el SQUID se realizó un procedimiento para encontrar este campo remanente. En primer lugar se le pide al equipo que ponga un campo de 0 Oe y se mide la magnetización M de la muestra. A continuación, se pone un campo de 15 Oe y se vuelve a medir M . Con estos dos puntos se estima qué campo es necesario poner para tener un valor de $M = 0$, seguidamente poner ese campo aplicado y medir nuevamente. Durante el procedimiento se van graficando estos valores mientras se aproxima al campo para el cual $M = 0$. El criterio para obtener ese valor de campo es obtener un $|M|$ del orden de 2×10^{-6} emu o menos.

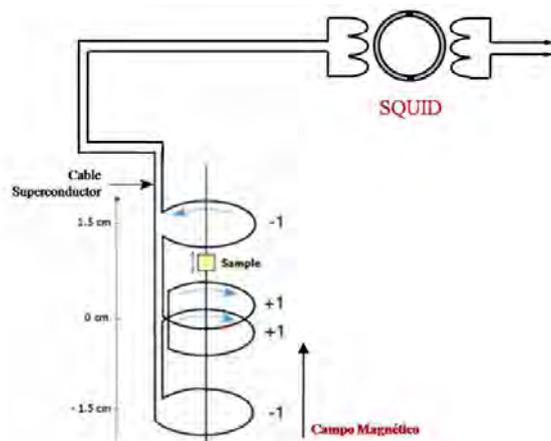


Figura 3.4: Esquema de un magnetómetro SQUID

3.1.2.2. Magnetización zfc/fc

Uno de los métodos de caracterización magnética más utilizados para sistemas de nanopartículas magnéticas es el estudio de la magnetización en función de la temperatura o magnetización *zero field cooled/field cooled*. Dado que el sistema puede encontrarse en estado bloqueado o de equilibrio según sea la frecuencia en el salto entre estados estables, una medida de la respuesta magnética del sistema en función de la temperatura da una idea acerca del estado global en el que se encuentran las partículas que conforman el sistema. En muchos casos puede apreciarse la transición entre el estado bloqueado y el de equilibrio para la temperatura de bloqueo T_B . Las características cuantitativas pueden obtenerse a través de un análisis minucioso que dependerá de los parámetros de la muestra como anisotropía, distribución de tamaño, distribución espacial de las partículas y efectos de las interacciones.

Magnetización zfc

En este tipo de medida la muestra es enfriada sin la presencia de un campo externo desde una temperatura tal que todas las partículas del sistema se en-

cuentran en estado de equilibrio hasta una temperatura mínima. Seguidamente, un campo magnético es aplicado y se realiza la medida del momento magnético de la muestra conforme se incrementa la temperatura del sistema hasta que este alcanza nuevamente el estado de equilibrio.

A temperaturas lo suficientemente bajas, tales que garanticen el bloqueo de las partículas que conforman el sistema, la magnetización *zero field cooled* estará dada por $M_{zfc} = M_s^2 H_{ef} / 3K$. Aquí M_s es la magnetización de saturación, K es la constante de anisotropía efectiva y H es el campo que actúa sobre la partícula [7]. Esto corresponde a partículas monodominio y que poseen una anisotropía uniaxial. Conforme la temperatura aumenta, la magnetización M_{zfc} incrementará hasta un máximo para una dada temperatura T_{max} que se puede relacionar con la temperatura de bloqueo T_B del sistema. Luego de esto, M_{zfc} decrece y a partir de una temperatura T_{irr} o temperatura de irreversibilidad, el sistema muestra propiedades de equilibrio termodinámico o dicho de otra manera, propiedades en el estado superparamagnético. Esto sucede cuando el tiempo de relajación del momento magnético de la partícula más grande es más rápido que la tasa de aumento de la temperatura.

Magnetización *fc*

La medida de magnetización *fc* se realiza de la misma forma que en el caso anterior pero con un campo magnético aplicado durante todo el procedimiento. La medida comienza a una temperatura tal que el sistema se encuentra en equilibrio. Una vez en este estado, se aplica un campo magnético y se mide la magnetización de la muestra conforme se reduce la temperatura. Es importante que el sistema se encuentre en estado superparamagnético en la temperatura inicial ya que el caso de que una población de partículas se encuentre bloqueada

a la temperatura inicial de medida, el estado magnético de la muestra no será bien conocido[7].

Un ejemplo de este tipo de medida se muestra en la figura 5.12. Se destacan dos puntos en los cuales se presentan características esenciales en esta medida. La temperatura a la cual la curva de magnetización fc (rojo) se une con la de zfc es llamada temperatura de irreversibilidad, T_{irr} , es la temperatura a la cual la magnetización no depende de la historia del sistema.

La temperatura a la cual el sistema pasa del estado bloqueado al de equilibrio es la llamada temperatura de bloqueo T_B . En un sistema de nanopartículas reales, existe una dispersión al rededor del tamaño medio de partícula. La temperatura de bloqueo para este tipo de sistemas se obtiene de la derivada respecto a la temperatura de la función $M_{zfc} - M_{fc}$ [8]. En la figura 5.12 se muestra la T_B obtenida de esta forma (azul punteado). El valor central de esta función de distribución representa la temperatura de bloqueo de un sistema polidisperso de nanopartículas, $\langle T_B \rangle$.

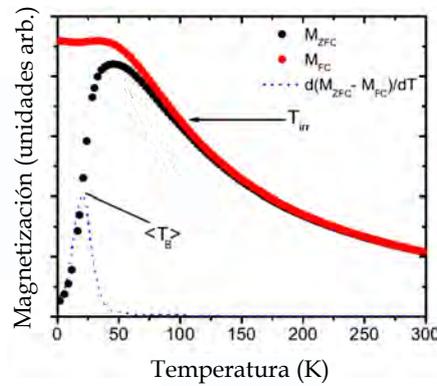


Figura 3.5: Curva de magnetización zfc/fc para un sistema de nanopartículas magnéticas monodominio.

3.1.3. Espectroscopía Mössbauer

El fenómeno en el cual la emisión o absorción de un fotón γ por parte de un núcleo se produce sin pérdidas de energía debido al retroceso se conoce como efecto Mössbauer. Descubierta por Rudolph L. Mössbauer en 1957[9]. El efecto Mössbauer puede entenderse fácilmente considerando las energías involucradas en el proceso de absorción o emisión de un fotón γ desde el núcleo. Cuando un núcleo emite o absorbe un rayo γ , retrocede por conservación del momento. En términos de energía:

$$E_{\gamma} = E_{Trans} - E_{Retroceso}$$

En una matriz sólida la energía de retroceso se hace cero debido a que la masa efectiva del núcleo es grande y el momento puede conservarse con un movimiento del núcleo prácticamente despreciable. Así, para un núcleo en una matriz sólida:

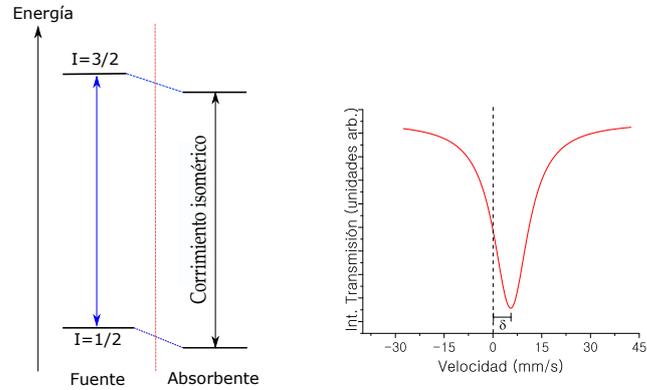
$$E_{\gamma} = E_{Trans}$$

El efecto Mössbauer resulta en la absorción o emisión resonante de rayos γ . Su principal característica está en la producción de radiación electromagnética monocromática con un espectro de energía bien definido, que puede ser utilizado para identificar pequeñas diferencias de energía de interacción entre el núcleo y los electrones externos a él. Dentro de estas interacciones hiperfinas pueden establecerse varios parámetros que caracterizan el tipo de núcleo absorbente y su entorno.

3.1.3.1. El corrimiento isomérico

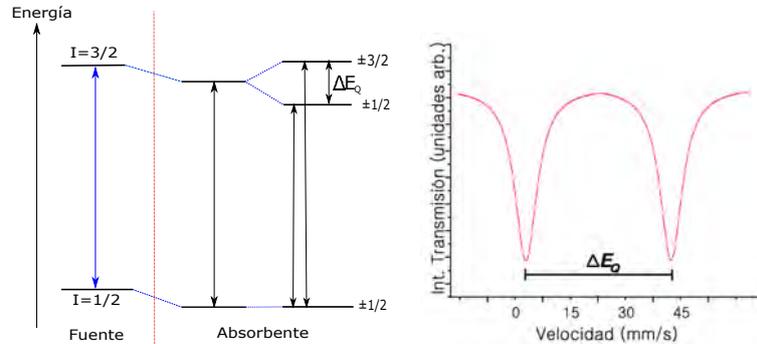
Se determina debido a ligeras diferencias en los niveles de energía de la fuente y el absorbente. Estas diferencias existen gracias al entorno de los electrones S

del absorbente y la fuente. El corrimiento isomérico (IS por sus siglas en inglés) (δ) permite identificar el estado de oxidación del núcleo absorbente.



3.1.3.2. Desdoblamiento cuadrupolar

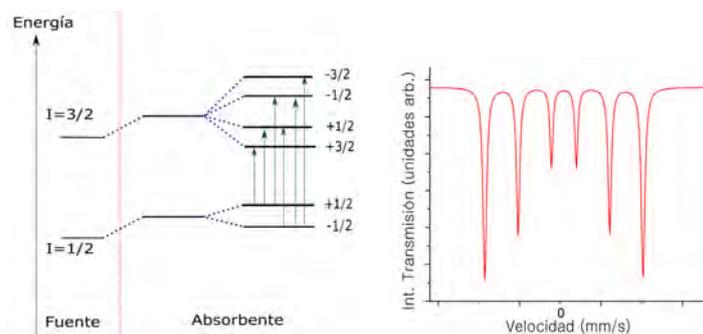
Cuando el absorbente tiene un momento angular nuclear $I > 1/2$ la distribución de carga no-esférica resulta en un desdoblamiento cuadrupolar de los estados de energía ΔE_Q . Por ejemplo, el *Fe* con una transición de $I = 1/2 \rightarrow 3/2$ mostrará un doblete de un pico individual en el espectro Mössbauer debido al desdoblamiento cuadrupolar de los estados nucleares.



3.1.3.3. Desdoblamiento magnético

Ocurre cuando la interacción entre los momentos de spin y un campo magnético remueve la degeneración de los niveles de energía y resulta en un des-

doblamiento de los niveles I en $2I + 1$ subniveles. En el caso de los óxidos de hierro es común ver este tipo de desdoblamiento pues son compuestos con propiedades ferromagnéticas, ferrimagnéticas o antiferromagnéticas, resultando en fuertes campos magnéticos internos.



La espectroscopía Mössbauer fue utilizada como técnica de caracterización durante este trabajo usando una fuente de Co^{57} a temperatura ambiente. Los espectros fueron obtenidos con un espectrómetro convencional operando en un régimen de aceleración constante. El número de canales utilizados para guardar la información de intensidad de transmisión en función de la velocidad fuente-absorbente fue de 1024. La calibración fue realizada con un absorbente de $\alpha - Fe$ de $12\mu m$.

3.1.3.4. Sobre el modelo de S. Mørup y H. Topsøe

En sistemas de nanopartículas magnéticas es importante tener en cuenta que los resultados esperados durante una medición dependen fuertemente de la relación que existe entre el tiempo de medida de la técnica empleada y el asociado a las fluctuaciones entre estados estables del sistema.

La dinámica de magnetización y respuesta de los momentos magnéticos de nanopartículas está dado por los mecanismos de relajación de Néel[10] o de

Brown[11]. Éste último es debido a la rotación física de las nanopartículas en un medio generalmente líquido y se encuentra ausente en medidas de caracterización de polvos. El mecanismo de relajación de Néel es debido a la rotación del momento magnético total de la partícula. Dada la anisotropía magnética de las nanopartículas, el momento magnético tiene orientaciones energéticamente favorables separadas por barreras de energía. A una temperatura finita, existe una probabilidad también finita de que el momento magnético cambie su dirección. El tiempo medio entre el cambio de direcciones favorables es llamado tiempo de relajación de Néel, τ_N , y depende de las barreras de energía creadas por la anisotropía magnética.

Una relación entre τ_N y el tiempo característico de una medición magnética (τ_m) determinará la dinámica magnética observada. Si $\tau_m > \tau_N$ entonces las propiedades observadas corresponderán a un sistema en estado de equilibrio; si, por el contrario, $\tau_m < \tau_N$, las propiedades observadas corresponderán a un sistema magnéticamente «bloqueado». En particular, en una medida de espectroscopía Mössbauer $\tau_m \sim 10^{-8}$ s mientras que en una de magnetización d.c., por ejemplo, $\tau_m \sim 100$ s.

Si consideramos una partícula en estado bloqueado, la orientación de su momento magnético estará confinado en su posición de mínimo local durante el tiempo de medida. El tiempo de fluctuación del momento magnético en el pozo es corto comparado con la ventana temporal de una medida de espectroscopía Mössbauer. Así pues, los parámetros hiperfinos observados se verán afectados por éste fenómeno. El desdoblamiento magnético y el campo hiperfino observado (H_{obs}) estarán relacionados al valor medio del campo hiperfino del sistema en el pozo de energía mínima[12].

$$H_{obs} = H_0 \iint_{\Omega} P(u_x, u_y) u_z du_x du_y \quad (3.1)$$

Aquí, (u_x, u_y, u_z) son los cosenos directores del vector magnetización. Tomamos la dirección u_z como la dirección del eje fácil. $P(u_x, u_y)$ es la probabilidad de orientación del vector magnetización y Ω define los límites del pozo de potencial:

$$P(u_x, u_y) = \frac{\exp[-E(u_x, u_y)/k_B T]}{\iint_{\Omega} \exp[-E(u_x, u_y)/k_B T] du_x du_y} \quad (3.2)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. La integral en la ecuación (3.1) se resuelve teniendo en cuenta que por debajo de T_B el vector magnetización fluctúa al rededor de pequeños valores de u_x y u_y . Considerando que la energía de anisotropía es mayor que la térmica se tiene:

$$H_{obs}/H_0 \approx 1 - \frac{1}{2} k_B T \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_x^2} \right)_0^{-1} + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_y^2} \right)_0^{-1} \right] \quad (3.3)$$

que puede escribirse como

$$H_{obs}/H_0 = 1 - \frac{k_B T}{K_{eff} V} \quad ; \quad K_{eff} V \equiv 2 \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_x^2} \right)_0^{-1} + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_y^2} \right)_0^{-1} \right]^{-1} \quad (3.4)$$

donde K_{eff} es la constante de anisotropía efectiva y V el volumen de la nanopartícula [13, 12].

3.1.3.5. Volumen crítico y bloqueo en NPs para espectroscopía Mössbauer

El tiempo de relajación de una partícula con anisotropía uniaxial está dado por

$$\tau = \tau_0 \exp(K_{eff} V / k_B T) \quad (3.5)$$

con $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s. Suponiendo para espectroscopía Mössbauer un tiempo de medida de $\sim 10^{-8}$ s, entonces

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_{eff} V_{crit}}{k_B T_0} \quad (3.6)$$

Reemplazando los valores expuestos tenemos finalmente $V_{crit} = 2,3k_B T_0 / K_{eff}$. Según el modelo de Mørup, el campo hiperfino reducido en función del volumen se muestra en la figura 3.6

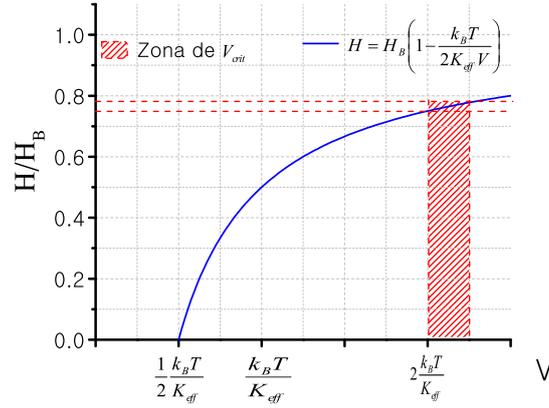
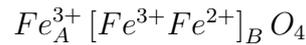


Figura 3.6: Campo hiperfino reducido en función del volumen en donde se expone la zona de volúmenes críticos para valores de V entre $\frac{2k_B T}{K_{eff}}$ y $\frac{2,5k_B T}{K_{eff}}$.

3.1.3.6. Sobre el ajuste de espectros Mössbauer

3.1.3.6.1 Sobre la magnetita

La magnetita es una espinela invertida con sitios octahédricos y tetrahédricos[14]. Tiene una celda unidad *fcc* con 32 iones O^{2-} y 24 iones Fe^{2+} y Fe^{3+} . La figura 3.7 muestra un esquema de la estructura de la magnetita. La fórmula estructural de la magnetita puede escribirse como:



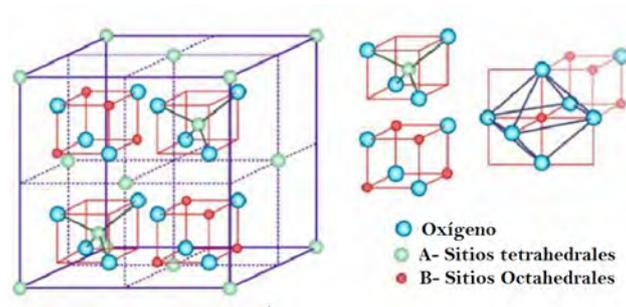


Figura 3.7: Red cristalina de espinela invertida. Los sitios A y B corresponden a la disposición tetrahédrica y octahédrica respectivamente[15].

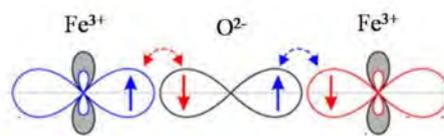


Figura 3.8: Interacción de superintercambio entre iones Fe^{3+} y O^{2-} [17].

Donde A y B representan los sitios tetrahédricos y octahédricos respectivamente. Los sitios A están distribuidos entre los iones metálicos trivalentes y los iones de oxígeno[14]. Esta disposición genera una interacción de superintercambio[16] entre los iones metálicos a través de los iones de oxígeno (ver figura 3.8) pues la separación que existe entre los iones metálicos no permite que el intercambio sea directo. Como resultado se produce un ordenamiento antiferromagnético entre iones Fe^{3+} en los sitios A y B ; y un ordenamiento ferromagnético entre iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en los sitios B .

La figura 3.9 muestra el espectro Mössbauer de la magnetita bulk[18] a temperatura ambiente. Este resultado se ajusta mediante tres diferentes sextetes correspondientes a la contribución de iones Fe^{3+} en los sitios A y B , y iones Fe^{2+} en sitios B .

Debido a una rápida transición electrónica entre los sitios A y B , la fórmula

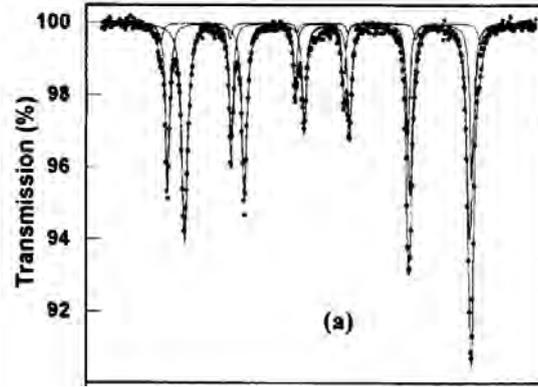


Figura 3.9: Espectro Mössbauer de la magnetita bulk[18].

estructural de la magnetita puede re-escribirse como:



en la cual en el sitio octahédrico B , iones ferroso y férrico se combinan en $Fe^{2,5+}$ debido a la rápida itinerancia de electrones por encima de la transición de Verwey[19]. En el espectro Mössbauer a temperatura ambiente, esto resulta en los dos sextetes con parámetros hiperfinos para Fe^{3+} y $Fe^{2,5+}$ y una relación de áreas de 1 : 1,9. El segundo sextete está compuesto por dos sextetes del sitio B con parámetros hiperfinos $H_{hf} = 45,6$ T, $\delta = 0,28$ mm/s y $H_{hf} = 46,0$ T, $\delta = 0,66$ mm/s respectivamente. Sin embargo, la magnetita se puede reconocer por la contribución de iones férricos en los sitios A mediante espectroscopía Mössbauer. Para una caracterización por espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente, es suficiente entonces con el ajuste de los sitios Fe^{3+} y $Fe^{2,5+}$ [20].

Valencia	$B_{hf}(T)$	δ_{Fe} (mm/s)
$\left(Fe^{3+}\right)_A$	$\sim 49,1$	0,28
$\left[Fe^{2,5+}\right]_B$	$\sim 46,0$	0,66

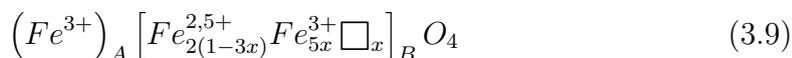
Tabla 3.1: Parámetros hiperfinos de la magnetita a temperatura ambiente para cada sitio[21]

La magnetita no-estequiométrica tiene fórmula general $Fe_{3-x}O_4$ con $0 < x < 0,33$. Si las vacancias se suponen localizadas exclusivamente en los sitios octaédricos en la estructura spinela, esta fórmula puede escribirse como:



La itinerancia de electrones, que es un fenómeno par-localizado en la magnetita, resulta en $Fe^{2,5+}$ una cantidad igual de Fe^{2+} y Fe^{3+} en sitios octaédricos. Una fracción de Fe^{3+} de sitios B se recombina con Fe^{2+} para obtener $Fe^{2,5+}$. La cantidad de Fe^{3+} en sitios B sin combinar es igual a la cantidad inicial: $1 + 2x$ menos la cantidad de Fe^{2+} inicial: $1 - 3x$. Después de obtener $Fe^{2,5+}$, queda una cantidad de $(1 + 2x) - (1 - 3x) = 5x$ de Fe^{3+} en sitios B . La cantidad de $Fe^{2,5+}$ es simplemente el doble de la cantidad inicial de Fe^{2+} : $2(1 - 3x)$.

Finalmente la fórmula queda:



La relación entre áreas ajustadas permitirá estimar el valor de x . Una vez realizados los ajustes correctamente, el número de vacancias se determina mediante la siguiente relación:

$$\beta = \frac{2 - 6x}{1 + 5x} \quad (3.10)$$

Donde β es la relación de áreas entre los sitios.

3.1.3.6.2 Protocolo de ajuste de espectros Mössbauer

El ajuste del espectro Mössbauer para las nanopartículas estudiadas durante este trabajo se realizó con funciones especializadas desarrolladas en código

de Matlab[®] en donde se tomó en cuenta la distribución de volúmenes¹ y los dos sitios A y B para los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} . La distribución de volúmenes se asoció a una distribución de campos hiperfinos de donde se obtiene un sextete cada uno de los sitios; las áreas de los sextetes deben cumplir una relación de proporcionalidad entre A y B . A continuación se presenta una descripción de los fundamentos físicos tomados en cuenta para realizar el programa de ajuste.

Siguiendo la estructura cristalina de la magnetita, los iones Fe^{3+} ocupan los sitios A y B de la espinela invertida; los iones Fe^{2+} ocupan solamente los sitios B . Debido a esto, el espectro es una combinación de tres sextetes. Sin embargo, la itinerancia de electrones entre Fe^{2+} y Fe^{3+} en B hace que el núcleo sienta una valencia en B promedio de $Fe^{2,5+}$ [21]. El modelo de ajuste permite desviaciones en la estequiometría estándar de la magnetita al dejar libre parámetros de ajuste como la relación entre áreas, corrimiento isomérico de cada sub-espectro y el factor de proporcionalidad entre los campos hiperfinos de ambos sitios.

Otro factor importante a tener en cuenta cuando se realiza el ajuste es el hecho de que en este tipo de sistemas nanoestructurados existe una distribución de tamaños generalmente dada por funciones de tipo Log-Normal; los tiempos de relajación magnética de las partículas dependen del volumen de éstas y pequeños cambios en tamaño producen grandes variaciones en los tiempos de relajación. De esta manera, se espera que dependiendo de la distribución de volúmenes del sistema bajo estudio, habrá una fracción de partículas que contribuirá efectivamente al desdoblamiento magnético y otra fracción de partículas con tiempos de relajación más cortos que contribuirán como una componente paramagnética en el espectro resultante. En el ajuste, esta relación se encuentra tomando en cuenta lo enunciado en la sección 3.1.3.5 sobre volumen crítico de partículas en

¹tamaño de NPs siguiendo una distribución LogNormal

espectroscopía Mössbauer. Una distribución de interacciones hiperfinas asociadas a la distribución de volumen de las NPs se ha incorporado también al modelo de ajuste. La relación 3.4 permite integrar los dos tipos de distribución (volumen y campo hiperfino) de donde es fácil obtener una constante de anisotropía K_{eff} si previamente se conocen los parámetros de ambas distribuciones. La figura 3.10 muestra un ejemplo de los resultados obtenidos mediante este ajuste.

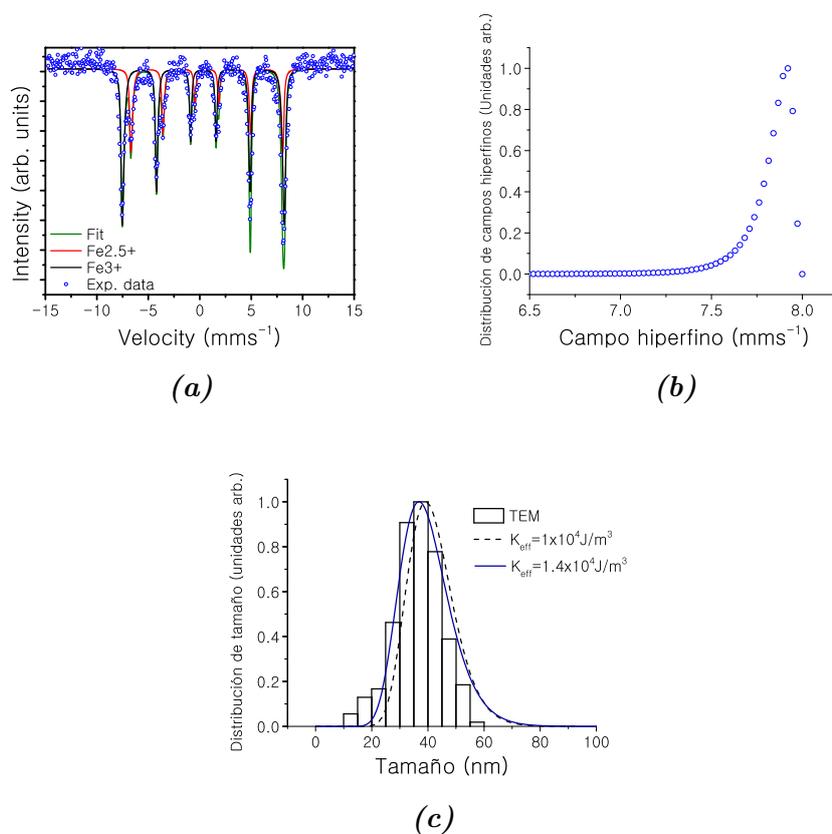


Figura 3.10: (a) Ajuste de espectros Mössbauer. (b) Distribución de campo hiperfino obtenido con la relación 3.4 y asumiendo una constante de anisotropía $K_{eff} = 1 \times 10^4 \text{ J/m}^3$. (c) Obtención de una constante de anisotropía efectiva a partir de la comparación directa entre distribuciones de tamaño obtenida por técnicas experimentales estructurales y distribución de campos hiperfinos.

3.2. Caracterización estructural

3.2.1. Microscopía por transmisión de electrones

La microscopía por transmisión de electrones o *TEM* por sus siglas en inglés², es una técnica en la cual un haz de electrones se transmite a través de una muestra para así formar una imagen. La muestra debe ser delgada (menos de 100nm de espesor), usualmente se utiliza como una suspensión en una grilla de celdas de carbono y colocada en una cámara de alto vacío. La imagen se forma debido a la interacción de los electrones con la muestra por transmisión. La resolución de un microscopio *TEM* es mucho más alta que la de un microscopio de luz convencional debido a la longitud de onda de los electrones.

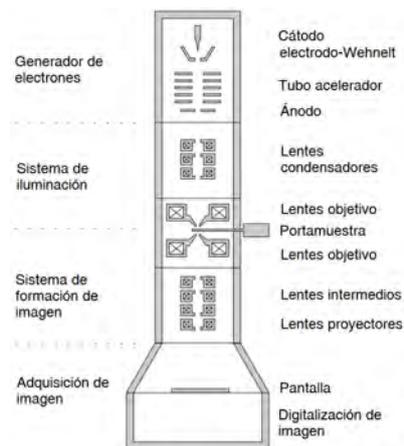


Figura 3.11: Esquema de los componentes de un microscopio de transmisión de electrones.

Durante una medida usual, el haz de electrones es formado inicialmente por una fuente (termo-iónica ó emisión de campo). Los electrones son acelerados mediante una diferencia de potencial debida a un generador de alta tensión.

²Transmission Electron Microscopy

Lentes condensadores forman el haz que pasa a través de estigmatadores e impacta en la muestra. Una vez atraviesan la muestra, los electrones forman una imagen después de que el haz pasa por una serie de lentes proyectores. La imagen es después corregida por un lente estigmador y luego magnificada en la pantalla de imagen. La imagen resultante en la pantalla es digitalizada comúnmente por una cámara CCD[22].

Las imágenes *TEM* presentadas en este documento fueron tomadas en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LNNano) en Campinas-Brasil por el Dr. Diego Muraca en un microscopio JEM 2100 de 200 keV usando una TV (Gatan ES500W) y una cámara CCD (TVips-16MP), y en el centro de investigación YPF Tecnología (Y-TEC) por el Dr. Alberto Caneiro en un microscopio TALOS F200A. Este tipo de microscopios permiten observar nanopartículas individuales y en el modo de alta resolución también se pueden identificar los planos cristalinos de la partícula.



(a)

(b)

Figura 3.12: (a) Microscopio JEM 2100, LNNano. Campinas-Brasil. (b) Microscopio TALOS F200A. Y-TEC. La Plata-Argentina.

3.2.2. Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS)

Mediante medidas SAXS en una muestra es posible determinar propiedades como tamaño y su distribución, morfología, grado de agregación y tipo de agregado en un sistema de nanopartículas diluido. Generalmente un difractómetro SAXS se compone de una fuente, un sistema colimador, un portamuestras, un bloqueador de haz y un sistema de detección. La fuente irradia la muestra y el detector mide la radiación que viene de la muestra en cierto rango de ángulos. El sistema colimador hace que el haz sea estrecho y define la posición de ángulo cero. El bloqueador de haz previene que el haz incidente golpee el detector, lo que aplazaría la intensidad débil que proviene dispersada por la muestra e incluso podría dañar los detectores al impactar directamente con ellos.

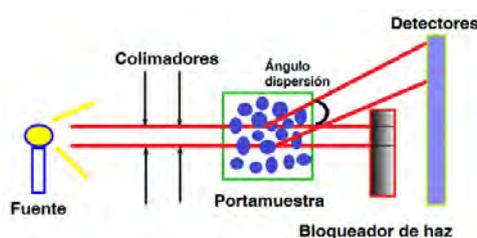


Figura 3.13: Esquema sencillo de los componentes de un equipo SAXS

Las medidas SAXS se realizaron en el Instituto de Investigaciones Físico-químicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) en un difractómetro XENOCs XEUSS 1,0 con una longitud de onda de $1,5419 \text{ \AA}$. Las muestras de nanopartículas suspendidas en una matriz líquida fueron dispuestas en un capilar de vidrio a una distancia de 2,4 m del detector.

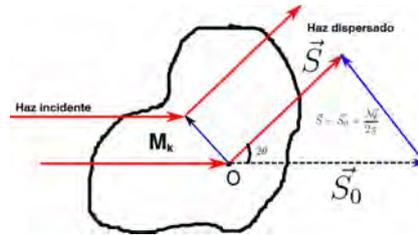
A continuación se presenta un resumen de los aspectos teóricos más importantes en una medida de SAXS[23].



Figura 3.14: Difractómetro XENOCs XEUS 1,0. INIFTA-La Plata.

3.2.2.1. Amplitud e intensidad de dispersión

Consideramos un objeto sobre el cual incide un haz de rayos X en la dirección dada por el vector unitario \vec{S}_0 de longitud de onda λ .



La amplitud de la radiación dispersada por un punto M_k del objeto en la dirección de un vector unitario \vec{S} , está definida por:

$$A_k = A_e f_k \exp^{-i \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \overline{OM_k}} \quad (3.11)$$

donde f_k es el factor de dispersión atómico, el cual depende del número de electrones y A_e es la amplitud de la onda dispersada por un electrón, \vec{S}_0 es el vector unitario que define la dirección del haz incidente, $q = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0)$ es el vector de onda. Si 2θ es el ángulo que forman el haz incidente y el haz dispersado, la magnitud del vector de onda es $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$

La amplitud de la radiación dispersada por todos los puntos del objeto en la figura, será la suma de las amplitudes de los puntos individuales, de forma tal que la ecuación puede escribirse como:

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \sum_k f_k e^{-i\vec{q} \cdot \overline{OM}_k} \quad (3.12)$$

La intensidad $I(q)$ de la radiación dispersada es el producto de la amplitud y su complejo conjugado A^* , tal como se muestra en la ecuación.

$$I(q) = I_e(\vec{q}) \sum_{k,j} f_k f_j \cos(\vec{q} \cdot \overline{M}_k \overline{M}_j) \quad (3.13)$$

donde $I_e(\vec{q}) = A_e^2(\vec{q})$ es la intensidad dispersada por un electrón y depende únicamente del ángulo de dispersión.

Para un objeto centro-simétrico, la expresión para la amplitud dispersada se simplifica si el punto de origen O coincide con el centro de simetría del objeto, de esta forma, para cada vector \overline{OM}_k existe un correspondiente vector $-\overline{OM}_k$ de forma que:

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \sum_k f_k \cos(\vec{q} \cdot \overline{OM}_k) \quad (3.14)$$

Se define entonces el factor de forma $F(q)$ como la relación entre la amplitud dispersada y la amplitud de la radiación dispersada por un electrón:

$$F(q) = \frac{A(\vec{q})}{A_e(\vec{q})} = \sum_k f_k \cos(\vec{q} \cdot \overline{OM}_k) \quad (3.15)$$

La intensidad total dispersada por el objeto centro-simétrico es

$$I(\vec{q}) = I_e(\vec{q}) F^2(\vec{q}) \quad (3.16)$$

En una matriz viscosa, la partícula puede moverse libremente ya sea como una traslación o una rotación. Las traslaciones no tienen efecto en la intensidad total

dispersada, sólo rotaciones se tendrán en cuenta. Si cada dirección de rotación es igualmente probable. Un caso análogo se daría en una dispersión sólida con orientaciones al azar. Se tiene que la intensidad promedio debida a todas las posibles rotaciones es:

$$I(\vec{q}) = I_e(\vec{q}) \overline{F^2(\vec{q})} \quad (3.17)$$

El problema se reduce a determinar el promedio de la función $\cos^2(\vec{q} \cdot \overrightarrow{OM_k})$

$$\cos^2(\vec{q} \cdot \overrightarrow{OM_k}) = \frac{\sin qr}{qr}$$

Donde r es la magnitud del vector posición de cada punto del objeto.

Si consideramos la interferencia de la intensidad dispersa por el punto k con la intensidad dispersada por el punto j dentro de una partícula, la intensidad dispersada por estos dos puntos es proporcional a:

$$\overline{F^2(\vec{q})} = \sum_k \sum_j f_k f_j \frac{\sin(q|\vec{r}_{kj}|)}{q|\vec{r}_{kj}|} \quad (3.18)$$

Donde \vec{r}_{kj} es el vector que defina la posición del punto k con respecto al punto j y cuya magnitud es $|\vec{r}_{kj}|$.

Para un objeto centro-simétrico de densidad electrónica continua se puede reemplazar la suma por una integral y de esta manera tener en cuenta la dispersión de un espacio continuo.

$$F(\vec{q}) = \int_0^\infty \rho(\vec{r}) \frac{\sin(\vec{q} \cdot \vec{r})}{\vec{q} \cdot \vec{r}} 4\pi r^2 d\vec{r} \quad (3.19)$$

Donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica del material.

3.2.2.2. Dispersión en suspensiones coloidales diluidas

Para un sistema diluido formado por n partículas de volumen V_p distribuidas en un volumen V , con densidad electrónica ρ_1 inmersas en una matriz de densidad electrónica ρ_2 , la intensidad total dispersada $I_s(\vec{q})$ será la suma de las intensidades dispersadas por cada partícula individualmente.

$$I_s(\vec{q}) = NI_{par}(\vec{q}) \quad (3.20)$$

donde $N = n/V$ es la densidad de partículas e $I_{par}(\vec{q})$ es la intensidad dispersada por una sola partícula definida por $F^2(\vec{q})$.

Considerando partículas esféricas de radio R y densidad electrónica constante, la intensidad dispersada resulta de resolver la ecuación (3.19):

$$F^2(\vec{q}) = (\Delta\rho)^2 V_p^2 \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (3.21)$$

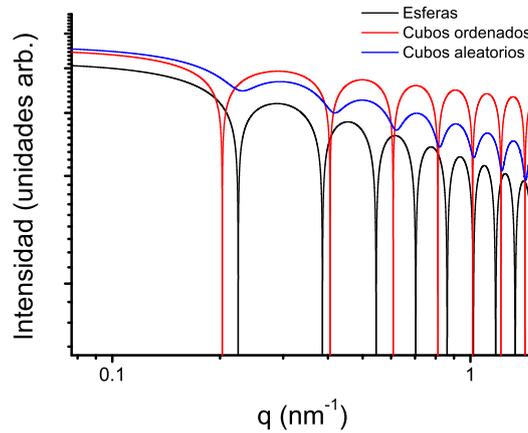


Figura 3.15: Intensidad de dispersión SAXS para partículas esféricas y cúbicas del mismo tamaño y con orientaciones ordenadas y al azar en un medio líquido.

En el caso especial de nanopartículas con geometría cúbica, el factor de forma está dado por[24]:

$$F^2(\vec{q}) = \frac{16\Delta\rho^2V_p^2}{qR^6} \int_0^\pi \frac{1}{\sin\theta} \left(\frac{\sin(q_z R)}{\sin(2\theta)} \right)^2 \int_0^{2\pi} \left(\frac{\sin(q_x R) \sin(q_y R)}{\sin(2\phi)} \right)^2 d\phi d\theta \quad (3.22)$$

La intensidad estará dada por[25]:

$$I(q, R) = \iint_0^{\pi/2} \left[\rho V \frac{\sin(\frac{qR}{2} \sin\theta \sin\phi)}{\frac{qR}{2} \sin\theta \sin\phi} \frac{\sin(\frac{qR}{2} \sin\theta \cos\phi)}{\frac{qR}{2} \sin\theta \cos\phi} \frac{\sin(\frac{qR}{2} \cos\theta)}{\frac{qR}{2} \cos\theta} \right]^2 \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.23)$$

La figura 3.15 muestra una comparación entre las intensidades de dispersión obtenidas para partículas cúbicas y esféricas con el mismo tamaño.

