

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



CENTRO DE INVESTACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA

"Efecto de diversos recubrimientos sobre la propiedades magnéticas de partículas superparamagnéticas de Fe₃O₄"

Tema para obtener el título de Doctor en Tecnología Avanzada.

Presenta: M.C. Sofía Romero Vargas

Directores de Tesis: Dr. Edilso Reguera Ruiz Dr. Hernani T. Yee Madeira





Fe₃O₄@Surfactante





 $Fe_3O_4@SiO_2$





Fe₃O₄@SiO₂

México, D.F., enero, 2011.





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de	e N	léxico, D.F.	siendo las	11:00	noras c	lel día	a '	17	del r	nes d	e (
enero del 2011 se reuni		se reunieron l	\sim miembros c	le la Comisió	n Revis	sora o	n Ie la T	- esis	desi	anada	
	de Profesc	_ se reameron n	e de Posarado		in de			ATA	llni	da I o	naria
			s de Posgrado	e investigació	nue				-0111		yana
"Efect	o de diver	nada. rsos recubrimi	entos sobre la	as propiedad	les ma	anéti	icas d	le pa	rtícu	as	
		sup	erparamagné	ticas de Fe ₃ C) ₄ "	U					
					-						
Presentada por	r el alumno	D:									
Romero)		Vargas			S	ofía				
Apellido pat	terno	Ape	ellido materno		′.) 	N	ombre	e(s)		r	
				Con registro	: B	0	7	1	1	6	6
aspirante de:											
Doctorado e	n Tecnolo	ogía Avanzada									
Después de int	tercambiar	opiniones los r	miembros de la	a Comisión m	anifes	taron	APR	OBA	R LA	TESI	S , en
virtud de que sa	atisface lo	s requisitos señ	alados por las	disposicione	s regla	menta	arias v	/igen	tes.		
		LA	COMISIÓN F	REVISORA							
			-								
	/	\sim	Directores o	le tesis							
		γ/γ			$\overline{\ }$	$\overline{}$. \				
		4 / `				, ,	Ľ				
Dr. Edi	Iso Francis	sco Réguera Ri	uiz	Dr. H	ernani	Tiage	Tree	Mad	eira		
Profesores sinodales											
			1101030103 31	liouales					,		
	10	. A					1	\frown			
		10			(<u>Mer</u>	14	ン			
Dr. N	Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis Dr. José Guzmán Mendoza										
				134	-						
		DDEOLDENT									
		PRESIDENTI			COCH						
			$-\Delta$	-//						-	
			-	ENT C D' INVES	TIGACIO	NENC		>			
		Dr. Jo	sé Antonio Irái	n Díaz Góngo	Me LOGI	AVAN'	7.				
	DELDN										



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de <u>México, D. F.</u>, el día <u>17</u> del mes <u>enero</u> del año <u>2011</u>, el (la) que suscribe <u>M.C. Sofía Romero Vargas</u> alumno (a) del Programa de <u>Doctorado en Tecnología Avanzada</u> con número de registro <u>B071166</u>, adscrito a <u>CICATA-Legaria</u>, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los profesores: <u>Dr. Edilso Francisco Reguera Ruiz</u> <u>y</u> <u>Dr. Hernani Tiago Yee Madeira</u> y cede los derechos del trabajo intitulado <u>"Efecto de diversos recubrimientos sobre las propiedades magnéticas de partículas</u> académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección <u>sofiarvargas13@gmail.com</u>. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

M.C. Sofía Romero Vargas Nombre y firma

RESUMEN:

En este trabajo se estudia el efecto de los recubrimientos sobre las propiedades magnéticas de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) con diámetro promedio de 4 nm. El estudio, trata de diferenciar las modificaciones a las propiedades magnéticas causadas por la presencia de un recubrimiento sobre la superficie de una partícula superparamagnética, de aquellos efectos causados por otras variables como: composición química, tamaño de partícula, temperatura, interacciones dipolo-dipolo y desorden de espín.

Se estudiaron dos tipos de recubrimientos: El primero de ellos de tipo surfactante, dando origen a sistemas con formula general (Fe₃O₄@Surfactante); donde el recubrimiento surfactante está constituido por compuestos orgánicos de cadena larga (ácido oléico y oleilamina), los cuales son formados durante proceso de síntesis y permanecen como un depósito sobre la superficie de la nanopartícula después de la síntesis (efectuada por el método de termodescomposición en medio orgánico). El segundo tipo de recubrimiento es la sílica, con formula general (Fe₃O₄@SiO₂) la cual fue adherida a las nanopartículas por un proceso sol-gel, en donde el dominio de sílica es limitado por una microemulsión de agua en aceite.

En el caso del recubrimiento surfactante, las nanopartículas se sometieron a cuatro diferentes procesos de purificación, cada uno consistente en ciclos de lavados con solventes polares, centrifugación y liofilización. De esta manera se obtuvieron 4 muestras de núcleos de magnetita surfactada con diferente espesor de recubrimiento y apariencia de pastas o polvos. Por su parte las partículas recubiertas con sílica se sintetizaron en dos configuraciones: mono- y multipartícula de magnetita y se denominó (Mono-Fe₃O₄)@SiO₂ y (Multi-Fe₃O₄)@SiO₂, respectivamente.

La naturaleza de las muestras fue analizada de la siguiente manera: Morfología por microscopía electrónica de transmisión, estructura por espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos-X, y espectroscopia Mössbauer, estabilidad térmica por termogravimetría y magnetismo por espectroscopia Mössbauer y a través de un dispositivo superconductor de interferencia cuántica.

De acuerdo a los datos obtenidos de cada sistema de nanopartículas superparamagnéticas, se sabe que los recubrimientos tienden a reducir el valor de la magnetización de saturación. En el caso del surfactante la reducción es de hasta 55% mientras que la sílica lo hace de 60%. En ambos podría deberse a la contribución de dos mecanismos: la interacciones dipolares entre nanopartículas vecinas y a la formación de una capa de espín desordenado en la superficie consecuencia de la sustitución de los átomos de oxígeno por los grupos carboxilato de los ligandos surfactantes enlazados a los átomos de hierro o el grupo silano de la sílica, afectando la fuerza de la interacción de super-intercambio y en consecuencia el orden magnético.

En todos los casos, se observan partículas monodispersas, no obstante, cuando se tiene recubrimiento surfactante se presentan conglomerados de partículas individuales, mientras que con el recubrimiento de sílica las partículas lucen siempre con separación relativamente constante. Se observó también que a mayor espesor del recubrimiento, se tenían menores temperaturas de bloqueo, esto se atribuyó a la disminución de la energía anisotrópica dentro de las nanopartículas magnéticas.

ABSTRACT

This report studies the effect of coatings over the magnetic properties of spherical magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles with average diameter of 4 nm. The study tries to differentiate the modification on the magnetic properties due to the presence of the coating over the superparamagnetic nanoparticle surface, from those caused by other effects like: chemical composition, particle size, temperature, dipole-dipole interactions and spin disorder.

Were analyzed two kind of coating: The first of them is a surfactant, giving rise to systems with general formula (Fe₃O₄@Surfactante); where the surfactant coating is constituted by organic compounds of long chain (oleic acid and oleilamine); they are formed during the synthesis process and remain like a coat on the nanoparticle surface after the synthesis (done by the thermodecomposition method in organic solvents). The second coating is a silica layer, with general formula (Fe₃O₄@SiO₂), was growth on the nanoparticles by a sol-gel process, where the silica shell is limited by a water-in-oil microemulsion.

In the case of the surfactant shell, the nanoparticles were subjected to four different purification process, each one consisted by washing cycles with polar solvents, centrifugation and lyophilisation. In this way were gotten four samples of surfacted magnetite cores with different thickness and appearance of paste and powders depending of the number of purification process. On the other hand the nanoparticles coated with silica, were synthesized in two configurations: mono and multiparticle of magnetite and were called (Mono-Fe₃O₄)@SiO₂ and (Multi-Fe₃O₄)@SiO₂ respectively.

Information on nature of the samples were analyzed using different techniques as follow: Morphology by transmition electron microscopy, structure by infrared spectroscopy, x-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy, thermal stability by thermogravimetric analysis and magnetism by Mössbauer spectroscopy and superconducting quantum interference device.

According to the obtained data of each system of superparamagnetic nanoparticles, was found that the coating shell is related with the reduction of the saturation magnetization value; in until 45% of reduction for the surfactant layer and in until 60% of reduction for silica layer. In both cases to this behavior two mechanisms could be contributing, a dipolar interaction between neighboring nanoparticles and the formation of a spin disordered layer at the nanoparticles surface were the oxygen atoms are replaced by carboxylate groups as surfactant ligands bonded to the iron atoms or as the silane group in the silica layer affecting the strength for the super-exchange interaction and the magnetic order.

In all the cases, are observed monodispersive nanoparticles, however, when is present the surfactant shell are formed clusters of individual particles, while in particles with silica coat is relatively constant the distance between particles. Also was observed the shell effect over the blocking temperature; for the samples of smaller shell thickness the highest T_B values were found; this was ascribed to the diminished anisotropic energy.

INDICE TEMÁTICO

	Página
Introducción y justificación	1
Objetivos	3
Método General de Trabajo	4
CAPITULO 1: Fundamentos de magnetismo de materiales	
1.1 Conceptos de magnetostática	
1.2 Magnetismo en materiales	
1.3 Orígenes del magnetismo	
1.3.1. Contribuciones atómicas del magnetismo	
1.3.1.1. Magnetismo para un átomo con un electrón (caso del Hidrógeno)	
1.3.1.2. Magnetismo para átomos multielectrones	
1.3.2. Contribuciones al momento magnético, debidas a un campo magnético externo	
1.4 Clasificación de los estados magnéticos	
1.4.1. Diamagnetismo	
1.4.2. Paramagnetismo	
1.4.3. Ferromagnetismo	
1.5. Dominios magnéticos en materiales ferromagnéticos	
1.5.1. Energías involucradas en la formación de dominios magnéticos	
1.5.2. Paredes de dominio	
1.6. Fenómenos magnéticos	
1.6.1. Anisotropía magnética	
1.6.2. Propiedades magnéticas de partículas pequeñas	
1.6.2.1. Diámetro crítico y diámetro superparamagnético	
1.6.2.2. Mecanismos de magnetización de partículas monodominio	
1.6.2.3. Superparamagnetismo (SPM)	
1.6.2.4. Magnetización de saturación en nanopartículas y factores que lo afectan	
1.6.2.5. Interacciones inter-partículas	
CAPITULO 2: Síntesis de nanoferritas	
2.1. ¿Porqué usar magnetita?	
2.2. Estructura cristalina de la magnetita	
2.2.1. Transiciones estructurales con la composición	
2.2.2. Transiciones de la magnetita con la temperatura	
2.3. Propiedades requeridas para aplicar SPIONs en seres vivos	
2.4. Métodos de síntesis del núcleo de magnetita	
2.4.1. Ventaja de los métodos químicos	

	Página
2.4.2. Retos en la síntesis química de nanopartículas de óxido de hierro	
2.4.3. Opciones en la síntesis de nanopartículas magnéticas por métodos químicos	
2.4.4. Termodescomposición en medio orgánico	
2.5. Estabilización de partículas magnéticas	
2.5.1. Métodos de estabilización de partículas magnéticas	
2.5.2. ¿Porqué sílica (SiO ₂) como recubrimiento de partículas magnéticas?	
2.5.3. Métodos para depositar el recubrimiento de SiO ₂	
CAPÍTULO 3: Procedimiento experimental, resultados y análisis	
3.1. Sistema magnetita@surfactante	
3.1.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita@surfactante [Fe ₃ O ₄ @(AO+OAM)]	
3.1.2. Caracterización estructural, fisicoquímica y magnética de las nanopartículas de	
magnetita@surfactante [Fe ₃ O ₄ @(AO+OAM)]	
3.1.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	
3.1.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)	
3.1.2.3. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	
3.1.2.4. Análisis termogravimétrico (TG)	
3.1.2.5. Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica (SQUID)	
3.1.2.6. Espectroscopia Mössbauer	
CAPÍTULO 4: Conclusiones	
4.1. Nanomagnetita recubierta con surfactantes [Fe ₃ O ₄ @(AO+OAM)]	
4.2. Nanomagnetita recubierta con sílica ($Fe_3O_4@SiO_2$)	
ANEXO A: Técnicas de Caracterización	
A.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	
A.1.1. Alcances de la técnica	
A.1.2. Descripción del equipo y fenómeno experimental	
A.1.3. Tipos de señal producida por el MET	
A.1.4. Imágenes obtenidas y señales que las originan	
A.2. Difracción de Rayos-X (DRX)	
A.2.1. Naturaleza y producción de rayos-X	
A.2.2. Definiciones cristalográficas	
A.2.3. Difracción de rayos-X de un material	
A.3. Espectroscopia de Infrarrojo, (IR)	
A.3.1. Propiedades de la radiación IR	
A.3.2. Ventajas de la técnica.	
A.3.3. Explicación del fenómeno.	

	Página
A.3.3.1.Vibración IR-Inactiva	
A.3.3.2. Vibración IR-Activa	
A.3.4. Asignación de bandas infrarrojas	
A.4. Espectroscopia Mössbauer	
A.4.1. Descripción del fenómeno	
A.4.2. Isótopos radioactivos que presentan el efecto Mössbauer	
A.4.3. Condiciones experimentales requeridas por la técnica	
A.4.4. Descripción del equipo	
A.4.5. Espectro Mössbauer	
A.4.6. Interacciones hiperfinas	
A.4.7. Otros parámetros del espectro Mössbauer	
A.5. Dispositivo Superconductor de Interferencia cuántica (SQUID)	
A.5.1. Principio general de funcionamiento	
A.5.1.1. Cuantización de flujo	
A.5.1.2. Respuesta de un SQUID a un campo magnético	
A.5.2. Magnetómetros SQUID	
A.5.2.1. SQUID DC	
A.5.2.2. SQUID RF	

INTRODUCCIÓN y JUSTIFICACIÓN.

En los últimos 10 años se ha potencializado el estudio de nanomateriales magnéticos, debido a su gran capacidad de variar sus propiedades magnéticas, lo que permite diversificar sus aplicaciones^[1-4] entre ellas: catálisis,^[5,6] almacenamiento de datos magnéticos, ^[7] ferrofluidos electromagnéticos,^[8] dispositivos espintrónicos,^[9] remediación ambiental^[10-14] y aplicaciones biomedicas, tales como: producción de imágenes por resonancia magnética (MRI) ^[15-21], separación de células y proteínas,^[22-25] y liberación de fármacos.^[26]

Todas la aplicaciones mencionadas son posibles solo en tamaños nanométricos, con dimensiones menores al diámetro crítico,^[27] bajo estas condiciones de tamaño los materiales magnéticos se encuentran en un estado denominado "superparamagnético". Las aplicaciones son posibles porque bajo este estado cada partícula se comporta como monodominio paramagnético aun sin la aplicación de un campo magnético, en lugar de tener momentos magnéticos atómicos como es usual para un material ferrimagnético; pero cuando se aplica un campo, el material se magnetiza rápidamente con despreciable magnetismo residual y coercitividad igual a cero (sin lazo de histéresis).^[37, 38]

Un problema asociado con las partículas con tamaño menor al tamaño crítico es su inestabilidad intrínseca sobre largos periodos de tiempo, debido a que la energía de superficie es mucho más fuerte en sistemas de partículas que el películas, como consecuencia de que la relación superficie/volumen es mayor. Las partículas pequeñas tienden a formar aglomerados para reducir esta energía superficial, este efecto es mayor en nanopartículas desnudas, porque ellas son químicamente más activas, y en el caso de la magnetita fácilmente oxidable en el aire. Todo lo anteriormente mencionado resulta en cambios en las propiedades magnéticas de los materiales, y por tanto en la pérdida de su capacidad de usarse en las aplicaciones antes mencionadas. Por esta razón es crucial proteger la superficie de las nanopartículas, para lograr la estabilidad química durante y/o después de la síntesis.