3.2.2.3. Factor de estructura $S(q)$

Cuando se aumenta la concentración, las distancias entre partículas disminuye y la intensidad de dispersión se ve afectada por las intensidades dispersadas por partículas vecinas. Para tomar en cuenta este tipo de interferencias, se introduce una función de correlación de pares de partículas $P(r)$

$$I(q) = I_s(q, r) \left[1 + \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 (P(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr \right] \quad (3.24)$$

aquí, $P(r)$ es una función de probabilidad tal que $P(r) \rightarrow 1, r \rightarrow \infty$.

Una solución a la expresión entre corchetes es llamada factor de estructura $S(q)$

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (P(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (3.25)$$

que dependerá de las interacciones entre partículas y la forma del agregado[24].

Uno de los factores de estructura considerados en este trabajo es el de tipo fractal. Según el tipo de interacciones entre partículas, puede formarse un agregado de tamaño ξ cuya masa M aumentará según el número de partículas N :

$$M \sim \xi^{d_f} \quad (3.26)$$

donde d_f se conoce como la dimensión fractal[26]. Los agregados a los cuales su aumento de masa puede modelarse mediante la ecuación 3.26 se denominan fractales de masa. Esta expresión es válida para objetos Euclidianos (cilindro, disco, esfera). d_f toma los valores 1, 2, 3 según el tipo de objeto. En el caso de objetos fractales, d_f es un número semi-entero.

En una estructura fractal de dimensión d_f con N partículas de radio R , el número de partículas en una esfera de radio r estará dado por

$$N(r) = \left(\frac{r}{R}\right)^{d_f} \quad (3.27)$$

Tomando en cuenta ahora la función de correlación $P(r)$ descrita anteriormente, el número de partículas entre los radios r y $r + dr$ será

$$N(r) = \frac{N}{V} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 P(r) dr \quad (3.28)$$

Si el espacio determinado por r y $r + dr$ se encuentra dentro del agregado,

$$\frac{N}{V} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 P(r) dr = \left(\frac{r}{R}\right)^{d_f} \quad (3.29)$$

Resolviendo la ecuación, se determina la función de correlación para una estructura fractal de dimensión d_f como

$$P_{fract}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN}{dr} = \frac{d_f}{4\pi N} \frac{1}{R^{d_f}} r^{d_f-3} \quad (3.30)$$

La función de correlación $P_{fract}(r)$ está limitada por el tamaño del agregado. Se introduce entonces una función de corte de tipo

$$h(r, \xi) = e^{-r/\xi} \quad (3.31)$$

Tomando ahora en cuenta la ecuación (3.32),

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 (P_{fract}(r) - 1) h(r, \xi) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (3.32)$$

resolviendo se tiene entonces

$$S(q, \xi) = 1 + \frac{1}{(qR)^{d_f}} \frac{d_f \Gamma(d_f - 1)}{\frac{1}{2}(d_f - 1)} \frac{\sin[(d_f - 1) \arctan(q\xi)]}{(1 + (q\xi)^{-2})} \quad (3.33)$$

donde Γ es la función gamma. La figura 3.16 muestra la intensidad de dispersión para un sistema de partículas con factor de forma cúbica y factor de estructura tipo fractal de masa.

Otro tipo de factor de estructura utilizado es el conocido como interacción de esferas duras. Este factor de estructura se emplea para tener en cuenta los efectos de interferencia interpartículas. Aquí, la función de correlación se considera como una correlación directa entre dos partículas y un término que transfiere la correlación a las partículas vecinas[27]:

$$P(r_{12}) = c(r_{12}) + n \int c(r_{13}) P(r_{13}) dr_3 \quad (3.34)$$

Usando la cerradura de Percus y Yevick[28] se puede aproximar la correlación directa $c(r) \simeq (e^{-\phi(r)/kT} - 1) e^{\phi(r)/kT} P(r)$. Esta función de correlación tiene una

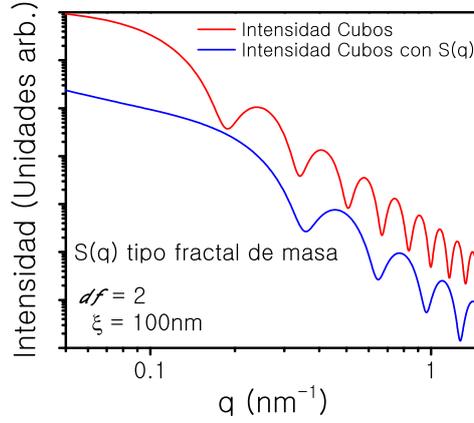


Figura 3.16: Intensidad de dispersión para un sistema de nanopartículas con factor de forma cúbica, ordenadas al azar y factor de estructura tipo fractal de masa.

solución exacta para el caso de esferas duras. Para $r > R$, $\phi(r) = 0$ y por lo tanto $c(r) = 0$. Sin embargo, para $r < R$, $c(r) = -(\alpha + \beta s + \gamma s^3)$ donde

$$\alpha = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \quad (3.35)$$

$$\beta = -6\eta(1 + \eta/2)^2 / (1 - \eta)^4 \quad (3.36)$$

$$\gamma = 1/2\eta(1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \quad (3.37)$$

$$s = r/2R \quad (3.38)$$

aquí η es la fracción de volumen de esferas duras $4\pi Rn^3/3$. Resolviendo con la ecuación (3.32) se tiene que

$$S(q) = \frac{1}{1 - nC(q)} \quad (3.39)$$

donde $C(q)$ es la transformada de Fourier de la función de correlación directa $c(r)$ dada por

$$C(q, R, n) = -4\pi \int_0^{2R} (\alpha + \beta s + \gamma s^3) \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr \quad (3.40)$$

Evaluando la integral finalmente se obtiene

$$S_{hs}(q, r) = \frac{1}{1 + 24f_p \frac{G(f_p, qr)}{qr}} \quad (3.41)$$

Donde f_p es la fracción de volumen local de partículas dentro del cluster y da información sobre la probabilidad de encontrar partículas en la vecindad de otras. Aquí,

$$G(f_p, qr) = \alpha \frac{\sin A - A \cos A}{A^2} + \beta \frac{2A \sin A + (2 - A^2) \cos A - 2}{A^3} + \gamma \frac{-A^4 \cos A + 4[(3A^2 - 6) \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6]}{A^5} \quad (3.42)$$

con $A = 2qr$. La figura 3.17 muestra la intensidad de dispersión para un sistema de partículas con factor de forma cúbica y factor de estructura tipo esferas duras para diferentes valores de f_p .

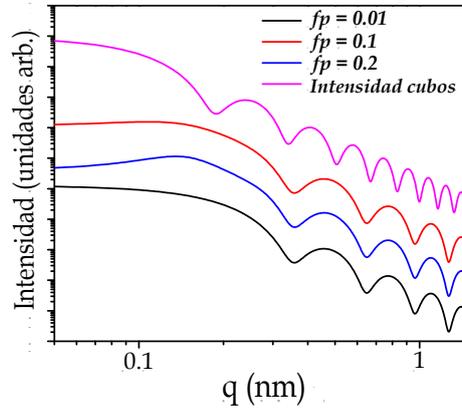


Figura 3.17: Intensidad de dispersión para un sistema de nanopartículas con factor de forma cúbica y factor de estructura de interacción de esferas duras para diferentes valores de f_p

3.2.2.4. Distribución de tamaño

En un sistema de partículas real, la polidispersión en tamaño puede tomarse en cuenta introduciendo una función de distribución adecuada como un término adicional en la ecuación de intensidad. Usualmente, para el tipo de sistemas nanoestructurados que nos compete, se utiliza una función de tipo Log-Normal de los tamaños como se expuso en la sección 2.1. Así, la función de intensidad toma la forma

$$I(q) = \int_0^{\infty} I(q, r)L(r, \sigma)S(q)dr \quad (3.43)$$

Un patrón de dispersión típico en un sistema real de nanopartículas tendrá una contribución de un factor de estructura tipo fractal de masa en donde se evidencia el grado de agregación y el tipo de agregados que se forman en una dispersión. Por otro lado, un factor de estructura de esferas duras dará cuenta de las interacciones entre partículas. Un buen ajuste de datos experimentales se obtendrá teniendo en cuenta todas estas contribuciones. El modelo utilizado en este trabajo consiste en considerar una contribución de $N1$ partículas con factor de estructura tipo fractal de masa y $N2$ partículas que contribuyen con factor de estructura de interacción de esferas duras. Cada contribución está pesada por una función de distribución de tamaños tipo Log-Normal.

$$I_d(q, r) = N1 \left[\int_0^{\infty} I(q, r)L(r, \sigma)S_{mf}(q, r)dr \right] + N2 \left[\int_0^{\infty} I(q, r)L(r, \sigma)S_{hs}(q, r)dr \right] + bkg \quad (3.44)$$

Donde el subíndice mf hace referencia al fractal de masa, hs corresponde a esferas duras y bkg es un valor de fondo agregado. A partir de esta función es posible obtener la caracterización estructural mediante este método experimental.

3.3. Determinación del SAR por método calorimétrico

El desempeño en disipación de las muestras estudiadas fue evaluado a través de medidas calorimétricas de suspensiones coloidales de 10 mg de material magnético en 1 mL de matriz líquida (tolueno o agua destilada según corresponda) dentro de un dewar de vidrio. El generador de campo consiste en un circuito RLC resonante Hüttinger (2,5/300) con una bobina de 6 vueltas de 2,5 cm de diámetro refrigerado con agua. El rango de frecuencias que proporciona el equipo es de 30 kHz – 260 kHz y un campo máximo de 52 kA/m. Durante el experimento, el incremento de la temperatura ΔT del coloide respecto al tiempo Δt es medido. La temperatura es medida durante utilizando un sensor de fibra óptica ubicado en el centro del coloide. El sensor es conectado a un acondicionador de señal (previamente calibrado) Neoptix que tiene una precisión de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. La temperatura del coloide se mantiene por debajo de los 50°C a fin de minimizar la evaporación del líquido portador y prevenir su desestabilización.



Figura 3.18: Circuito resonante RLC generador del campo magnético de radiofrecuencia. Porta muestras (dewar de vidrio) respecto a las bobinas generadoras.

La capacidad disipativa de un sistema de nanopartículas magnéticas puede evaluarse mediante la tasa de absorción específica ó SAR por sus siglas en inglés.

El SAR es la energía disipada por unidad de tiempo y por unidad de masa de NP cuando se somete a un campo de radiofrecuencia y se expresa en unidades de W/g (Watt por gramo de material magnético). El SAR depende de las propiedades intrínsecas de las nanopartículas como lo son la anisotropía y el volumen. Propiedades magnéticas como la magnetización de saturación y campo coercitivo a temperatura ambiente como las condiciones externas (amplitud y frecuencia de campo aplicado) también son parámetros importantes en el desempeño del sistema.

Para estimar el SAR de un coloide de nanopartículas se considera primero la expresión general para la potencia que disipa un material de masa m :

$$P = mC \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (3.45)$$

donde $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ es la variación de la temperatura respecto al tiempo y C es el calor específico del sistema. Si tenemos un volumen V de una solución, entonces

$$P = \rho V C \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (3.46)$$

donde ρ es la densidad de la solución. Si queremos expresar la ecuación como el calor disipado por las nanopartículas dentro de la solución, dividimos por la concentración $[C]$.

$$P = \frac{\rho C V}{[C]} \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (3.47)$$

donde $[C]$ tiene unidades de kg/m^3 . El SAR está definido como el calor disipado por unidad de masa, así

$$SAR = \frac{\rho C}{[C]} \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (3.48)$$

3.4. Ciclos de magnetización bajo campos de radiofrecuencia y determinación del SAR electromagnético (ESAR)

Una manera alternativa de estudiar la capacidad disipativa de un sistema de nanopartículas magnéticas es mediante la obtención de los ciclos de magnetización en función del campo de radiofrecuencia. Posteriormente, se podrá determinar la potencia disipada por el sistema a partir del área del ciclo de histéresis medido.

En este trabajo se presentarán medidas de los ciclos de histéresis obtenidos de la forma antes descrita haciendo uso de un montaje experimental desarrollado e implementado por Dr. Pedro Mendoza Zélis y por Dr. Ignacio J. Bruvera[29]. La figura 3.19 muestra un esquema del sistema empleado para obtener los ciclos de magnetización RF.

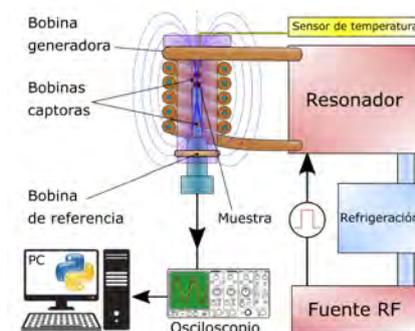


Figura 3.19: Esquema del montaje experimental para la adquisición de ciclos de magnetización en RF.

En la figura, dos bobinas captoras (C_c, C_m) de 10 vueltas y 5 mm de diámetro acopladas en serie oposición y separadas a una distancia de 23 mm sobre

un posicionador que permite un desplazamiento en el eje central de la bobina generadora RF.

La diferencia de potencial ϵ inducida por un campo magnético $B(t)$ que varía en función del tiempo en una bobina conductora con N vueltas y un área transversal A está dada por:

$$\epsilon(t) = -\frac{\partial\phi}{\partial t} = -NA\frac{\partial(B(t))}{\partial t} \quad (3.49)$$

Si el campo B de radiofrecuencia tiene frecuencia ω y amplitud B_0 , se puede escribir como $B(t) = B_0 \sin(\omega t)$. Entonces

$$\epsilon(t) = -NA\omega B_0 \cos(\omega t) \quad (3.50)$$

La diferencia de potencial en los extremos será entonces la suma de las FEM inducidas en cada bobina captora y dado que el acople está dispuesto en serie oposición, las FEM inducidas tendrán signos opuestos.

$$\epsilon(t) = \epsilon_m(t) + \epsilon_c(t) = -NA\left(\frac{\partial B_m(t)}{\partial t} - \frac{\partial B_c(t)}{\partial t}\right) = -NA\frac{\partial(B_m - B_c)}{\partial t} \quad (3.51)$$

En el caso en que ambas bobinas sean idénticas y no se encuentre ningún material con magnetización apreciable en el núcleo del sistema,

$$\epsilon_{(m,c)} = -NAB_{0m,c} \cos(\omega t) = -NA\mu_0 H_{0m,c} \cos(\omega t) \quad (3.52)$$

con $B = \mu_0(H + M)$. Una posición del arreglo que garantice que el mismo flujo pase a través de ambas bobinas tendrá como resultado una diferencia de potencial nula $\epsilon = 0$ ya que $H_{0m} = -H_{0c}$.

Ahora bien, si se coloca una muestra con magnetización M en, por ejemplo, C_m :

$$\epsilon_m = -NA\mu_0 \frac{\partial(H + M)}{\partial t} = -NA\mu_0 \left(H_0 \cos(\omega t) + \frac{\partial M}{\partial t} \right) \quad (3.53)$$

La diferencia de potencial será entonces proporcional a la derivada de la magnetización de la muestra respecto al tiempo:

$$\epsilon = \epsilon_m + \epsilon_c = NA\mu_0 \frac{\partial M}{\partial t} \quad (3.54)$$

de esta manera, la magnetización de la muestra puede determinarse mediante la integral de la diferencia de potencial entre las bobinas captoras respecto al tiempo

$$M = -\frac{1}{NA\mu_0} \int \epsilon dt \quad (3.55)$$

Las medidas de *ESAR* se realizaron sobre muestras sólidas de nanocubos en resina epóxica. El protocolo de medida se describe a continuación:

- i Bajo condiciones de campo y frecuencia previamente establecidas, se registran las señales de magnetización de la muestra, el fondo correspondiente al material portador (en este caso resina epóxica) y una muestra de calibración. La señal de la bobina de referencia también es registrada para determinar la dependencia temporal del campo aplicado.
- ii Mediante un programa de Matlab[®] se ajusta la señal del campo aplicado en cada caso (muestra, fondo y calibración) a una función sinusoidal de la forma $a + b \sin(c2\pi t - d)$ de donde se obtienen los valores de amplitud b , frecuencia c , fase d y valor medio a .

- iii Las señales de fondo y muestra se restan y se aplica un filtro pasa bajos para eliminar interferencia de altas frecuencias

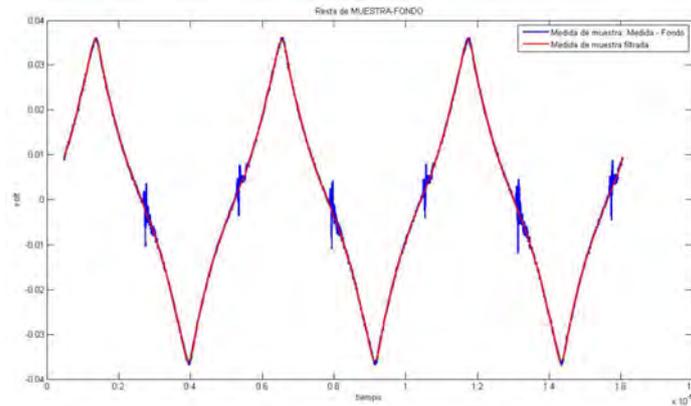


Figura 3.20: En azul: señal que resulta de la resta de las señales individuales de muestra y fondo. En rojo: señal después de aplicar el filtro pasa bajos. Imagen reproducida de [29].

- iv A continuación son integradas las señales del paso anterior y una señal de referencia. Seguidamente son multiplicadas por un factor correspondiente en cada caso para obtener unidades de magnetización y campo magnético.
- v Se calcula el área del ciclo M vs H y consecuentemente el valor de SAR .

Bibliografía

- [1] Simon Foner. Vibrating Sample Magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 27(7):548–548, jul 1956.
- [2] M. S. Lubell and A. S. Venturino. Vibrating sample magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 31(2):207–208, 1960.
- [3] Simon Foner. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 30(7):548–557, 1959.
- [4] Andrew R Barron. *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. page 23040, 2012.
- [5] M. Sawicki, W. Stefanowicz, and A. Ney. Sensitive SQUID magnetometry for studying nanomagnetism. *Semicond. Sci. Technol.*, 26(6), 2011.
- [6] M. Buchner, K. Höfler, B. Henne, V. Ney, and A. Ney. Tutorial: Basic principles, limits of detection, and pitfalls of highly sensitive SQUID magnetometry for nanomagnetism and spintronics. *J. Appl. Phys.*, 124(16), 2018.
- [7] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc. *Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems*, volume XCVIII. 2007.

- [8] I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, and F. H. Sánchez. Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *J. Appl. Phys.*, 118(18), nov 2015.
- [9] Saburo Nasu. General Introduction to Mössbauer Spectroscopy. In *Mössbauer Spectrosc.*, pages 1–22. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [10] L. Néel. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites. *Ann. Géophysique*, 5:99–136, 1949.
- [11] William Fuller Brown. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. *Phys. Rev.*, 130(5):1677–1686, jun 1963.
- [12] Steen Mørup. Magnetic hyperfine splitting in mössbauer spectra of microcrystals. *J. Magn. Magn. Mater.*, 37(1):39–50, may 1983.
- [13] Steen Mørup and Henrik Topsøe. Mössbauer studies of thermal excitations in magnetically ordered microcrystals. *Appl. Phys.*, 11(1):63–66, sep 1976.
- [14] R. M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides*. Wiley, jul 2003.
- [15] Z. Ristanović, A. Kalezić Glišović, N. Mitrović, S. ukić, D. Kosanović, and A. Maričić. The influence of mechanochemical activation and thermal treatment on magnetic properties of the BaTiO₃-Fe_xO_y powder mixture. *Sci. Sinter.*, 47(1):3–14, 2015.
- [16] B. D Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley Sons, Inc., 2nd edition, 2008.
- [17] Oscar Moscoso-Londoño. *Sistemas Nanoestructurados Compuestos por Nano- partículas Magnéticas Soportadas en Matrices Poliméricas y Heterodímeros de Plata y Magnetita*. PhD thesis, Universidad de Buenos Aires, 2014.

- [18] G. M. Da Costa, E. De Grave, P. M A De Bakker, and R. E. Vandenberghe. Influence of nonstoichiometry and the presence of maghemite on the Mössbauer spectrum of magnetite. *Clays Clay Miner.*, 43(6):656–668, 1995.
- [19] E. J. Verwey and P. W. Haayman. Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe₃O₄). *Phys. Rev. B*, 8(9):979–987, 1941.
- [20] Robert E. Vandenberghe and Eddy De Grave. *Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences*. 2013.
- [21] R. E. Vandenberghe, C. A. Barrero, G. M. da Costa, E. Van San, and E. De Grave. Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art. *Hyperfine Interact.*, 126(1/4):247–259, 2000.
- [22] Goerg H. Michler. *Electron Microscopy of Polymers*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [23] A Guinier and G Fournet. *Small-angle Scattering of X-rays. Structure of Matter Series*. Wiley, 1955.
- [24] J. S. Pedersen. Determination of size distribution from small-angle scattering data for systems with effective hard-sphere interactions. *J. Appl. Crystallogr.*, 27(4):595–608, 1994.
- [25] Sabrina Disch. *The spin structure of magnetic nanoparticles and in magnetic nanostructures*. 2011.
- [26] Sow Hsin Chen and José Teixeira. Structure and fractal dimension of protein-detergent complexes. *Phys. Rev. Lett.*, 57(20):2583–2586, 1986.
- [27] David J. Kinning and Edwin L. Thomas. Hard-Sphere Interactions Between Spherical Domains in Diblock Copolymers. *Macromolecules*, 17(9):1712–1718, 1984.

- [28] Jerome K. Percus and George J. Yevick. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. *Phys. Rev.*, 110(1):1–13, 1958.
- [29] Ignacio J. Bruvera. *Disipación de potencia por nanopartículas magnéticas expuestas a campos de radiofrecuencia para terapia oncológica por hipertermia*. PhD thesis, Instituto de Física La Plata, La Plata, 2015.

Capítulo 4

Síntesis de nanopartículas de magnetita

Existen diferentes métodos de síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro. Entre ellos, se diferencian por el tipo de aproximación a la escala nano del material. Cuando se reduce el tamaño de un material desde el bulk, el tipo de síntesis es denominada top down (o «desde arriba»). Generalmente este método se realiza vía mecano-síntesis a partir de la reducción por molienda mecánica de un material[3, 4] y ablación por láser pulsado[16, 5]. Por el contrario, la aproximación bottom up (o «desde abajo») a la escala nano se realiza a partir de la unión de moléculas vía crecimiento químico.

Dentro de este último método mencionado, hay una gran variedad de técnicas químicas para la obtención de nanopartículas magnéticas. Entre este tipo rutas se encuentran reportadas mayoritariamente la síntesis por coprecipitación[26, 28, 24, 25, 29, 2], reacciones hidrotérmicas[7, 13, 23], síntesis por descomposición térmica, reacciones sol-gel[35, 22], entre otras. Cada tipo de síntesis determinará las características físico-químicas de las NPs, costos de producción y rendimiento. El

grado de biocompatibilidad (según la aplicación), las propiedades estructurales como tamaño, geometría, cristalinidad y su correlación con las propiedades magnéticas del sistema son algunas de las características que dependerán del tipo de ruta química seleccionada.

4.1. Síntesis por descomposición térmica

Las nanopartículas estudiadas en el presente trabajo fueron obtenidas por descomposición térmica de precursores orgánicos de hierro.

La síntesis por descomposición térmica es uno de los métodos más empleados en la obtención de nanopartículas de óxidos de hierro debido a que su producción garantiza baja dispersión de tamaños y control sobre las propiedades estructurales como el tamaño final y la geometría, obteniéndose también nanopartículas con un alto grado de cristalinidad[30, 10, 9, 8, 27].

Uno de los primeros reportes de síntesis de NPs de óxidos de hierro (específicamente de magnetita) mediante descomposición térmica de un paso lo realizó el grupo de S. Sun[33] en el año 2002. El método consistió en el calentamiento progresivo de los reactivos utilizando como precursor el $Fe_{(III)acac}$ (acetilacetato de hierro), utilizaron ácido oleico y oleilamina como surfactantes, y fenil éter como solvente. El resultado fueron partículas de magnetita de aproximadamente 4 nm. Posteriormente el tamaño de las nanopartículas fue incrementado hasta 20 nm mediante su uso como semillas durante una nueva síntesis[33, 15].

Los parámetros estructurales de las nanopartículas obtenidas por descomposición térmica y su control durante una síntesis dependen de factores como la

relación molar entre el precursor de hierro y el surfactante, la elección del solvente utilizado (variando el punto de ebullición) y la rampa de temperatura durante el proceso de calentamiento[9, 27]. En el desarrollo del proyecto de doctorado fueron sintetizadas un amplio número de muestras variando los parámetros mencionados y los reactivos utilizados con el fin de obtener sistemas de NPs con propiedades cercanas a las de la magnetita bulk, manteniendo el tamaño de las partículas dentro del límite de monodominio magnético y mediante la repetición de síntesis estudiar la reproducibilidad de los materiales obtenidos.

En una síntesis típica de nanopartículas de magnetita reaccionan 2 mmol de $Fe(III)_{acac}$, 8 mmol de surfactante y 50 mL de benzil-éter dentro de un balón de 150 mL de tres bocas. La síntesis se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte de N_2 y agitación magnética. El tipo de rampa de temperatura escogida influye en la geometría y el tamaño final de las nanopartículas. Durante este proyecto se emplearon dos tipos de rampas de temperatura en síntesis. Una rampa con pausa de 1 h a $200^\circ C$ y otra rampa continua desde temperatura ambiente hasta temperatura de reflujo¹ a una tasa de calentamiento de $\sim 3^\circ C/min$ en cada caso. Posteriormente, la solución es mantenida en reflujo durante un tiempo determinado y después es enfriada hasta temperatura ambiente. Finalmente, se agregan 30 mL de etanol para precipitar la solución. La muestra obtenida es lavada por centrifugado mediante la adición de tolueno y etanol para facilitar la precipitación de las nanopartículas. La muestra en polvo es obtenida secando el precipitado en vacío[17]. La figura 4.1 muestra un esquema del montaje experimental en donde se desarrolla la síntesis.

En general, la síntesis por descomposición térmica puede dividirse en tres fases principales, este proceso sigue el modelo de LaMer de nucleación y formación de

¹Temperatura ligeramente superior a la de ebullición normal del disolvente. En este caso, el benzil éter ($290^\circ C$)

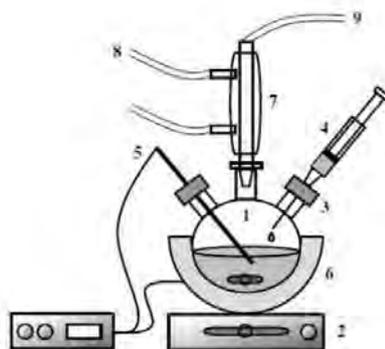


Figura 4.1: Montaje experimental. (1) Balón de tres bocas de 150mL. (2) Agitador magnético. (3) Tapones de sellado en silicona. (4) Jeringa para la adición de reactivos. (5) Sensor y control de temperatura. (6) Manta calefactora. (7) Condensador. (8) Refrigeración con agua. (9) Flujo de gas de N_2 .

nanocristales [20, 33]. La imagen 4.2 muestra un esquema de este modelo.

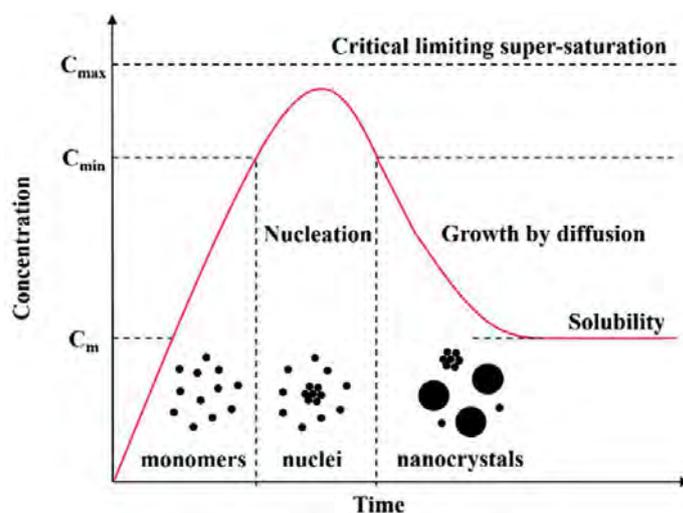


Figura 4.2: Esquema del proceso de formación y crecimiento de cristales de LaMer [6]

Durante la primera etapa (I), la temperatura de reacción incrementa gradualmente hasta que es suficiente para que el precursor de hierro reaccione junto con el agente reductor (en este caso también surfactante) y aumente la concentra-

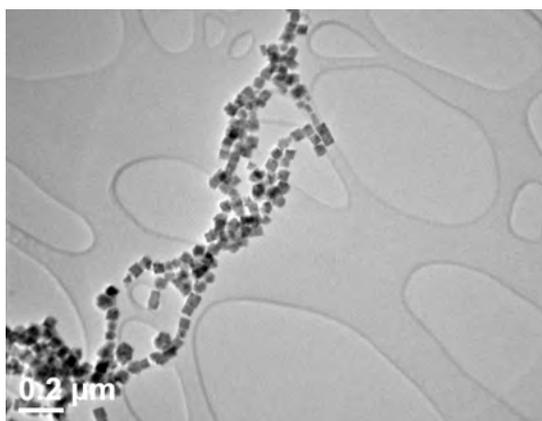


Figura 4.3: Nanocubos de óxido de hierro recubiertos con ácido oleico. Obtención por descomposición térmica de $Fe(III)_{acac}$

ción de monómeros en la solución. En la segunda etapa (II), la concentración de monómeros llega a supersaturación y es aquí donde comienza la formación de núcleos. En esta etapa, la cantidad de núcleos aumenta a medida que se reduce la de monómeros. Al rededor de $200^{\circ}C$ tiene lugar la reacción de intercambio entre el acetilacetato y el surfactante para generar el complejo precursor de los núcleos. Esta reacción de intercambio no está totalmente favorecida y por lo tanto es de cinética lenta. Una vez se han generado precursores de las partículas, la temperatura se eleva hasta el punto de ebullición del solvente. Su aumento suave provoca la descomposición de las especies precursoras, resultando en núcleos de magnetita. Por último, en la tercera etapa (III), se produce el crecimiento de los nanocristales mediados por el equilibrio entre los átomos en la superficie del cristal y aquellos que se encuentran en la solución en un proceso llamado maduración de Ostwald[1].

Como se había mencionado anteriormente, uno de los objetivos de este proyecto es la fabricación de NPs que puedan ser reproducibles en un alto porcentaje de sus propiedades estructurales y magnéticas. Con este propósito, se realizaron

varias síntesis durante todo el proyecto en las cuales se variaron diferentes parámetros de síntesis como la rampa de temperatura, los surfactantes utilizados y los tiempos en temperatura de reflujo. La tabla 4.1 muestra un resumen de las muestras obtenidas especificando el surfactante empleado, el tipo de rampa de temperatura durante la síntesis, el tiempo de reflujo y en algunos casos el tamaño y la geometría final obtenidos.

Tabla 4.1: Resumen de muestras y parámetros de síntesis. \sim : rampa de temperatura con pausa en 200°C; $/$: rampa de temperatura continua hasta reflujo. *Uso de 1,2-Hexadecanediol como agente reductor.

Muestra	Surfactante	Rampa temperatura	Tiempo reflujo (h)	Tamaño medio (nm)
22.07.16	Ácido oléico*	\sim	1.5	—
15.09.16	Ácido decanoico	\sim	1	—
16.09.16	Ácido oléico	\sim	1.5	—
M1	Ácido oléico	$/$	2	esferas 12
M2	Ácido decanoico	$/$	2	esferas bimodal 12 y 22
08.12.16	Ácido palmítico	$/$	2	—
M3	Ácido palmítico	$/$	2	flores 52
C1	Ácido palmítico	$/$	0.5	cubos 39
24.05.17	Ácido palmítico	\sim	1	—
M4	Ácido palmítico*	$/$	2	esferas 25
C2	Ácido palmítico	$/$	0.5	cubos 45
07.03.18	Ácido palmítico	$/$	---	—
C3	Ácido palmítico	$/$	---	cubos 36
10.05.18	Ácido palmítico	$/$	---	—
10.06.18	Ácido palmítico	$/$	---	—
C4	Ácido palmítico	$/$	---	cubos 38
12.12.18	Ácido palmítico	$/$	---	—
24.09.19	Ácido palmítico	$/$	---	—

4.1.1. Nanocubos de magnetita

Durante el segundo año de doctorado se logró una síntesis reproducible de nanocubos de magnetita con propiedades estructurales de alta calidad y propiedades magnéticas muy interesantes desde el punto de vista de aplicaciones y fundamentos fenomenológicos. Estos nanocubos son el foco central en el que se desarrolla la presente investigación. El uso de ácido palmítico en la síntesis de nanocubos de magnetita se presenta en este trabajo como una novedad respecto a lo reportado en la literatura[33, 30, 10, 9, 27]. Inicialmente la introducción de este ácido graso como surfactante se pensó como un medio efectivo para generar dispersiones sólidas una vez obtenidas las nanopartículas.

El ácido palmítico es un ácido graso con una cadena de 16 átomos de carbono, tiene punto de ebullición de $\sim 350^{\circ}C^2$ y una buena solubilidad en benzil éter. Estas propiedades lo hacen muy similar al ácido oleico³ que se emplea usualmente en las síntesis de descomposición térmica de $Fe(III)_{acac}$. La diferencia más importante es que el ácido palmítico no presenta un doble enlace en su cadena carbonada. Debido a estas similitudes entre ambos, es válido asumir que los regímenes de temperaturas en el mecanismo de LaMer (nucleación y crecimiento) son iguales. Sin embargo, es bien conocido que el tamaño y la geometría de las nanopartículas dependen del tipo de ácido graso escogido[30, 9]. En general, cuando se utiliza ácido oleico como surfactante, se producen nanopartículas con tamaños entre 5 nm – 20 nm con geometría esférica[33, 34, 27]. Sin embargo, existen reportes de nanocubos de magnetita obtenidos usando ácido oleico, en donde las relaciones surfactante:precursor de hierro son modificadas considerablemente para controlar la geometría[37, 18, 12].

²<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0530.htm>

³https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/oleic_acid

Se ha reportado que la formación de nanopartículas con geometría cúbica se debe a la disolución y reconstrucción de la superficie. Durante este proceso, las caras $\{111\}$ crecen mucho más rápido debido a que tienen la mayor energía[32] y el grupo carboxílico del surfactante se une preferentemente a las caras de baja energía $\{100\}$ reduciendo su velocidad de crecimiento[12, 36, 18, 37].

4.2. Intercambio de ligandos

Una de las ventajas de la síntesis de nanopartículas de magnetita mediante descomposición térmica es que proporciona un excelente control del tamaño final de las NPs y en algunos casos, de la geometría. Sin embargo, para la posterior aplicación en terapias mediante hipertermia magnética, éstas partículas no son buenas candidatas debido a que son estables en solventes orgánicos como tolueno, hexano, cloroformo, etc., que no son biocompatibles. Es necesario entonces cambiar el recubrimiento de las NPs obtenidas por descomposición térmica para que puedan dispersarse fácilmente en solventes polares.

Existen diversos procedimientos de intercambio de ligandos reportados en la literatura[19, 21, 14, 11, 31]. Durante este proyecto se propuso un método de intercambio de ligandos fácil y simple en el que no fue necesario el uso de reactivos adicionales a los medios dispersores usuales. El intercambio de ligandos para lograr la estabilidad de las NPs en agua se realizó mediante agitación mecánica prolongada de una solución de NPs en tolueno, ácido cítrico y agua. Inicialmente, se propuso realizar el procedimiento siguiendo el protocolo reportado por Korpany et. al[19] en el que el proceso de intercambio de ligandos es realizado en un molino. Sin embargo, la baja energía necesaria para la agitación de la muestra,

sumada con el tiempo necesario para garantizar un buen resultado, provocaron el excesivo calentamiento del equipo de molienda utilizado y fue necesario encontrar otra estrategia para llevar a cabo la agitación mecánica prolongada. Se decidió entonces emplear un equipo de rotación de tubos de ensayo con velocidad variable y se obtuvieron buenos resultados (ver figura 4.4). El procedimiento definitivo se describe a continuación.

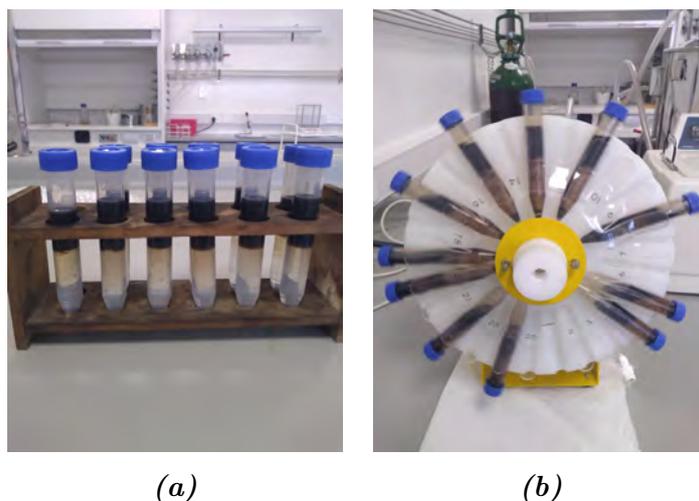


Figura 4.4: *Proceso de intercambio de ligandos en rotador de tubos. (a) Solución a procesar: muestras de NPs dispersas en tolueno, ácido cítrico y agua. (b) Agitación mecánica de muestras por rotación.*

- 1 A una cantidad de 2 mL de solución de NPs en tolueno (10 mg/mL) se le adicionaron 200 mg de ácido cítrico y 10 mL de agua.
- 2 La solución resultante se dejó en un sonicador durante 5 min.
- 3 Después del proceso anterior, la solución se agitó mecánicamente en un rotador de tubos de ensayo a una velocidad de 5 rev/min durante dos días.
- 4 Las nanopartículas fueron separadas por centrifugación mediante una adición generosa de tolueno para retirar el exceso de surfactante orgánico

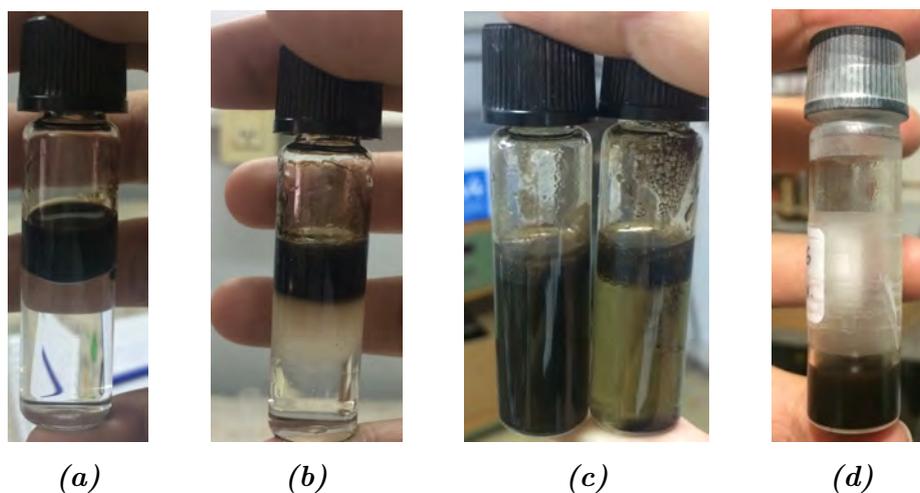


Figura 4.5: (a) Solución de NPs en tolueno y adición de agua. (b) Solución de NPs, ácido cítrico y agua después de sonicación. (c) Solución final después de agitación mecánica. (d) Solución de NPs en agua.

resultante.