La estabilidad química y magnética se logran equilibrando cuatro fuerzas que contribuyen al potencial interpartícula: Fuerza de Van der Waals (atractiva), fuerzas electrostática (repulsiva), fuerza dipolar magnética (atractiva o repulsiva), fuerza estérica (repulsiva). Dentro de los diferentes posibles métodos para lograr esta protección y estabilización magnética, se han elegido dos tipos de recubrimientos: el primero una mezcla de ácido oléico y oleilamina como surfactantes y el segundo, un material inorgánico, la sílica.

Los surfactantes seleccionados son estabilizadores monoméricos, perteneciente al grupo de los carboxilatos; tienen como función además de proteger la superficie, limitar el tamaño y la forma de las partículas, estabilizar la dispersión en diversos fluidos acarreadores. Por su parte, la sílica es un recubrimiento inorgánico que además de dar estabilidad dispersiva y química, previniendo la agregación de las nanopartículas, ayuda al enlace con diversos ligandos biológicos.

La eficacia de ambos recubrimientos, se debe en parte al fuerte enlace covalente que existe entre la superficie de las nanopartículas y los materiales depósitados. En consecuencia es lógico pensar que la presencia de estos recubrimientos modificará las propiedades magnéticas de las partículas.

Las propiedades magnéticas de todo material sólido se determinan por su: composición química (pureza), estructura cristalina, tamaño de partícula, configuración electrónica, temperatura, entre otras variables;^[30] por lo que para estudiar el efecto del surfactante deben mantenerse en lo posible constantes las otras variables.

Conocer el efecto de los recubrimientos sobre las propiedades magnéticas nos permitirá tener el conocimiento necesario sintetizar materiales con mayor calidad de acuerdo a la aplicación deseada y conservar dichas propiedades por periodos más grandes de tiempo, sin la necesidad de cambiar el ambiente de almacenamiento de las mismas, como atmósfera no oxidante o libre de humedad. Lo que consecuentemente significa una reducción de gastos para su aplicación.

OBJETIVOS

General:

Caracterizar nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION) de magnetita con configuración núcleo-recubrimiento, analizando tres tipos de sistemas, de acuerdo al tipo de recubrimiento presente: surfactantes orgánicos, monocapa delgada de sílica y encapsulado grueso de sílica) y proponer aplicaciones biomédicas específicas.

Específicos:

- ✓ Sintetizar nanopartículas monodispersas de magnetita (Fe₃O₄) con tamaño < 10 nm y estrecha distribución, empleando el método de termodescomposición en solventes orgánicos.
- ✓ Preparar un sistema de muestras (Fe₃O₄@Surfactante) con diversos espesores de surfactante en su superficie, empleando nanopartículas monodispersas mencionadas en el inciso anterior.
- ✓ Depositar recubrimientos de silica sobre las nanopartículas de Fe₃O₄ en dos configuraciones (unipartícula y multipartícula) para formar sistemas (Fe₃O₄@SiO₂).
- Evaluar la pureza de las nanopartículas evaluadas empleando espectroscopía de energía dispersiva y difracción de rayos – X
- ✓ Verificar a través de espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos-X y espectroscopia mössbauer la estructura cristalina de los materiales sintetizados, evaluando si se tiene la fase deseada (magnetita@surfactantes) y (magnetita@silica) respectivamente.
- ✓ Determinar si las partículas sintetizadas: Fe₃O₄@Surfactante y Fe₃O₄@SiO₂ cumplen con el estado superparamagnético deseado, empleando para ello espectroscopia mössbauer y la técnica de dispositivo superconductor de interferencia cuántica
- ✓ Analizar el efecto que tiene el espesor de y la configuración de los recubrimientos surfactantes y materiales inorgánicos sobre las propiedades magnéticas de las nanopartículas sintetizadas. Para muestras (Fe₃O₄@Surfactante y Fe₃O₄@SiO₂)
- Calcular diversas propiedades magnéticas de las nanopartículas sintetizadas, como temperatura de bloqueo, magnetización de saturación, coercitividad. Etc.
- ✓ Correlacionar las propiedades estructurales y magnéticas de los sistemas de nanopartículas bajo estudio y explicar el comportamiento observado.

MÉTODO GENERAL DE TRABAJO:



CAPÍTULO 1:

FUNDAMENTOS DE MATERIALES MAGNÉTICOS.

En general, el **magnetismo de un material** es la propiedad de los materiales de responden con fuerzas de atracción o repulsión a nivel atómico o subatómico cuando son sujetas a un campo magnético generado por otros materiales magnéticos; como consecuencia de la superposición de momentos magnéticos atómicos más el magnetismo itinerante de la conducción de electrones. [2006-Yi_Liu]

Los efectos magnéticos ocurren en todos los materiales gases, líquidos y sólidos en cierto grado, como consecuencia de que la materia se forma de partículas cargadas en movimiento (básicamente protones, neutrones y electrones); pero la mayor proximidad de los átomos en un sólido puede promover mayores efectos cooperativos, especialmente cuando los momentos magnéticos de los átomos están alineados. ^[Química Edo Sólido.]

1.1. CONCEPTOS DE MAGNETOSTÁTICA. ^[2003-Nicola Spaldin]

Existen dos teorías generales para el estudio del magnetismo:

- En términos de corrientes circulantes [emplea el sistema Internacional de Unidades (SI)]
- En términos de la interacción entre los polos magnéticos [el sistema de unidades centímetros-gramos-segundos (cgs)].

La fuerza entre dos polos magnéticos es descrita por:

$$F = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{p_1 p_2}{r^2}$$
 (SI) $F = \frac{p_1 p_2}{r^2}$ (cgs) Ec. 1.1

Donde,

F = Fuerza magnética de atracción o repulsión entre 2 polos magnéticos.

 P_i = Fuerza de los polos individuales

r = Distancia entre los polos magnéticos

 μ_0 = Permeabilidad magnética del vacío = $4\pi \times 10^{-7}$ weber/(ampere metro) [Wb/ (A m)] estas unidades también son expresadas como Henry/metro (H/m).

La fuerza de cada polo magnético genera un campo magnético \vec{H}_i , el cual ejerce una fuerza sobre el segundo polo, sus unidades son amperes por metro (A/m) en SI y Oersteds (Oe) en cgs y se define:

$$\vec{H}_1 = \frac{p_1}{4\pi r^2}$$
 (SI) $\vec{H}_1 = \frac{p_1}{r^2}$ (cgs) Ec. 1.2

El flujo del campo magnético (Φ). Indica el campo de un polo magnético que es transportado a una distancia, por algo a lo que llamamos flujo. Rigurosamente se define como la superficie integral del componente del campo magnético. Esto significa que la cantidad de flujo magnético que pasa a través de un área perpendicular al campo es igual a la fuerza del campo y en consecuencia la fuerza del campo magnético es igual a la cantidad de flujo por unidad de área. Las unidades del flujo en cgs son (Oe·cm²) que es llamado maxwell (Mx) y en SI se le llama weber (Wb).

$$\Phi = \vec{H}A$$
 (cgs) $\Phi = \mu_0 \vec{H}A$ (SI) Ec. 1.3

El flujo magnético es importante porque un cambio en el flujo genera una corriente eléctrica en cualquier circuito con el cual este interactúe. La Ley de Faraday de inducción electromagnética (Ec. 1.4) define la fuerza electromotriz (ε) o voltaje, como la velocidad de cambio del flujo magnético asociado a un circuito. El signo menos indica que los voltajes inducidos tienen una dirección opuesta a la variación del flujo magnético que las produjo. (Esto es conocido como la Ley de Lenz)

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt}$$
 Ec. 1.4

El efecto contrario cuando una corriente eléctrica da origen a campos magnéticos, fue descubierto por Ampere y observó que el polo norte de una barra magnética corresponde a la corriente circulando en sentido contrario de las manecillas del reloj, mientras que el polo sur es equivalente a una corriente a favor de las manecillas del reloj. Esta observación dio origen a la

hipótesis de Ampere de que los efectos magnéticos de los materiales eran debidos a lazos de corriente, a los que llamó "*corrientes moleculares*".

Ampere observó que el campo magnético generado por un circuito eléctrico depende de la forma del circuito y de la cantidad de corriente que pasa por él. La ley de Ampere indica:

$$\oint \vec{H} \cdot dl = I \qquad (SI) \qquad \text{Ec. 1.5}$$

Una ecuación equivalente es dada por la Ley de Biot-Savart, la cual explica la contribución al campo magnético $\delta \vec{H}$ generada por un elemento de corriente que fluye a través de un conductor de longitud dl.

$$\delta \boldsymbol{H} = \frac{l\delta l \times \hat{\boldsymbol{u}}}{4\pi r^2} \qquad \qquad \text{Ec. 1.6}$$

Donde,

r = Distancia radial del elemento de corriente al punto donde se quiere calcular el campo magnético.

 \hat{u} = Vector unidad, a lo largo de la dirección radial.

Momento dipolar magnético, μ - Es el momento o torca de un par ejercido por una barra imantada o un lazo de corriente, cuando este está dentro de un campo aplicado. Nuevamente nosotros podemos definirlo en términos de los polos o de las corrientes. Para una barra, se define como el producto de la fuerza del polo por la longitud del imán, $\mu = pl$. Alternativamente para un lazo de corriente se define como el área interna del lazo por la corriente eléctrica que transporta $\mu = IA$. Su unidad en cgs es el emu y en SI $(A \cdot m^2)$.

La energía de un dipolo magnético es igual a cero, cuando el dipolo es perpendicular a un campo magnético; mientras que si el dipolo se encuentra a un ángulo θ del campo magnético, la energía se calcula como:

$$E = -mH\cos\theta = -\overrightarrow{m} \cdot \overrightarrow{H}$$
 (cgs) $E = -\mu_0 \overrightarrow{m} \cdot \overrightarrow{H}$ (SI) Ec. 1.7

1.2. MAGNETISMO EN MATERIALES

El comportamiento de un material resultante de aplicarle un campo magnético \vec{H} es llamado *inducción magnética*, \vec{B} . La relación entre \vec{B} y \vec{H} es característica a cada material. En algunos materiales y el vacío \vec{B} es una función lineal de \vec{H} , pero en general la ecuación que los relaciona es:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}$$
 (cgs) $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$ (SI) Ec. 1.8

Donde,

 \vec{M} = Magnetización del medio, definida como el momento magnético por unidad de volumen

 $= \vec{\mu}/V$, es una propiedad de cada material y depende tanto de los momentos dipolares magnéticos de los iones, átomos y/o moléculas constituyentes así como de la interacción entre estos momentos. Sus unidades son emu/cm³ en cgs y amperes/metro (A/m) en SI.

 \vec{B} = Inducción magnética o densidad de flujo dentro de un material. Sus unidades son gauss (G) en cgs y (Wb/m²) o Tesla (T) en SI.

La relación entre \vec{M} y \vec{H} es llamada *susceptibilidad* (χ). Esta magnitud indica como es la respuesta de un material a un campo externo aplicado y está dada en unidades de emu/(cm³ Oe)

en el sistema cgs y en el sistema SI es adimensional. El símbolo (k) es usado para indicar la susceptibilidad por unidad de volumen, y se expresa en emu/(g Oe) en el sistema cgs $\chi = k/\rho$.

$$\chi = \frac{M}{H}$$
 (cgs y SI) Ec. 1.

La relación entre \vec{B} y \vec{H} es llamada *permeabilidad* (μ), e indica cuan permeable es un material al campo magnético externo. En unidades cgs, se expresa en gauss/Oe, mientras que en unidades del SI se expresa en Henry/m.

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}} \qquad (\text{cgs y SI}) \qquad \text{Ec. 1.10}$$

Un material que concentra gran cantidad de densidad de flujo en su interior, tiene elevada permeabilidad. La relación entre susceptibilidad y permeabilidad, está dada por:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi$$
 (cgs) $\mu = \mu_0(1 + \chi)$ (SI) Ec. 1.11

Los gráficos \vec{M} o \vec{B} vs \vec{H} son llamadas curvas de magnetización y son características de cada material, por lo que permiten identificarlos. (Ver Fig. 1.1)

Los materiales empleados en el presente trabajo son de tipo ferromagnéticos a tamaño de partícula mayor al crítico y superparamagnéticos a tamaño de partícula menor al crítico, en ambos casos, presentan lazo de histéresis, por lo que se ahondará en este tema.

Como se observa en la figura, tanto para materiales ferro- ferri- y superparamagnéticos, aun y cuando se reduzca el campo magnético externo aplicado, no se reduce la magnetización a cero; en lugar de esto se describe una grafica reversible, que es llamada *lazo de histéresis*. La curva inicia en el origen en un estado desmagnetizado y la inducción magnética \vec{B} aumenta poco a poco conforme se incrementa el campo en la dirección positiva pues, $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}$, sin embargo poco a poco la magnetización se vuelve constante $(\vec{M_s})$. Al valor al cual la inducción también se hace constante, se le llama *inducción de saturación* $(\vec{B_s})$ y la curva de \vec{B} del estado desmagnetizado al estado $\vec{B_s}$ es llamada *curva normal de inducción*. Luego cuando \vec{H} es reducida a cero, después de la saturación, la inducción decrece de $\vec{B_s}$ a la *inducción residual* $(\vec{B_r})$. El campo magnético es inverso requerido para reducir la inducción a cero, es llamado *campo magnético coercitivo ó coercitividad* $(\vec{H_c})$. Dependiendo de su valor de coercitividad, los materiales ferromagnéticos son clasificados como fuertes o débiles. Un material fuerte necesita un gran campo magnético para reducir su inducción a cero (o de manera inversa, saturar la magnetización). Un material suave, es aquel que es fácilmente saturado pero también demagnetizado.

La capacidad de un material ferrimagnético y ferromagnético para una aplicación en particular es determinada en gran manera por las características de sus lasos de histéresis.



Fig. 1.1: Estados magnéticos y su curva M-H característica.

1.3. ORIGENES DEL MAGNETÍSMO.

Con las ideas anteriores, actualmente se reconoce que para cada átomo, existen **tres fuentes de contribuciones magnéticas**, dos de ellas propias de los átomos y relacionadas con los momentos de sus partículas fundamentales y la tercera, consecuencia de la interacción con un campo magnético externo.