La figura 4.5 muestra el resultado por etapas del procedimiento de intercambio de ligandos. Es preciso decir que el rendimiento promedio de este proceso es del 60 %.

Para verificar el éxito de este proceso se realizaron análisis de termogravimetría (TG) para estimar la fracción de masa de óxido de hierro presente en una muestra de NPs con su recubrimiento de ácido graso inicial (en este caso ácido palmítico) y para la misma muestra después del intercambio de ligandos (recubrimiento de ácido cítrico). Las medidas fueron realizadas en polvo de muestra de NPs en un equipo Shimatzu TG-50. Durante las mediciones, las muestras fueron mantenidas dentro de crisoles de platino y calentadas a una tasa constante de 10 K/min bajo un flujo de nitrógeno de 20 mL/min. Las medidas se La figura 4.6 muestra los resultados obtenidos. En el caso de la muestra recubierta con ácido palmítico (NPs@AP) se obtuvo una pérdida de masa del 10,6 % correspon-

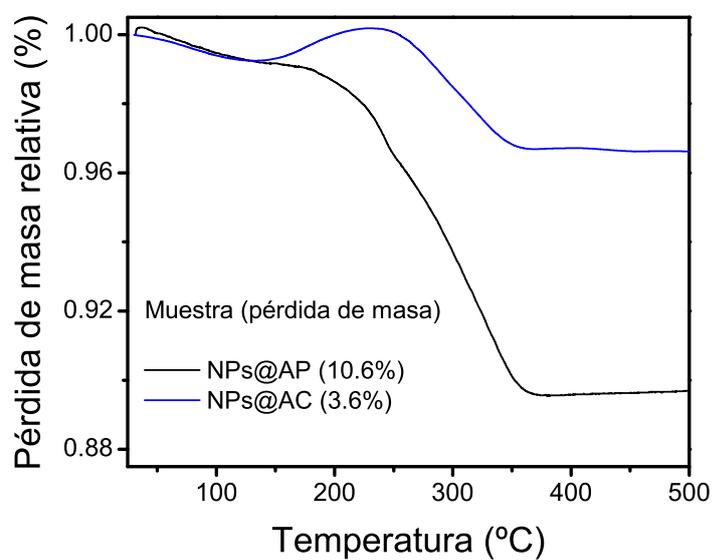


Figura 4.6: Resultados de medidas TG para una muestra de nanopartículas recubierta con ácido palmítico (negro) y una muestra obtenida mediante el proceso de intercambio de ligandos, recubierta con ácido cítrico (azul).

diente al recubrimiento; por otro lado, la masa perdida de recubrimiento para la muestra con ácido cítrico fue del 3,6%.

Bibliografía

- [1] Alemán, J. V., Chadwick, A. V., He, J., Hess, M., Horie, K., Jones, R. G., Kratochvíl, P., Meisel, I., Mita, I., Moad, G., Penczek, S., and Stepto, R. F. T. (2007). Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.*, 79(10):1801–1829.
- [2] Apesteguy, J. C., Kurlyandskaya, G. V., De Celis, J. P., Safronov, A. P., and Schegoleva, N. N. (2015). Magnetite nanoparticles prepared by coprecipitation method in different conditions. *Mater. Chem. Phys.*, 161:243–249.
- [3] Arbain, R., Othman, M., and Palaniandy, S. (2011). Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling. *Miner. Eng.*, 24(1):1–9.
- [4] De Carvalho, J. F., De Medeiros, S. N., Morales, M. A., Dantas, A. L., and Carriço, A. S. (2013). Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling. *Appl. Surf. Sci.*, 275:84–87.
- [5] Fazio, E., Santoro, M., Lentini, G., Franco, D., Guglielmino, S. P. P., and Neri, F. (2016). Iron oxide nanoparticles prepared by laser ablation: Synthesis, structural properties and antimicrobial activity. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 490:98–103.

- [6] Gauvin, H. (2017). *Synthesis of magnetic and thermosensitive iron oxide based nanoparticles for biomedical applications*. PhD thesis, Université de Bordeaux.
- [7] Ge, S., Shi, X., Sun, K., Li, C., Uher, C., Baker, J. R., Banaszak Holl, M. M., and Orr, B. G. (2009). Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties. *J. Phys. Chem. C*, 113(31):13593–13599.
- [8] 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):3080–3091.
- [9] Guardia, P., Labarta, A., and Batlle, X. (2011). Tuning the Size, the Shape, and the Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 115(2):390–396.
- [10] Guardia, P., Pérez, N., Labarta, A., and Batlle, X. (2010). Controlled synthesis of iron oxide nanoparticles over a wide size range. *Langmuir*, 26(8):5843–5847.
- [11] Hatakeyama, M., Kishi, H., Kita, Y., Imai, K., Nishio, K., Karasawa, S., Masaike, Y., Sakamoto, S., Sandhu, A., Tanimoto, A., Gomi, T., Kohda, E., Abe, M., and Handa, H. (2011). A two-step ligand exchange reaction generates highly water-dispersed magnetic nanoparticles for biomedical applications. *J. Mater. Chem.*, 21(16):5959–5966.
- [12] Ho, C. H., Tsai, C. P., Chung, C. C., Tsai, C. Y., Chen, F. R., Lin, H. J., and Lai, C. H. (2011). Shape-controlled growth and shape-dependent cation site occupancy of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles. *Chem. Mater.*, 23(7):1753–1760.

- [13] Hu, L., Percheron, A., Chaumont, D., and Brachais, C. H. (2011). Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: Magnetite, maghemite and hematite. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 60(2):198–205.
- [14] Huang, G., Zhang, C., Li, S., Khemtong, C., Yang, S. G., Tian, R., Minna, J. D., Brown, K. C., and Gao, J. (2009a). A novel strategy for surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles for lung cancer imaging. *J. Mater. Chem.*, 19(35):6367–6372.
- [15] Huang, J. H., Parab, H. J., Liu, R. S., Lai, T. C., Hsiao, M., Chen, C. H., Tsai, D. P., and Hwu, Y. K. (2009b). The Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles via Seed-Mediated Process and its Cytotoxicity Studies. *IFMBE Proc.*, 23:802–805.
- [16] Iwamoto, T. and Ishigaki, T. (2013). Fabrication of iron oxide nanoparticles using laser ablation in liquids. *J. Phys. Conf. Ser.*, 441(1):1–6.
- [17] Jeun, M., Lee, S., Kyeong Kang, J., Tomitaka, A., Wook Kang, K., Il Kim, Y., Takemura, Y., Chung, K. W., Kwak, J., and Bae, S. (2012). Physical limits of pure superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for a local hyperthermia agent in nanomedicine. *Appl. Phys. Lett.*, 100(9):3–7.
- [18] Kim, D., Lee, N., Park, M., Kim, B. H., An, K., and Hyeon, T. (2009). Synthesis of Uniform Ferrimagnetic Magnetite Nanocubes - Journal of the American Chemical Society (ACS Publications). *J. Am. Chem. Soc.*, 131(2):454–5.
- [19] Korpany, K. V., Mottillo, C., Bachelder, J., Cross, S. N., Dong, P., Trudel, S., Frišćić, T., and Blum, A. S. (2016). One-step ligand exchange and switching from hydrophobic to water-stable hydrophilic superparamagnetic iron oxide

- nanoparticles by mechanochemical milling. *Chem. Commun.*, 52(14):3054–3057.
- [20] Lamer, V. K. and Dinegar, R. H. (1950). Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, 72(11):4847–4854.
- [21] Lattuada, M. and Hatton, T. A. (2007). Functionalization of monodisperse magnetic nanoparticles. *Langmuir*, 23(4):2158–2168.
- [22] Lemine, O. M., Omri, K., Zhang, B., El Mir, L., Sajieddine, M., Alyamani, A., and Bououdina, M. (2012). Sol-gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles and their magnetic properties. *Superlattices Microstruct.*, 52(4):793–799.
- [23] Li, J., Shi, X., and Shen, M. (2014). Hydrothermal synthesis and functionalization of iron oxide nanoparticles for MR imaging applications. *Part. Part. Syst. Character.*, 31(12):1223–1237.
- [24] Mahdavi, M., Ahmad, M. B., Haron, M. J., Namvar, F., Nadi, B., Ab Rahman, M. Z., and Amin, J. (2013). Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Molecules*, 18(7):7533–7548.
- [25] Mascolo, M. C., Pei, Y., and Ring, T. A. (2013). Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases. *Materials (Basel)*, 6(12):5549–5567.
- [26] Massart, R. (1981). Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Trans. Magn.*, 17(2):1247–1248.

- [27] Orozco-Henao, J. M., Coral, D. F., Muraca, D., Moscoso-Londoño, O., Mendoza Zélis, P., Fernandez Van Raap, M. B., Sharma, S. K., Pirota, K. R., and Knobel, M. (2016). Effects of Nanostructure and Dipolar Interactions on Magnetohyperthermia in Iron Oxide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 120(23):12796–12809.
- [28] Petcharoen, K. and Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 177(5):421–427.
- [29] Riaz, S., Bashir, M., and Naseem, S. (2014). Iron oxide nanoparticles prepared by modified co-precipitation method. *IEEE Trans. Magn.*, 50(1):1–4.
- [30] Roca, A. G. (2009). *Alejandro Gómez Roca*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid.
- [31] Song, H. T., Choi, J. S., Huh, Y. M., Kim, S., Jun, Y. W., Sun, J. S., and Cheon, J. (2005). Surface modulation of magnetic nanocrystals in the development of highly efficient magnetic resonance probes for intracellular labeling. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(28):9992–9993.
- [32] Song, Q. and Zhang, Z. J. (2004). Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(19):6164–6168.
- [33] Sun, S. and Zeng, H. (2002). Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(28):8204–8205.
- [34] Sun, S., Zeng, H., Robinson, D. B., Raoux, S., Rice, P. M., Wang, S. X., and Li, G. (2004). Monodisperse MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe, Co, Mn}$) Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(1):273–279.

- [35] Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, M., and Zou, G. (2007). Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method. *J. Magn. Magn. Mater.*, 309(2):307–311.
- [36] Yang, H. and Hasegawa, D. (2008). Facile synthesis, phase transfer, and magnetic properties of monodisperse magnetite nanocubes. *IEEE Trans. Magn.*, 44(11):3895–3898.
- [37] Yang, H., Ogawa, T., Hasegawa, D., and Takahashi, M. (2008). Synthesis and magnetic properties of monodisperse magnetite nanocubes. In *J. Appl. Phys.*, volume 103.

Capítulo 5

Resultados y análisis

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos de la caracterización estructural y de propiedades magnéticas de NPs obtenidas por síntesis por descomposición térmica presentadas en el capítulo 4. Las muestras seleccionadas son aquellas de la tabla 4.1 mostrada en dicho capítulo y de las cuales se especificaron tamaño medio y geometría.

5.1. Caracterización estructural

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización estructural de las nanopartículas obtenidas. Este tipo de caracterización se fundamenta en dos tipos de mediciones experimentales diferentes y complementarias entre sí. La obtención de imágenes *TEM* y medidas de SAXS en dispersiones líquidas.

Para la observación de nanopartículas en imágenes *TEM*, se prepara una suspensión de NPs a una concentración aproximada de 0,1 mg/mL en agua o tolueno según sea el caso. Esta suspensión es puesta en sonicación durante 15 min aproximadamente. La muestra a estudiar se prepara secando una gota de la

suspensión sobre una grilla de carbono TedPella. Las imágenes obtenidas son analizadas posteriormente con ayuda del software Digital Micrograph. En el caso de las medidas SAXS, una suspensión de nanopartículas con una concentración de 10 mg/mL es puesta en capilares de vidrio a 2,4 m de distancia del detector. Los resultados se presentan como la intensidad dispersada por la muestra en función del vector de dispersión.

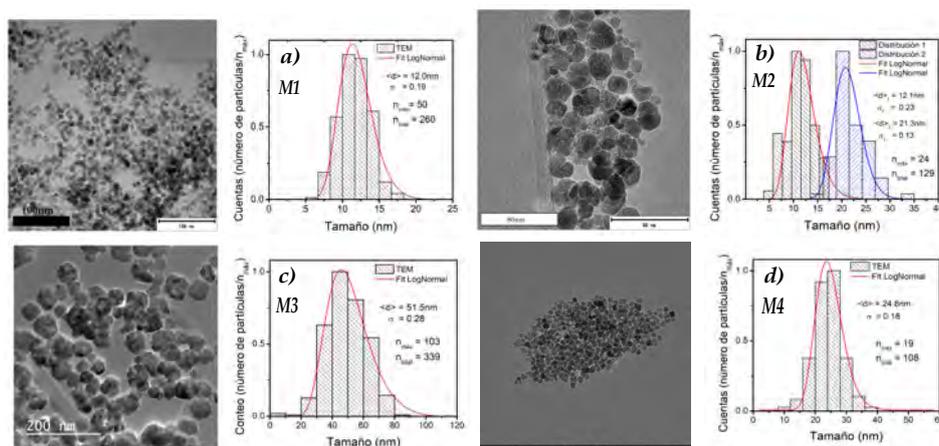
5.1.1. Caracterización estructural por imágenes *TEM*

Tal y como fue mencionado en el capítulo 4, dentro de las partículas obtenidas durante este proyecto de investigación un grupo de ellas mostraron una geometría cúbica bien definida. Con el fin de diferenciar las propiedades magnéticas y estructurales de las NPs estudiadas, se presentarán los resultados dividiendo en dos grupos a dichas muestras. El primer grupo corresponde a las partículas que no presentan geometría cúbica y el segundo a las partículas que sí presentan esta característica.

5.1.1.1. Nanopartículas que no presentan geometría cúbica

A continuación se presentan imágenes *TEM* de NPs que presentan geometrías diferentes a la cúbica. Desde ahora, éstas muestras serán identificadas como *M1*, *M2*, *M3* y *M4*. En la figura 5.1 se muestran las distribuciones de tamaño obtenidas por conteo simple y los ajustes correspondientes mediante funciones tipo Log-normal. El tamaño medio y la dispersión obtenida del ajuste se muestra en cada caso. La condiciones de síntesis en la obtención de estas NPs se especifican al final de la figura.

Es importante notar que mediante este tipo de caracterización es posible validar el cambio en los parámetros de síntesis dependiendo del tipo de nanoestructura que se desea. En diferentes aplicaciones es necesario conocer el tamaño



a) M1 Surfactante: ácido oleico. Rampa de temperatura en dos etapas. Tiempo de reflujo: 1.5h
 b) M2 Surfactante: ácido decanoico. Rampa de temperatura en una etapa. Tiempo de reflujo: 2h
 c) M3 Surfactante: ácido palmítico. Rampa de temperatura en una etapa. Tiempo de reflujo: 2h
 d) M4 Surfactante: ácido palmítico. Uso de 1,2-hexadecanediol como agente reductor.
 Rampa de temperatura en una etapa. Tiempo de reflujo: 0.5h

Figura 5.1: Imágenes TEM y distribuciones de tamaño de partículas sintetizadas por descomposición térmica. Dependencia del tamaño y la geometría a partir de parámetros de síntesis. Identificación de muestras: a) M1, b) M2, c) M3, d) M4.

y también la forma de las NPs a fin de mejorar su desempeño. Con este tipo de síntesis se obtiene un amplio abanico estructural para estos sistemas.

Una herramienta fundamental que ofrece el estudio de imágenes TEM en la caracterización estructural es la determinación de los planos cristalinos presentes en las NPs. Estos pueden observarse en imágenes de alta resolución de partículas aisladas. La figura 5.2 es un ejemplo. Aquí, se escogieron imágenes de alta resolución correspondientes a tres de los sistemas presentados en la figura 5.1. En cada caso se muestra la transformada de Fourier de la imagen original y seguidamente una imagen resaltando en color los planos cristalinos de las NPs que son visibles con la técnica.

El proceso para determinar los planos es el siguiente: 1) Se realiza la trans-

formada de Fourier de la imagen original; 2) Se enmascaran los puntos de difracción de la imagen transformada para luego realizar una anti-transformada de tal manera que se obtiene la imagen *TEM* nuevamente pero esta vez con sólo la información que se desea; 3) Se resaltan con color los planos que se han obtenido a partir de la máscara en el punto 2. Sabiendo que el sistema en estudio se compone de nanopartículas de magnetita, suponemos entonces una red FCC de la cual a partir de los planos cristalinos y la distancia entre planos es posible obtener el parámetro de red en cada caso mediante la relación:

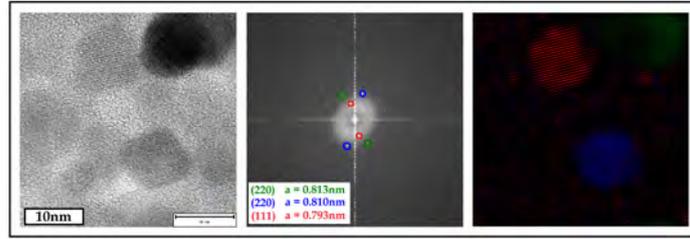
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.1)$$

donde d es la distancia entre planos, a es el parámetro de red y h, k, l son los índices de Miller. El parámetro de red determinado se muestra en el inset de las imágenes en la figura 5.2.

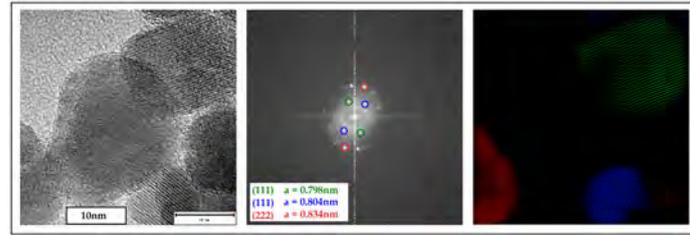
5.1.1.2. Nanopartículas con geometría cúbica

A continuación se presentan imágenes *TEM* de NPs que presentan geometría cúbica. A partir de ahora, estas muestras serán identificadas como *C1*, *C2*, *C3* y *C4*. Al igual que en la sección anterior, en la figura 5.3 se muestran las distribuciones de tamaño obtenidas por conteo simple de más de 300 partículas en cada caso. La cuantificación de estos estimadores estadísticos se realiza mediante ajuste de funciones tipo Log-normal a los histogramas de distribución de tamaños. El tamaño medio y la dispersión obtenida del ajuste se muestra en cada caso. Es posible apreciarse una geometría cúbica bien definida en cada caso con tamaño promedio de 39 nm y muy baja desviación estándar derivada del ajuste. Estos resultados demuestran la buena reproducibilidad de la síntesis de nanocubos altamente monodispersos.

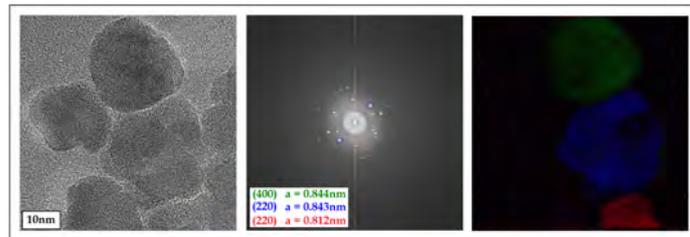
La figura 5.4 muestra imágenes *TEM* de nanocubos aislados de las muestras



(a) $M1$



(b) $M3$



(c) $M4$

Figura 5.2: Determinación de planos cristalinos y parámetros de red

ya presentadas en la figura 5.3. Los planos (400) y (220) de una estructura FCC son resaltados en color azul y rojo mediante el mismo procedimiento descrito en la sección anterior para partículas no cúbicas. Estos NCs muestran un alto grado de cristalinidad con crecimiento en las caras $\{100\}$. Este resultado está en concordancia con otros sistemas de nanocubos de magnetita reportados en la literatura [14, 25, 13]. La correlación de estas propiedades estructurales con las propiedades magnéticas ha sido también reportado en la literatura en donde se concluye que los planos cristalinos bien definidos en los NCs contribuyen al

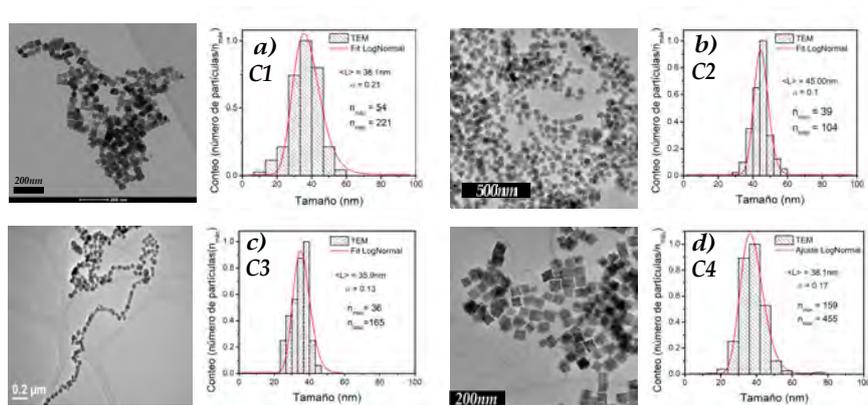


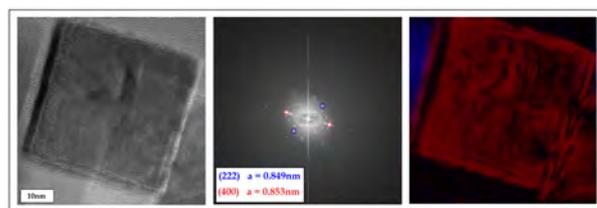
Figura 5.3: Imágenes *TEM* y distribuciones de tamaño de partículas con geometría cúbica sintetizadas por descomposición térmica. Identificación de muestras: a) C1, b) C2, c) C3, d) C4.

incremento en la anisotropía superficial[28, 18].

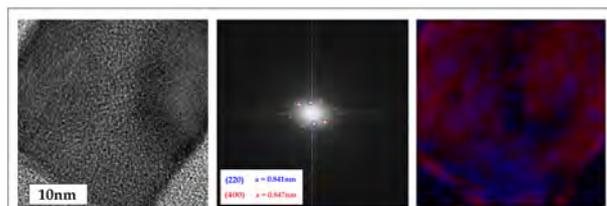
A partir de las imágenes *TEM* y el análisis subsecuente, puede concluirse que los nanocubos obtenidos son monocristalinos, con distribución de tamaño muy reducida y que por su tamaño medio se encuentran por debajo del límite de monodominio para la magnetita[1, 17]. La figura 5.5 tomada de la referencia[17] ilustra mejor esta situación. En el caso de los nanocubos presentados aquí, el lado del cubo se encuentra dentro del monodominio. Más aún, en este trabajo determinan experimentalmente que el tamaño crítico monodominio tiene un valor de 75(3) nm, valor que coincide con el teórico de 76 nm para nanopartículas cúbicas[4].

En especial, puede notarse en las imágenes que parece existir un ordenamiento en el mecanismo en que los nanocubos se unen para formar clústers evidenciando una tendencia a estructuras 2D de tipo cadena; esto se podrá comprobar más adelante con los resultados de las medidas de SAXS.

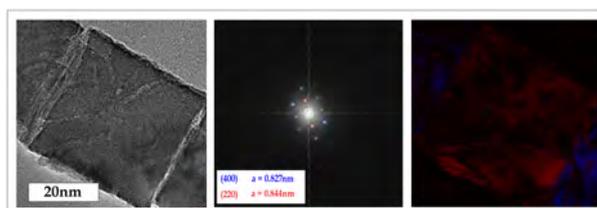
La tabla 5.1 presenta un resumen de los resultados de esta caracterización



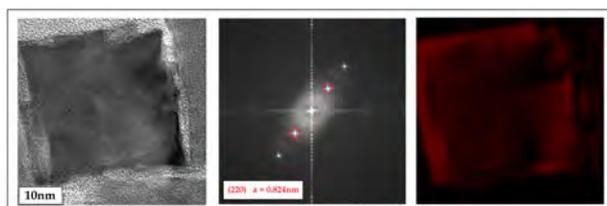
(a) C1



(b) C2



(c) C3



(d) C4

Figura 5.4: Determinación de planos cristalinos y parámetros de red para las partículas con geometría cúbica.

realizada en cada caso.

Hasta este punto hemos comprobado mediante el análisis de imágenes *TEM* que la ruta química elegida permite obtener NPs con diferentes tamaños, baja dispersión, geometrías esféricas y cúbicas mediante pequeñas variaciones en los

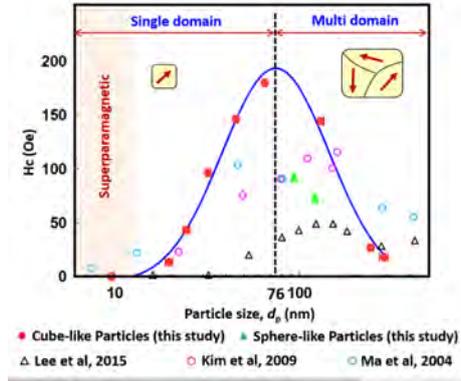


Figura 5.5: Relación entre el tamaño medio de partícula y el campo coercitivo. La línea azul muestra la tendencia en la relación para nanopartículas cúbicas de Fe_3O_4 [17].

Tabla 5.1: Parámetros estructurales obtenidos a partir de las imágenes TEM de las muestras estudiadas.

Muestra	Geometría	Tamaño medio (nm)	Desviación estándar (nm)
M1	Esférica	12.0	2.3
M2	Esférica/Flor	12.1/21.3	2.8/2.8
M3	Flor	51.5	14.7
M4	Esférica	24.8	4.5
C1	Cúbica	38.1	8.1
C2	Cúbica	45.0	4.1
C3	Cúbica	35.9	4.7
C4	Cúbica	38.1	6.4

parámetros de síntesis como el tipo de rampa de calentamiento y los reactivos utilizados. Se evidenció también que la síntesis que resulta en partículas cúbicas es reproducible en cuanto a la forma y tamaño de las muestras obtenidas. A con-

tinuación complementaremos estos resultados con la caracterización estructural mediante medidas de SAXS en una de las muestras de nanocubos.

5.1.2. Caracterización estructural por medidas de SAXS

En esta sección se muestran resultados y análisis de las medidas de SAXS realizadas en la muestra de nanocubos etiquetada como *C1* con un tamaño medio *TEM* de 38,1(8,1) nm. Las medidas se realizaron en una dispersión de 10 g/L de muestra en tolueno y agua (Ahora muestras *C1* y *C1A*). De los resultados es posible obtener información sobre el grado de aglomeración y la forma de clúster. Los patrones de intensidad de SAXS fueron ajustados considerando un factor de forma cúbica junto con una distribución tipo Log-normal de tamaños. La formación de clústers debido a las interacciones entre partículas fue tomada en cuenta mediante un factor de estructura tipo fractal de masa. Por otro lado, la contribución a la intensidad de dispersión por parte de partículas aisladas fue modelada considerando interacciones locales de volumen excluido en primera aproximación mediante un potencial de esferas duras. Estos ajustes realizados sobre partículas cúbicas con configuración espacial aleatoria se realizó mediante un programa de Matlab[®] desarrollado específicamente para este fin, donde fue necesario calcular la convolución del factor qr en $I(q, r)$ con una distribución Log-Normal de r para todos los ángulos posibles de 0 a $\pi/2$ e integrar la función resultante junto con el factor de estructura para finalmente obtener los parámetros de ajuste del resultado experimental.

La figura 5.6 muestra los patrones de intensidad SAXS experimentales y el ajuste correspondiente en cada caso.

En valores bajos del vector de dispersión q , los patrones de intensidad SAXS son consistentes con la existencia de agregados de nanopartículas. Para valores cercanos a $q \sim 0,2\text{nm}^{-1}$, los patrones de dispersión muestran un leve incremento

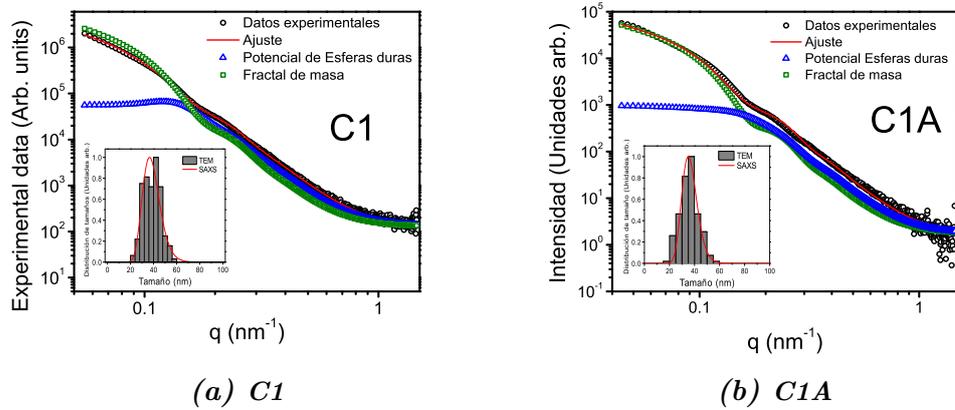


Figura 5.6: Medidas de intensidad SAXS para partículas cúbicas dispersas en (a) Tolueno y (b) Agua

relacionado al tamaño medio de los NCs. En el inset de la figura 5.6 se puede apreciar la excelente concordancia entre las distribuciones de tamaño obtenidas por histogramas a partir de imágenes *TEM* y las obtenidas por ajuste de intensidad SAXS. La tabla 5.2 muestra los parámetros de ajuste obtenidos para ambos tipos de dispersión. Las dos funciones de distribución de tamaño tienen valores de parámetros muy similares. En el caso de los factores de estructura, un valor cercano a 0,5 en la fracción de volumen f_p indica que los NCs tienden a formar clusters en ambos tipos de coloide. La forma de los clústers está definida por la dimensión fractal $d_f \sim 2$ que corresponde a una formación de estructura plana.

El límite superior de tamaño de clúster ξ fue fijado en 114nm que es el valor más bajo posible tal que es congruente con el primer punto experimental mediante la relación $2\pi/\xi = 0,04\text{nm}^{-1}$ [29]. Los resultados obtenidos están en excelente acuerdo con lo observado en las imágenes *TEM* donde fue evidenciada la formación de clústers y su tendencia a formar arreglos de estructuras planas y de tipo cadena; este tipo de estructuras también se han citado en la literatura[20].

A continuación se muestran resultados de mediciones de intensidad SAXS de

Tabla 5.2: Parámetros de ajuste SAXS. Lado medio de partícula L_0 , desviación estándar s (nm), fracción de volumen local de partículas f_p , tamaño de clúster ξ (nm) y dimensión fractal d_f .

Muestra	L_0 (nm)	s (nm)	f_p	ξ (nm)	d_f
C1	38(3)	1.7(9)	0.52(2)	114	1.8(2)
C1A	37(2)	1.1(4)	0.50(4)	114	2.0(2)

muestras de nanopartículas de magnetita con tamaños y geometría diferentes a las presentadas. Estas muestras fueron realizadas durante la investigación correspondiente a la Maestría en el laboratorio de bajas temperaturas del Instituto de Física Gleb Wataghin en la Universidad Estadual de Campinas. Las muestras corresponden a nanopartículas de magnetita sintetizadas bajo la misma técnica de descomposición térmica. La figura 5.7 muestra los resultados de las medidas de intensidad SAXS con su respectivo ajuste[23]. En cada caso está especificado el tipo de factor de estructura. Para las tres muestras se utilizó un factor de forma esférica. Estos resultados son presentados a modo de comparación entre las partículas cúbicas obtenidas durante este proyecto y nanopartículas con tamaños y geometrías diferentes.

Las diferencias más evidentes respecto a los resultados anteriores se ven reflejadas en el tamaño medio y el grado de agregación determinado por la dimensión fractal d_f . En especial, la muestra M_{19}^{O2} de la cual se obtuvo un valor de dimensión fractal cercano a 3, indicando que los agregados tienden a formar una estructura

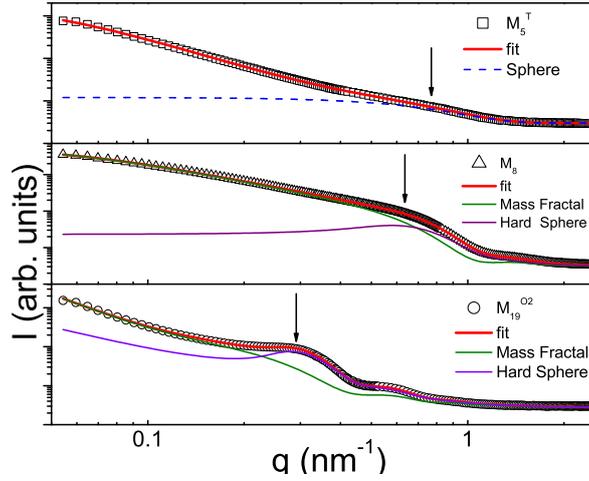


Figura 5.7: Medidas de intensidad SAXS de nanopartículas de magnetita. M_5^T : NPs esféricas de 5nm; M_8 : NPs esféricas de 8nm; M_{19}^{O2} : NPs hexagonales de 19nm.

Tabla 5.3: Parámetros de ajuste SAXS. Tamaño medio de partícula D_0 , desviación estándar s (nm), fracción de volumen local de partículas f_p , tamaño de clúster ξ (nm) y dimensión fractal d_f .

Muestra	D_0 (nm)	s (nm)	f_p	ξ (nm)	d_f
M_5^T	4.5(2)	0.52(1)	–	20.1(1)	2.36(1)
M_8	7.0(4)	0.70(2)	0.31(3)	16.10(2)	1.94(2)
M_{19}^{O2}	18.6(2)	1.66(3)	0.46(1)	48.66(4)	2.92(8)

sólida en bloque, a diferencia de las otras muestras que tienden (al igual que los nanocubos) a formar estructuras planas.

Las propiedades estructurales estudiadas en esta sección serán relacionadas con las propiedades magnéticas que presenten las nanopartículas y que serán objeto de estudio en la siguiente sección.

5.2. Caracterización de propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de cada muestra fueron estudiadas mediante las medidas de magnetización d.c. Aproximadamente 5mg de cada muestra en polvo fueron medidos en cápsulas de gelatina selladas con cinta de teflón y colocadas en el porta-muestras del equipo correspondiente (ver capítulo 3).

5.2.1. Ciclos de magnetización en función del campo

Todos los ciclos de magnetización en función del campo a temperatura ambiente fueron realizados en el VSM. A continuación se muestran los resultados obtenidos de estas mediciones.

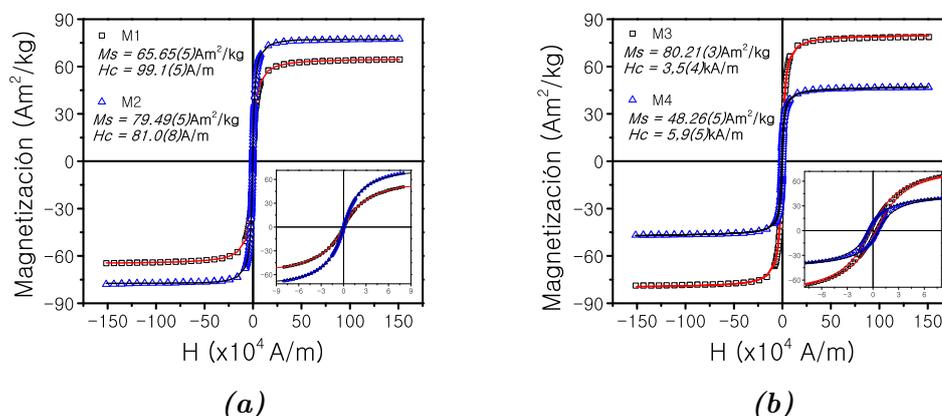


Figura 5.8: Ciclos de magnetización en función del campo aplicado para las muestras a) M1 y M2; b) M3 y M4. El inset muestra la zona de campos bajos. La magnetización de saturación y el campo coercitivo son especificados en cada caso.

Los ciclos de magnetización en función del campo aplicado se realizaron para las muestras presentadas en las secciones anteriores. La figura 5.8 muestra las curvas de magnetización a temperatura ambiente por masa de muestra para (a) $M1$ y $M2$; (b) $M3$ y $M4$. En cada caso se ha realizado un ajuste con una función de Langevin junto con una distribución Log-normal de momentos magnéticos siguiendo la ecuación 2.12 presentada en el capítulo 2.

Del ajuste se obtuvieron los valores de magnetización de saturación y campo coercitivo en cada caso. De estos resultados se puede determinar que las muestras $M1$ y $M2$ se encuentran en estado de equilibrio termodinámico o superparamagnético al ser su campo coercitivo casi nulo y por lo tanto se espera que el sistema se componga de nanopartículas monodominio[1, 17]. En el caso de la muestra $M2$, la cual presenta una distribución bimodal de tamaños, el resultado corresponde a la contribución de dos poblaciones de partículas con tamaño medio de 12 nm y 21 nm. Sin embargo, ambos tamaños se encuentran dentro de el límite monodominio de la magnetita, por lo tanto ambas poblaciones se encuentran en el estado de equilibrio. La diferencia en la magnetización de saturación para ambas muestras es esperada debido al tamaño de partícula en cada caso.

Una situación diferente se encuentra en la figura 5.8 (b), donde se muestran los ciclos de magnetización para las muestras $M3$ y $M4$. En este caso, ambos sistemas presentan un campo coercitivo mayor que en el caso anterior. Decimos entonces que para estas muestras el sistema se aleja un poco del equilibrio, en especial para la muestra $M3$, que son partículas de casi 50 nm y están en el límite superior de partículas monodominio de la magnetita. En este caso especial en el que las partículas presentan una estructura tipo flor, el campo coercitivo medido puede ser debido a la interacción entre partículas. Se espera que el valor de H_c

para estas partículas sea menor al esperado debido al tipo de estructura que presentan. Respecto a la magnetización de saturación, el valor presentado por la muestra *M3* es el esperado dado el tamaño medio de las nanopartículas. En el caso de la muestra *M4*, se observa una notable reducción de la magnetización de saturación respecto a las otras muestras, en particular la *M2* que tiene una población con tamaños similares; este resultado es debido principalmente a la acción del agente reductor *1,2-hexadecanediol* durante la síntesis. El efecto de este compuesto es controlar la oxidación de los iones Fe^{2+} ; en este caso, el resultado de una magnetización de saturación de $48 \text{ Am}^2/\text{kg}$ es una muestra del alto grado de oxidación de las nanopartículas. Se espera entonces que este sistema tenga una relación maghemita/magnetita muy alta lo que será presentado con más detalle en la sección de espectroscopía Mössbauer.