1.3.1 Contribuciones atómicas del magnetismo

En los átomos libres, el momento dipolar magnético total ($\vec{\mu}$) en ausencia de un campo magnético externo consiste de dos contribuciones:

- El momento angular orbital de los electrones circulantes alrededor del núcleo $(\overrightarrow{m_L})$
- El momento espín o del giro del electrón sobre su propio eje $(\overrightarrow{m_s})$

$$\vec{\mu} = \vec{m_L} + \vec{m_S}$$
 Ec. 1.12

Esto viene del hecho de que los electrones son partículas cargadas con dos tipos de movimiento y en consecuencia cada uno de ellos presenta una contribución al momento magnético, que se explica por su comportamiento similar a una corriente eléctrica que pasa a través de un lazo de alambre. Evidencia directa de este momento magnético se observa en el espectro de absorción atómica en presencia de un campo magnético externo.

De acuerdo a la ecuación de Schrödinger, base de la actual teoría atómica, el momento angular de los electrones está cuantizado, esto significa que los momentos dipolares atómicos están restringidos a ciertos valores y a ciertas orientaciones con respecto a un campo magnético externo.

1.3.1.1 Magnetismo para un átomo con un electrón (caso del Hidrógeno).

El átomo de hidrógeno, representa el caso más simple, pues la energía potencial del sistema es consecuencia de la interacción entre 2 partículas un único electrón, en órbita y un protón en el núcleo, por lo que la función de onda (Ψ) descrita por la ecuación de Schrödinger tiene una solución bien definida (Ver Ec. 1.13) y se divide a su vez en dos funciones:

- ✓ Función radial, R, la cual depende de la distancia del núcleo al electrón r
- ✓ Función angular, Y, la cual depende de las coordenadas angulares θ y ϕ ;

 $\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\phi) \qquad \text{Ec. 1.13}$

La expresión para el momento dipolar magnético debido al momento angular de un electrón es expresada en la ecuación 1.16. El signo negativo se debe a que El vector de momento dipolar magnético, apunta en la dirección opuesta al vector de momento angular, debido a que la carga del electrón es negativa.

$$\overrightarrow{\boldsymbol{m}_{L}} = -\frac{e\hbar}{2m_{e}}m_{l} = -\mu_{B}m_{l} \qquad (SI) \quad \text{Ec. 1.14}$$

Donde,

 $\mu_{B} = \frac{eh}{2m_{e}c} = \text{Magnetón de Bohr} = 9.274 \times 10^{-24} \frac{J}{T} \text{ (SI)} \qquad \mu_{B} = \frac{e\hbar}{2m_{e}c} = 0.927 \times 10^{-20} \frac{erg}{0e} \text{ (cgs)}$ e = Carga elemental = 1.602 176 53(14)×10⁻¹⁹ C $h = \frac{h}{2\pi} = \text{Constante de Planck reducida} = 1.05457168(18) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{ s}$ $m_{e} = \text{Masa en reposo del electrón} = 9.109 3826(16) \times 10^{-31} \text{ kg}$ c = Velocidad de la luz = 299 792 458 m/s $m_{l} = \text{magnitud del momento angular.} \quad m_{l} = \mu_{B} \sqrt{l(l+1)}$

En consecuencia de acuerdo a la ecuación 1.7, la energía de un electrón dentro de un campo magnético, depende sólo del número cuántico l. A este fenómeno del cambio de la energía de un electrón por efecto de la presencia de un campo magnético externo, cuando $m_l \neq 0$, se le llama **efecto Zeeman** normal y puede ser observado en los espectros de absorción o espectros Mössbauer.

$$\vec{E} = \mu_0 \mu_B m_l \vec{H}$$
 (SI) $\vec{E} = \mu_B m_l \vec{H}$ (cgs) Ec. 1.15

La componente del momento angular spin de un electrón individual a lo largo de la dirección del campo se determina a través de la teoría electrodinámica cuántica. El signo menos de la ecuación, indica que el momento angular espín no apunta directamente al campo aplicado, en lugar este forma un cono sobre el eje del campo. (Ver Fig.1.2)

$$\overrightarrow{m_S} = -g_e \mu_B m_s \qquad \text{Ec. 1.16}$$

Donde,

 g_e = Factor-g del electrón = 2.002319 \approx 2 según la ecuación de Dirac.

 $m_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar = \pm \frac{1}{2}$

1.3.1.2. Magnetismo para átomos multi-electrones

Adicionalmente a lo mencionado en el caso anterior, deben considerarse otros factores, que son consecuencia de la presencia de más electrones en el átomo:

a) La distribución periódica de los electrones en los orbitales.

- b) <u>El principio de exclusión de Pauli</u>, el cual indica que dos electrones no pueden tener el mismo valor en sus cinco números cuánticos y como resultado un máximo de 2 electrones pueden ocupar cada orbital atómico, estos tendrían los mismos valores n, l, m_l y s), pero siempre tendrían distinta orientación, en consecuencia sus valores de m_s son diferentes.
- c) <u>Acoplamiento $\overrightarrow{m_s} y \overrightarrow{H}$ </u>. Es decir, el acoplamiento entre el momento magnético del espín de los electrones y el campo magnético de su movimiento orbital. La magnitud de esta interacción es determinada por la carga de los núcleos atómicos, los cuales a su vez dependen del número atómico (Z) y es proporcional a Z^4 . Esta interacción es despreciable en el átomo de hidrógeno pero incrementa rápidamente con el número atómico.

El cálculo del momento angular de todos los electrones en un átomo, conociendo los números cuánticos l y s de los electrones individuales, depende de las magnitudes relativas de los acoplamientos orbital-orbital, espín-orbital y espín-espín. Las contribuciones magnéticas de los protones y neutrones son menores en comparación con la de los electrones (Ver Tabla 1.1)

Partícula	μ [10 ⁻²⁷ J/T]	m_{s} []
Electrón	-9284.764	1/2
Protón	+14.106067	1/2
Neutrón	-9.66236	1/2

 Tabla 1.1: Valores de momentos magnéticos y espines de algunas partículas elementales.

 [physics_magnetic moment]



Fig. 1.2: Número cuántico espín y momento magnético de un electrón. [kentchemistry_quantumnumbers]

1.3.2 Contribuciones al momento magnético, debidas a un campo magnético externo.

La tercer y última contribución al momento magnético de un átomo libre, se debe al cambio en el movimiento orbital de los electrones, cuando un campo magnético externo es aplicado. Usualmente este cambio de movimiento es conocido como *efecto diamagnético*, ocurre en todos los átomos, incluso aquellos en los cuales todos los orbitales están llenos. Este fenómeno es tan débil, que sólo los átomos que no tienen momento magnético neto como resultado de que sus orbitales están llenos, son clasificados como diamagnéticos, pues en el resto de los materiales, este fenómeno se ve superado por interacciones mucho más fuertes.

1.4. CLASIFICACIÓN DE LOS ESTADOS MAGNÉTICOS.

Los materiales pueden ser clasificados de acuerdo a las diferencias entre sus flujos magnéticos internos y externos. Se distinguen 3 tipos fundamentales de estados magnéticos, relacionado a los materiales, y de cada estado magnético tiene a su vez subestados dependiendo del acoplamiento de momentos dipolares magnéticos dentro de la estructura determinada: (Ver Tabla: 1.2 a 1.4, Figura 1.3)









	-	-	
\rightarrow	\rightarrow	\rightarrow	\rightarrow
\rightarrow	→.	-	-
	\rightarrow		
\rightarrow	\rightarrow	\rightarrow	\rightarrow
	-	-	



\frown	$\leftarrow \rightarrow$
→ ←	→←

ParamagnetismoFerromagnetismoAntiferromagnetismoFerrimagnetismoFig. 1.3: Orientación de momento dipolares magnéticos de diversos estados magnéticos.