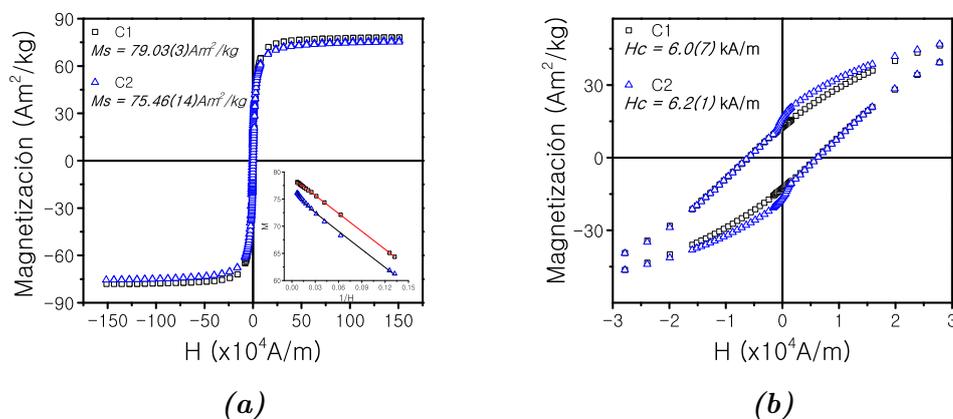


Figura 5.9: Ciclos de magnetización en función del campo aplicado para las muestras a) *C1* y *C2*. El inset muestra la zona de magnetización a campos altos en función de $1/H$. La magnetización de saturación se especifica en cada caso. b) Zona de campos bajos. Campo coercitivo especificado en cada caso.

Al igual que para las muestras anteriores, en las figuras 5.9 y 5.10 se presen-

tan las curvas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente de las muestras $C1$, $C2$ y $C3$, $C4$, respectivamente.

En ambas figuras (a) se presenta en el inset la zona de altos campos o de saturación con la magnetización en función de $1/H$. En este caso, las cuatro muestras de nanocubos presentan campos coercitivos altos que sugieren que las muestras están en estado bloqueado a temperatura ambiente. Por esta razón, un ajuste de la magnetización en función del campo aplicado mediante una función de Langevin no es apropiado. Por el contrario, una expresión de la magnetización en el límite de campos altos fue empleada para ajustar esta zona y obtener un valor para la magnetización de saturación. Esta expresión es llamada como «ley de aproximación» a la saturación[6]:

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{a}{H}\right) - \chi H \quad (5.2)$$

donde H es el campo aplicado, χ y a son constantes. Al ser medida en polvo, las NPs no pueden rotar físicamente y por ende la respuesta es asociada solamente a la relajación de Néel de los momentos magnéticos; de esta manera, las constantes son relacionadas con la anisotropía magnetocristalina y las direcciones de fácil/difícil magnetización[33]. El inset en las figuras 5.9 (a) y 5.10 (a) presenta un gráfico de M en función de $1/H$. Usando como función de ajuste la relación (5.2) se obtienen los valores de magnetización de saturación que se muestran en las mismas.

Respecto a los valores de campo coercitivo, todas las muestras presentan un comportamiento similar y aproximadamente con el mismo valor. Sin embargo, la muestra $C2$ presenta un comportamiento especial cerca de el cambio de signo en el campo aplicado que se observa como una disminución rápida de la magnetización. Este tipo de comportamiento se ha observado en muestras de na-

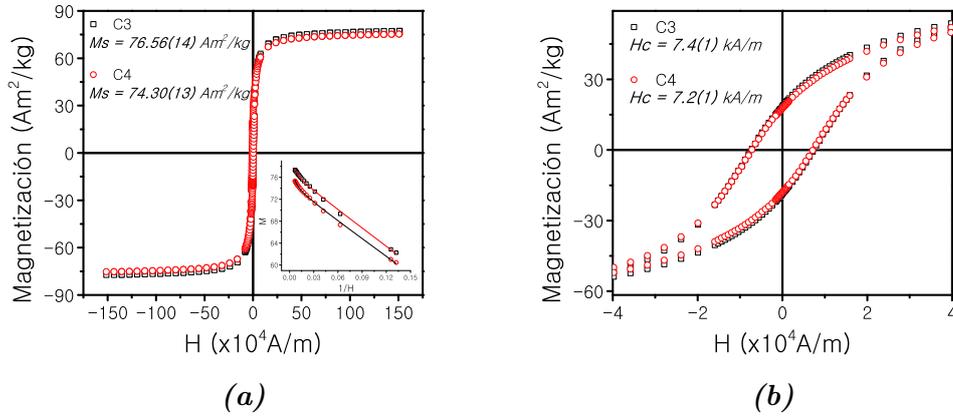


Figura 5.10: Ciclos de magnetización en función del campo aplicado para las muestras a) C3 y C4. El inset muestra la zona de magnetización a campos altos en función de $1/H$. La magnetización de saturación se especifica en cada caso. b) Zona de campos bajos. Campo coercitivo especificado en cada caso.

no partículas magnéticas que mediante fuertes interacciones dipolares minimizan la energía magnetostática abruptamente al formar estructuras tipo anillo[5]. Este tipo de comportamiento será analizado con mayor profundidad en el capítulo 6.

Comparando los resultados de ambos grupos de partículas se puede notar que las diferencias más importantes se encuentran en los valores de la magnetización de saturación. Estas diferencias están asociadas principalmente a la diferencia de tamaños y consecuentemente a las relaciones área/volumen en cada muestra. En el caso de la coercitividad, la relación entre el volumen de las partículas y la constante de anisotropía efectiva K aumentan la barrera que separa los estados de mínima energía de los momentos magnéticos (ver capítulo 2). Por lo tanto, una vez que los momentos magnéticos se encuentran orientados en la dirección del campo aplicado y el sistema tenga una magnetización no nula, el campo necesario para llevar al sistema a un valor de magnetización igual a cero dependerá de

la altura de la barrera de energía dada por KV , que depende de las propiedades estructurales de las NPs. La intensidad de las interacciones dipolares también juega un papel importante en la transición entre los mínimos de energía, o dicho de otra forma, en la altura de la barrera KV . El tipo de medida y la condición inicial del sistema es importante en este caso. Se inicia con la muestra en estado de saturación magnética; aquí los momentos magnéticos están alineados con la dirección del campo aplicado. La disminución total del campo desde este estado durante el ciclo no afecta en este caso a las partículas fuertemente interactuantes, que permanecen en la dirección establecida por el campo aplicado. La agitación térmica no logra ser suficiente para vencer la barrera de energía debida a la anisotropía efectiva y al campo de interacción entre partículas que tiende a fijar también los momentos magnéticos. De esta manera, cuando el campo aplicado es nulo, la muestra retiene su magnetización generando una coercitividad en el ciclo.

La tabla 5.4 muestra la relación de las propiedades magnéticas determinadas por las medidas de $MvsH$ y el tamaño medio de nanopartícula en cada caso. El momento magnético medio fue determinado mediante la relación $\mu = M_s V$. La figura 5.11(b) muestra la diferencia absoluta entre el momento magnético medio $\langle \mu \rangle$ calculado con la anterior relación y aquél determinado por el ajuste mediante la función de Langevin distribuida (ecuación 2.12). La relación directa entre el volumen y la diferencia entre los valores de momentos magnéticos determinada es clara y congruente con la desviación del régimen superparamagnético (comportamiento tipo Langevin).

La figura 5.11 muestra dos gráficos del momento magnético y el campo coercitivo en función del tamaño de partícula respectivamente. En el primero se presentan los resultados del μ obtenido por la relación $\mu = M_s V$ y el valor obtenido por ajustes con función de Langevin (eq 2.12). En particular se destaca

Tabla 5.4: Relación entre el tamaño medio de las nanopartículas con sus propiedades magnéticas. ^a A partir de la relación $\mu = M_s V$. ^b A partir del ajuste mediante función de Langevin.

Muestra	Tamaño medio (nm)	M_s (Am ² /kg)	$\langle\mu\rangle(\times 10^4 \mu_B)^a$	$\langle\mu\rangle(\times 10^4 \mu_B)^b$	Hc (kA/m)
M1	12.0	65.65(5)	6.37(5)	1.6(1)	$99.1(5)\times 10^{-3}$
M2	12.1/21.3	80.21(3)	7.97(9)/43.5(1)	2.3(1)	3.5(4)
M3	51.5	79.49(5)	609(14)	2.3(2)	$81.0(8)\times 10^{-3}$
M4	24.8	48.26(5)	41.3(3)	2.6(1)	5.9(5)
C1	38.1	79.03(3)	245(2)	2.0(1)	6.0(7)
C2	45.0	75.46(14)	386(1)	3.0(1)	6.2(1)
C3	35.9	76.56(14)	199(1)	2.0(1)	7.4(1)
C4	38.1	74.30(13)	231(1)	2.0(1)	7.2(1)

la diferencia entre los valores obtenidos por ambos métodos. En el primer caso corresponden al resultado de suponer que los momentos magnéticos de las partículas responden coherentemente en el monodominio. El segundo caso demuestra que para tamaños de partícula mayores a 20 nm el comportamiento se desvía de una función de Langevin. De esto se concluye entonces que un ajuste mediante esta función no representa el comportamiento real del sistema para la mayor parte de las muestras estudiadas. En la figura 5.11 (b) se muestra la relación entre el campo coercitivo a temperatura ambiente en función del tamaño. Aquí se muestra el resultado esperado en el que el valor de H_c aumenta conforme se incrementa el tamaño medio de partícula. En la muestra M3 (señalada en el recuadro rojo), el valor de H_c se aleja de esta tendencia debido a la estructura tipo

«nanoflor» que presenta. El conjunto de partículas que forman esta estructura reducen la energía magnetostática de tal manera que la magnetización espontánea en ausencia de campo es reducida.

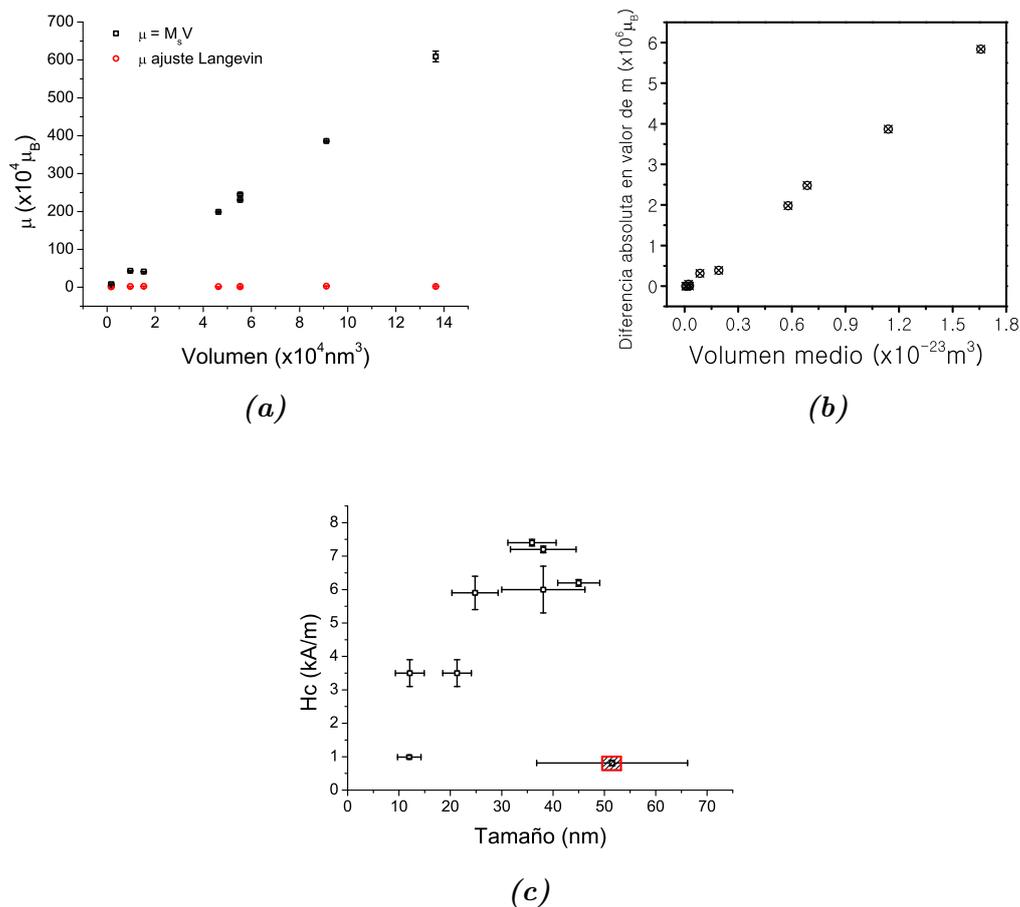


Figura 5.11: Propiedades magnéticas en función del tamaño. (a) y (b) Diferencias entre los valores de momento magnético medio utilizando la relación $\mu = M_s V$ y el ajuste mediante función de Langevin. (c) Valor de campo coercitivo a temperatura ambiente en función del tamaño medio de partícula. El recuadro rojo indica el resultado para la muestra M3 que presenta estructura tipo flor.

5.2.2. Magnetización zero field cooled/field cooled

A continuación se presentan resultados de medidas de magnetización zero field cooled/field cooled de algunas de las muestras estudiadas. En adición, se presentan resultados de medidas en muestras que no corresponden a lo trabajado durante el proyecto de investigación de doctorado, sin embargo son útiles para realizar comparaciones y análisis complementarios.

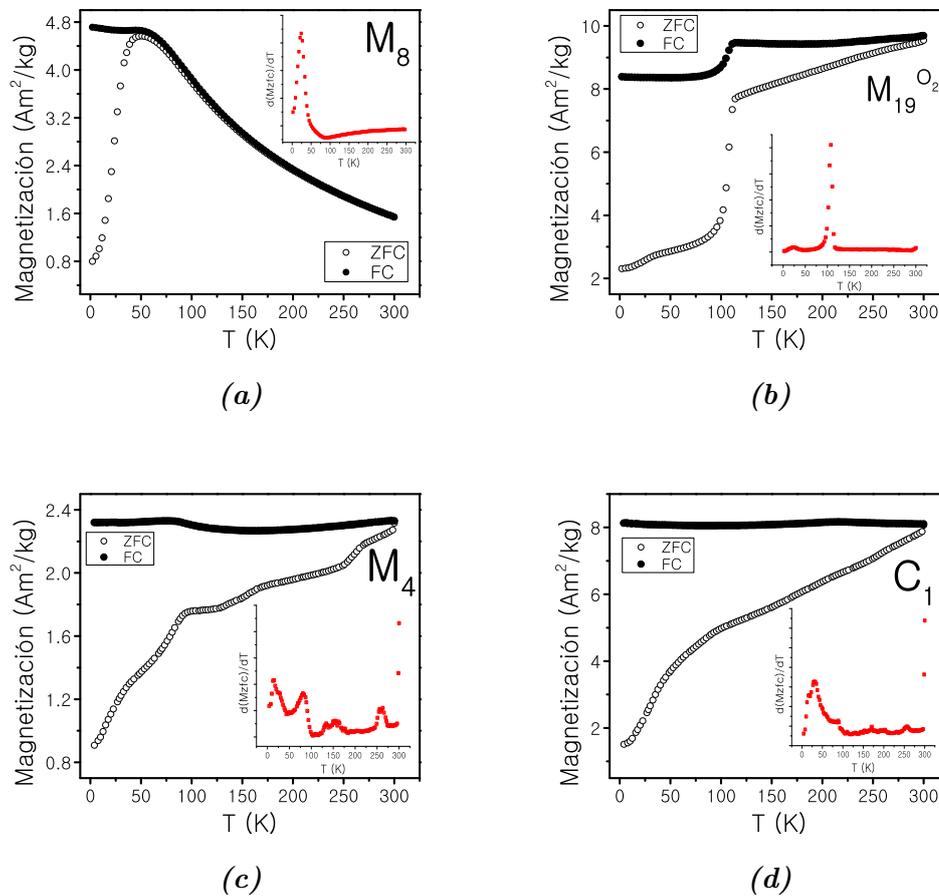


Figura 5.12: Curvas de magnetización zero field cooled/field cooled. El inset muestra la derivada de la magnetización zfc respecto a la temperatura. (a) y (b) corresponden a datos tomados de la referencia [23].

La figura 5.12 muestra curvas de magnetización zfc/fc para muestras con tamaño medio y geometrías diferentes. En (a), la medida corresponde a nanopartículas esféricas de 8 nm de diámetro; la temperatura de bloqueo para este sistema es cercano a los 50 K, mostrando un comportamiento tipo ley de Curie a partir de los 100 K que es la temperatura de irreversibilidad. En el inset de la gráfica se muestra el comportamiento de la derivada de la magnetización zfc respecto a la temperatura; para este tipo de muestras, donde el tamaño es tal que la muestra se encuentra en el régimen superparamagnético a temperatura ambiente, se puede observar un único pico el cual se encuentra cerca de la temperatura de bloqueo del sistema. La determinación de la temperatura de bloqueo media del sistema se logra mediante un análisis que involucra también la curva de magnetización fc [23, 3].

En el caso de las muestras estudiadas previamente al doctorado se nota claramente que la temperatura de bloqueo de cada sistema se encuentra por encima de los 300 K a excepción de la muestra M_8 que presenta una temperatura de bloqueo bien definida al rededor de los 25 K. El resto de estos sistemas están en el régimen bloqueado en todo el rango de temperaturas de la medida.

La muestra $M_{19}^{O_2}$ muestra la transición de Verwey [32, 23] cerca de los 110 K. Las muestras $M4$ y $C1$ también presentan esta transición pero modificada en temperatura. En los dos casos, gracias a la función $d(M_{zfc})/dT$ vemos la transición al rededor de 85 K. Este corrimiento de la transición, que en la magnetita bulk se presenta a 120 K, se debe a desviaciones de la estequiometría presentes en las nanopartículas como vacancias y oxidación parcial en la superficie [31, 21, 24]. Los detalles acerca de la estequiometría en éstas muestras serán estudiados en la sección referente a espectroscopía Mössbauer.

Una de las características principales en el efecto de las fuertes interacciones entre partículas se puede notar en el comportamiento de la magnetización f_c . Cuando existen fuertes interacciones dipolares, la curva f_c permanece casi constante durante todo el rango de temperaturas [22, 9]. Este comportamiento se aprecia en las figuras 5.12 (b), (c) y (d).

El comportamiento de la función $d(M_{zfc})/dT$ también muestra un pico cerca de la temperatura mínima de medida que está relacionado con fenómenos colectivos del sistema de nanopartículas dentro del mínimo de energía [21, 24]. Cuando el sistema se encuentra en el régimen de bloqueo, la medida de magnetización se torna sensible a las fluctuaciones locales dentro de este mínimo. Estas fluctuaciones se ven afectadas también por las interacciones dipolares que a bajas temperaturas se hacen importantes en este tipo de medidas. La figura 5.13 muestra el comportamiento de la función $d(M_{zfc})/dT$ a diferentes intensidades de campo aplicado para la muestra C1. En cada caso, los picos se presentan a la misma temperatura demostrando que es un fenómeno térmicamente activado.

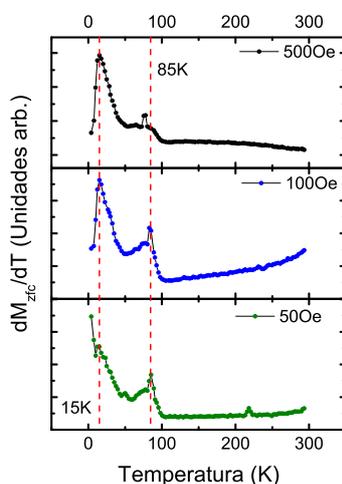


Figura 5.13: Función $d(M_{zfc})/dT$ para la muestra C1 a diferentes intensidades de campo aplicado.

Hemos visto hasta ahora las propiedades magnéticas fundamentales que caracterizan los sistemas de nanopartículas estudiados. En consecuencia se ha mostrado la relación entre las características estructurales y las propiedades antes mencionadas. Se ha notado también que los parámetros de síntesis influyen también en estas propiedades. La relación magnetita/maghemita en el contenido de las muestras estudiadas será evaluado a continuación mediante los resultados de las medidas de espectroscopía Mössbauer. Estos resultados se relacionarán consecuentemente con los mostrados en las dos secciones precedentes. Más aún, se determinará las constantes de anisotropía efectiva y de superficie a temperatura ambiente mediante la correlación entre las propiedades estructurales y los parámetros hiperfinos obtenidos en los espectros Mössbauer.

5.2.3. Espectroscopía Mössbauer

Fueron obtenidos los espectros Mössbauer de 14,4 keV ^{57}Fe a 300 K en geometría de transmisión con una fuente nominal $\text{Co}_{57}(\text{Rh})$ de 20 mCi en matriz Rh y con un perfil de velocidad triangular. Los corrimientos isoméricos son reportados respecto al $\alpha - \text{Fe}$. El espesor de cada absorbente es de 12 mg/cm². El número de canales para guardar información de gamma transmitido versus velocidad de fuente/absorbente fue 1024. El ancho de línea del espectrómetro es de 0,22 mm/s para una lámina absorbente de $\alpha - \text{Fe}$ de 12 μm .

La figura 5.14 muestra resultados de medidas en las muestras que no presentan geometría cúbica. Aquí se pueden apreciar claramente los efectos de tamaño en cada muestra. La muestra $M1$, con partículas de 12 nm muestra un comportamiento muy diferenciado al resto. Esto es debido a que el volumen medio se encuentra cerca del volumen crítico de bloqueo en el caso de la espectroscopía Mössbauer (ver capítulo 2, sección 3.1.3.5). En el caso de las muestras $M2$ y $M4$, sus volúmenes son similares y se encuentran por encima de este volumen crítico.

Sin embargo, el ancho de las líneas 1 y 6 del espectro muestran un comportamiento típico de nanoestructuras de magnetita en donde las contribuciones de ambos sitios se solapan ensanchando estas líneas[15, 8, 27, 11]. En particular, el espectro de la muestra M_3 se aproxima al de la magnetita bulk[30, 7] siendo la muestra con partículas más grandes (51 nm). En este espectro se logra apreciar que las contribuciones de ambos sitios se logran distinguir mucho más en la línea 1 del espectro.

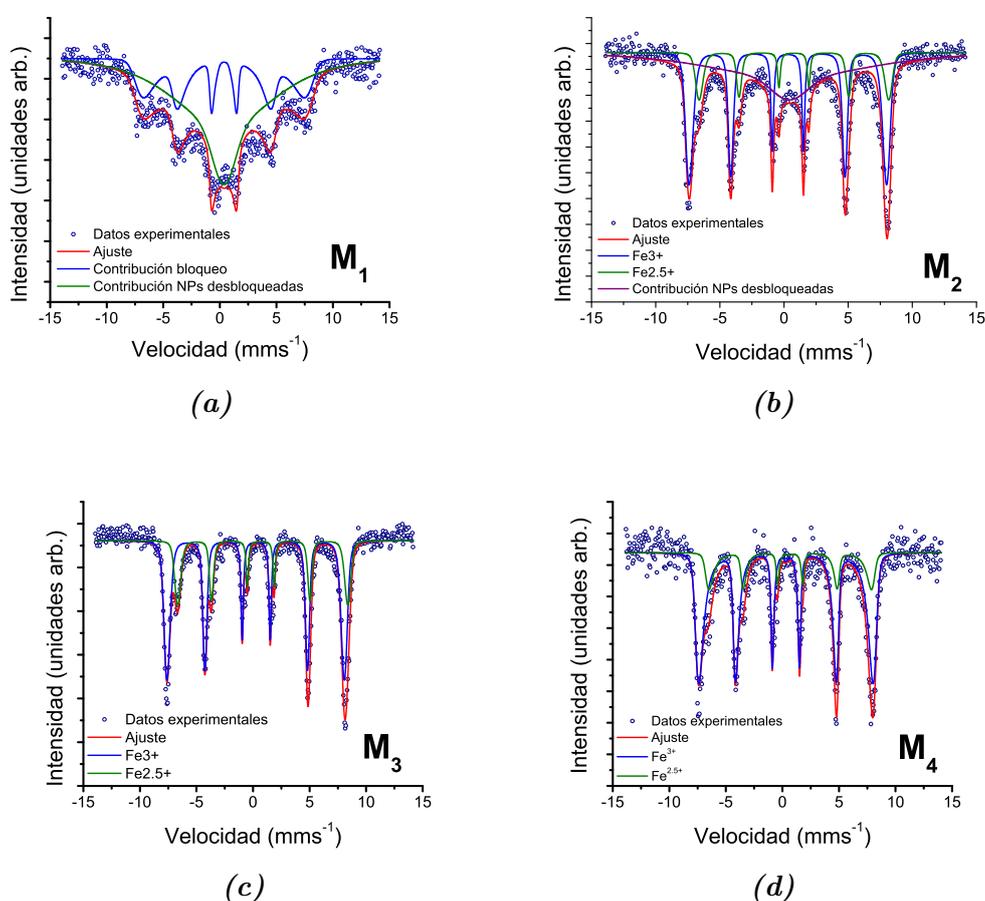


Figura 5.14: Medidas de espectroscopía Mössbauer para muestras con geometría no cúbica.

En la figura 5.15 se presentan los resultados de medidas sobre las muestras con geometría cúbica. En este caso, todas las muestras presentan un comportamiento muy parecido ya que los volúmenes medios de los nanocubos son aproximadamente equivalentes entre si. El espectro de la muestra C2 muestra el solapamiento entre las dos contribuciones en la línea 1 aún cuando es la muestra con nanocubos más grandes (45nm). Este comportamiento se debe a una oxidación parcial importante presente en los nanocubos[8].

Siguiendo el modelo presentado en el capítulo 3, sección 3.1.3.6, mediante una relación de la distribución de tamaño obtenidas de análisis de imágenes *TEM* y el campo hiperfino, se realizó el ajuste considerando los dos sitios para iones Fe^{3+} y $Fe^{2,5+}$. Los parámetros de ajuste obtenidos mediante este proceso para los dos grupos de muestras son presentados en la tabla 5.5.

5.2.3.1. Determinación de la estequiometría a partir de ajustes Mössbauer

Información adicional sobre la estequiometría de cada muestra puede ser obtenida a partir de los espectros Mössbauer mediante el método del «corrimiento isomérico medio»[8, 10]. Este método se basa en que el corrimiento isomérico medio pesado por área a temperatura ambiente, I_{SRT} , se correlaciona con la composición magnetita/maghemita de la muestra y permite determinar la estequiometría de la muestra medida. Esto se fundamenta en que la absorción Mössbauer por parte de cada núcleo de ^{57}Fe que se encuentra en la muestra está determinada por el entorno local de ese núcleo. Dado que el corrimiento isomérico se relaciona con el entorno químico del núcleo, determina muy bien los dos estados de carga presentes (Fe^{2+} , Fe^{3+}) así como la distinción entre sitios octaedrales o tetraedrales debida a la coordinación de oxígenos en ese entorno.

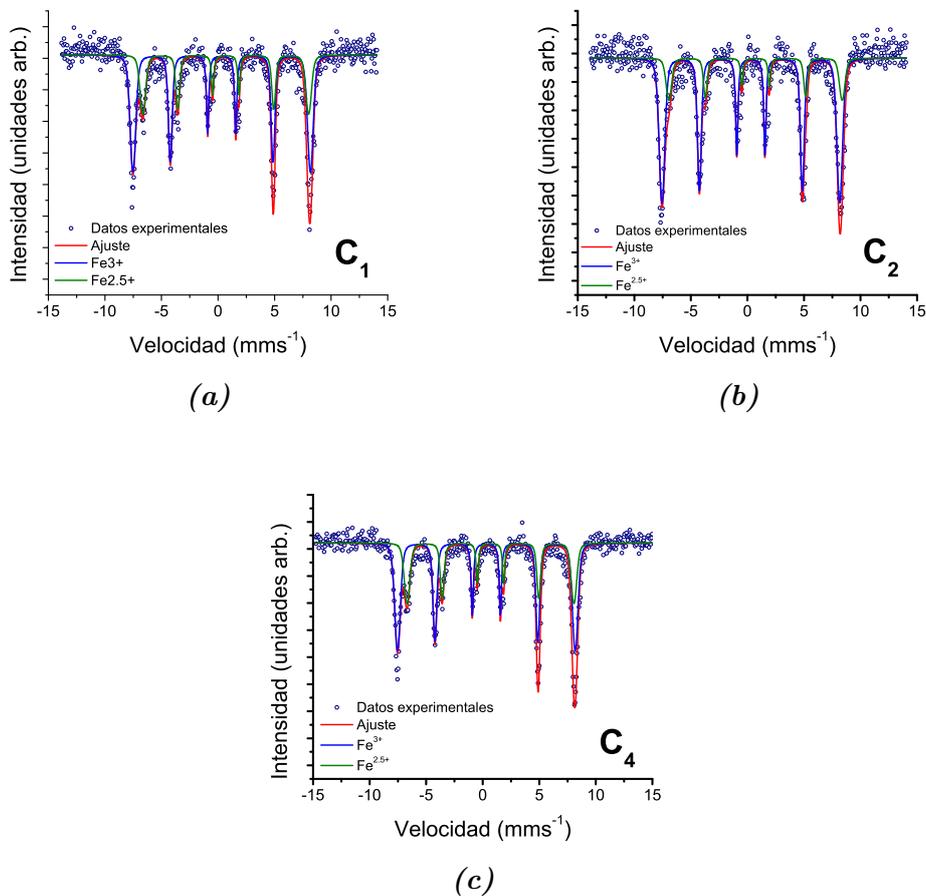


Figura 5.15: Medidas de espectroscopía Mössbauer para partículas con geometría cúbica.

Gracias a que cada núcleo ^{57}Fe en la muestra contribuirá al espectro de absorción medido con igual probabilidad, el corrimiento isomérico medio pesado por área debe ser un parámetro representativo de la suma de las probabilidades de que los núcleos ^{57}Fe se encuentren influenciados por entornos con características de la magnetita o de la maghemita [10, 26, 8].

El parámetro I_{SRT} presenta una relación lineal con α , siendo α el porcentaje

Tabla 5.5: *Parámetros de ajuste de los espectros Mössbauer. Los subíndices 1 y 2 corresponden a los sitios Fe^{3+} y $Fe^{2,5+}$ respectivamente.* La muestra M_1 fue ajustada con un sitio correspondiente a un sextete y otro sitio correspondiente a un singlete con $H_{hf} = 0$.*

Muestra	Is_1 (mms $^{-1}$)	Is_2 (mms $^{-1}$)	A_1/A_2	H_{hf1} (T)	H_{hf2} (T)
M_1^*	0.412(17)	0.352(41)	—	42.89(42)	0
M_2	0.335(4)	0.744(16)	3.9(2)	47.26(16)	44.80(22)
M_3	0.280(4)	0.755(9)	2.2(1)	48.75(3)	46.77(9)
M_4	0.343(5)	0.548(12)	2.4(2)	47.89(4)	43.36(14)
C_1	0.293(5)	0.796(10)	2.2(1)	48.83(4)	46.73(9)
C_2	0.315(5)	0.728(17)	3.4(4)	48.86(4)	47.65(2)
C_4	0.333(4)	0.700(8)	1.8(1)	48.89(4)	45.92(8)

de átomos de Fe presentes en forma de magnetita en la muestra. El cálculo del parámetro IS_{RT} se realizó usando la siguiente relación:

$$IS_{RT} = \sum_i IS_i A_i \quad (5.3)$$

donde IS_i es el valor del corrimiento isomérico de la contribución i con valor de área A_i . El parámetro α se obtiene con la relación [10]:

$$\alpha = \frac{Is_{RT} - \delta_0}{m} \quad (5.4)$$

los valores de δ_0 y m son obtenidos de la referencia [10] y son parámetros obtenidos experimentalmente a partir de medidas de espectroscopía Mössbauer en muestras de magnetita/maghemita. Sus valores correspondientes son: $\delta_0 = 0,3206 \pm 0,0022$ y $m = 0,2135 \pm 0,0076$.

Para identificar la estequiometría de las muestras en estudio, es necesario calcular el parámetro ϵ en la fórmula de la magnetita no estequiométrica $Fe_{3(1-\epsilon)}O_4$, que se relaciona con α mediante la ecuación $\epsilon = (1 - \alpha)/(9 - \alpha)$.

Tabla 5.6: Parámetros estequiométricos de los espectros Mössbauer.

Muestra	Is_{RT} (mms ⁻¹)	α	ϵ	Fórmula unidad	a	b	Número de μ_B por fórmula unidad	Porcentaje de μ_B respecto al bulk
M ₁	0.362(35)	0.194(164)	0.092(19)	$Fe_{2,72}O_4$	0.176(152)	1.37(41)	3.43(44)	85.8%
M ₃	0.427(5)	0.498(31)	0.059(4)	$Fe_{2,82}O_4$	0.469(31)	0.886(51)	3.65(6)	91.3%
M ₄	0.404(7)	0.391(37)	0.071(4)	$Fe_{2,79}O_4$	0.363(36)	1.06(6)	3.57(7)	89.3%
C ₁	0.449(6)	0.601(37)	0.048(5)	$Fe_{2,86}O_4$	0.572(38)	0.713(63)	3.71(7)	92.8%
C ₂	0.408(10)	0.409(50)	0.069(6)	$Fe_{2,79}O_4$	0.381(49)	1.03(8)	3.58(9)	89.5%
C ₄	0.465(9)	0.676(50)	0.039(16)	$Fe_{2,88}O_4$	0.650(52)	0.584(90)	3.77(10)	94.3%

Las desviaciones de la estequiometría de la magnetita pura pueden asociarse con algunas propiedades magnéticas de las nanopartículas en estudio como la magnetización de saturación. Para esto, es más eficiente estudiar la composición de átomos de Fe^{3+} y Fe^{2+} mediante la fórmula unidad $Fe^{3+} [Fe_a^{2+} Fe_a^{3+} Fe_b^{3+} \square_{2-2a-b}] O_4$,

que resalta el proceso de oxidación. Los subíndices a y b son determinados a partir del valor de α mediante las relaciones $a = \frac{8\alpha}{9-\alpha}$ y $b = \frac{15(1-\alpha)}{9-\alpha}$ [10]. El número de magnetones de Böhr por fórmula unidad pueden obtenerse como $5(a+b-1) + 4a$ considerando la alineación antiparalela entre los momentos en sitios octahédricos y tetrahédricos. Aquí, Fe^{3+} y Fe^{2+} tienen $4\mu_B$ y $5\mu_B$ respectivamente.

La tabla 5.6 muestra los valores obtenidos para los parámetros Is_{RT} , α , ϵ , a , b , fórmula unidad $Fe_{3(1-\epsilon)}O_4$, número de magnetones de Böhr por fórmula unidad y el porcentaje respecto a su valor en magnetita bulk¹. Los resultados obtenidos muestran que todas las muestras presentan un pequeño grado de oxidación que tiene como máximo $\sim 14\%$ en la muestra M1. En todas las muestras se encuentra presente una fase de maghemita. Existe también una relación directa entre la presencia de maghemita en las muestras y el valor de la magnetización de saturación en cada caso; además del desorden magnético en la superficie de las nanopartículas, la contribución de la oxidación reduce el valor de la magnetización debido al incremento en la relación Fe^{3+}/Fe^{2+} presente en las nanopartículas.

5.2.3.2. Determinación de la constante de anisotropía efectiva a partir de ajustes Mössbauer

Tal y como se presentó en la sección 3.1.3.6, a partir del ajuste de los espectros Mössbauer es posible obtener la constante de anisotropía efectiva del sistema medido a partir de los parámetros de ajuste estructural y los de la distribución de campos hiperfinos. Mediante la ecuación (3.4) se relacionan ambas distribuciones

¹La muestra M₃ fue descartada para el presente análisis pues el resultado de la caracterización estructural presenta una distribución de tamaños tipo bimodal que genera dificultad y ambigüedad en su evaluación respecto a las propiedades magnéticas y de parámetros hiperfinos.

(volumen y campo hiperfino) en cada caso y se obtiene finalmente un valor para K_{eff} a partir de los parámetros de cada ajuste. Así pues, con los resultados obtenidos de la caracterización estructural se determinaron los valores de K_{eff} para las muestras estudiadas en esta sección.

Tabla 5.7: *Parámetros de ajuste de los espectros Mössbauer y valor de la constante de anisotropía efectiva calculada. El valor de D_0 es tomado a partir de los ajustes de tamaño por imágenes TEM.*

Muestra	D_0 (nm)	H_{hf} (mms ⁻¹)	K_{eff} (T) ($\times 10^4$ J/m ³)
M ₁	11.8(1)	42.89(42)	3.6(3)
M ₃	49.5(7)	48.75(3)	1.1(2)
M ₄	24.4(2)	47.89(4)	2.3(2)
C ₁	37.3(5)	48.83(4)	2.2(6)
C ₂	44.8(5)	48.86(4)	1.6(5)
C ₄	37.5(6)	48.89(4)	3.3(9)

La figura 5.16 muestra los gráficos correspondientes a cada muestra mediante los cuales se representan de una manera más clara los resultados obtenidos a

partir del cálculo de K_{eff} .

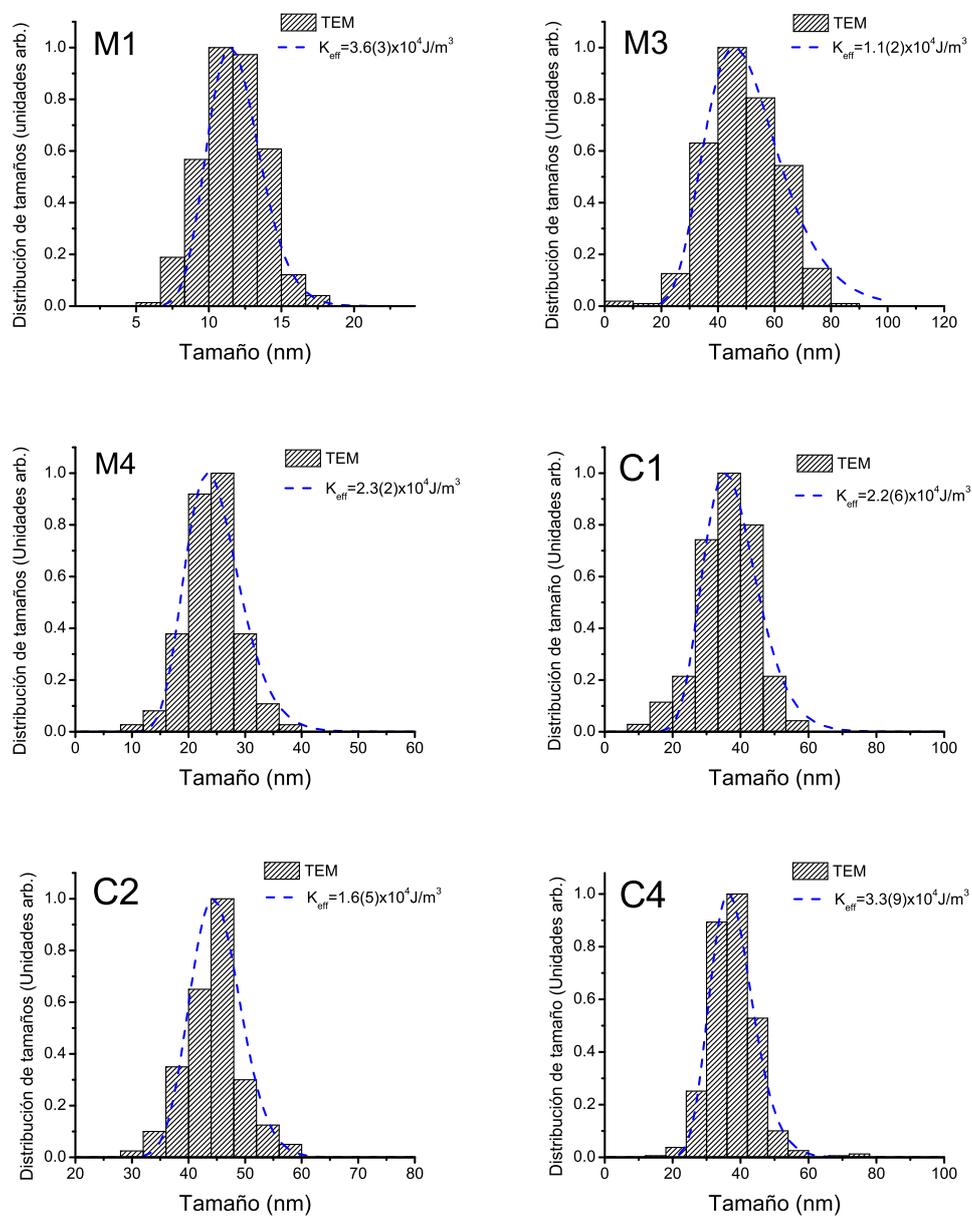


Figura 5.16: Distribuciones de tamaño obtenidas por análisis de los espectros Mössbauer en comparación con las obtenidas por imágenes TEM. En cada caso se presenta el valor de K_{eff} constante que mejor ajusta las dos distribuciones.

La figura 5.17 muestra un gráfico de valores de la barrera de energía reducida $\lambda = K_{eff}V/k_B T$ en función del parámetro α . A partir de este resultado se encuentra una clara relación entre el grado de oxidación de las nanopartículas de magnetita y el valor correspondiente a su barrera de energía $K_{eff}V$. Este resultado es esperado ya que la relación del contenido magnetita/maghemita dado por α puede relacionarse directamente con un valor de anisotropía medio:

$$K_m = (\%Fe_3O_4)K_{Fe_3O_4}^{bulk} + (\%Fe_2O_3)K_{Fe_2O_3}^{bulk} \quad (5.5)$$

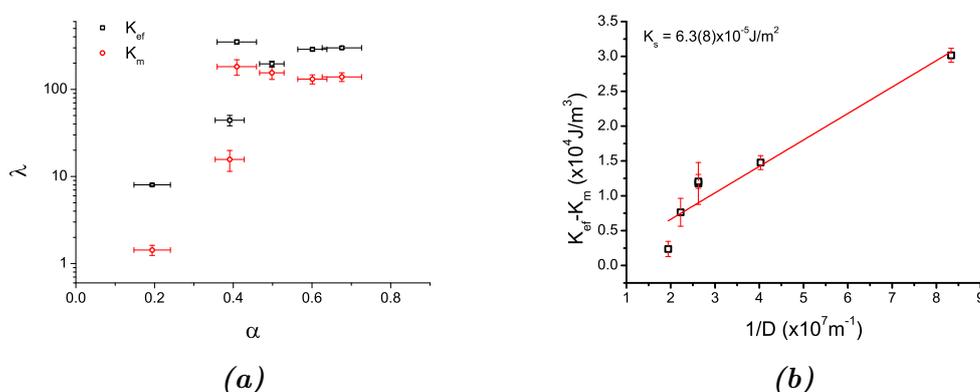


Figura 5.17: (a) Relación entre $\lambda = KV/k_B T$ y el parámetro de contenido magnetita/maghemita α . Valores de λ obtenidos de análisis de espectros Mössbauer y de valores K_{wm} en cuadros negros y círculos rojos respectivamente. (b) Fit lineal de $K_{ef} - K_m$ vs $1/\langle D \rangle$. El valor de K_S es obtenido de la relación (5.6).

Los valores encontrados para K_m son menores que aquellos obtenidos mediante el análisis de los espectros Mössbauer debido a que en este caso se han considerado los valores de anisotropía bulk para magnetite y maghemita y las diferencias encontradas se deben a efectos de tamaño y a la relación volumen/superficie. De esta manera, se pueden esperar valores mayores de anisotropía efectiva para sistemas de nanopartículas magnéticas[23, 16]. En el caso de las muestras más

pequeñas, se puede notar una mayor diferencia entre ambos valores de anisotropía calculados debida a una mayor contribución de anisotropía de superficie. Esta contribución se puede determinar a partir de la expresión:

$$K_{eff} = K_{wm} + \frac{6}{D}K_s \quad (5.6)$$

donde K_s es la constante de anisotropía de superficie y D el diámetro medio de nanopartícula [24]. La figura 5.17 (b) muestra un gráfico de $K_{ef} - K_m$ vs $1/\langle D \rangle$. Un valor de K_s de $6,3(8) \times 10^{-5}$ J/m² fue obtenido mediante un ajuste lineal de la ecuación (5.6). Este valor está en concordancia con lo reportado para sistemas de nanopartículas de óxidos de hierro. [19, 12, 2]

En esta sección final se ha mostrado un método novedoso para la determinación de la constante de anisotropía efectiva a temperatura ambiente del grupo de nanopartículas estudiadas. Los resultados fueron obtenidos mediante la combinación entre los análisis de espectros Mössbauer con las observaciones estructurales por imágenes *TEM*. A partir de estos análisis fue encontrada una clara relación entre el contenido de magnetita/maghemita presente en las muestras y la barrera de energía $K_{ef}V$. Se mostró también la dependencia de las propiedades estructurales con los parámetros hiperfinos y el grado de oxidación de las muestras.

Bibliografía

- [1] A. Aharoni and J. P. Jakubovics. Cylindrical domains in small ferromagnetic spheres with cubic anisotropy. *IEEE Trans. Magn.*, 24(2):1892–1894, 1988.
- [2] P. Allia, G. Barrera, P. Tiberto, T. Nardi, Y. Leterrier, and M. Sangermano. Fe₃O₄ nanoparticles and nanocomposites with potential application in biomedicine and in communication technologies: Nanoparticle aggregation, interaction, and effective magnetic anisotropy. *J. Appl. Phys.*, 116(11):0–9, 2014.
- [3] I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, and F. H. Sánchez. Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *J. Appl. Phys.*, 118(18), nov 2015.
- [4] R. F. Butler and S. K. Banerjee. Theoretical Single-Domain Grain Size Range in Magnetite and Titanomagnetite Citation: Pilot Scholars Version (Modified MLA Style) Theoretical Single-Domain Grain Size Range in Magnetite and Titanomagnetite. Technical Report 29, 1975.
- [5] G. Cheng, R. D. Shull, and A. R. Hight Walker. Dipolar chains formed by chemically synthesized cobalt nanocubes. *J. Magn. Magn. Mater.*, 321(10):1351–1355, 2009.

- [6] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, 2008.
- [7] G. M. da Costa. Influence of Nonstoichiometry and the Presence of Maghemite on the Mössbauer Spectrum of Magnetite. *Clays Clay Miner.*, 43(6):656–668, 1995.
- [8] G. M. Da Costa, C. Blanco-Andujar, E. De Grave, and Q. A. Pankhurst. Magnetic nanoparticles for in vivo use: A critical assessment of their composition. *J. Phys. Chem. B*, 118(40):11738–11746, 2014.
- [9] J. A. De Toro, P. S. Normile, S. S. Lee, D. Salazar, J. L. Cheong, P. Muñiz, J. M. Riveiro, M. Hillenkamp, F. Tournus, A. Tamion, and P. Nordblad. Controlled close-packing of ferrimagnetic nanoparticles: An assessment of the role of interparticle superexchange versus dipolar interactions. *J. Phys. Chem. C*, 117(19):10213–10219, 2013.
- [10] J. Fock, L. K. Bogart, D. González-Alonso, J. I. Espeso, M. F. Hansen, M. Varón, C. Frandsen, and Q. A. Pankhurst. On the ‘centre of gravity’ method for measuring the composition of magnetite/maghemite mixtures, or the stoichiometry of magnetite-maghemite solid solutions, via ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 50(26), 2017.
- [11] R. R. Gabbasov, V. M. Cherepanov, M. A. Chuev, M. A. Polikarpov, and V. Y. Panchenko. Size effect of Mössbauer parameters in iron oxide nanoparticles. *Hyperfine Interact.*, 226(1-3):383–387, 2014.
- [12] K. Gilmore, Y. U. Idzerda, M. T. Klem, M. Allen, T. Douglas, and M. Young. Surface contribution to the anisotropy energy of spherical magnetite particles. In *J. Appl. Phys.*, volume 97, may 2005.

- [13] P. Guardia, N. Pérez, A. Labarta, and X. Batlle. Controlled synthesis of iron oxide nanoparticles over a wide size range. *Langmuir*, 26(8):5843–5847, 2010.
- [14] C. H. Ho, C. P. Tsai, C. C. Chung, C. Y. Tsai, F. R. Chen, H. J. Lin, and C. H. Lai. Shape-controlled growth and shape-dependent cation site occupancy of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles. *Chem. Mater.*, 23(7):1753–1760, 2011.
- [15] B. Kalska-Szostko, M. Zubowska, and D. Satuła. Studies of the magnetite nanoparticles by means of mössbauer spectroscopy. *Acta Phys. Pol. A*, 109(3):365–369, 2006.
- [16] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Sokolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8(4):2836–2857, 2008.
- [17] Q. Li, C. W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki, and K. Okuyama. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles. *Sci. Rep.*, 7(1):9894, 2017.
- [18] C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, A. Makridis, M. Angelakeris, O. Iglesias, P. Guardia, A. Cabot, L. Yedra, S. Estradé, F. Peiró, Z. Saghi, P. A. Midgley, I. Conde-Leborán, D. Serantes, and D. Baldomir. Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. *Sci. Rep.*, 3:1–8, 2013.
- [19] J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo, F. Muñoz, and J. Mejía-López. Surface anisotropy, hysteretic, and magnetic properties of magnetite nanoparticles: A simulation study. In *J. Appl. Phys.*, volume 105, 2009.

- [20] S. Mehdizadeh Taheri, M. Michaelis, T. Friedrich, B. Förster, M. Drechsler, F. M. Römer, P. Bösecke, T. Narayanan, B. Weber, I. Rehberg, S. Rosenfeldt, and S. Förster. Self-assembly of smallest magnetic particles. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 112(47):14484–14489, nov 2015.
- [21] G. Muscas, G. Concas, C. Cannas, A. Musinu, A. Ardu, F. Orrù, D. Fiorani, S. Laureti, D. Rinaldi, G. Piccaluga, and D. Peddis. Magnetic properties of small magnetite nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, 117(44):23378–23384, 2013.
- [22] G. Muscas, G. Concas, S. Laureti, A. M. Testa, R. Mathieu, J. A. De Toro, C. Cannas, A. Musinu, M. A. Novak, C. Sangregorio, S. S. Lee, and D. Peddis. The interplay between single particle anisotropy and interparticle interactions in ensembles of magnetic nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(45):28634–28643, 2018.
- [23] J. M. Orozco-Henao, D. F. Coral, D. Muraca, O. Moscoso-Londoño, P. Mendoza Zélis, M. B. Fernandez Van Raap, S. K. Sharma, K. R. Pirota, and M. Knobel. Effects of Nanostructure and Dipolar Interactions on Magnetohyperthermia in Iron Oxide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 120(23):12796–12809, 2016.
- [24] J. M. Orozco-Henao, D. Muraca, F. H. Sánchez, and P. Mendoza Zélis. Palmitic acid-coated magnetite nanocubes with high-quality crystallinity and bulk-like magnetic features. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 53(38):385001, sep 2020.
- [25] M. E. Sadat, R. Patel, J. Sookoor, S. L. Bud’Ko, R. C. Ewing, J. Zhang, H. Xu, Y. Wang, G. M. Pauletto, D. B. Mast, and D. Shi. Effect of spatial confinement on magnetic hyperthermia via dipolar interactions in Fe₃O₄

- nanoparticles for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C*, 42:52–63, 2014.
- [26] J. Santoyo Salazar, L. Perez, O. De Abril, L. Truong Phuoc, D. Ihiawakrim, M. Vazquez, J. M. Greneche, S. Begin-Colin, and G. Pourroy. Magnetic iron oxide nanoparticles in 10-40 nm range: Composition in terms of magnetite/maghemite ratio and effect on the magnetic properties. *Chem. Mater.*, 23(6):1379–1386, 2011.
- [27] M. A. Shipilin, I. N. Zakharova, A. M. Shipilin, and V. I. Bachurin. Mössbauer studies of magnetite nanoparticles. *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.*, 8(3):557–561, 2014.
- [28] R. Skomski, X.-h. Wei, and D. J. Sellmyer. Magnetization Reversal in Cubic Nanoparticles With Uniaxial Surface Anisotropy. *IEEE Trans. Magn.*, 43(6):2890–2892, jun 2007.
- [29] M. B. Van Raap, P. M. Zélis, D. F. Coral, T. E. Torres, C. Marquina, G. F. Goya, and F. H. Sánchez. Self organization in oleic acid-Coated CoFe 20 4 colloids: A SAXS study. *J. Nanoparticle Res.*, 14(9):1072, sep 2012.
- [30] R. E. Vandenberghe, C. A. Barrero, G. M. da Costa, E. Van San, and E. De Grave. Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art. *Hyperfine Interact.*, 126(1/4):247–259, 2000.
- [31] M. A. Vergés, R. Costo, A. G. Roca, J. F. Marco, G. F. Goya, C. J. Serna, and M. P. Morales. Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain-multidomain limit. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 41(13), 2008.
- [32] E. J. Verwey and P. W. Haayman. Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe₃O₄). *Phys. Rev. B*, 8(9):979–987, 1941.

- [33] H. Zhang, D. Zeng, and Z. Liu. The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy. *J. Magn. Magn. Mater.*, 322(16):2375–2380, 2010.

Capítulo 6

Interacciones dipolares en el sistema de Nanocubos

En el capítulo anterior se estudiaron las diferentes propiedades magnéticas de sistemas de nanopartículas de magnetita y su relación con las propiedades estructurales y con el grado de oxidación presente en las muestras analizadas. Además de esto, las propiedades magnéticas y el comportamiento de un sistema de nanopartículas pueden ser afectados fuertemente por la interacción entre partículas[11].

Como se expuso en el capítulo 2 sección 2.3, dentro de las posibles interacciones que se pueden presentar en este tipo de sistemas, la interacción dominante es la dipolar magnética. Las dispersiones concentradas líquidas o sólidas de NPs, en donde las interacciones dipolares no son despreciables, son objeto de amplios estudios debido a las potenciales aplicaciones en diversas disciplinas[10, 13] y al efecto de estas interacciones en el comportamiento deseado. Por ejemplo, en dispersiones líquidas, las NPs están libres de rotar y su relajación magnética puede darse por el mecanismo de Néel o el de Brown (ver capítulo 2 sección 2.4).

Además, pueden formar diversas estructuras y cambiar su configuración espacial dentro del líquido. Consecuentemente, pueden presentar comportamientos complejos producto de la combinación entre energía dipolar, la energía Zeeman y la de anisotropía[26, 24]. En dispersiones sólidas, las partículas están privadas de la libertad de rotar físicamente y la relajación magnética está determinada exclusivamente por el mecanismo de Néel. Debido a que las interacciones dipolares dependen de la distribución espacial de las NPs, la diferencia en el estudio de los dos casos presentados yace en que para un líquido esta configuración puede ir cambiando, a diferencia de lo que pasa en una dispersión sólida. Por esta razón, se hace más complejo el estudio del efecto de las interacciones en el caso de las dispersiones líquidas.

En el caso especial de las nanopartículas con geometría cúbica, ha sido ampliamente reportada la tendencia de estos sistemas a formar cadenas de manera espontánea[28, 27, 1, 4, 9]. Más aún, en términos de aplicaciones, se ha mostrado que la formación de cadenas en una dispersión líquida aumenta el desempeño en disipación de potencia para aplicaciones de nanopartículas magnéticas como nanocalentadores[25, 18, 17, 19, 16]. Es por esta razón que el estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y del efecto de las interacciones en los sistemas de nanocubos (NCs) obtenidos se hace fundamental a fin de determinar las potenciales aplicaciones biomédicas de las muestras producidas en nuestro grupo de investigación.

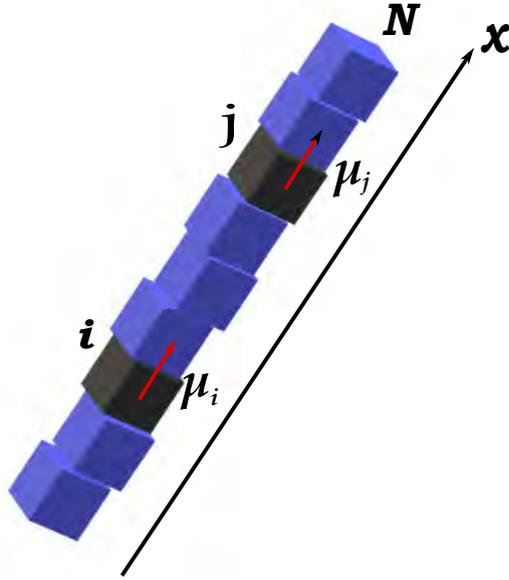


Figura 6.1: Esquema de una cadena de N cubos interactuantes.

6.1. Aproximación teórica al problema

6.1.1. Campo dipolar en una cadena de partículas con geometría cúbica.

En un sistema de nanopartículas que presentan geometría cúbica, gracias a la interacción dipolar y al poseer mayor superficie de contacto entre partículas, la formación de estructuras tipo cadena se presenta de manera espontánea [28, 27, 1, 4, 9]. A continuación se muestra un análisis acerca del campo dipolar dentro de una cadena de N partículas.

Consideremos la cadena de partículas cúbicas de la figura 6.1. El campo dipolar producido en un punto del espacio por un dipolo $\vec{\mu} = \mu \hat{u}$ ubicado en la posición relativa \vec{r} respecto del punto considerado está dado por:

$$\vec{B}_{dip} = \frac{\mu_0 \mu}{4\pi r^3} [3\hat{r}(\hat{u} \cdot \hat{r}) - \hat{u}] \quad (6.1)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío. El campo dipolar resultante sobre la partícula j , \vec{B}_j^{dip} es entonces:

$$\vec{B}_j^{dip} = \sum_{i \neq j} \vec{B}_i = \frac{\mu_0 \mu}{2\pi D^3} \sum_{i \neq j} \frac{\hat{x}}{|i-j|^3} \quad (6.2)$$

donde se ha utilizado $\hat{u} = \hat{x}$, $r = (j-i)D$, $\hat{r} = -\hat{x}$ si $i < j$, $\hat{r} = \hat{x}$ si $i > j$, siendo D la separación mínima entre partículas. En el caso de partículas idénticas, D es el lado de un cubo. El desarrollo que se ha mostrado supone que los momentos magnéticos de las nanopartículas son colineales y el pequeño desorden espacial mostrado en la figura 6.1 no se tiene en cuenta.

Es posible estimar la energía dipolar de la cadena, que estará dada por:

$$E^{dip} = -\frac{1}{2} \sum_j \vec{\mu}_j \cdot \vec{B}_j^{dip} = -\frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi D^3} \sum_j \sum_{i \neq j} \frac{1}{|i-j|^3} \quad (6.3)$$

donde $\vec{\mu}_j = \mu \hat{x}$ y $j = 1, 2, \dots, N$. Considerando el volumen de la partícula, V_p , $\mu = M_s V_p$, siendo M_s la magnetización de saturación espontánea de la partícula y $x = \frac{NV_p}{V_s}$, donde V_s es el volumen de la muestra. Se puede entonces escribir la energía dipolar total en términos de la fracción de volumen de partículas, el volumen del espécimen y la magnetización de saturación:

$$E^{dip} = -x \frac{\mu_0 M_s^2}{4\pi N} V_s \sum_j \sum_{i \neq j} \frac{1}{|i-j|^3} \quad (6.4)$$

la doble sumatoria es aproximadamente proporcional a $N(N-1) \sim N^2$, ya que $N \gg 1$. Como x es proporcional a N , la energía dipolar resulta proporcional a N^2 , o a x^2 , como es esperado.

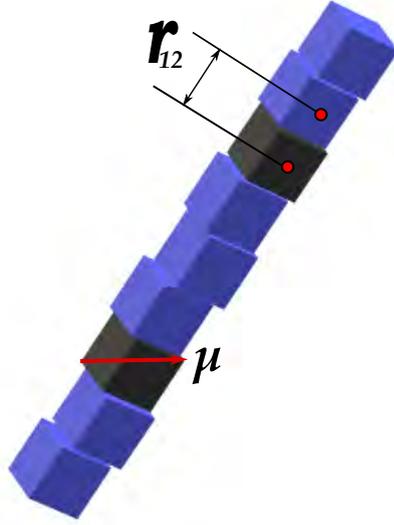


Figura 6.2: Esquema de una cadena de partículas cúbicas con momento magnético μ .

El campo dipolar sobre la j -ésima partícula será:

$$\vec{H}_j^{dip} = \frac{\mu}{2\pi D^3} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|i-j|^3} = \left(\frac{1}{2\pi} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|i-j|^3} \right) M_s \quad (6.5)$$

6.1.2. Comportamiento de cadenas de partículas cúbicas

Se analizan a continuación las interacciones entre momentos dipolares de partículas cúbicas adyacentes, orientados en las direcciones fáciles $[111]$. Esto corresponde a una situación observada en cristales cúbicos monodominio de magnetita con caras paralelas a los planos $[100]$ ^[21] e implica que la energía de anisotropía es dominante. Se presenta el análisis del comportamiento magnético de cadenas como la que se muestra en la figura 6.2.

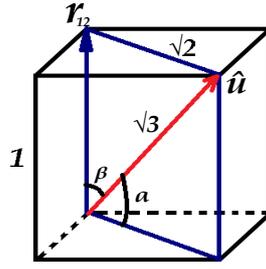


Figura 6.3: Esquema de una partícula cúbica eje de fácil magnetización \hat{u} en la dirección [111].

Llamando $\mu(\hat{u}_i)$ al momento del dipolo y $r(\hat{r}_{ij})$ al vector que une los centros de las partículas adyacentes, la energía de interacción dipolar u_{12} puede escribirse como:

$$u_{12} = -3(\hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\hat{u}_2 \cdot \hat{r}_{12}) + \hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 \quad (6.6)$$

$$u_{12} = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi r_{12}^3} u_{12} \quad (6.7)$$

donde los vectores \hat{u}_1 y \hat{u}_2 son unitarios. La figura 6.3 presenta los elementos geométricos básicos relevantes al problema.

A partir de la figura 6.3, es fácil ver que $\hat{u} \cdot \hat{r}_{12} = \cos(\arctan(\sqrt{2})) = 0,5774$. En lo que sigue vamos a suponer que cualquier eventual campo aplicado estará en la dirección indicada como \hat{r}_{12} en la figura 6.3.

Ahora es necesario estudiar el arreglo de momentos magnéticos en una cadena de partículas cuyos momentos se encuentran orientados en la dirección [111] y de tal manera que la energía del sistema sea mínima. Consideramos entonces todas las posibles configuraciones de momentos en dos partículas cúbicas que se encuentran adyacentes dentro de una cadena vertical y en las que al menos un momento tiene una componente positiva en la dirección \hat{r}_{12} tal y como se muestra

en la figura 6.4.

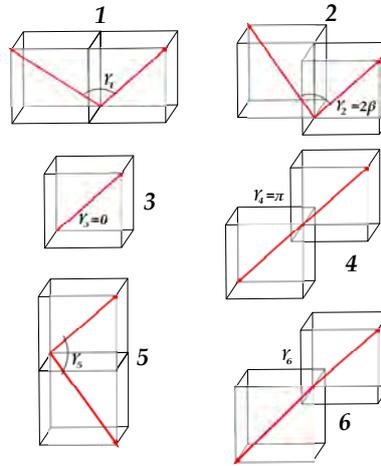


Figura 6.4: Configuraciones de momentos en dos partículas cúbicas adyacentes en una cadena.

Estas configuraciones se enumeran a continuación:

Caso 1:

$$\tan(\gamma/2) = 1/\sqrt{2}$$

$$\gamma_1 = 2 \arctan(1/\sqrt{2})$$

$$\hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12} = \cos(\arctan(\sqrt{2})) = 0,5774$$

$$\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 = \cos(\gamma_1) = 0,3333$$

$$\hat{u}_{12} = -0,6667$$

Caso 2:

$$\beta = \arctan(\sqrt{2})$$

$$\gamma_2 = 2 \arctan(\sqrt{2})$$

$$\hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12} = \cos(\arctan(\sqrt{2})) = 0,5774$$

$$\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 = \cos(2\beta) = -0,3333$$

$$\hat{u}_{12} = -1,3333$$

Caso 3:

$$\gamma_3 = 0$$

$$\hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12} = \cos(\arctan(\sqrt{2})) = 0,5774$$

$$\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 = 1$$

$$\hat{u}_{12} = 0$$

Caso 4:

$$\gamma_4 = \pi$$

$$\hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12} = \cos(\arctan(\sqrt{2})) = 0,5774$$

$$\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 = 1$$

$$\hat{u}_{12} = 0$$

Caso 5:

$$\begin{aligned}\gamma_5 = \gamma_1 &= 2 \arctan(1/\sqrt{2}) \\ \hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12} &= \cos(\arctan(\sqrt{2})) = 0,5774 \\ \hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 &= \cos(\gamma_5) = 0,3333 \\ \hat{u}_{12} &= 1,3333\end{aligned}$$

Caso 6:

$$\begin{aligned}\gamma_6 &= \arccos(-1/3) \\ \hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12} &= \cos(\arctan(\sqrt{2})) = 0,5774 \\ \hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 &= \cos(\gamma_6) = \\ \cos(\arccos(-1/3)) &= -0,3333 \\ u_{12} &= 0,6667\end{aligned}$$

De acuerdo con los resultados mostrados arriba y teniendo en cuenta sólo las interacciones a primeros vecinos, la configuración de menor energía para una cadena es la ilustrada en la figura 6.5(a) o el conjunto de pares con configuración tipo 2 en la figura 6.4.

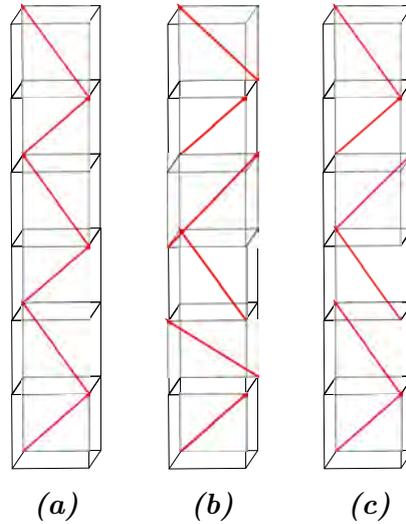


Figura 6.5: Configuración de momentos en una cadena de partículas cúbicas interactuantes. (a) Tipo «zigzag», (b) tipo «curling» y (c) tipo «zigzag alternado».

Llamaremos U_z a la energía de una cadena configurada por interacciones a pri-

meros vecinos tipo «zigzag» y U_c a una cadena con configuración tipo «curling». La secuencia de configuraciones de 1^{eros}, 2^{dos}, 3^{ros}, 4^{tos},... vecinos que determinan U_z y U_c son: 2, 3, 2, 3, 2, 3, ... y 1, 2, 1, 3, 1, 2, 1, 3, ... respectivamente. La figura 6.6 muestra el resultado de ambas configuraciones, y una configuración extra tipo «zigzag alternado».

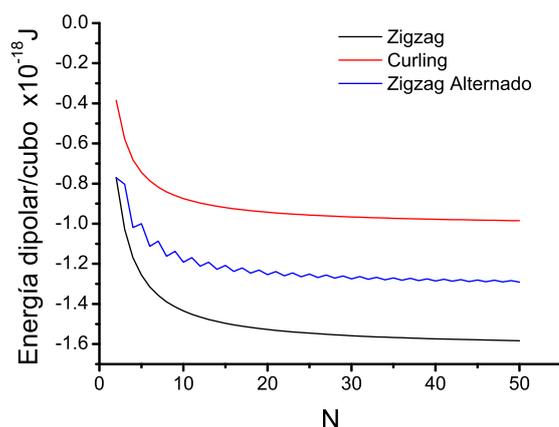


Figura 6.6: Energía dipolar por cubo en una cadena de N cubos. Configuraciones de cadena tipo «zigzag», «zigzag alternado» y «curling»

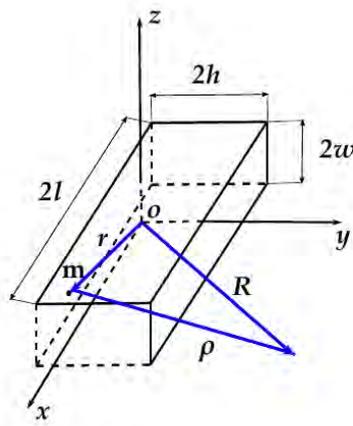
De acuerdo con lo esperado, el resultado obtenido confirma que la configuración de energía mínima para un sistema con N nanopartículas que conforman una cadena y cuyos momentos están orientados en las diagonales del cubo es el de «zigzag».

6.1.3. Uso del programa Magpylib para determinar el campo dipolar generado por una cadena de cubos.

A continuación se presenta un análisis similar al de la sección anterior utilizando en esta oportunidad el programa *Magpylib*¹[22] escrito en Phyton utilizado

¹<https://magpylib.readthedocs.io/en/latest/>

para calcular campos magnéticos de imanes permanentes, corrientes y momentos basado en modelos analíticos. En el programa se utilizan funciones analíticas para calcular el campo en cualquier punto del espacio generado por fuentes de campo magnético. El programa permite definir estas fuentes de campo y en este caso usaremos cubos uniformemente magnetizados para analizar las posibles direcciones de magnetización. Puede definirse el tamaño, posición, rotación del cubo y dirección de la magnetización. La expresión utilizada para el campo magnético alrededor de un prisma rectangular de dimensiones $2l \times 2h \times 2w$ polarizado a lo largo de la dirección x es [31, 3]:



$$B_x = -\frac{\mu_0 m}{4\pi} [F_1(-x, y, z) + F_1(-x, y, -z) + F_1(-x, -y, z) + \dots \\ \dots + F_1(-x, -y, -z) + F_1(x, y, z) + F_1(x, y, -z) + \dots \\ \dots + F_1(x, -y, z) + F_1(x, -y, -z)]$$

$$B_y = \frac{\mu_0 m}{4\pi} \ln \left[\frac{F_2(-x, -y, z) F_2(x, y, z)}{F_2(-x, y, z) F_2(x, -y, z)} \right]$$

$$B_z = \frac{\mu_0 m}{4\pi} \ln \left[\frac{F_2(-x, -z, y) F_2(x, z, y)}{F_2(-x, z, y) F_2(x, -z, y)} \right]$$

donde $m = |\vec{m}|$ es la densidad de momento magnético, y F_1, F_2 están definidos por:

$$F_1(x, y, z) = \tan^{-1} \left[\frac{(h+y)(w+z)}{(l+x) \sqrt{(l+x)^2 + (h+y)^2 + (w+z)^2}} \right]$$

$$F_2(x, y, z) = \left[\frac{\sqrt{(l+x)^2 + (h+y)^2 + (w+z)^2} + w - z}{\sqrt{(l+x)^2 + (h+y)^2 + (w+z)^2} - w - z} \right]$$

La expresión anterior permite entonces calcular el campo generado por un prisma con magnetización en la dirección de una de sus caras. Si se desea calcular

el campo generado por un cubo con magnetización, por ejemplo, en la dirección [110], se utiliza el principio de superposición y se realiza el cálculo mediante la suma del campo generado por un cubo cuya magnetización está en la dirección [100] y otro en [010]. En nuestro caso, el programa fue modificado en algunas de sus funciones para dotarlo de la posibilidad de calcular también la magnetización \vec{M} y el campo \vec{H} en cualquier punto del espacio. El valor de \vec{H} se obtiene como $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$. Mediante estas funciones entonces es posible graficar las líneas de \vec{M} , \vec{H} y \vec{B} para un cubo. En la figura 6.7 se muestra el caso de un cubo de lado 40nm y magnetización 1000mT en dirección del eje x .

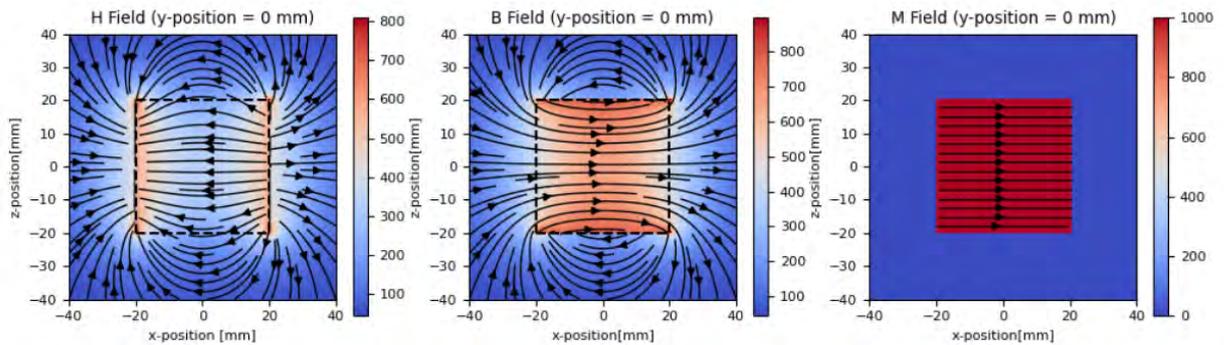


Figura 6.7: Líneas de H , B y M para un cubo de 40nm de lado y magnetización 1000mT en la dirección [100] obtenidas mediante el programa *Matpylib*.

Vamos a suponer ahora cubos de magnetita con anisotropía magnética cúbica y con ejes fáciles en [111][21]. Suponemos que la energía de anisotropía magneto-cristalina es dominante y que determina que la magnetización está en dirección de la diagonal de cada cubo. La figura 6.8 muestra un cubo magnetizado con 1000mT:

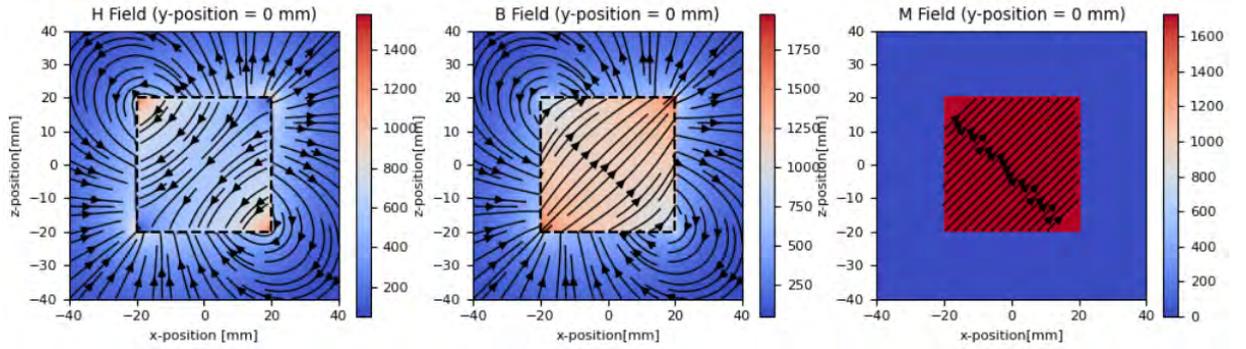


Figura 6.8: Líneas de H , B y M para un cubo de 40nm de lado y magnetización 1000mT en la dirección [111] obtenidas mediante el programa Matpylib.

6.1.3.1. Estudio de la energía asociada a una configuración en cadena de cubos.

Se considera ahora una cadena de cubos y se busca determinar la configuración de menor energía en arreglos de magnetización como los analizados en la sección anterior, esto es, «zigzag», «curling» y «zigzag alternado». Cada cubo se evaluó ahora como un elemento de dimensiones finitas, uniformemente magnetizado a saturación y se calculó la energía dipolar resultante de toda la estructura como la suma de las energías dipolares entre todos los cubos de la cadena.

La energía total del sistema:

$$E = -\frac{\mu_0}{2} \int_V \vec{M} \cdot \vec{H} dV$$

si se desea obtener la energía dipolar, es necesario restar a la expresión anterior la energía asociada a la «fabricación» de cada cubo, que llamaremos «auto-energía». Para cada cubo, ésta «auto-energía» está dada por:

$$E_i = -\frac{\mu_0}{2} \int_{V_i} \vec{M}_i \cdot \vec{H}_i dV_i$$

6.1.3.2. Comparación de la energía dipolar entre dos cubos y dos momentos puntuales.

Antes de analizar y estudiar los posibles arreglos de magnetización en una cadena, es importante realizar una comparación entre el cálculo propuesto y la aproximación de momento puntual. Se calcula entonces la energía dipolar entre dos cubos como función de la separación entre ellos. La figura 6.9 muestra el resultado considerando las direcciones de los momentos (y de magnetización) en $[111]$ y $[1 - 1 - 1]$. Los cubos se suponen de 40nm de lado y $M_s = 85\text{emu/g} = 425\text{kA/m}$ con la densidad de la magnetita aproximada a $\rho = 5\text{g/cm}^3$.

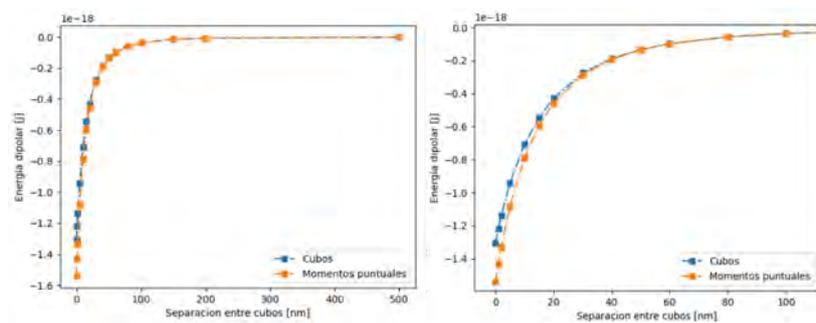
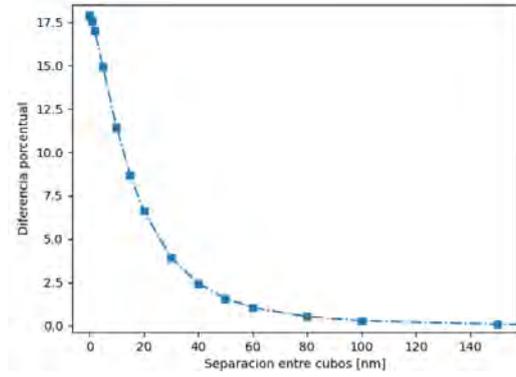


Figura 6.9: Comparación entre la energía dipolar entre dos cubos y entre dos momentos magnéticos puntuales en función de la separación.