1.4.1. Diamagnétismo (Tabla 1.2)

Característica	Magnitud y comentarios
Fuerza magnética	\vec{F} = Muy Débil.
(\vec{F}) y magnetización	\vec{M} = Aparece sólo en presencia de un \vec{H} .
(\vec{M})	
Momentos magnéticos ($\vec{\mu}$) y su interacción con \vec{H}	$\vec{\mu} = 0$ en algunos (átomos y/o moléculas) Los $\vec{\mu}$ de un material están orientados aleatoriamente con la finalidad de reducir la energía neta del sistema, lo que conduce a que los $\vec{\mu}$ con dirección opuesta, formen pares de electrones se cancelan entre ellos, tanto en el movimiento orbital y como en momentos magnéticos de espín; así, en el caso de un átomo con <u>orbitales (o suborbitales) electrónicos</u> completamente llenos; el momento magnético normalmente se cancela completamente. Los $\vec{\mu}$ son repelidos por el \vec{H} . Porque el $\vec{\mu}$ inducido se contrarresta con \vec{H} . Relacionado con las cargas eléctricas de los átomos, que protegen el interior de un cuerpo, cuando se aplica un campo magnético externo. Reduce la densidad de las líneas de fuerza.
\overrightarrow{B} vs $\overrightarrow{\Phi}$	$\overrightarrow{B} < \overrightarrow{\Phi}$
Leyes y teorías	Ley de Lenz - Opone el momento inducido al campo magnético.
aplicables	Teoría de Langevin – Explica la susceptibilidad negativa en término del movimiento de los electrones
χ	Negativa (-1 a -600x10 ⁻⁵), no depende de la temperatura. χ es
	independiente de \vec{H}
Fiemplos	Gases inertes, Hg, H ₂ O, Bi, H ₂ , He, etc.,
Ljempios	Se observa en átomos y moléculas con orbitales completos

1.4.2. Paramagnétismo (Tabla 1.3)

Característica	Magnitud y comentarios
Fuerza magnética (\vec{F}) y	\vec{F} = Débil a Media
magnetización (\vec{M})	
Momentos magnéticos	Los $\vec{\mu}$ individuales, tienden a alinearse en una dirección, cuando se
$(\vec{\mu})$ y su interacción de	aplica un \vec{H} , incrementandose la densidad de flujo pero esta tendencia
$\operatorname{con} \overrightarrow{H}$	es vencida por la energía térmica.
\overrightarrow{B} vs $\overrightarrow{\Phi}$	$\overrightarrow{B} > \overrightarrow{\Phi}$
	Modelo del momento localizado de Langevin – Indica dependencia
	de χ con la temperatura.
	Teoría de bandas de electrones libres – Para los casos en que la χ es
	independiente de la T "paramagnetos de Pauli"
Leyes y teorías aplicables	Ley Curie-Weiss – Describe transición de paramagnético a
	ferromagnéticopor debajo de temperatura de Curie (T_c) .
	$\gamma = \frac{C}{C}$
	$\chi - T - T_C$
Susceptibilidad χ	Positiva (10 ⁻³ a 10 ⁻⁵). A fuertes \vec{H} , χ cambia disminuye ligeramente
	con la T, porque el magnetismo se satura cuando todos los espines y
	sus μ individuales están alineados.
Permeabilidad (µ)	Ligeramente >1
Transiciones	Todos los materiales ferromagnéticos se convierten en
	paramagnéticos por encima de su temperatura de Curie, cuando la
	energía térmica es suficientemente alta para superar el ordenamiento
	cooperativo de los momentos magnéticos.
	Presente en átomos, moléculas y defectos de redes que posean un
	número impar de e, átomos libres e iones con una capa interna
Ejemplos	parcialmente llena y metales, debido a la conducción de e ⁻ .
	Na, K, Ru, Cs, Mg, Al, Mn, O _{2(l)} , soluciones de sales de Fe, un gran
	grupo de cristales, etc.

1.4.3. Ferromagnétismo (Tabla 1.4)

Característica	Magnitud y comentarios				
Fuerza magnética (\vec{F}) y	\vec{F} = Pequeña a fuerte.				
magnetización (\vec{M})	\vec{M} = Espontánea, en ciertas temperaturas, como consecuencia de la				
	fuerte interacción entre iones venciendo incluso la energía térmica. En				
	una gráfica $\vec{M} \cdot \vec{H}$, se muestra como una curva de histéresis.				
Momentos magnéticos ($\vec{\mu}$)	Los $\vec{\mu}$ tienden a alinearse en una dirección incluso sin \vec{H} , si existen $\vec{\mu}$				
y su interacción de con \overrightarrow{H}	en más de una dirección dentro del material, estos se encuentran				
	agrupados en dominios.				
$\vec{\mathbf{D}}_{\text{vis}}\vec{\mathbf{\Phi}}$	$\overrightarrow{B} \gg \overrightarrow{\Phi}$				
Β VS Ψ	Tienden a concentrar el $\overrightarrow{\Phi}$ en su interior.				
	Teoría de dominios de ferromagnetismo – Explica el origen de los				
	dominios magnéticos y la magnetización espontánea.				
	Ley de Curie-Weiss				
	Es posible usar las teorías empleadas para materiales paramagnéticos				
	considerando ahora un campo molecular interno muy largo.				
	Teoría de bandas ó teoría de electrones colectivos de				
Leyes y teorías aplicables	ferromagnetismo				
	Modelo de bandas rígidas.				
	Curva de Slater-Pauling.				
	Teoría de densidad funcional. Método más satisfactorio para				
	calcular las propiedades magnéticas de sólidos, es el fundamento de la				
	teoría de múltiples cuerpos, la cual incluye (en principio) todas las				
	interacciones entre				
χ	Positiva $(0.1 \text{ a } 10^7)$				
	χ disminuye con la temperatura de la forma				
	χ depende del \overrightarrow{H}				
	Fe, Ni, Co, Gd, CrBr ₃ y ferritas, Fe ₃ O ₄ , γ-Fe ₂ O ₃ , MO-Fe ₂ O ₃ , (M =				
Fiemplos	metal divalente)				
Ejempios	A este grupo pertenecen, los materiales a los que se les llama				
	"imanes"				

1.5. DOMINIOS MAGNÉTICOS EN MATERIALES FERROMAGNÉTICOS.

Los materiales que se estudian en el presente trabajo (magnetita, Fe_3O_4 y maghemita γ - Fe_2O_3), pertenecen al grupo de los ferroeléctricos, por esa razón se ahondará un poco más en la descripción de este tipo de materiales. Mayores detalles de las propiedades de estos materiales se presentan en el capítulo 2.

Los materiales ferromagéticos en general están divididos en pequeñas regiones dentro de las cuales todos los momentos magnéticos están alineados paralelamente unos a otros; a estas regiones se les llama **dominios magnéticos.** Cuando un material ferromagnético está en estado demagnetizado, los vectores de magnetización en los diferentes dominios tienen diferentes orientaciones, por lo que la magnetización promedio es la suma vectorial de todos ellos. El proceso de magnetización causa que todos los dominios se orienten en la misma dirección.