Se encuentra que los modelos presentan diferencias para separaciones menores al lado del cubo, siendo prácticamente iguales para separaciones mayores. El modelo de momento puntual subestima la energía dipolar. En la siguiente gráfica se puede observar la diferencia porcentual entre ambos cálculos:



6.1.3.3. Cadenas ideales: estudios de posibles configuraciones.

Supongamos una cadena de cubos que se desarrolla en la dirección del eje x . Cada cubo puede estar magnetizado en cualquiera de estas direcciones:

$$s_{1mag} = [mag, mag, mag]$$

$$s_{2mag} = [mag, -mag, mag]$$

$$s_{3mag} = [mag, -mag, -mag]$$

$$s_{4mag} = [mag, mag, -mag]$$

El arreglo «zigzag» está formado por $[s_1, s_3, s_1, s_3, \dots]$, el arreglo «zigzag alternado» está formado por $[s_1, s_3, s_2, s_4, \dots]$ y el arreglo «curling» está formado por $[s_1, s_2, s_3, s_4, \dots]$. La figura 6.10 muestra el campo \vec{B} para un arreglo tipo «zigzag» de una cadena de 5 cubos:

A continuación se calcula la energía dipolar por cubo para los tres tipos de arreglos en función del número de cubos en la cadena. Las características de los cubos son las mismas que en los cálculos anteriores. Con este método también, al igual que el de momentos puntuales, se confirma que el arreglo más conveniente es el llamado «zigzag».

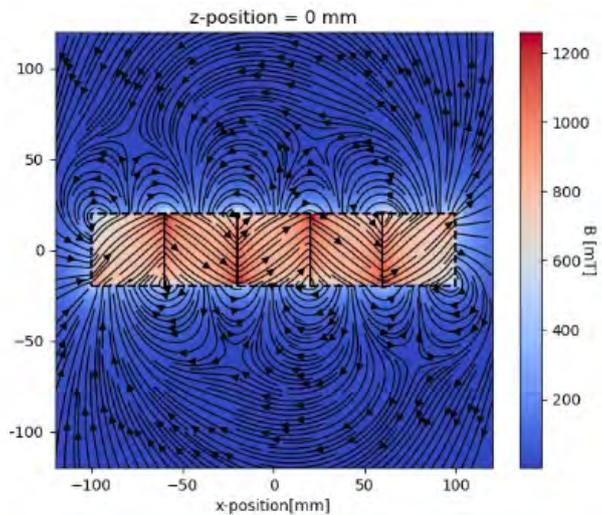


Figura 6.10: Campo B para un arreglo tipo «zigzag» en una cadena de 5 cubos.

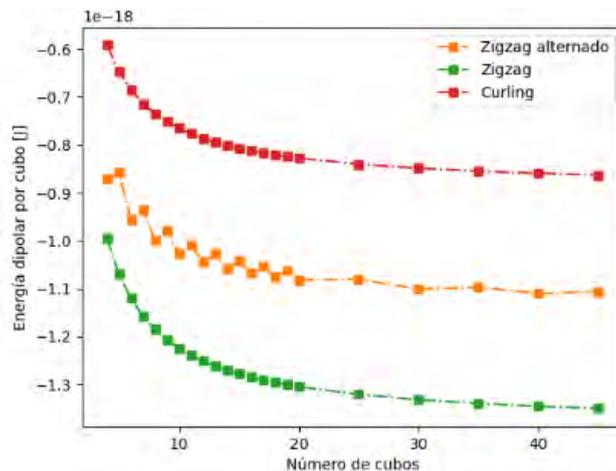
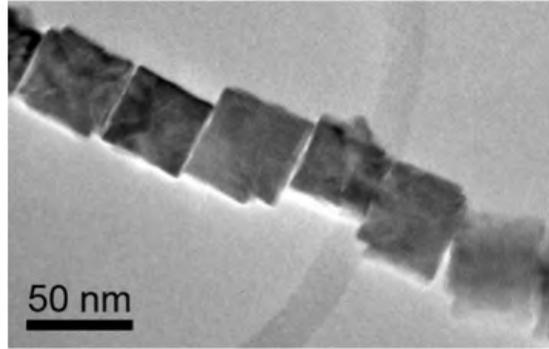


Figura 6.11: Energía dipolar por cubo en función del número de cubos en una cadena calculada mediante el programa Magpylib. Arreglos tipo «zigzag», «zigzag alternado» y «curling».

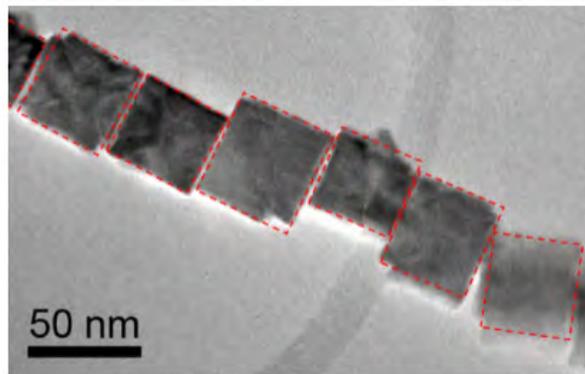
6.1.3.4. Estudio en una cadena de nanopartículas real

Se presenta ahora el análisis realizado sobre una cadena real de nanopartículas de magnetita cúbicas como la que se muestra en la figura 6.12(a).

Como primera medida es necesario identificar las partículas que componen



(a)



(b)

Figura 6.12: Cadena real de nanocubos de magnetita.

la cadena. Se determinaron las dimensiones de la cara expuesta de cada cubo y el ángulo de rotación respecto a la horizontal. La figura 6.12 (b) muestra el resultado de la asignación realizada.

Como ya se ha demostrado, el tipo de arreglo que reduce la energía en la cadena es el de tipo «zigzag», donde los momentos van alternados de a uno en la estructura con orientaciones $[1, 1, 1]$ y $[1, -1, -1]$. Siguiendo este orden se encuentran dos posibles arreglos los cuales son mostrados en la figura 6.13.

Surge la necesidad de calcular la energía dipolar entre cubos no perfectamente alineados y sin usar la aproximación de momento puntual. La energía dipolar de

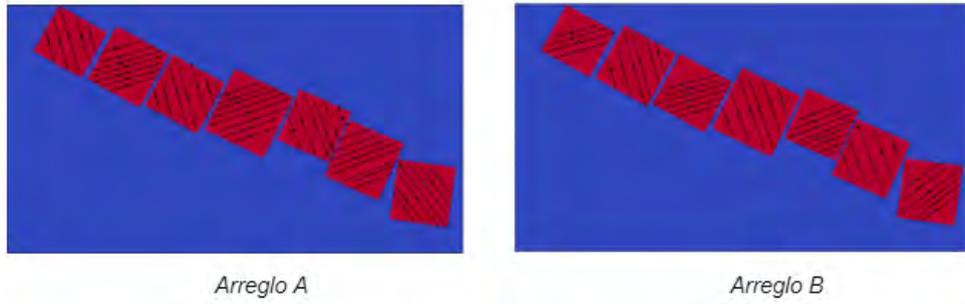


Figura 6.13: Posibles arreglos en una cadena de nanocubos con orientaciones de fácil magnetización en las direcciones $[1, 1, 1]$ y $[1, -1, -1]$.

ambos arreglos calculada fue de $-6,68 \times 10^{-18} \text{ J}$ para el arreglo A y $-6,35 \times 10^{-18} \text{ J}$ para el arreglo B. De esta manera el arreglo de menor energía es el que daría lugar a la distribución de intensidades y líneas de campo B que se muestra en la figura 6.14

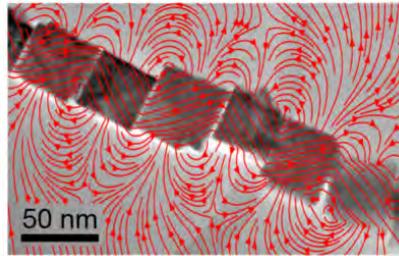


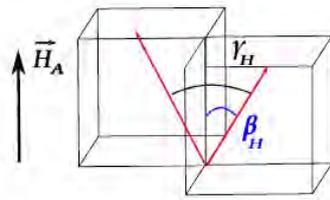
Figura 6.14: (a) Líneas de campo B para una cadena real de nanocubos de magnetita. (b) Líneas de campo B representadas con mayor densidad.

6.1.4. Energía dipolar para configuraciones esperadas en presencia de un campo aplicado paralelo a la cadena y cuando la anisotropía domina sobre la interacción dipolar

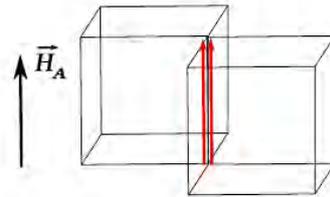
Si se aplica un campo de saturación, los momentos abandonarán las direcciones fáciles para alinearse con el campo. En tal caso,

$$u_{12} = -3(\hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12}) \cdot (\hat{u}_2 \cdot \hat{r}_{12}) + \hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 = -2 \quad (6.8)$$

es decir, la energía de interacción de a pares alcanza su valor mínimo. Para $H^A \leq H_{sat}^A$ y para la configuración de la figura 6.5, se esperan configuraciones como las ilustradas a continuación:



$$\begin{aligned} \pi &\geq \beta_H \geq 0 \\ 2\pi &\geq \gamma_H \geq 0 \\ \hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12} &= \cos(\beta_H) = \hat{u}_2 \cdot \hat{r}_{12} \\ -1,33 &\geq u_{12} \geq -2 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \gamma_s &= \beta_s = 0 \\ \gamma_s &= \pi \\ \hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12} &= \hat{u}_2 \cdot \hat{r}_{12} = 1 \\ \hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 &= 1 \\ u_{12} &= -2 \end{aligned}$$

La interacción dipolar de a pares es:

$$u_{12} = -3(\hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12}) \cdot (\hat{u}_2 \cdot \hat{r}_{12}) + \hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 = -3 \cos^2(\beta_H) + \cos(\gamma_H) \quad (6.9)$$

Se observa que $\cos(\gamma_H) = \cos(2\beta_H) = \cos^2(\beta_H) - \sin^2(\beta_H)$, luego

$$u_{12} = -3 \cos^2(\beta_H) + \cos^2(\beta_H) - \sin^2(\beta_H) = -2 \cos^2(\beta_H) - \sin^2(\beta_H) = -(1 + \cos^2(\beta_H)) \quad (6.10)$$

para la configuración 2 en la cadena zigzag, y

$$u_{12} = -3(\hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\hat{u}_2 \cdot \hat{r}_{12}) + \hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 = -3 \cos^2(\beta_H) + 1 \quad (6.11)$$

para la configuración 3.

Para obtener la energía dipolar de la cadena hay que usar $u_{12} = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi r_{12}^3} u_{12}$ y sumar sobre todas las interacciones de a pares para obtener U_d . Luego se considerará la energía de anisotropía de un cubo y la de interacción Zeeman, para los N cubos de la cadena. La de anisotropía, para cubos con aristas en las direcciones [100] y caras 100, con ejes fáciles [111] y duros [100], es

$$U_k = NV_c u_k \quad (6.12)$$

siendo V_c el volumen del cubo, $V_c = D^3$ y

$$u_k = K_1 (\sin^4(\beta_H) \sin^2(\phi) \cos^2(\phi) + \sin^2(\beta_H) \cos^2(\beta_H)) + K_2 (\sin^4(\beta_H) \cos^2(\beta_H) \cos^2(\phi) \sin^2(\phi))$$

con $\pi \leq \beta_H \leq 0$ y $\phi = \pi/4, 5\pi/4$, $K_1 < 0$, $|K_1| \leq |K_2|$. En particular, para magnetita $K_1 = -1,3 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ y $K_2 = -0,3 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ [8, 5]. La energía Zeeman es

$$U_z = -N\mu_0 (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2) \cdot \vec{H}_A = -N\mu_0 \mu \cos(\beta_H) H_A \quad (6.13)$$

La energía total está dada por $U = U_d + U_z + U_k$.

El valor medio de la magnetización se encuentra usando la función de partición:

$$Z = \sum_i \exp[-U_i/k_B T] \quad (6.14)$$

La probabilidad para cada ángulo polar es:

$$P = \frac{\exp[-U_i/k_B T]}{Z} \quad (6.15)$$

El valor medio de la magnetización estará dado por:

$$M = \cos(\beta_H) P \quad (6.16)$$

con $\cos(\beta_H)$ el coseno director de la magnetización en la dirección de H_A para un dado valor de β_H .

La figura 6.15 presenta curvas de magnetización en función del campo aplicado para cadenas de 50 partículas cúbicas de 40nm de lado. En (a) se muestra la dependencia de este resultado con el valor de las constantes de anisotropía para temperatura e intensidad de interacción fijas; (b) muestra la dependencia con respecto a la magnitud de la interacción entre partículas para constantes de anisotropía y temperatura fijas; y (c) muestra la dependencia con la temperatura absoluta para constantes de anisotropía e intensidad de interacción fijas. Se ha tomado como intensidad de interacción un factor constante c en la expresión $E_{dip} = c \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi d^3}$, con μ_0 la permeabilidad del vacío, μ la magnitud del momento magnético de la partícula y d la distancia entre partículas.

Los resultados muestran que la energía de anisotropía es la más determinante en el comportamiento de la magnetización en función del campo aplicado. Un valor de anisotropía bajo permite que el sistema pueda llegar a su estado

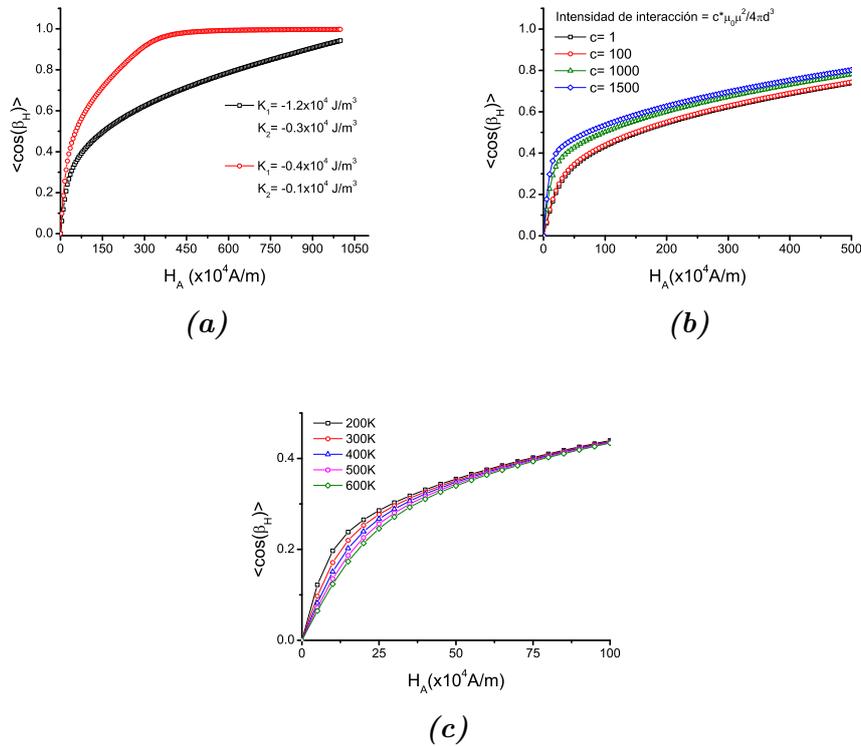


Figura 6.15: Curvas de magnetización en función del campo aplicado. (a) Dependencia con las constantes de anisotropía. (b) Dependencia con la intensidad de interacción dipolar. (c) Dependencia con la temperatura.

de saturación con menos energía del campo magnético. En el caso del efecto de las interacciones, se puede observar que la susceptibilidad se ve afectada por la intensidad de interacción, favoreciendo en este caso a la magnetización cuanto mayor sea ésta. respecto al efecto de la temperatura, el resultado es el esperado. Cuanto menor es la temperatura, los momentos magnéticos fluctuarán con menor frecuencia al rededor de sus posiciones de equilibrio. El campo magnético modificará el perfil de energía favoreciendo un estado energético en la dirección de aplicación y con la reducción de la temperatura será cada vez más difícil para los momentos magnéticos abandonar este estado favorable.

Para estudiar experimentalmente el efecto en las propiedades magnéticas de un sistema NCs de magnetita debido a las interacciones entre partículas y la consecuente formación de cadenas, se planificaron medidas de estas propiedades preparando muestras de NCs con diferentes concentraciones en matrices portadoras sólidas y líquidas.

6.2. Dispersiones líquidas: Agua

Para estudiar el comportamiento del sistema de nanocubos en suspensión líquida, la muestra de NCs fue dispersada en agua después de haber realizado un proceso de intercambio de ligandos del surfactante como fue descrito en el capítulo 4. En este caso, fueron realizadas varias dispersiones utilizando concentraciones diferentes a fin de estudiar el efecto de las interacciones en las curvas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente.

6.2.1. Resultados medidas de magnetización en función del campo aplicado

En la figura 6.16 (a) se muestran ciclos de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente para una muestra de nanocubos de $\sim 40\text{nm}$ de lado y que fueron dispersados en agua a diferentes concentraciones. En (b) se puede observar que en la zona de campos bajos la aproximación desde saturación muestra un comportamiento atípico. El ciclo presenta un área, sin embargo la coercitividad es nula. Esto contrasta con los ciclos obtenidos en las muestras en polvo, donde los mismos presentaban una marcada coercitividad (ver, por ejemplo, 5.9). La diferencia entre las curvas de magnetización para la muestra en polvo y aquella que está dispersa en agua es debida a la libertad de rota-

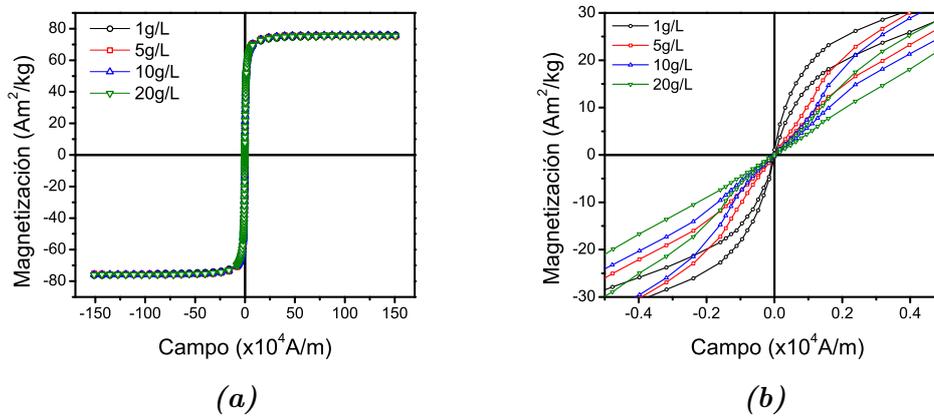


Figura 6.16: *Dispersiones en agua de diferentes concentraciones para una muestra de nanocubos de 40nm. (a) Curvas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente. (b) Zona de campos bajos.*

ción física de las partículas en el segundo caso y que consecuentemente modifica los procesos de relajación magnética. Esto por lo tanto modificará también las propiedades observadas. En otras palabras, en líquido parece existir una reorganización espacial de los nanocubos que reduce la energía magnetostática cuando el campo aplicado se aproxima a cero, dando como resultado un campo coercitivo nulo. Esto se ha reportado para partículas que se magnetizan formando anillos y también que presentan una magnetización tipo vórtice.

Para la zona de campos bajos en la figura 6.16 (b), es posible notar que incluso para concentraciones muy bajas como lo es el caso de la muestra de 1 g/L, existe aún ese comportamiento cerca de campo cero. No obstante, hay una característica importante y es que el área del ciclo de magnetización se ve reducida con la reducción de la concentración y por lo tanto por la disminución de las interacciones. Esto se puede ver de una manera más clara en la figura 6.17. Aquí se muestra la densidad de energía magnética calculada a partir del

área de histéresis en función de la concentración. Se puede entonces asociar el trabajo magnético realizado con la intensidad de interacciones entre partículas. Este resultado es importante debido a que el área del ciclo de histéresis es un parámetro importante en la aplicación de sistemas coloidales de NPs y controlarlo mediante las interacciones entre partículas[20, 7, 23, 17, 2].

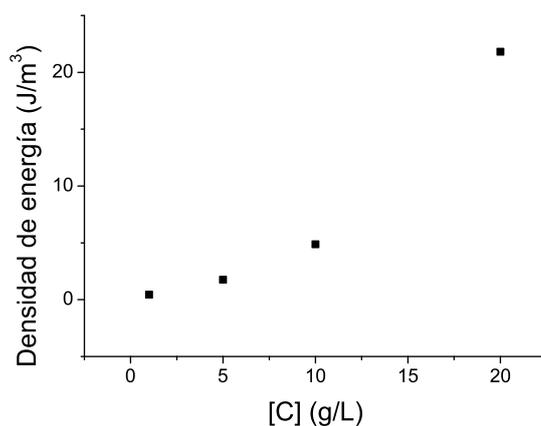


Figura 6.17: Densidad de energía magnética en función de la concentración.

Se realizaron medidas adicionales de magnetización en función del campo para una dispersión de nanocubos de ~ 20 nm de lado en dos muestras diferentes que son producto de una misma síntesis[15]. La figura 6.18 muestra los resultados correspondientes a nanocubos de magnetita recubiertos por hidróxido (OH) y con recubrimiento de un polímero anfifílico (PH).

Como se puede observar, el comportamiento es idéntico al de los nanocubos de ~ 40 nm. Esto permite concluir que debido a la tendencia de los nanocubos de formar cadenas espontáneamente gracias a la fuerte interacción entre ellos y el área de contacto (que es menor por ejemplo en nanopartículas esféricas), hay una relajación magnética debida al movimiento Browniano de estas cadenas en el líquido que hace que se reorienten en una dirección que minimiza la energía magnetostática del sistema, reduciendo la coercitividad a un valor casi nulo para

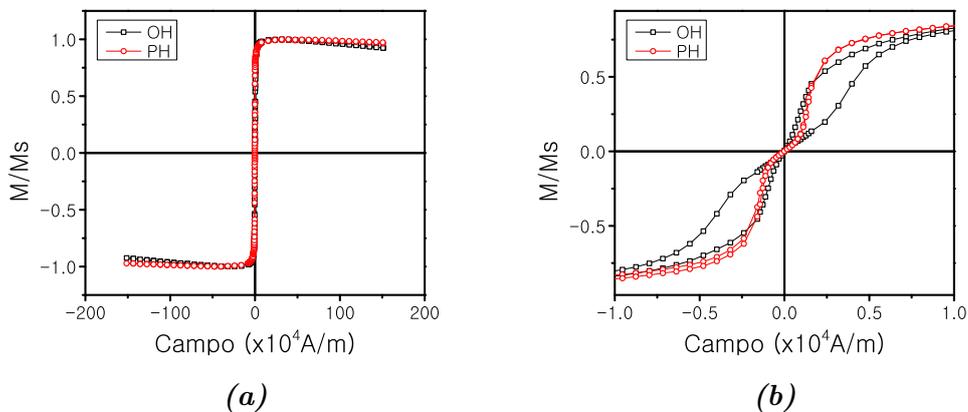


Figura 6.18: *Dispersiones en agua para una muestra de nanocubos de 20nm. (a) Curvas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente. (b) Zona de campos bajos.*

valores de campo cerca de cero. Es interesante también notar la diferencia del comportamiento de la magnetización a campos bajos entre ambas muestras al cambiar el recubrimiento de los nanocubos, y por lo tanto, reduciendo las interacciones entre ellos en el caso de aquellos que están recubiertos por el polímero (PH). La curva roja muestra un ciclo anhisterético, sin embargo persiste la relación Browniana cerca de campo cero. Este tipo de comportamiento no ha sido reportado en la bibliografía dentro de nuestro conocimiento y es fundamental su entendimiento puesto que en la mayor parte de las aplicaciones biomédicas de NPs, éstas se encuentran dispersas en medios líquidos biocompatibles en los que el mecanismo de relajación de Brown está presente.

Queda claro de estas medidas que el proceso de magnetización experimentado en cada ciclo no es simplemente el de la alineación paulatina de las cadenas presentes en la dirección del campo. Si éste fuera el caso, la respuesta magnética estaría dada por la función de Langevin en donde el argumento sería proporcio-

nal al momento magnético de la cadena. Esto es, se esperaría una respuesta de equilibrio, sin área, frente a variaciones de campos lentas como las del VSM. La respuesta en equilibrio de un sistema de entidades magnéticas con anisotropía y con libertad de rotación, es independiente de la anisotropía, y la respuesta es la función de Langevin[32].

En la siguiente sección se expondrá la propuesta de un modelo para describir estos ciclos, que como se ha anticipado, tiene que ser más complejo que la consideración de una simple reorientación de cadenas frente a la aplicación de un campo.

6.2.1.1. Modelo de magnetización en cadenas de nanocubos

A continuación se presenta un modelo, desarrollado durante esta investigación, al problema de la magnetización en función del campo aplicado en cadenas de nanocubos en dispersión líquida. Consideramos en este caso el proceso de magnetización (M) de una cadena de nanopartículas cúbicas. Los ciclos obtenidos y en particular la presencia de un área no nula indican, como ya se ha mencionado, que el proceso de magnetización del sistema no puede ser explicado como únicamente un ordenamiento de las direcciones de las cadenas presentes. El objetivo de esta parte del trabajo es desarrollar un modelo consistente con la obtención de ciclos que presentan área pero con coercitividad nula. En este contexto, el modelo propuesto considerará dos efectos generados por la aplicación de un campo: la orientación de las cadenas en la dirección del campo y un posible aumento de la longitud de estas cadenas. La propuesta es considerar la posibilidad de que conforme se aumenta la intensidad del campo aplicado, el largo de las cadenas aumente. En las figuras 6.19 (a) y (b) se muestra un esquema de este proceso cuando se parte desde un estado en el cual, sin campo aplicado,

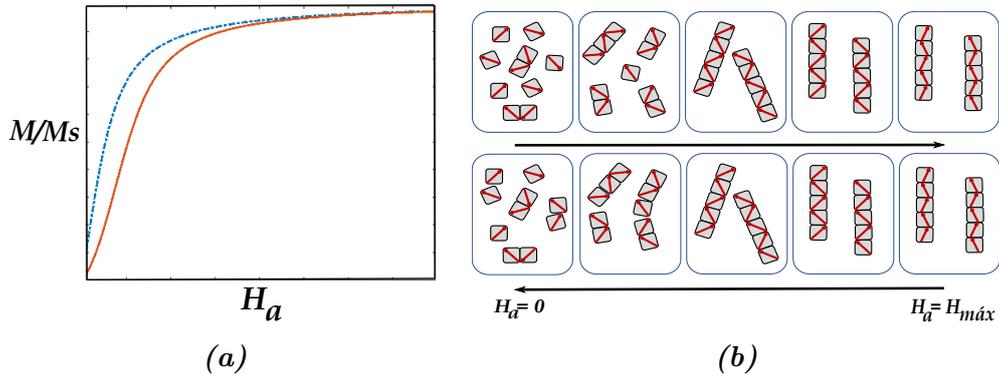


Figura 6.19: (a) Magnetización en función del campo aplicado para un sistema de cadenas de nanocubos en suspensión líquida. Proceso partiendo desde campo cero (línea naranja continua); proceso partiendo desde campo de saturación (línea azul punteada). (b) Esquema del proceso de magnetización en una cadena de nanocubos. Proceso partiendo desde campo cero (arriba); proceso partiendo desde campo de saturación (abajo).

la muestra no presenta cadenas o presenta cadenas de poca longitud. A medida que se aumenta el valor del campo aplicado, el ordenamiento direccional de las cadenas generado favorece su acoplamiento dando lugar a cadenas de mayor longitud. En una medida típica de VSM, luego de alcanzar el campo máximo, la intensidad del mismo comienza a disminuir. Durante este proceso, debido a la energía térmica y al paulatino desorden en las direcciones que irán adquiriendo las cadenas, la longitud de las mismas puede comenzar a disminuir.

Consideramos en primera aproximación que las cadenas en el líquido portador se magnetizan siguiendo una función de Langevin ya que tienen libertad de rotación y que el momento magnético de una cadena puede escribirse como $\mu_c = N_{pc}\mu_p$. Donde N_{pc} es el número de partículas en la cadena y μ_p es la proyección del momento magnético de una partícula en la dirección del eje principal de la cadena. La proyección del momento del conjunto de cadenas en la dirección del campo aplicado H_a se escribirá entonces como:

$$m(H_a) = N_c \mu_c L \left(\frac{\mu_0 \mu_c H_a}{k_B T} \right) \quad (6.17)$$

Ahora bien, en una medida típica de magnetización en función del campo aplicado, en zona de saturación se espera que los momentos individuales de cada nanocubo se encuentren alineados con la dirección del campo aplicado. Conforme se reduce la intensidad de H_a , el número de partículas por cadena disminuye y por lo tanto también el momento total de la cadena. En el esquema de la figura 6.19 se muestra este proceso en función del número de nanocubos en la cadena. Es decir, N_{pc} es una función de H_a . En la zona de campos bajos, cada vez menos nanocubos aportan al momento total de la cadena hasta que, cerca de $H_a = 0$, la magnetización es la debida a una cadena más corta. Es decir, se propone que la longitud de las cadenas es dependiente de la intensidad de H_a ; de esta manera, $N_c = N_c(H_a)$. Es importante notar también que el número de partículas presentes en la muestra N_p es fijo, de tal manera que $N_p = N_c N_{pc} = \text{cte}$. La proyección del momento del conjunto de cadenas puede escribirse entonces como:

$$m(H_a) = N_c(H_a) N_{pc}(H_a) \mu_p L \left(\frac{\mu_0 \mu_c H_a}{k_B T} \right) \quad (6.18)$$

y, dado que $N_p = N_c(H_a) N_{pc}(H_a)$, entonces:

$$m(H_a) = N_p \mu_p L \left(\frac{\mu_0 \mu_p N_{pc}(H_a) H_a}{k_B T} \right) \quad (6.19)$$

El problema se reduce entonces, por el momento, a encontrar la función $N_{pc}(H_a)$ que mejor pueda reproducir los resultados que hemos mostrado en la sección anterior. La histéresis presentada por las medidas podría entonces estar relacionada con la dependencia de N_{pc} con el campo y también de la historia del sistema.

En un primer abordaje al problema, se intentará obtener la forma que tiene $N_{pc}(H_a)$ a partir de las curvas experimentales. Para esto, la metodología aplicada fue la siguiente:

- i A partir de las curvas experimentales de magnetización en función del campo aplicado y teniendo en cuenta la aproximación hecha en la que se considera que las cadenas se magnetizan siguiendo una función de Langevin, encontrar mediante su inversa el argumento $\mu_c H_a$. La inversa de esta función no tiene una expresión analítica, por lo que para obtener el argumento se debe recurrir a una solución numérica o a una expresión aproximada. En la literatura hay diferentes propuestas para esta última opción [14], de entre ellas hemos elegido la siguiente aproximación: $L^{-1} = y \frac{3-y^2}{1-y^2}$ [6, 14]. La figura 6.20 muestra el comportamiento de N_{pc} en función del campo aplicado. Como se puede ver, este comportamiento no físicamente coherente. Se espera que N_{pc} sea una función monotonamente creciente con el campo aplicado, de acuerdo con el modelo propuesto. Es entonces necesario modificar el argumento de la función de Langevin en la ecuación 6.19 incorporando el efecto de las interacciones mediante el campo dipolar en la cadena como fue presentado en las secciones anteriores.
- ii Para incorporar el efecto de las interacciones en el presente modelo se considerará un campo efectivo $H_{ef} = H_a + H_d$ que actúa sobre las cadenas. Donde H_d es el campo dipolar en una cadena. De esta manera, la función del momento se puede escribir como:

$$m(H_a) = N_p \mu_p L \left(\frac{\mu_0 \mu_p N_{pc}(H_a)(H_a + H_d)}{k_B T} \right) \quad (6.20)$$

- iii El campo dipolar se obtiene de un ajuste de E_{dip} en función de H_a a partir de los resultados presentados en la sección precedente. Por ejemplo, de la

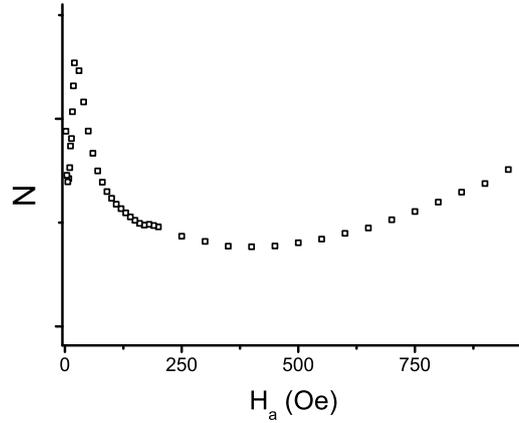


Figura 6.20: Comportamiento de N_{pc} en función del campo aplicado.

figura 6.6 se toma el campo dipolar debido a la interacción entre momentos en configuración «zigzag».

iv La expresión final para $\mu_c H_a$ queda entonces:

$$\mu_c H_a = (H_a + H_d) N_{pc}(H_a) \mu_p \quad (6.21)$$

v Se procede ahora a encontrar los ceros de la función $(H_a + H_d) N_{pc}(H_a) \mu_p - \mu_c H_a = 0$ y resolver para N_{pc}

vi Se obtiene la función de Langevin con los valores de $N(H_a)$ obtenidos del paso anterior y un campo efectivo $H_{ef} = 564 \text{ Oe} + H_a$

La figura 6.21 presenta un los resultados sobre la muestra de nanocubos de 40 nm (ver figura 6.16) para las concentraciones de 1 g/L y 10 g/L.

Como se esperaba, N es creciente con la magnitud del campo aplicado. Además, existe una diferencia dada por la concentración que puede atribuirse al número de cubos en una cadena en la condición de campo aplicado nulo. El

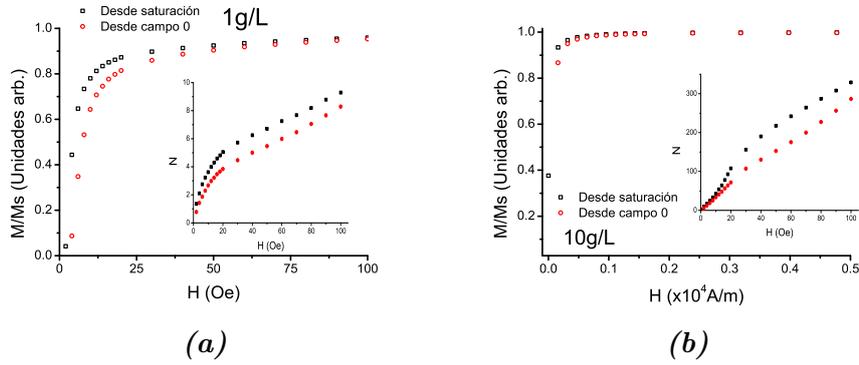


Figura 6.21: Ciclos de magnetización en función del campo aplicado obtenidos mediante la ecuación 6.20 para (a) 1 g/L y (b) 10 g/L. El inset muestra la dependencia de N con H_a determinada en cada caso.

modelo propuesto permite explicar mediante una aproximación sencilla el comportamiento de la magnetización de este tipo de sistemas: la aparición de un área no nula y la ausencia de coercitividad. Es necesario resaltar que el modelo puede mejorar incorporando el efecto del campo aplicado en la alineación de los momentos magnéticos individuales de cada partícula. Esto es, para el desarrollo del modelo se ha considerado que el momento μ_p es constante.

Veremos a continuación cómo la hipótesis de la reorganización espacial es respaldada por las medidas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente para el caso de las dispersiones sólidas; en donde no es posible apreciar este comportamiento particular de la dispersión líquida en la cual la rotación física de las nanopartículas es posible.

6.3. Dispersiones sólidas: Resina epóxica

Las dispersiones en matriz sólida se realizaron mediante la incorporación de muestras de NCs en resina epóxica. Al igual que en el caso de las dispersiones en agua, se elaboraron diferentes muestras de resina con diferentes concentraciones. La obtención de este tipo de muestras se describe a continuación:

- i Una cantidad conocida de muestra se dispersa en 1mL de tolueno.
- ii La dispersión líquida se mezcla con una cantidad conocida de resina.
- iii Esta nueva dispersión se deja secar en moldes preparados para tal fin, con geometría cilíndrica de tal manera que las muestras obtenidas tengan formas equivalentes.
- iv El proceso de secado en molde permite la aplicación o no de un campo magnético estático externo durante el secado. Durante este proceso, se espera una formación de cadenas y la subsecuente organización espacial de estas en la dirección del campo aplicado, generando una anisotropía en la muestra.

En el caso de resinas preparadas bajo la acción de un campo magnético, la aplicación se realizó en dos direcciones diferentes: orientación paralela y perpendicular al eje del cilindro como se muestra en el esquema de la figura [6.22](#)

Un análisis más minucioso del efecto del campo aplicado durante el secado de las resinas permite entender mejor el comportamiento esperado de las muestras preparadas de esta forma. Suponiendo un caso general en el que las cadenas se encuentran inicialmente dispersas en la resina en posiciones y orientaciones aleatorias, el efecto del campo aplicado será en principio ordenar espacialmente las cadenas de tal manera que éstas roten y se alineen en la dirección del campo mediante el mecanismo de relajación de Brown. Un tiempo de

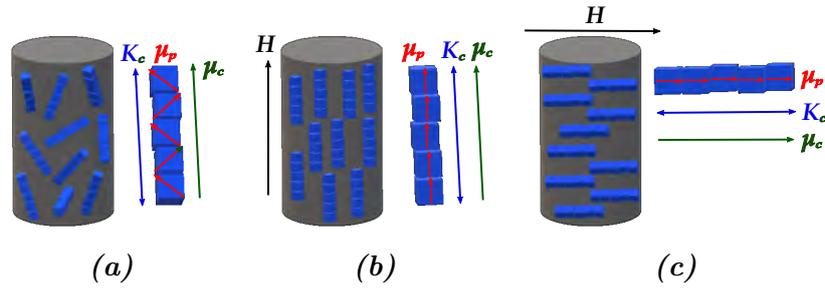


Figura 6.22: Esquema de preparación de resinas. (a) Sin campo aplicado; (b) con campo aplicado en dirección paralela al eje del cilindro; (c) con campo aplicado perpendicular al eje del cilindro. En cada caso se especifica la dirección de la anisotropía de cadena K_c (azul) y el momento magnético de cadena μ_c (verde), la orientación de los momentos magnéticos de cada partícula μ_p (rojo) y la dirección del campo aplicado H (negro).

relajación estimado para este proceso en una cadena de al menos 20 nanocubos será de $\tau_B = 3\eta V_h/kBT \sim 0,2$ s, donde se ha tomado $\eta = 0,25$ Pa.s[12], $V_h = 20(40 \times 10^{-9})^3$ m³. El tiempo de secado para cada resina fue de aproximadamente 1 h. Durante este tiempo, una cadena como la del ejemplo habrá rotado alineándose en la dirección del campo aplicado. El resultado es la inducción de una anisotropía uniaxial para cada cadena con el eje de fácil magnetización a lo largo del eje mayor de la cadena.

Una vez seca la muestra y retirado el campo, los momentos magnéticos de cada nanocubo en la cadena volverán a sus posiciones de equilibrio determinadas por la energía de anisotropía de cada nanocubo en la cadena. Esto es, se orientarán adoptando una configuración tipo «zigzag» como se mostró anteriormente. La figura 6.23 (a) muestra un esquema de la anisotropía uniaxial inducida por el campo aplicado durante el secado. El momento resultante en la cadena se encuentra en la dirección del eje principal. La figura 6.23 (b) muestra medidas de magnetización en función del campo aplicado para diferentes rotaciones de la

muestra cilíndrica en resina. Esto es, el ángulo θ del campo aplicado respecto a la dirección de anisotropía inducida se modifica mediante la rotación de la muestra. De este resultado es posible observar el efecto de la anisotropía uniaxial inducida en el ciclo de histéresis.

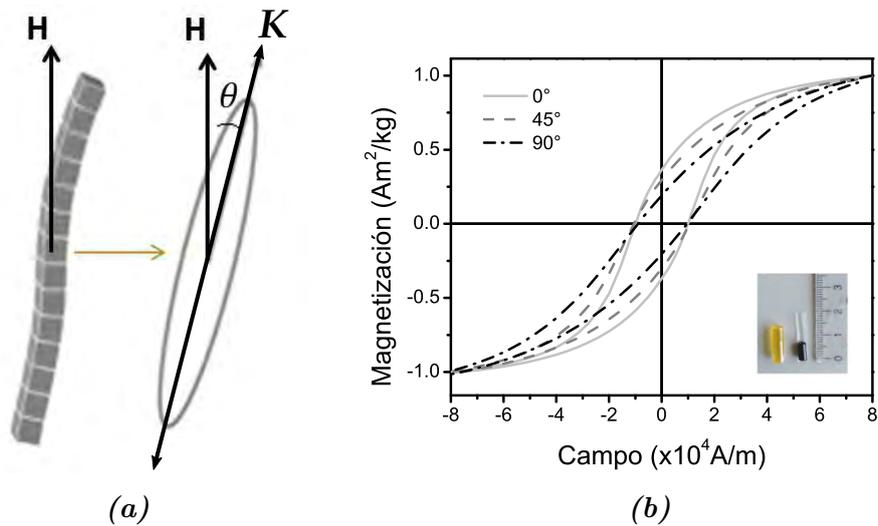


Figura 6.23: (a) Esquema de cadena con anisotropía uniaxial. θ es el ángulo del campo aplicado respecto al eje de anisotropía. (b) Ciclos de magnetización en función del campo aplicado para varios valores del ángulo θ . El inset muestra la muestra de resina medida.

6.3.1. Resultados medidas de magnetización en función del campo aplicado

La figura 6.24 muestra medidas de ciclos de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente para dos muestras de nanocubos de ~ 40 nm dispersos en resina a diferentes concentraciones con y sin campo aplicado durante el secado. En este caso, las muestras fueron medidas de tal manera que la dirección de magnetización sea perpendicular al eje principal del cilindro

($\theta = 90^\circ$). En (a) se muestra el resultado para el caso en que los nanocubos y los clústers formados se encuentran orientados aleatoriamente en la resina; en (b) se muestra el resultado para el caso en que se indujo una anisotropía uniaxial orientada en dirección del eje principal del cilindro durante el secado.

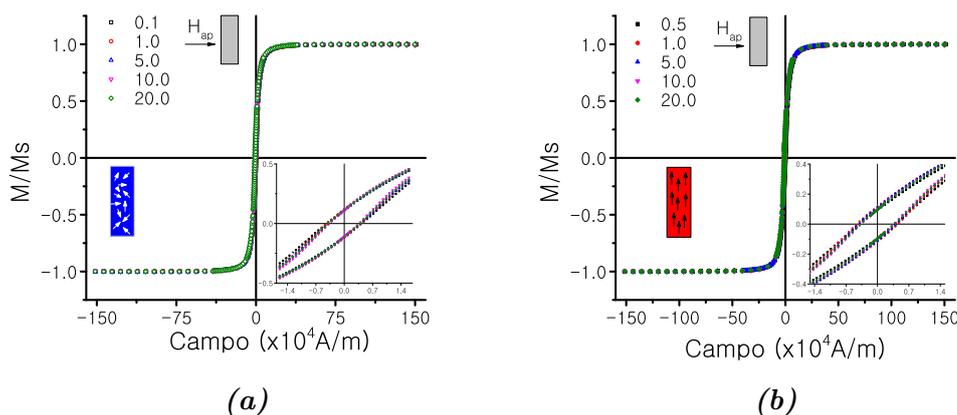


Figura 6.24: Curvas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente para dispersiones en resina epóxica con diferentes concentraciones de una muestra de nanocubos de ~ 40 nm. Aplicación del campo en dirección perpendicular al eje principal del cilindro. (a) Resina sin campo aplicado durante secado. Organización aleatoria de anisotropías. (b) Resina con campo aplicado durante secado. Anisotropía de la muestra en dirección del eje principal del cilindro.

De estos resultados es posible notar que propiedades magnéticas como el campo coercitivo y la susceptibilidad magnética a campos bajos no parecen tener una dependencia con la concentración o, lo que es lo mismo, no existe un efecto aparente de las interacciones dipolares respecto a estas dos propiedades. Siguiendo con el resultado en el cual el campo es aplicado en dirección perpendicular al eje del cilindro, una comparación entre dos muestras de igual concentración con las anisotropías organizadas de manera aleatoria y otra con la anisotropía inducida en dirección al eje del cilindro se muestra en la figura 6.25. En (a) se muestran

los resultados para la concentración 1 g/L y en (b) aquellos correspondientes a las muestras con concentración 20 g/L.

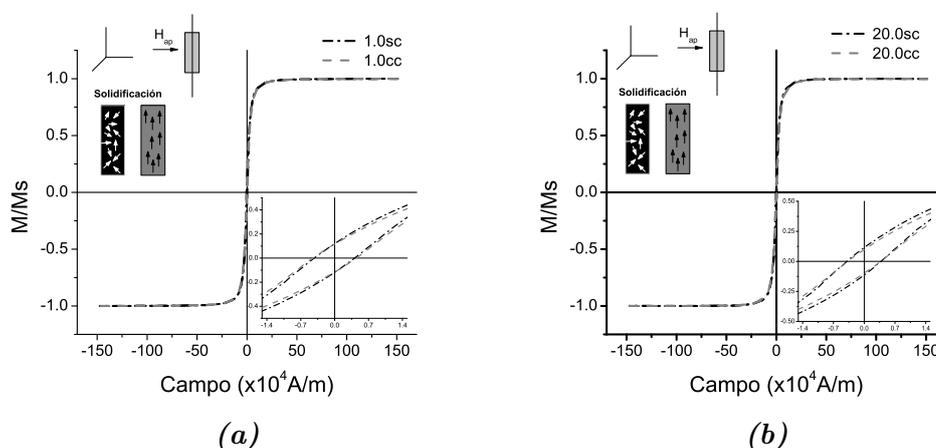


Figura 6.25: Comparación de resinas con y sin campo aplicado durante secado. Aplicación del campo en dirección perpendicular al eje del cilindro. (a) Concentración de 1,0 g/L (b) Concentración de 20,0 g/L

En este caso es posible observar una diferencia en ambos casos que refleja un comportamiento similar al presentado en la figura 6.23 (b), en donde se nota una dependencia de la configuración de los ejes de fácil magnetización respecto al ángulo de medida (o de campo aplicado) con la susceptibilidad a campos bajos.

La figura 6.26 muestra el mismo resultado que en el caso anterior, con la diferencia de que el campo aplicado se hace en dirección paralela al eje principal del cilindro de las resinas. En (a) se muestra el resultado para todas las concentraciones estudiadas. Al igual que en el caso anterior, no hay evidencia de una dependencia del campo coercitivo y/ó de la susceptibilidad inicial con las interacciones entre partículas. (b) Muestra una comparación entre dos muestras de igual concentración (1,0 g/L), las dos resinas estudiadas son aquellas con y sin campo aplicado durante el secado. En este caso es mucho más evidente la diferencia en el valor de la susceptibilidad inicial, siendo la muestra con anisotropía

Tabla 6.1: Propiedades magnéticas obtenidas experimentalmente para dispersiones sólidas: Campo coercitivo (H_c) y susceptibilidad inicial (χ_0). Resinas con y sin campo aplicado durante el secado (cc y sc respectivamente). Aplicación del campo de medida en dirección perpendicular al eje principal del cilindro.

Muestra/Concentración	Hc cc (A/m)	Hc sc (A/m)	χ_0 cc	χ_0 sc
0,5	3900(798)	4250(798)	0.22(1)	0.24(1)
1,0	4500(798)	4250(798)	0.23(1)	0.26(1)
5,0	4000(798)	3800(798)	0.24(1)	0.26(1)
10,0	3700(798)	3700(798)	0.20(1)	0.28(1)
20,0	3700(798)	3900(798)	0.20(1)	0.25(1)

inducida y alineada con el campo aplicado la de mayor susceptibilidad como era esperado.

Con estos resultados es posible concluir entonces que el efecto visto en las curvas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente en la zona de campos bajos para las muestras dispersas en líquido es debido a la libertad de rotación las estructuras de tipo cadena que se forman espontáneamente entre los nanocubos gracias a las interacciones. Esto favorece a una relajación magnética mediante el mecanismo de Brown en la zona de campos bajos que induce un campo coercitivo nulo. Por el contrario, este comportamiento no es observado en las medidas de dispersiones sólidas en las cuales se ha limitado la relajación magnética al mecanismo de Néel. De los resultados obtenidos

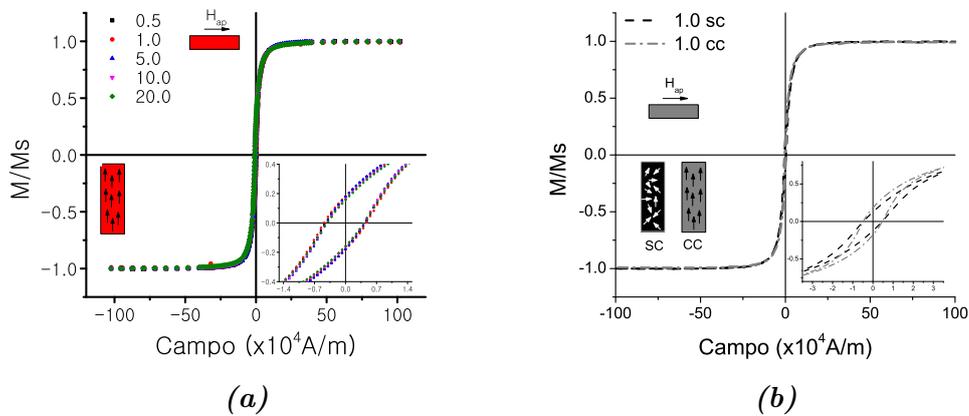


Figura 6.26: Curvas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente para dispersiones en resina epóxica con diferentes concentraciones de una muestra de nanocubos de ~ 40 nm. Aplicación del campo en dirección paralela al eje principal del cilindro. (a) Resultados para diferentes concentraciones. (b) Comparación entre resina de 1,0 g/L con y sin campo aplicado durante el secado.

se puede notar que el campo coercitivo es independiente de la concentración y del ordenamiento de las cadenas. La coercitividad medida es entonces propia de los nanocubos que conforman el sistema y no de los clústers formados durante la preparación de las muestras. Esto es debido a que al estar limitada la relajación magnética al mecanismo de Néel, el proceso de magnetización durante el ciclo es sólo correspondiente a la orientación de los momentos magnéticos de los nanocubos con el campo aplicado y del efecto de las interacciones entre NCs que modifican el campo efectivo que actúa sobre ellos.

Se ha mostrado hasta aquí el efecto de las interacciones en un sistema de nanopartículas cúbicas en dispersiones líquidas y sólidas. Se demostró que la libertad de rotación física proporcionada por un medio líquido modifica notablemente las propiedades físicas como el campo coercitivo y la magnetización

Tabla 6.2: *Propiedades magnéticas obtenidas experimentalmente para dispersiones sólidas: Campo coercitivo (H_c) y susceptibilidad inicial (χ_0). Resinas con campo aplicado durante el secado. Aplicación del campo de medida en dirección paralela al eje principal del cilindro.*

Muestra/Concentración	$H_c \parallel$ (A/m)	$\chi_0 \parallel$
0,5	4500(798)	0.34(1)
1,0	4700(798)	0.31(1)
5,0	4400(798)	0.34(1)
10,0	4100(798)	0.33(1)
20,0	4100(798)	0.32(1)

remanente respecto a las muestras que tienen una relajación limitada al mecanismo de Néel. Debido a la fuerte interacción entre partículas, fue evidenciada la presencia de clústers con estructuras complejas tipo cadena (ver capítulo 5) mediante el estudio del comportamiento de la magnetización en la zona de campos bajos para las muestras en dispersión líquida. En el caso de las muestras en

dispersión sólida, se obtuvieron resultados que mostraron que las propiedades magnéticas como el campo coercitivo y la susceptibilidad inicial no son dependientes de la concentración de partículas. Al estar fijas en el medio sin libertad de rotación, éstas propiedades son exclusivas de las partículas que conforman el sistema y no dependen del efecto de las interacciones y la consecuente formación de clústers.

6.4. Estudio de las interacciones dipolares entre partículas mediante medidas de espectroscopía Mössbauer

A continuación se presenta el estudio del efecto que tienen las interacciones dipolares entre partículas por medio de medidas de espectroscopía Mössbauer. Para esto se consideraron dos tipos de muestras de NPs de magnetita con diferentes tamaños. Nanocubos de ~ 40 nm de lado y NPs con geometría esférica de ~ 9 nm de diámetro fueron estudiadas mediante la preparación de muestras consistentes en la combinación de estos dos tipos de partículas. La idea central es determinar el efecto de la interacción entre las partículas de diferentes tamaños y observar modificaciones en las contribuciones individuales de cada población a los espectros Mössbauer debido a la presencia de partículas con diferentes características y propiedades tanto estructurales como magnéticas. Tal y como se presentó en el capítulo 5, en el caso de las partículas más pequeñas el espectro Mössbauer muestra dos singletes cada uno correspondientes a los iones Fe^{3+} y $Fe^{2,5+}$ de la magnetita. Debido a que el tiempo de relajación media de las partículas en este caso es menor que la ventana temporal de la espectroscopía

Mössbauer, para esta medida el sistema se encuentra en equilibrio. Por el contrario, para las partículas grandes, el espectro muestra dos sextetes bien definidos para cada contribución debido a que las partículas se encuentran en el régimen bloqueado para esta medida. En consecuencia, se determinará si las interacciones entre partículas grandes (G) y pequeñas (P) pueden inducir cambios en los espectros individuales y en especial que parte de la población de P pase al régimen bloqueado. Se prepararon tres muestras diferentes correspondientes a mezclas de partículas P y G . El proceso de preparación se describe a continuación:

* Una masa conocida de muestra de partículas P y otra de G se disolvieron en tolueno y se obtuvo una mezcla homogénea mediante sonicación.

** Posteriormente, la solución resultante fue secada por medio de vacío de la cual se obtuvo la muestra a medir.

Las tres muestras obtenidas de esta manera se describen a continuación²:

- i Muestra consistente en 80% de partículas grandes y 20% de partículas pequeñas ($8G2P$)
- ii Muestra consistente en 20% de partículas pequeñas y 80% de partículas grandes ($2G8P$)
- iii Muestra consistente en 50% de partículas grandes y 50% de partículas pequeñas ($5G5P$)

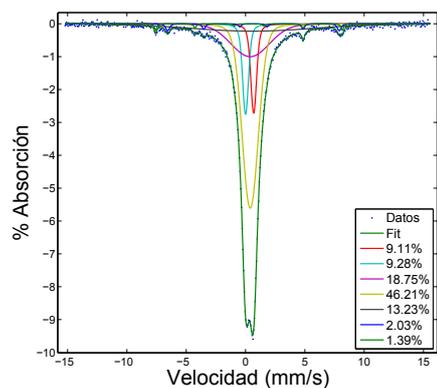
Como primera medida se presentarán los espectros individuales de P y G . La figura 6.27 muestra los espectros obtenidos a temperatura ambiente. En este caso se presenta el resultado como el porcentaje de absorción obtenido durante la medida. El espectro en la figura 6.27 (c) corresponde a una muestra de partículas

²Porcentajes expresados en masa de muestra

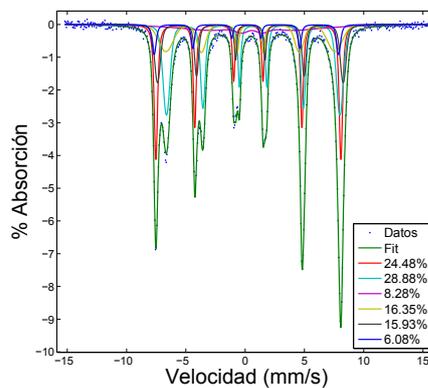
grandes alterna $G2$, utilizada para la composición de la mezcla $5G5P$. Como se esperaba, el espectro de P se diferencia notablemente de los de G y $G2$ mostrando un comportamiento de un sistema en equilibrio para esta medida, donde la principal característica es el colapso de las líneas de absorción en un singlete para ambos sitios. Por el contrario, los espectros de las muestras de partículas grandes G y $G2$ muestran las seis líneas de absorción de un sistema «bloqueado» magnéticamente para esta medida.

Los ajustes fueron realizados suponiendo dos contribuciones correspondientes a los iones Fe^{3+} y $Fe^{2,5+}$ en cada caso. Los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste como el corrimiento isomérico y el campo hiperfino se dejarán fijos para el ajuste de las mezclas considerando que no existe modificación alguna del entorno químico de los iones Fe de P , G y $G2$ en la mezcla. Los resultados del ajuste en cada caso se presentan en las tablas [6.3](#), [6.4](#) y [6.5](#)

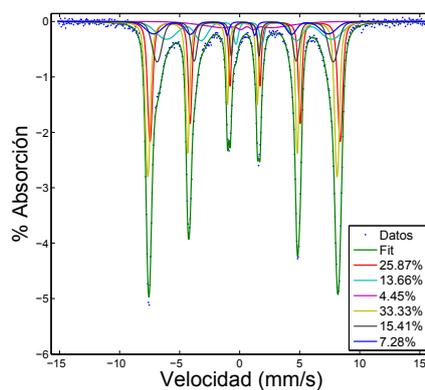
La figura [6.28](#) (a) y (b) muestra el ajuste de los espectros para las muestras $8G2P$ y $2G8P$, respectivamente. En (a), el ajuste se realizó con 8 diferentes contribuciones siendo estas 2 singletes y 6 sextetes. La suma de las contribuciones porcentuales individuales dan como resultado que el 78,0% del área del espectro corresponde a contribuciones en forma de sextetes y el 22,0% de la contribución debida a los singletes. Los resultados de ambos ajustes se muestran en las tablas [6.6](#) y [6.7](#). En particular, para el caso de la muestra $8G2P$ se infiere que parte de las partículas pequeñas han pasado a un estado «bloqueado» debido a la fuerte interacción dipolar producida por las más grandes. Esto se sustenta en la cuantificación del porcentaje de absorción de los espectros individuales de P y G . Si no se toma en cuenta este efecto de las interacciones, se espera que el porcentaje de absorción debido a las partículas grandes y pequeñas sea de aproximadamente $0,8 \times 9 = 7,2\%$ y $0,2 \times 9 = 1,8\%$ respectivamente. Sin



(a)



(b)



(c)

Figura 6.27: Espectros Mössbauer de las muestras individuales (a) P, (b) G y (c) G2 que conforman las mezclas 2G8P, 8G2P y 5G5P. El inset muestra el porcentaje del área para cada contribución.

Tabla 6.3: Parámetros de ajuste de los espectros de la muestra P.

Contribución	A	σ	Is (mms ⁻¹)	H_{hf} (mm ⁻¹)
1	1.4 %	0.1(1)	0.295(15)	7.87(2)
2	2.0 %	0.1(1)	0.665(15)	7.23(2)
3	13.2 %	5.2(5)	0.567(10)	—
4	46.2 %	0.6(1)	0.397(7)	—
5	18.8 %	1.6(1)	0.393(20)	—
6	9.3 %	0.2(1)	0	—
7	9.1 %	0.2(1)	0.692(11)	—

embargo, en el resultado mostrado en la figura 6.28(a) se observan valores de aproximadamente 6 % y 1,5 % para las contribuciones de G y P respectivamente. Más aún, el ancho de las líneas de transmisión es mayor respecto de la muestra de partículas grandes y las líneas correspondientes a los dos sitios Fe^{3+} y $Fe^{2,5+}$

Tabla 6.4: Parámetros de ajuste de los espectros de la muestra G.

Contribución	A	σ	I_s (mms ⁻¹)	H_{hf} (mm ⁻¹)
1	24.5%	0.08(1)	0.270(4)	7.8(1)
2	28.9%	0.24(1)	0.678(3)	7.31(1)
3	8.3%	3.0(2)	0.566(1)	5.3(3)
4	16.4%	0.56(2)	0.438(1)	7.13(3)
5	15.9%	0.19(1)	0.438(1)	7.83(1)
6	6.1%	0.10(2)	0.102(2)	7.78(1)

Tabla 6.5: *Parámetros de ajuste del espectro de la muestra G2.*

Contribución	A	σ	I_s (mms ⁻¹)	H_{hf} (mm ⁻¹)
1	25.9 %	0.15(1)	0.453(4)	7.92(1)
2	13.7 %	0.83(4)	0.773(15)	6.87(4)
3	4.5 %	1.57(25)	0.613(101)	3.14(31)
4	33.3 %	0.15(1)	0.231(1)	7.88(1)
5	15.4 %	0.36(1)	0.459(1)	7.34(2)
6	7.3 %	0.61(1)	0.107(2)	7.27(7)

que podían distinguirse en el espectro individual de G , desaparecen debido a este ensanchamiento. Este resultado se puede asociar a que las partículas pequeñas ahora en el régimen «bloqueado» contribuyen en el desdoblamiento magnético del espectro resultante. En la figura 6.28(b), correspondiente a la muestra 2G8P, el ajuste fue realizado con 5 singletes y 3 sextetes. En este caso, la suma de áreas porcentuales da como resultado un 74,0% para los singletes y 26,0% para los sextetes. En este caso también se puede apreciar que una parte de la población

de partículas pequeñas se ha bloqueado debido a las interacciones pues se logra apreciar un ensanchamiento de las líneas de los sextetes al igual que en el caso anterior. Esto hace que sea difícil de diferenciar los dos sitios correspondientes a las contribuciones de los iones Fe^{3+} y $Fe^{2,5+}$ que en el espectro de las partículas grandes se logra observar con claridad.

El mismo comportamiento ha sido reportado en la literatura para sistemas de nanopartículas de maghemita [29, 30]. En los trabajos citados no hay una mezcla de tamaños como la que se muestra en el presente estudio, sin embargo la magnitud de interacción es controlada mediante la distancia entre partículas por dispersión. En ellos se asocia una modificación en los tiempos de relajación individuales de las NPs a la aparición de un desdoblamiento magnético bien definido conforme se incrementa la fuerza de interacción. Este cambio lo asocian a fenómenos colectivos que ahora se vuelven importantes debido a la reducción en la distancia entre partículas. Es posible asociar este razonamiento a lo obtenido en el caso (i) en donde el tiempo de relajación de las partículas pequeñas τ_p se aproximará ahora al tiempo de relajación de las partículas más grandes τ_G .

Finalmente, en la figura 6.29 se muestra el espectro resultante para el caso de la muestra 5G5P y el correspondiente ajuste realizado. En este caso 2 singletes junto con 2 sextetes fueron necesarios para obtener un buen resultado del ajuste. La suma de las contribuciones porcentuales da como resultado un 52,4% para los sextetes y un 47,6% para los singletes. Los parámetros de ajuste correspondientes se muestran en la tabla 6.8. A partir de esta medida se puede determinar si existe una población de P que se haya bloqueado producto de la interacción con G cuantificando los porcentajes de absorción individuales. Si no existiera un efecto de las interacciones, se esperaría que el porcentaje de absorción de P sea

Tabla 6.6: *Parámetros de ajuste de los espectros de la muestra 8G2P. Valores sin error estimado corresponden a los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de las muestras G y P individuales.*

Contribución	A	σ	I_s (mms ⁻¹)	H_{hf} (mm ⁻¹)
1	12.1 %	0.49(2)	0.356(1)	7.11(2)
2	9.1 %	0.50(1)	0.788(2)	6.31(8)
3	14.2 %	0.20(1)	0.455(1)	7.78(1)
4	23.1 %	0.12(1)	0.272(1)	7.82(1)
5	13.7 %	0.35(2)	0.682	7.28
6	5.8 %	0.17(1)	0.199(5)	7.69
7	15.3 %	4.8(2)	0.548	—
8	6.7 %	0.79(2)	0.378	—

Tabla 6.7: *Parámetros de ajuste de los espectros de la muestra 2G8P. Valores sin error estimado corresponden a los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de las muestras G y P individuales.*

Contribución	A	σ	I_s (mms ⁻¹)	H_{hf} (mm ⁻¹)
1	8.9%	0.16(1)	0.350(1)	7.81(1)
2	8.3%	0.35(3)	0.199	7.69
3	8.8%	0.59(4)	0.682	7.29
4	11.2%	6.27(49)	0.548	—
5	31.2%	0.75(2)	0.397	—
6	14.5%	2.27(15)	0.378	—
7	9.6%	0.22(1)	0	—
8	7.6%	0.17(1)	0.685	—

Tabla 6.8: *Parámetros de ajuste del espectro de la muestra 5G5P. Valores sin error estimado corresponden a los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de las muestras G2 y P individuales.*

Contribución	A	σ	I_s (mms ⁻¹)	H_{hf} (mm ⁻¹)
1	28.5 %	0.17(1)	0.345(3)	7.92(1)
2	14.2 %	0.35(2)	0.199	7.69
3	14.0 %	0.71(1)	0.682	7.29
4	14.3 %	4.6(7)	0.548	—
5	10.7 %	0.82(14)	0.397	—
6	16.1 %	2.14(31)	0.378	—
7	1.0 %	0.12(5)	0	—
8	1.3 %	0.28(1)	0.685	—

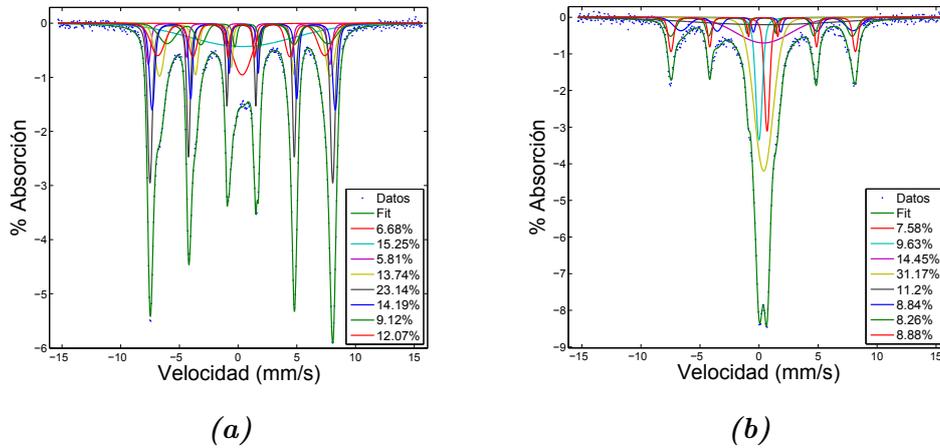


Figura 6.28: (a) Ajuste del espectro Mössbauer mezcla 80 %G y 20 %P. (b) Ajuste del espectro Mössbauer mezcla 20 %G y 80 %P.

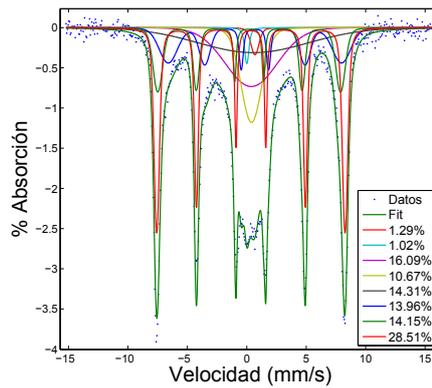


Figura 6.29: Espectro Mössbauer de muestras de NPs grandes (G) y pequeñas (P) y espectro de la mezcla de 50 % en masa de NPs grandes y pequeñas. (b) Ajuste del espectro mezcla.

de hasta un 5 %. Esto se puede determinar considerando el espectro de la muestra individual en el cual el porcentaje de absorción es de aproximadamente el 10 %. Sin embargo, en la mezcla 5G5P el porcentaje de absorción debido a la contribución de los singletes tiene un máximo en $\sim 3\%$. Por otro lado, si consideramos el porcentaje de absorción de las partículas grandes, si no hubiese efecto de las

interacciones, se esperaría un efecto de aproximadamente 2,5%, sin embargo se nota de manera clara que el porcentaje de absorción aumenta respecto a este valor llegando a $\sim 4\%$. Esto se puede asociar a la contribución de la población de P que se ha bloqueado y ahora contribuye en el espectro con desdoblamiento magnético.

Se ha mostrado aquí el efecto de las interacciones entre partículas en contacto estrecho a partir de un sencillo experimento en el que se prepara una mezcla de nanopartículas de magnetita con diferentes propiedades estructurales y magnéticas y se realizan medidas de espectroscopía Mössbauer de las mezclas preparadas. Al comparar los espectros resultantes con aquellos de las nanopartículas individuales se logran observar diferentes cambios en los porcentajes de absorción y el ensanchamiento de líneas de absorción. Estos resultados dan cuenta del efecto de interacción entre partículas de tal manera que una población de partículas inicialmente en estado de equilibrio para esta medida se bloquea producto del contacto con las partículas más grandes.

Bibliografía

- [1] Arciniegas, M. P., Castelli, A., Brescia, R., Serantes, D., Ruta, S., Hovorka, O., Satoh, A., Chantrell, R., and Pellegrino, T. (2020). Unveiling the Dynamical Assembly of Magnetic Nanocrystal Zig-Zag Chains via In Situ TEM Imaging in Liquid. *Small*, 16(25).
- [2] Branquinho, L. C., Carrião, M. S., Costa, A. S., Zufelato, N., Sousa, M. H., Miotto, R., Ivkov, R., and Bakuzis, A. F. (2013). Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: implications for cancer hyperthermia. *Sci. Rep.*, 3:2887.
- [3] Camacho, J. M. and Sosa, V. (2013). Alternative method to calculate the magnetic field of permanent magnets with azimuthal symmetry. Technical report.
- [4] Cheng, G., Shull, R. D., and Hight Walker, A. R. (2009). Dipolar chains formed by chemically synthesized cobalt nanocubes. *J. Magn. Magn. Mater.*, 321(10):1351–1355.
- [5] Coey, J. M. (2010). *Magnetism and magnetic materials*, volume 9780521816. Cambridge University Press.
- [6] Cohen, A. (1991). A Padé approximant to the inverse Langevin function. *Rheol. Acta*, 30(3):270–273.

- [7] Coral, D. F., Mendoza Zélis, P., Marciello, M., Morales, M. D. P., Craievich, A., Sánchez, F. H., and Fernández Van Raap, M. B. (2016). Effect of Nanoclustering and Dipolar Interactions in Heat Generation for Magnetic Hyperthermia. *Langmuir*, 32(5):1201–1213.
- [8] Cullity, B. D. and Graham, C. D. (2008). *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition.
- [9] Dhak, P., Kim, M. K., Lee, J. H., Kim, M., and Kim, S. K. (2017). Linear-chain assemblies of iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 433:47–52.
- [10] Dobson, P. J. (2012). Nanomedicine: Design and Applications of Magnetic Nanomaterials, Nanosensors and Nanosystems, by Vijay K. Varadan, Linfeng Chen and Jining Xie. *Contemp. Phys.*, 53(4):378–379.
- [11] Dormann, J. L., Fiorani, D., and Tronc, E. (2007). *Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems*, volume XCVIII.
- [12] Gilev, V. G., Kondyurin, A. V., and Rusakov, S. V. (2017). Investigation of epoxy matrix viscosity in the initial stage of its formation. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 208(1).
- [13] Govan, J. and Gun'ko, Y. K. (2014). Recent advances in the application of magnetic nanoparticles as a support for homogeneous catalysts. *Nanomaterials*, 4(2):222–241.
- [14] Jedynek, R. (2015). Approximation of the inverse langevin function revisited. *Rheol. Acta*, 54(1):29–39.
- [15] Lavorato, G. C., Azcárate, J. C., Rivas Aiello, M. B., Orozco Henao, J. M., Mendoza Zélis, P., Ceolin, M., Winkler, E., Fonticelli, M. H., and Vericat, C.

- (2021). Hydrophilization of magnetic nanoparticles with an amphiphilic polymer revisited: Roles of nanoparticle capping density and polymer structure. *Appl. Surf. Sci.*, 570.
- [16] Martinez-Boubeta, C., Simeonidis, K., Makridis, A., Angelakeris, M., Iglesias, O., Guardia, P., Cabot, A., Yedra, L., Estradé, S., Peiró, F., Saghi, Z., Midgley, P. A., Conde-Leborán, I., Serantes, D., and Baldomir, D. (2013). Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. *Sci. Rep.*, 3:1–8.
- [17] Mehdaoui, B., Tan, R. P., Meffre, A., Carrey, J., Lachaize, S., Chaudret, B., and Respaud, M. (2013). Increase of magnetic hyperthermia efficiency due to dipolar interactions in low-anisotropy magnetic nanoparticles: Theoretical and experimental results. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 87(17):1–10.
- [18] Morales, I., Costo, R., Mille, N., da Silva, G. B., Carrey, J., Hernando, A., and de la Presa, P. (2018). High frequency hysteresis losses on γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄: Susceptibility as a magnetic stamp for chain formation. *Nanomaterials*, 8(12).
- [19] Myrovali, E., Maniotis, N., Makridis, A., Terzopoulou, A., Ntomprougkidis, V., Simeonidis, K., Sakellari, D., Kalogirou, O., Samaras, T., Salikhov, R., Spasova, M., Farle, M., Wiedwald, U., and Angelakeris, M. (2016). Arrangement at the nanoscale: Effect on magnetic particle hyperthermia. *Sci. Rep.*, 6.
- [20] Orozco-Henao, J. M., Coral, D. F., Muraca, D., Moscoso-Londoño, O., Mendoza Zélis, P., Fernandez Van Raap, M. B., Sharma, S. K., Pirota, K. R., and Knobel, M. (2016). Effects of Nanostructure and Dipolar Interactions

- on Magnetohyperthermia in Iron Oxide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 120(23):12796–12809.
- [21] Orozco-Henao, J. M., Muraca, D., Sánchez, F. H., and Mendoza Zélis, P. (2020). Palmitic acid-coated magnetite nanocubes with high-quality crystallinity and bulk-like magnetic features. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 53(38):385001.
- [22] Ortner, M. and Coliado Bandeira, L. G. (2020). Magpylib: A free Python package for magnetic field computation. *SoftwareX*, 11.
- [23] Palihawadana-Arachchige, M., Nemala, H., Naik, V. M., and Naik, R. (2017). Effect of magnetic dipolar interactions on temperature dependent magnetic hyperthermia in ferrofluids. *J. Appl. Phys.*, 121(2).
- [24] Serantes, D., Baldomir, D., Pereiro, M., Arias, J. E., Mateo-Mateo, C., Buján-Núñez, M. C., Vázquez-Vázquez, C., and Rivas, J. (2008). Interplay between the magnetic field and the dipolar interaction on a magnetic nanoparticle system: A Monte Carlo study. *J. Non. Cryst. Solids*, 354(47-51):5224–5226.
- [25] Serantes, D., Simeonidis, K., Angelakeris, M., Chubykalo-Fesenko, O., Marciello, M., Del Puerto Morales, M., Baldomir, D., and Martinez-Boubeta, C. (2014). Multiplying magnetic hyperthermia response by nanoparticle assembling. *J. Phys. Chem. C*, 118(11):5927–5934.
- [26] Serantes, D., Vega, V., Rosa, W. O., Prida, V. M., Hernando, B., Pereiro, M., and Baldomir, D. (2012). Interplay between magnetic anisotropy and dipolar interaction in one-dimensional nanomagnets: Optimized magnetocaloric effect. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 86(10):2–9.
- [27] Singh, G., Chan, H., Baskin, A., Gelman, E., Repnin, N., Král, P., and Klajn,

- R. (2014). Self-assembly of magnetite nanocubes into helical superstructures. *Science* (80-), 345(6201):1149–1153.
- [28] Taheri, S. M., Michaelis, M., Friedrich, T., Förster, B., Drechsler, M., Römer, F. M., Bösecke, P., Narayanan, T., Weber, B., Rehberg, I., Rosenfeldt, S., and Förster, S. (2015). Self-assembly of smallest magnetic particles. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 112(47):14484–14489.
- [29] Tronc, E., Prene, P., Jolivet, J. P., D’Orazio, F., Lucari, F., Fiorani, D., Godinho, M., Cherkaoui, R., Nogues, M., and Dormann, J. L. (1995). Magnetic behaviour of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by mössbauer spectroscopy and magnetic measurements. *Hyperfine Interact.*, 95(1):129–148.
- [30] Tuček, J., Zboril, R., and Petridis, D. (2006). Maghemite nanoparticles by view of Mössbauer spectroscopy. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6(4):926–947.
- [31] Yangt, J., Johansen, T. H., Bratsberg, H., Helgesen, G., and Skjeltorpt, A. T. (1990). Potential and force between a magnet and a bulk Y,Ba,Cu,O, superconductor studied by a mechanical pendulum. Technical report.
- [32] Yasumori, I., Reinen, D., and Selwood, P. W. (1963). Anisotropic behavior in superparamagnetic systems. *J. Appl. Phys.*, 34(12):3544–3549.

Capítulo 7

Aplicaciones

Como parte de este trabajo se estudió el potencial de varios sistemas de nanopartículas de magnetita para aplicaciones como nanocalentadores. Tal y como se presentó en el capítulo 2, la capacidad de disipación de calor por parte de un sistema de nanopartículas magnéticas bajo un campo de radiofrecuencia dependerá tanto de sus propiedades estructurales como de sus propiedades magnéticas. Como ejemplo veremos en este capítulo las diferencias en la capacidad de disipación entre coloides de NPs con tamaños medios bien diferenciados. En especial, se mostrará la importancia de la anisotropía para este tipo de aplicaciones y se destaca la capacidad de disipación para el caso de las partículas que presentan geometría cúbica. Diversos estudios en esta materia han concluido que la capacidad de disipación de energía en forma de calor cuando estos nanocubos son sometidos a un campo de radiofrecuencia se ve aumentada gracias a su tendencia de formar cadenas espontáneamente cuando se encuentran como ferrofluido[5, 8, 10, 9, 11].