1.5.1. Energías involucradas en la formación de dominios magnéticos

La formación de dominios es una consecuencia de la minimización de la **energía magnética total** de los materiales ferromagnéticos. Esta energía, se calcula como la suma vectorial de varias contribuciones, las cuales se mencionan a continuación:

- a) <u>Energía de intercambio</u> Tiende a alinear los espines de los electrones y en consecuencia proporciona la fuerza motriz para alinear los momentos dipolares magnéticos paralelos unos a otros.
- b) Energía magnetostática -La cual es la principal fuerza motriz para la formación de dominios. Si un bloque magnetizado de material ferromagnético contiene sólo un monodominio, este se comporta como un imán y las líneas de magnetización actúan en dirección opuesta de su propia magnetización interna. Por esta razón al campo formado también se le llama *campo de demagnetización* ($\overrightarrow{H_d}$). La energía magnetostática es causada por este campo y le permite al material hacer trabajo, como mover o levantar otro ferromagnéto. Esta energía puede reducirse, disminuyendo el ($\overrightarrow{H_d}$) externo. Una forma de hacer esto es la formación de dominios no está alineada paralelamente, por lo que en esta zona la formación de dominios incrementa la energía de intercambio del material. (Ver Fig. 1.4). Para reducir la energía magnetostática a cero, se necesita un patrón de dominios que conduzca a la ausencia de polos magnéticos en la superficie del bloque.
- c) <u>Energía magnetocristalina</u> Relacionada con la dirección cristalográfica a la cual los materiales ferromagnétios tienden a alinearse con mayor facilidad, estas direcciones, se les conoce como ejes preferenciales ó ejes de fácil magnetización. En consecuencia es más sencillo magnetizarlos o desmagnetizar los materiales si el campo magnético externo es aplicado a lo largo de estas direcciones. El fenómeno mencionado se debe a la anisotropía magnetocristalina. El cristal tiene mayor energía cuando la magnetización apunta a lo largo de las direcciones no preferenciales. La diferencia en energía por unidad de volumen entre muestras magnetizada a lo largo de las direcciones de fácil y difícil magnetización es llamada energía anisotrópica magnetocristalina. Los dominios se arreglan de tal manera que su magnetización apunta a las direcciones de fácil magnetización cristalográfica. Dentro de

la región entre dominios la dirección de magnetización cambia y no puede estar alineada a lo largo de una dirección preferencial, por esta razón la energía magnetocristalina prefiere grandes dominios con algunos enlaces.

d) <u>Energía magnetostrictiva</u> – Cuando un material ferromagnético es magnetizado, este sufre un cambio de longitud conocido como magnetostricción. El signo de esta energía es (+) si el material se elonga con la magnetización y (-) si se contrae. Para la mayoría de los materiales estos cambios son muy pequeños (10 partes por millón), no obstante, esta cantidad es suficiente para influenciar a la estructura de los dominios.



Fig. 1.4: Formación de dominios magnéticos, como consecuencia de la reducción de energía magnetostática.

1.5.2. Paredes de dominio. Las zonas de enlace entre dominios adyacentes en materiales ferromagnéticos en bulk, son llamados *paredes de dominio* ó *Paredes de Bloch*. A lo largo de la dirección de magnetización puede cambiar 90 ó 180°. El ancho de las paredes de dominio está determinado de nueva cuenta por un balance entre diferentes contribuciones energéticas. Las paredes de dominio que son energéticamente más favorables son aquellas que no producen polos magnéticos dentro del material y en consecuencia no introducen campos desmagnetizados. Ejemplos de este tipo de paredes de dominio son las de enlace de giro de 180°, pared de enlace inclinado de 90° y la pared de Néel de rotación de espín. (Ver Figura 1.5)



Fig. 1.5: Cambio en la orientación de los dipolos magnéticos: (a) En un enlace de giro de 180° , (b) En un enlace inclinado de 90° , (c) en la rotación de espín 180° .

1.6. FENOMENOS MAGNÉTICOS.

El comportamiento magnético de un material, está determinado por: [# 8, de 2001-VG Belikov]

- Composición química (pureza)
- Estructura del material
 - Dimensiones de la red cristalina (en sólidos)

- o Tamaño de partícula.
- Configuración electrónica
- Temperatura

1.6.1. Anisotropía magnética.

Se refiere a la dependencia de las propiedades magnéticas sobre la dirección en la cual son medidas, la magnitud y tipo de anisotropía afecta la magnetización y curva de histéresis de los materiales. La anisotropía puede ser intrínseca al material (resultado de la química del cristal o su forma) ó puede ser inducida por el método de procesamiento. En materiales con alta anisotropía magnética, el valor final de magnetización de saturación es el mismo sin importar la dirección del campo aplicado pero la magnitud del campo magnético requerido para alcanzar esta saturación es diferente en cada caso.

Cuando un campo aplicado (\vec{H}) intenta reorientar la dirección del espín electrónico, el orbital también necesita ser reorientado, pues ambos componentes espín-orbital está acoplados, a su vez el orbital está en general también fuertemente acoplado a la red cristalina y en consecuencia existe una resistencia a rotar el espín del eje. En la mayoría de los materiales el acoplamiento espín-orbital es muy débil, y en consecuencia la **anisotropía magnetocristalina** también.

La simetría magnetocristalina anisotrópica es siempre la misma que de la estructura cristalina. Como consecuencia en las ferritas que a temperatura ambiente son cúbicas, la energía anisotrópica, (*E*) puede ser escrita como una serie de expansión de las direcciones coseno (α_i) de la magnetización de saturación relativa a los ejes del cristal:

$$E = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \cdots$$
 Ec. 1.17

Donde,

 K_i = Constantes anisotrópicas.

Para todos los materiales la anisotropía decrece al aumentar la temperatura y cerca de \square_{\square} esta tiende a cero, en consecuencia no hay orientación preferencial para magnetización en el estado paramagnético.

La segunda contribución a la anisotropía es la morfología de los materiales. Sólo en muestras perfectamente esféricas, la magnetización es la misma en cualquier dirección; en muestras no esféricas, la magnetización es más fácil a lo largo del eje más largo. Este fenómeno es conocido como **anisotropía de forma.**

1.6.2. Propiedades magnéticas de partículas pequeñas.

Enfocándonos sólo en los efectos que tiene el tamaño de las partículas sobre las propiedades magnéticas, observamos que estas están dominadas por el hecho que debajo de cierto **tamaño crítico**, una partícula contiene sólo un dominio. El balance entre la energía de intercambio que prefiere paredes de dominio amplias y la energía magnetocristalina que prefiere paredes angostas, resulta en anchos de pared de dominio promedio para todos los materiales ferromagnéticos de alrededor de 100 nm. (Ver Tabla1.5) Por tanto se espera que si una partícula es menor que 100 nm entonces una pared de dominio no sería capaz de formarse dentro y en consecuencia se tendría un monodominio.

La reducción en energía magnetostática es proporcional al volumen de la partícula (Ej. r^3 , donde r es el radio de la partícula) y el incremento en la energía de la pared de dominio es proporcional al área de la pared, r^2 . Por debajo del radio crítico, es energéticamente infavorable formar paredes de dominio por lo que se tienen partículas mono-dominio.

1.6.2.1. Diámetro crítico y diámetro superparamagnético.

Por debajo del diámetro crítico (Dc) de las partículas, por debajo del cual, se tiene la menor energía de estado con uniforme magnetización, puede calcularse con respecto a la magnetización de saturación (M_S), y la constante de intercambio ((A), referido como la constante de dureza o coeficiente de la pared de Bloch es expresado en la ecuación 1.18^[39, 40, 41]

$$D_{c} = 3.6 \sqrt{\frac{2A}{4\pi M_{s}^{2}}}$$
 Ec. 1.18

Para la magnetita esta ecuación toma los siguientes valores:

 $A = 10^{-6} \text{ erg/cm}$ $M_s = 505 \text{ emu/cm}^3$ $Dc_{Fe304} = 28.5 \text{ nm.}$

Tabla 1.5: Comparación energética y de mecanismos de saturación entre mono- y multidominios

Propiedad	Tipo de p	artícula			
FTOpledad	Monodominio	Multidominio			
Energías	Elevada energía magnetostática	Baja energía magnetostática			
	Energía de pared de dominio $= 0$	Alta energía de pared de dominio			
Mecanismos	Siempre, se encuentran saturados,	A través del movimiento de			
de saturación	con magnetización espontánea en la	paredes de dominio y rotación.			
	misma dirección a través de su	Requieren elevados campos,			
	volumen. El campo aplicado	mayores al campo demagnetizado			
	requerido para magnetizar debe	$(\overrightarrow{H_d})$			
	superar la anisotropía, pero no el				
	campo demagnetizado.				