En el caso de un sistema de nanocubos estudiado en los capítulos anteriores¹,

¹Tamaño de partícula medio de 40 nm, momento magnético medio de $38 \times 10^3 \mu_B$ y constante

una comparación directa entre el tiempo de relajación de Néel y el de Brown da como resultado que sólo la relajación Browniana toma lugar en el proceso. En el caso de la relajación de Néel dada por $\tau_N = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$, se debe tener en cuenta que el perfil de energía corresponde a una anisotropía cúbica para partículas cúbicas. De esta manera, la relajación de Néel no será la misma que para el caso uniaxial debido a que en un perfil de energía cúbica existen varios mínimos y máximos locales por lo tanto el paso entre un mínimo y otro está asociado al producto $KV/12$ [1]. Entonces, para un perfil de energía de anisotropía cúbica, el tiempo de relajación magnética está dado por $\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K}{12}V/k_B T\right)$. Dicho esto, los tiempos de relajación de Néel y Brown para este sistema serán del orden de $\tau_N \sim 1$ s y $\tau_B \sim \times 10^{-5}$ s; por el contrario, un sistema compuesto por partículas mucho más pequeñas tendrá como tiempo de relajación preferente el de Néel[9]: $\tau_N \sim \times 10^{-9}$ s y $\tau_B \sim \times 10^{-6}$ s (ver capítulo 2, figura 2.9). En particular, un sistema compuesto por nanopartículas de 9 nm y uno de 40 nm tendrán respectivamente $\sim 10^{-9}$ s y $\sim 10^{-5}$ s como tiempo de relajación. Estos tiempos de relajación corresponden a un sistema de NPs no interactuantes, sin embargo, en un coloide las partículas formarán clústers por efecto de las interacciones. Se ha mostrado que partículas cúbicas tienden a formar cadenas y la relajación preferente es mediante el mecanismo de Brown. Más aún, el tiempo de relajación de Néel se verá modificado por efecto de las interacciones entre partículas. Por ejemplo, tomando el valor de energía de interacción (en configuración «zigzag») por partícula en una cadena de nanocubos con las mismas características: $\sim 1,6 \times 10^{-18}$ J (ver figura 6.6 en el capítulo 6), el tiempo de relajación de Néel será ahora $\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{\frac{K}{12}V + E_{dip}}{k_B T}\right) \rightarrow \infty$. Por esta razón, puede afirmarse que el mecanismo que gobierna la relajación del sistema de nanocubos es el de Brown.

de anisotropía $K_{eff} = 1,6 \times 10^4$ J/m³.

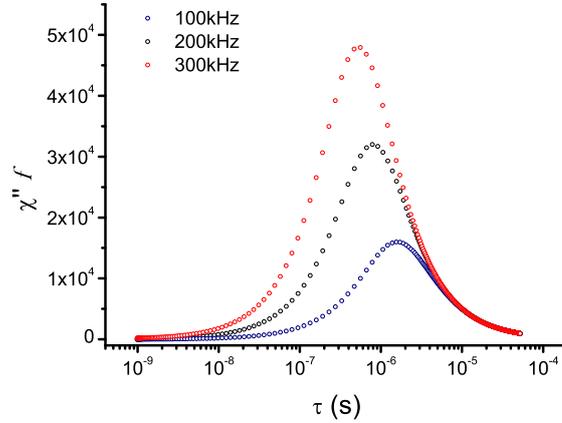


Figura 7.1: Producto $\chi''f$ en función del tiempo de relajación de partícula τ para tres amplitudes de frecuencia f .

Como se presentó en el capítulo 2 sección 2.4.1, el valor del SAR depende de la frecuencia f , de la amplitud del campo $\mu_0 H$ y del valor de la susceptibilidad compleja χ'' . Si comparamos partículas con diferentes tamaños (partículas con tiempos de relajación diferentes), para las mismas condiciones de campo y frecuencia, el valor del SAR dependerá entonces de χ'' y por lo tanto del tiempo de relajación medio del sistema. La figura 7.1 muestra la relación entre el producto $\chi''f$ de la expresión para el SAR y el tiempo de relajación τ para tres valores diferentes de f dentro del rango de frecuencias estudiadas durante el presente trabajo.

A partir del gráfico se puede ver que para los tres valores de frecuencia el tiempo de relajación óptimo para el máximo valor de SAR se encuentra alrededor de $\sim 10^{-6}$ s, que equivale a partículas con tamaño medio cercano a 20 nm. La dependencia del SAR con el tamaño medio del sistema de nanopartículas ya ha sido ampliamente estudiado y reportado en la literatura [7, 14].

La figura 7.2 muestra las curvas de calorimetría con condiciones de campo aplicado y frecuencia de $H = 52$ kA/m y $f = 260$ kHz para tres sistemas

de nanopartículas que presentan diferentes propiedades estructurales y magnéticas (muestras $M1$, $M2$ y $C1$ capítulo 5): (a) NPs con geometría esférica y 12,0(2,3) nm de tamaño medio; (b) NPs con geometría esférica y una distribución bimodal de tamaño medio de 12,1(2,8) nm y 21,3(2,8) nm; (c) NPs con geometría cúbica y 38,1(8,1) nm de tamaño medio.

7.1. Medidas de SAR calorimétrico

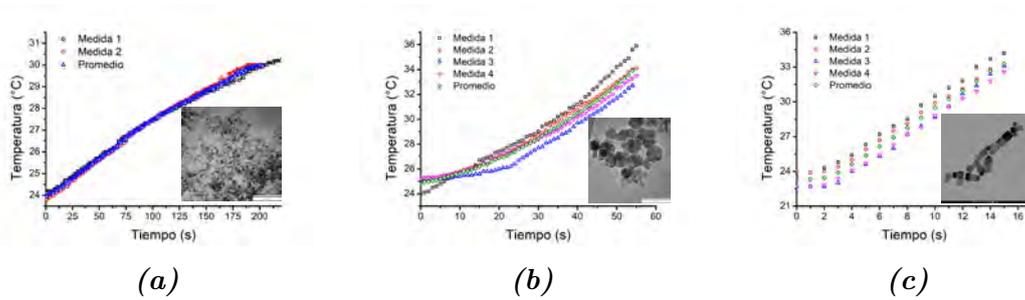


Figura 7.2: Medidas de calorimetría para tres muestras de nanopartículas diferentes. Suspensiones de 10 g/L en tolueno. Condiciones de medida: frecuencia 260 kHz, campo aplicado 57 kA/m.

En cada caso se calcula el SAR mediante la relación 3.48 del capítulo 3. El procedimiento para obtener la razón de cambio de temperatura en función del tiempo del ferrofluido a partir de la curva de calentamiento es el siguiente:

- (i) Se realiza una medida de temperatura en función del tiempo para el líquido portador bajo las mismas condiciones de campo y frecuencia que se establecieron para la medida del ferrofluido.
- (ii) A partir de esta medida se determina la temperatura de equilibrio del sistema con el líquido.

- (iii) Se realiza una medida de la temperatura en función del tiempo para el ferrofluido en estudio. En el punto tal que la temperatura es igual a la determinada en (ii), el calentamiento del sistema se debe al SAR de las nanopartículas del ferrofluido. La razón de cambio $\Delta T/\Delta t$ en este punto es la que se considera para obtener el valor del SAR del sistema.

Los resultados para las tres muestras presentadas son $M1 = 4,3(9)$ W/g, $M2 = 110(5)$ W/g y $C1 = 324(9)$ W/g. A partir de estos resultados se hace evidente la relación entre la capacidad de disipación y el tamaño medio de las nanopartículas en estado de ferrofluido. Como resultado de este experimento también se puede notar una gran diferencia en la capacidad de disipación en la muestra de nanocubos.

Si se quiere evaluar la potencial aplicación de las NPs como nanocalfactores para aplicaciones biomédicas, es necesario asegurar que las mismas puedan ser suspendidas en medios acuosos. Los resultados presentados en la figura 7.2 corresponden a nanopartículas recubiertas con un ácido graso y suspendidas en tolueno. Suspensiones acuosas de la muestra de nanocubos fueron obtenidas exitosamente mediante el proceso de intercambio de ligandos descrito en la sección 4.2 del capítulo 4. La figura 7.3 (a) presenta una comparación entre medidas de la misma muestra para las dispersiones en agua y tolueno. Al igual que en las anteriores medidas, se realizaron cuatro ensayos para condiciones equivalentes y se tomó un promedio de estas.

De la figura se puede observar que existe una diferencia entre las pendientes de ambas curvas de calentamiento. Esto es debido a los distintos valores de capacidad calorífica entre un medio y otro. En particular para el agua y el tolueno $4,18$ J/g⁰C y $1,60$ J/g⁰C, respectivamente. El valor de SAR obtenido fue de $304(7)$ W/g para la dispersión en agua. Se resalta que este resultado es muy próxi-

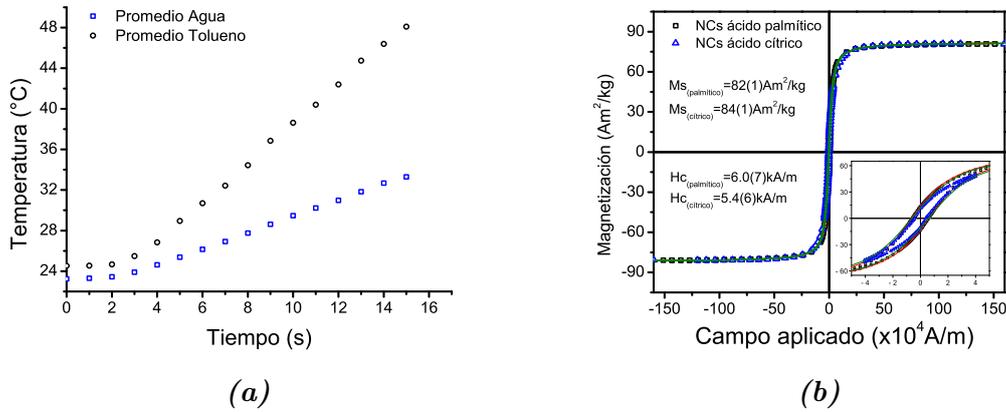


Figura 7.3: (a) Medida de temperatura en función del tiempo para la muestra de nanocubos. Dispersiones en agua (cuadrados azules) y tolueno (círculos negros). Condiciones de campo y frecuencia de 52 kA/m y 260 kHz respectivamente. (b) Curvas de magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente para las dos muestras. El inset muestra la zona de campos bajos.

mo al obtenido anteriormente para la misma muestra (324(9) W/g para tolueno). Se puede asegurar entonces que el proceso de intercambio de ligandos no afectó las propiedades magnéticas del sistema de nanopartículas[16]. Este resultado se pudo comprobar efectivamente mediante medidas de magnetización en función del campo aplicado para ambas muestras. La figura 7.3 (b) muestra los ciclos de magnetización a temperatura ambiente para las muestras de nanocubos con recubrimiento de ácido palmítico y ácido cítrico. El ajuste de estos ciclos arrojaron como resultado una magnetización de saturación de $M_s = 82(1) \text{ Am}^2/\text{kg}$ y campo coercitivo de $H_c = 6,0(7) \text{ kA/m}$ para la muestra de nanocubos recubierta inicialmente con ácido palmítico (dispersión en tolueno) y $M_s = 84(1) \text{ Am}^2/\text{kg}$, $H_c = 5,4(6) \text{ kA/m}$ para la muestra de nanocubos recubierta con ácido cítrico (dispersión en agua).

Estos resultados de *SAR* están en concordancia con otros reportados en la litera-

tura para sistemas con propiedades estructurales y magnéticas similares[5, 6, 13]. A fin de comparar los valores obtenidos con los reportados en otros trabajos bajo diferentes condiciones de amplitud de campo y frecuencia, se calcula la pérdida de potencia intrínseca o *ILP* por sus siglas en inglés:

$$ILP = \frac{SAR}{fH^2} \quad (7.1)$$

Para $H = 57$ kA/m y $f = 260$ kHz, un *ILP* de $0,4$ nHm²kg⁻¹ fue obtenido para las dos muestras de nanocubos. Este resultado es congruente con el reportado por Guardia *et. al.* en nanopartículas de óxidos de hierro con un volumen medio equivalente[3]. A partir estos resultados se puede concluir entonces que las partículas de nanocubos estudiadas son buenas candidatas para su uso en una aplicación como nanocalentadores.

7.2. Medidas de SAR Electromagnético (ESAR)

Vemos ahora un estudio realizado sobre muestras de nanocubos en resina como las presentadas en el capítulo 6. Se estudió el efecto del ordenamiento de anisotropías producto de la alineación de las cadenas que forman los nanocubos mediante la aplicación del campo magnético durante el secado de las muestras en resina. Se realizó una comparación de los resultados obtenidos para la muestra ordenada y una muestra análoga preparada sin campo aplicado durante el proceso de secado y que por lo tanto tiene como resultado anisotropías aleatorias en el sistema.

Las medidas de ESAR se realizaron en un rango de frecuencias de 134 – 260 kHz y campos de 17 – 52 kA/m. Estas medidas se planificaron para una muestra de nanocubos con una concentración C de ~ 18 kg/m³ en masa de resina.

De la preparación fueron obtenidas dos muestras con concentraciones efectivas de $C1 = 18,5 \text{ kg/m}^3$ y $C2 = 17,2 \text{ kg/m}^3$ en masa de solución de resina. Durante el secado de la primera muestra se incorporó un campo externo a lo largo del eje del cilindro (como se presentó en el capítulo 6 para muestras análogas) para inducir una anisotropía ordenada en ella. La segunda muestra fue secada sin la acción de un campo y por lo tanto se espera que tenga una anisotropía aleatoria. Con el fin de facilitar la nomenclatura, se referirá a partir de ahora a cada muestra como *RO* (con campo aplicado durante el secado, $C1$) y *RA* (sin campo aplicado durante el secado, $C2$). Esto se realiza con el fin de estudiar el efecto de la anisotropía en el diseño de NPs como nanocalentadores. Se ha reportado que tener control sobre la anisotropía de los entes disipadores del sistema, como las partículas individuales o los posibles clústers formados por efecto de las interacciones, permite incrementar la capacidad de disipación [12, 4, 5, 15, 17].

En las figuras 7.4 (a) y (b) se muestran los resultados de las medidas de los ciclos de magnetización en función del campo para una frecuencia de 260 kHz. Por otro lado, las figuras 7.4 (c) y (d) muestran los resultados del *ESAR* calculado a partir del área de los ciclos para diferentes frecuencias en cada caso.

Se destaca de los resultados la diferencia entre la forma de los ciclos de magnetización en todo el rango de campos aplicados y los valores de *SAR* obtenidos en cada caso. Estas diferencias son producto de la organización espacial de cadenas de NPs en la muestra y la consecuente inducción de una anisotropía ordenada mediante la acción de un campo externo aplicado durante el secado. Se hace evidente que en los gráficos de magnetización en función del campo, la alineación de las NPs presentes en la muestra modifica la forma del ciclo. En el caso de la muestra *RO*, este ordenamiento proporciona un área mayor y en consecuencia se produce el aumento de la disipación respecto a la muestra *RA*.

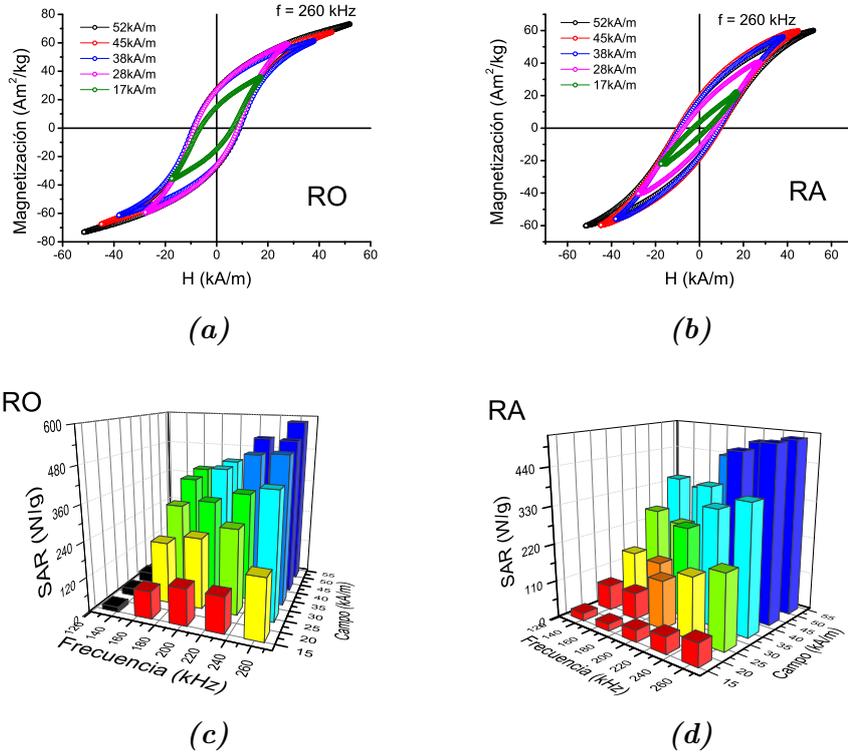
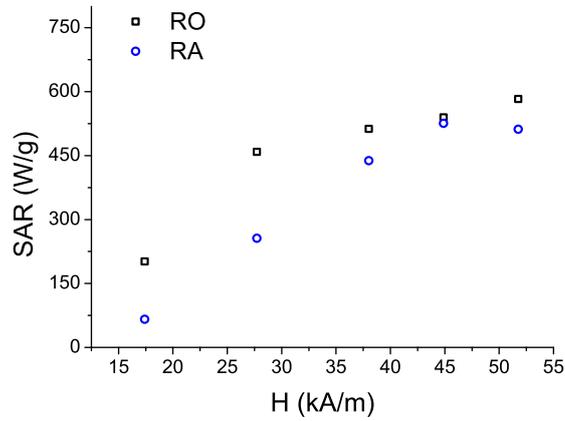


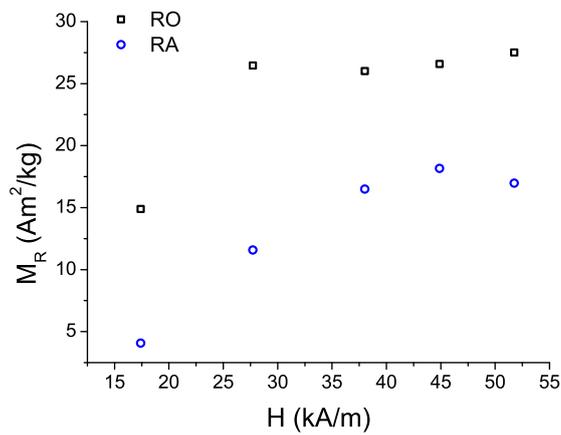
Figura 7.4: Resultados de medidas de magnetización en función del campo y ESAR calculado para resinas RO y RA. (a),(c) Medidas de resina con campo aplicado durante secado. (b), (d) Medidas de resina sin campo aplicado durante secado.

La figura 7.5 muestra un gráfico de SAR en función del campo aplicado y una frecuencia de 260 kHz para cada muestra.

En el caso de la muestra RO , se puede notar un aumento importante del valor de SAR respecto al presentado por de la muestra RA . Producto de la anisotropía inducida en la muestra preparada con campo aplicado, el valor del SAR aumenta hasta tres veces para el valor de campo estudiado más bajo. Este resultado se encuentra en concordancia con otros experimentos similares reportados en la literatura [17, 9]. La figura 7.5 (b) muestra un gráfico de M_R en función del campo aplicado para una frecuencia de 260 kHz. El resultado concuerda con



(a)



(b)

Figura 7.5: (a) SAR en función del campo aplicado para una frecuencia de 260 kHz. (b) Magnetización remanente en función del campo aplicado para una frecuencia de 260 kHz.

el esperado a partir de los ciclos de magnetización. Valores de M_R mayores para la muestra con anisotropía ordenada en la dirección del campo aplicado [8, 9, 2]

Se presentó en este capítulo un estudio sobre la capacidad de muestras de

NPs para actuar como nanocalefactores. En primer lugar, se realizaron medidas típicas de calentamiento en función de la temperatura en un medio líquido para NPs con diferentes tamaños y propiedades estructurales. Se destacó la diferencia notable en poder de disipación por unidad de masa por parte de los nanocubos para dispersiones y condiciones de campo y frecuencia equivalentes. Resultado que coincide con lo reportado en la literatura acerca de la capacidad de disipación de nanopartículas con geometría cúbica.

Posteriormente se presentó un estudio de la capacidad de disipación mediante inducción electromagnética en dispersiones sólidas de nanocubos. Se estudiaron el efecto de la anisotropía mediante la aplicación o no de un campo magnético durante la preparación de las muestras en la capacidad de disipación. Los resultados obtenidos mostraron que para intensidades de campo bajas se encuentra que la anisotropía inducida en la muestra incrementa la capacidad de disipación hasta tres veces más que la muestra análoga con anisotropía aleatoria.

Bibliografía

- [1] Brown, W. F. (1979). Thermal Fluctuations of Fine Ferromagnetic Particles. *IEEE Trans. Magn.*, 15(5):1196–1208.
- [2] Carrey, J., Mehdaoui, B., and Respaud, M. (2011). Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. *J. Appl. Phys.*, 109(8).
- [3] 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):3080–3091.
- [4] Khurshid, H., Alonso, J., Nemati, Z., Phan, M. H., Mukherjee, P., Fdez-Gubieda, M. L., Barandiarán, J. M., and Srikanth, H. (2015). Anisotropy effects in magnetic hyperthermia: A comparison between spherical and cubic exchange-coupled FeO/Fe₃O₄ nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 117(17):1–5.
- [5] Martinez-Boubeta, C., Simeonidis, K., Makridis, A., Angelakeris, M., Iglesias, O., Guardia, P., Cabot, A., Yedra, L., Estradé, S., Peiró, F., Saghi, Z., Midgley, P. A., Conde-Leborán, I., Serantes, D., and Baldomir, D. (2013). Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. *Sci. Rep.*, 3:1–8.

- [6] Materia, M. E., Guardia, P., Sathya, A., Pernia Leal, M., Marotta, R., Di Corato, R., and Pellegrino, T. (2015). Mesoscale assemblies of iron oxide nanocubes as heat mediators and image contrast agents. *Langmuir*, 31(2):808–816.
- [7] Mehdaoui, B., Meffre, A., Carrey, J., Lachaize, S., Lacroix, L. M., Gougeon, M., Chaudret, B., and Respaud, M. (2011). Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: A combined theoretical and experimental study. *Adv. Funct. Mater.*, 21(23):4573–4581.
- [8] Mehdaoui, B., Tan, R. P., Meffre, A., Carrey, J., Lachaize, S., Chaudret, B., and Respaud, M. (2013). Increase of magnetic hyperthermia efficiency due to dipolar interactions in low-anisotropy magnetic nanoparticles: Theoretical and experimental results. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 87(17):1–10.
- [9] Morales, I., Costo, R., Mille, N., Carrey, J., Hernando, A., and de la Presa, P. (2021). Time-dependent AC magnetometry and chain formation in magnetite: The influence of particle size, initial temperature and the shortening of the relaxation time by the applied field. *Nanoscale Adv.*, 3(20):5801–5812.
- [10] Morales, I., Costo, R., Mille, N., da Silva, G., Carrey, J., Hernando, A., and de la Presa, P. (2018). High Frequency Hysteresis Losses on γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄: Susceptibility as a Magnetic Stamp for Chain Formation. *Nanomaterials*, 8(12):970.
- [11] Morales Casero, I. (2021). *Propiedades magnéticas de materiales de baja dimensionalidad sometidos a campos de radiofrecuencia*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid.

- [12] Myrovali, E., Maniotis, N., Makridis, A., Terzopoulou, A., Ntomprougkidis, V., Simeonidis, K., Sakellari, D., Kalogirou, O., Samaras, T., Salikhov, R., Spasova, M., Farle, M., Wiedwald, U., and Angelakeris, M. (2016). Arrangement at the nanoscale: Effect on magnetic particle hyperthermia. *Sci. Rep.*, 6.
- [13] Nemati, Z., Alonso, J., Martinez, L. M., Khurshid, H., Garaio, E., Garcia, J. A., Phan, M. H., and Srikanth, H. (2016). Enhanced Magnetic Hyperthermia in Iron Oxide Nano-Octopods: Size and Anisotropy Effects. *J. Phys. Chem. C*, 120(15):8370–8379.
- [14] Nguyen, L. H., Oanh, V. T., Nam, P. H., Doan, D. H., Truong, N. X., Ca, N. X., Phong, P. T., Hong, L. V., and Lam, T. D. (2020). Increase of magnetic hyperthermia efficiency due to optimal size of particles: theoretical and experimental results. *J. Nanoparticle Res.*, 22(9).
- [15] Obaidat, I., Issa, B., and Haik, Y. (2015). Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia. *Nanomaterials*, 5(1):63–89.
- [16] Orozco-Henao, J. M., Muraca, D., Sánchez, F. H., and Mendoza Zélis, P. (2020). Palmitic acid-coated magnetite nanocubes with high-quality crystallinity and bulk-like magnetic features. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 53(38):385001.
- [17] Serantes, D., Simeonidis, K., Angelakeris, M., Chubykalo-Fesenko, O., Marciello, M., Del Puerto Morales, M., Baldomir, D., and Martinez-Boubeta, C. (2014). Multiplying magnetic hyperthermia response by nanoparticle assembling. *J. Phys. Chem. C*, 118(11):5927–5934.

Capítulo 8

Conclusiones

Durante este trabajo de investigación se estudiaron las propiedades estructurales y magnéticas de un conjunto diverso de nanopartículas de magnetita. Las muestras estudiadas fueron obtenidas mediante ruta química por descomposición a altas temperaturas de $Fe_{III}(cac)$. Por medio de modificaciones en diferentes parámetros de la síntesis como la rampa de temperatura, el tiempo en reflujo y el tipo de surfactante, se obtuvieron NPs con diferentes propiedades estructurales y magnéticas. En especial se destaca la obtención de nanocubos de magnetita monocristalinos de ~ 40 nm mediante la incorporación de ácido palmítico como un surfactante poco usual respecto a los reportes en la literatura. Por medio de varias síntesis se comprobó también la buena reproducibilidad de las propiedades estructurales y magnéticas en la obtención de estos nanocubos. Se realizó la comparación de estas propiedades con un grupo de nanopartículas de magnetita con tamaños entre 12 nm y 51 nm y que presentan geometrías tipo esférica. El carácter hidrofóbico de las NPs fabricadas mediante la ruta química escogida fue alterado mediante un sencillo procedimiento de intercambio de ligandos propuesto durante este trabajo de investigación. Por medio de la agitación mecánica prolongada de una solución de ácido cítrico, agua y una dispersión de muestra

de NPs en tolueno, se consiguió realizar el intercambio de ligandos con un rendimiento de cerca del 60%. Se destaca en este punto el hecho de que este proceso no influye en las propiedades estructurales o magnéticas de las muestras.

El grado de oxidación de las muestras estudiadas fue determinado mediante el ajuste y análisis de espectros Mössbauer a temperatura ambiente utilizando el método del corrimiento isomérico medio. A partir de estos resultados se pudo concluir que las nanopartículas estudiadas son consistentes con la magnetita no estequiométrica o parcialmente oxidada.

Se propuso en este trabajo de investigación un nuevo método que combina el análisis de espectroscopía Mössbauer y los resultados de caracterización estructural por imágenes TEM para determinar la constante de anisotropía efectiva. Fue observada una correlación entre la relación estimada superficie/volumen, el contenido magnetita/maghemita presente en las muestras y la barrera de energía dada por el producto KV . A partir de este resultado se pudo determinar una constante de anisotropía de superficie para las muestras estudiadas.

La introducción de la interacción dipolar como un término de adicional en la energía de un sistema de NPs permitió estudiar las diferentes configuraciones de momento magnético que puede adquirir un arreglo de partículas cúbicas en forma de cadena. Con esto se pudo determinar que la configuración de momentos tipo «zig-zag» es la más favorable energéticamente para el caso en que la energía de anisotropía de las partículas cúbicas es dominante. Este estudio fue evaluado también con cálculos numéricos a través del programa magpylib para un caso real de cadenas de nanocubos de magnetita. Los resultados confirmaron que la configuración «zig-zag» de momentos individuales en una cadena real es

energéticamente favorable.

Mediante diferentes aproximaciones teóricas se estudiaron las interacciones dipolares entre nanocubos que dan origen a la formación de clústers tipo cadena presentes en las dispersiones en medio líquido. Se compararon los resultados del comportamiento de la magnetización en función del campo con muestras de nanocubos dispersadas en resina que arrojaron como conclusión que el mecanismo de relajación de Brown es dominante en las dispersiones líquidas. A partir de estos resultados se propuso un modelo que diera cuenta del proceso de magnetización en cadenas dispersas en medio líquido, en donde se tiene como hipótesis que las cadenas responden al campo siguiendo una función de Langevin y que su longitud, o el número de cubos en la cadena, depende de la magnitud del campo aplicado.

Mediante medidas de espectroscopía Mössbauer de mezclas de NPs grandes y pequeñas se determinó el efecto de las interacciones en los tiempos de relajación del sistema fabricado. Se logró observar mediante la comparación de los espectros individuales de partículas grandes y pequeñas que una población de las partículas pequeñas inicialmente en equilibrio se «bloqueaba» debido al campo de interacción de las partículas grandes.

Los valores de SAR determinados tanto calorimétricamente como electromagnéticamente, demostraron de acuerdo con lo reportado en la literatura, que las estructuras tipo cadenas presentes en los nanocubos aumentan la disipación bajo la aplicación de un campo de radiofrecuencia. Las muestras obtenidas dentro de este trabajo de investigación son entonces excelentes candidatas para aplicaciones como nanocalefactores.

Anexo

Cambio de *peso* en una distribución

Supongamos una distribución de probabilidad Log-Normal número $f_0(x)$ de una variable x . Entonces, $f_0(x)dx$ es la probabilidad número de que x tome valores entre x y $x + dx$. El subíndice 0 en $f_0(x)$ indica que el peso es por número. Si el peso fuese por x^m , se indicaría como $f_m(x)$. La función lognormal la escribimos:

$$f_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x x} e^{\left[-\frac{\left(\ln(x/x_0)\right)^2}{2\sigma_x^2}\right]} = LN[x, x_0, \sigma_x] \quad (8.1)$$

donde los parámetros relevantes de la distribución son:

$$\begin{aligned} \text{Mediana} &= x_0 \\ \text{Valor medio } \langle x \rangle_0 &= x_0 e^{\sigma_x^2/2} \\ \text{Varianza} &= x_0^2 (e^{\sigma_x^2} - 1) e^{\sigma_x^2} \end{aligned}$$

El valor medio de x^m pesado por número está dado por $\langle x^m \rangle_0 = x_0^m e^{m^2 \sigma_x^2/2}$.

La distribución de x pesada en este caso (ya no por número) por una potencia de x , por ejemplo, como sería la distribución pesada por y de x , donde $y(x) = \gamma x^m$, la llamamos $f_m(x)$. Esta función se escribe:

$$f_m(x)dx = \frac{\gamma x^m}{\langle \gamma x^m \rangle_0} f_0(x)dx \quad (8.2)$$

Recordando que $\langle \gamma x^m \rangle_0 = \gamma \langle x^m \rangle_0 = \gamma x_0^m e^{m^2 \sigma_x^2 / 2}$.

Se puede trabajar sobre esta expresión para simplificarla:

$$\begin{aligned} f_m(x) &= \frac{\gamma x^m}{\gamma x_0^m e^{m^2 \sigma_x^2 / 2}} f_0(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{x^{m-1}}{x_0^m e^{m^2 \sigma_x^2 / 2}} \exp \left[-\frac{\left(\ln(x/x_0) \right)^2}{2\sigma_x^2} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_x x} \left(\frac{x}{x_0} \right)^m e^{-m^2 \sigma_x^2 / 2} \exp \left[-\frac{\left(\ln(x/x_0) \right)^2}{2\sigma_x^2} \right] \end{aligned} \quad (8.3)$$

Ahora bien, sea $z = \ln x$, $z_0 = \ln x_0$. Por lo tanto, $e^{mz} = x^m$, $e^{mz_0} = x_0^m$. La función de distribución $f_m(x)$ se puede escribir como

$$f_m(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_x x} e^{m(z-z_0)} e^{-m^2 \sigma_x^2 / 2} e^{-(z-z_0)^2 / 2\sigma_x^2} \quad (8.4)$$

Reescribiendo se obtiene

$$f_m(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_x x} e^{-m^2 \sigma_x^2 / 2} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma_x^2} \left((z-z_0)^2 - 2m\sigma_x^2(z-z_0) \right) \right] \quad (8.5)$$

La expresión dentro del último término exponencial se desarrolla como:

$$z^2 - 2zz_0 + z_0^2 - 2m\sigma_x^2 z + 2m\sigma_x^2 z_0$$

y finalmente se obtiene $[z - (z_0 + m\sigma_x^2)]^2 - m^2 \sigma_x^4$.

La función distribución $f_m(x)$ queda entonces:

$$f_m(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x x} e^{-\frac{[z-(z_0+m\sigma_x^2)]^2}{2\sigma_x^2}}$$

Sea ahora $\ln x_0^* = z_0 + m\sigma_x^2$, entonces:

$$f_m(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x x} e^{-(\ln(x/x_0^*))^2/2\sigma_x^2} \quad (8.6)$$

Con $x_0^* = x_0 e^{m\sigma_x^2}$. De esta manera, finalmente puede escribirse:

$$f_0(x) = LN(x, x_0, \sigma_x) \quad (8.7)$$

$$f_m(x) = LN(x, x_0 e^{m\sigma_x^2}, \sigma_x) \quad (8.8)$$

$$\langle x^\alpha \rangle_m = (x_0 e^{\sigma_x^2/m})^\alpha e^{(\alpha\sigma_x)^2/2} \quad (8.9)$$

Ejemplo: si se tiene la distribución número de diámetros $f_N(D) = f_0(D)$ y se quiere la distribución volumen de diámetros $f_V(D)$, entonces $x = D$, $y = V$, $y(x) = V(D) = \frac{\pi}{6}D^3$, $m = 3$ y $\gamma = \pi/6$ ($\gamma = 1$ en el caso de cubos).

Entonces:

$$f_V(D)dD = \frac{V(D)Nf_N(D)}{N\langle V \rangle_0} dD \quad (8.10)$$

siendo $V(D)Nf_N(D)dD$ el volumen de la porción de muestra con diámetro entre D y $D + dD$ y $N\langle V \rangle_0$ el volumen total de la muestra.

Cambio de la variable en una distribución

Sea la función de distribución $f_m(x) = LN[x, x_0, \sigma_x]$. Supongamos que se quiere obtener la distribución de y , llamada $g_m(y)$, siendo $y = \beta x^\alpha$.

Se debe cumplir que $g_m(y)dy = f_m(x)dx$, es decir, la fracción de muestra con $x \in [x, x + dx]$ es la misma que con $y \in [y, y + dy]$. Entonces

$$g_m(y) = f_m(x) \frac{dx}{dy} = f_m(x(y)) \frac{dx(y)}{dx} \quad (8.11)$$

Siendo $x = (y/\beta)^{1/\alpha}$ y $dx/dy = \frac{1}{\alpha y} (y/\beta)^{1/\alpha}$

$$g_m(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x} \left(\frac{\beta}{y}\right)^{1/\alpha} \exp \left[\frac{-\left(\ln \left[(y/\beta)^{1/\alpha}/x_0\right]\right)^2}{2\sigma_x^2} \right] \frac{1}{\alpha y} \left(\frac{y}{\beta}\right)^{1/\alpha} \quad (8.12)$$

Sea ahora $y_0 = \beta x_0^\alpha$. Entonces,

$$g_m(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x} \frac{1}{y} e^{-\frac{(\ln(y/y_0))^2}{2(\alpha\sigma_x)^2}} = LN(y, \beta x_0^\alpha, \alpha\sigma_x) \quad (8.13)$$

Resumen

i Cambio de peso y no de variable de observación:

$$f_0(x) = LN[x, x_0, \sigma_x] \rightarrow f_m(x) = LN[x, x_0 e^{m\sigma_x^2}, \sigma_x] \quad (8.14)$$

$$x \rightarrow \gamma x^m \quad (8.15)$$

ii Cambio de variable de observación y no de peso:

$$f_k(x) = LN[x, x_0, \sigma_x] \rightarrow g_k(\beta x^\alpha) = LN[\beta x^\alpha, \beta x_0^\alpha, \alpha\sigma_x] \quad (8.16)$$

$$y = \beta x^\alpha \rightarrow g_k(y) LN[y, y_0, \sigma_y] \text{ con } \sigma_y = \alpha\sigma_x \quad (8.17)$$

En (i) se cambia la variable de «pesado» y no la de observación. Por ejemplo, se puede conocer la distribución número de diámetros y se desea conocer la distribución volumen de diámetros: $D^0 = \text{Número}$, $D^1 = \text{Diámetro}$, $\gamma D^3 = \text{Volumen}$. Entonces $f_0(D)$ es la distribución número de diámetros y $f_3(D)$ es la distribución volumen de diámetros.

$$f_0(D) = LN[D, D_0, \sigma_D] \rightarrow f_3(D) = LN[D, D_0 e^{3\sigma_D^2}, \sigma_D] \quad (8.18)$$

En (ii) no se cambia el «pesado», en este caso se cambia la variable de observación. Sería el caso en que se conoce la distribución volumen de diámetros y se desea obtener la distribución volumen de volúmenes. $f_3(D)$ es la distribución volumen de diámetros, $f_3(V)$ es la distribución volumen de volúmenes.

$$f_3(D) = LN[D, D_0, \sigma_D] \rightarrow g_3(V) = LN[V, V_0, \sigma_V] = LN\left[\gamma D^3, \gamma D_0^3, 3\sigma_D\right] \quad (8.19)$$

Conclusión

Sea $f_0(x) = LN[x, x_0, \sigma_x]$ la distribución número de x . Entonces,

$$g_m(\beta x^\alpha) = LN\left[\beta x^\alpha, \beta e^{m\alpha\sigma_x^2} x_0^\alpha, \alpha\sigma_x\right]$$

es la distribución de βx^α pesada por γx^m .

Ejemplo: De una medida de TEM se obtiene $f_0(D)$, la distribución número de diámetros, con $f_0(D) = LN[D, D_0, \sigma_D]$. Se quiere obtener la distribución de momentos pesada por momentos: $\mu = M_s V = \gamma M_s D^3$. Aquí $m = 3$, $\alpha = 3$ y $\beta = \gamma M_s D^3$.

Entonces:

$$g_V(\mu) = g_3(\mu) = LN[\mu, \mu_0, \sigma_\mu]$$

con $\mu_0 = \gamma M_s e^{3\sigma_D} D_0^3$ y $\sigma_\mu = 3\sigma_D$.

Distribución de campos hiperfinos a partir de una distribución Log-Normal de volúmenes

A continuación se muestra el cambio de distribución de volúmenes a campos hiperfinos.

Sea la relación entre una distribución de campos y una de volúmenes

$$P(H) = \frac{dV}{dH} P(V \rightarrow H) \quad (8.20)$$

Siguiendo el modelo de Mørup que relaciona el campo hiperfino y el volumen de partícula con anisotropía uniaxial (ecuación 3.4)

$$V = \frac{H_B k_B T}{2K_{eff}(H_B - H)},$$
$$P(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(H_B - H)} \exp \left[-\frac{\left(\ln \left((H_B - H_0)/(H_B - H) \right) \right)^2}{2(\sigma_H)^2} \right] \quad (8.21)$$