Particulas monodominio. ^[2009-BD_Cullity] Por debajo del diámetro crítico (D_c) las partículas se convierten en monodominio, y en este punto, la coercitividad alcanza un valor máximo, y la magnetización cambia su rotación de espín. Conforme decrece el tamaño de partícula por debajo del D_c , la coercitividad decrece, debido a los efectos térmicos, de acuerdo a la siguiente ecuación. (Ver Fig. 1.6)

$$H_C = g - \frac{h}{D^{(3/2)}}$$
 Ec. 1. 19

Donde,

 $g \neq h =$ Constantes.

Por debajo del diámetro superparamagnético (D_{SP}) la coercitividad es cero, nuevamente debido a efectos térmicos. Los cuales son suficientemente fuerte para demagnetizarse espontáneamente un ensamble de partículas previamente saturadas. El diámetro superparamagnético es aún menor que el diámetro crítico, pues su tamaño debe ser menor o igual al ancho de la pared de Bloch.



Fig. 1.6: Variación de la coercitividad con el diámetro de la partícula. (Esquema general)

1.6.2.2. Mecanismo de magnetización de partículas monodominio.

Antes de aplicar un campo magnético externo (\vec{H}) , la magnetización de una partícula monodominio se extiende a lo largo de una sola dirección preferencial, la cual está determinada por las anisotropías de forma y magnetocristalina. Al momento de aplicar el campo magnético externo, hay dos comportamientos posibles:

- a) ($\vec{\mu}$) con dirección paralela al eje de fácil magnetización La partícula gira pasando por una dirección de difícil magnetización, hasta llegar nuevamente a una dirección de fácil magnetización. Como las fuerzas anisotrópicas que sostienen la magnetización en una dirección preferencial son fuertes, existen dos estados estables de magnetización opuesta y el campo requerido para cambiarlos entre ellos es bien definido, por lo que presenta un lazo de histéresis muy amplio, es decir con coercitividad grande, (Ver Fig. 1.7a)
- b) ($\vec{\mu}$) con dirección paralela al eje de difícil magnetización No hay componente inicial de magnetización a lo largo de la dirección del campo. El campo externo rota la magnetización dentro de la dirección del campo, pero tan pronto como el campo es removido el momento magnético de la partícula gira al eje de fácil magnetización, como resultado la curva **M-H**, es anhistérica pero senoidal ^(Pankhurst et al.2003) (Fig. 1. 7b)

Cualquier desviación del alineamiento perfecto de los momentos magnéticos, resulta en una pérdida de la cuadratura de la curva global M-H de la muestra.



(a) \vec{H} con dirección paralela a dirección preferencial de magnetización.



(b) \vec{H} con dirección paralela al eje de difícil magnetización. Fig. 1.7: Mecanismo de magnetización en partículas monodominio y sus comportamientos de histéresis de acuerdo a la dirección del campo magnético externo.

1.6.2.3. Superparamagnetismo (SPM)

Dentro de las partículas monodominio, existen algunas que además tienen la caraterística de ser superparamagnéticas. Si se grafica la variación de la coercitividad de partículas pequeñas, con el diámetro de la partícula, se observará que conforme el tamaño de la muestra es reducida desde el bulk, la coercitividad inicial incrementa conforme se forman los monodominios. No obstante por debajo del radio crítico, la coercitividad disminuye y eventualmente tiende a cero.

La reducción en coercitividad a tamaños de partícula muy pequeños es resultado de una reducción correspondiente en energía anisotrópica con el tamaño. La energía anisotrópica que mantiene la magnetización a lo largo de una dirección preferencial, para partículas pequeñas está dada por el producto de la constante de anisotropía, K, y el volumen de la partícula, V. Conforme el volumen es reducido, KV se convierte comparable a la energía térmica, k_BT . Como resultado, la energía térmica puede superar la energía anisotrópica y espontáneamente girar el momento magnético de una partícula desde un eje de fácil magnetización a otro, incluso en ausencia de un campo magnético aplicado. (Ver Fig. 1.8)

Este fenómeno es llamado "superparamagnetismo", porque las pequeñas partículas monodominio se comportan de manera similar al de materiales paramagnéticos con momento magnético entre 10 000 a 100 000 veces mayor (para un átomo magnético la magnitud se encuentra en el orden de un magnetón de Bohr). En ambos casos paramagnético y superparamagnético, cuando se aplica un campo magnético externo, este tiende alinear los momentos magnéticos, pero la energía térmica tiende a desealinearlos; sin embargo como el momento magnético en superparamagnéticos es mucho más grande que en los átomos, las partículas se alinean a valores más pequeños de campos magnéticos externos.

Si la anisotropía es cero, entonces el momento magnético de cada partícula puede apuntar en cualquier dirección y la teoría clásica del paramagnetismo reproduce el comportamiento de las partículas SPM de forma correcta. En consecuencia la magnetización podría describirse por la función de Langevin: ^[26,27, Carantu, Chatterjee]

$$\vec{M} = N M_S L(x)$$
 Ec. 1.20

$$= N M_s \left[coth(x) - \frac{1}{x} \right] \quad \text{Ec. 1.21}$$

Donde,

N = Concentración de partículas.

 $x = \mu H / k_B T$

 $\mu = M_{S(bulk)}V$ = Momento magnético de las nanopartículas.

 k_B = Constante de Boltzman;

V = Volumen promedio de las nanopartículas.

H = Campo magnético externo aplicado.

En el caso superparamagnético, sin embargo, debido al momento magnético por partícula, μ es grande, en consecuencia α también lo es y la curva de magnetización completa, alcanza la saturación fácilmente a campos moderados; en comparación con los materiales paramagnéticos que requieren campos muy elevados a temperaturas bajas para lograr una magnetización completa.

Si la anisotropía de cada partícula es finita, y las partículas están alineadas con sus ejes preferenciales paralelos entre sí y al mismo tiempo con el campo, entonces las direcciones de los momentos están cuantizadas, con dos orientaciones permitidas. En este caso la magnetización es descrita por el caso especial de la función de Brillouin con $J = \frac{1}{2}$, por ejemplo.

$$M = Nm \tanh(x)$$
 Ec. 1.22

Nuevamente, la curva de magnetización puede ser obtenida aun a campos moderados.

En el caso general, las partículas so están perfectamente alineadas y ninguna de estas ecuaciones ideales describe exactamente la curva de magnetización observada. Adicionalmente en la mayoría de las muestras, las partículas no son del mismo tamaño y el momento por partícula no es constante, dando aun mayor desviación de la idealidad. No obstante en todos los casos no hay histéresis (coercitividad y la magnetización remanente es cero), por lo que los materiales SPM no son apropiados como medio de grabación.

El comportamiento superparamagnético, puede ser destruido, reduciendo la temperatura, aumentando el tamaño de partícula o incrementando la anisotropía, de tal manera que: $KV > k_BT$.

Para algunos autores, se considera que el superparamagnétismo hace despreciable el riesgo de formar aglomerados, debido a la ausencia de interacciones magnéticas entre partículas ^[4-8]

1.6.2.4. Magnetización de saturación en nanopartículas y factores que le afectan.

La magnetización espontánea de saturación de un material, es la propiedad que se relaciona directamente con la fuerza magnética del mismo, está a su vez, depende de muchos factores, por lo que al hacer cálculos predictivos sobre esta propiedad, se debe considerar cuáles de las contribuciones que se mencionarán a continuación aplican para un caso determinado.

1) <u>Tamaño de partícula</u>. Tanto la ecuación de Langevin como la de Brillouin consideran el hecho que al reducirse el tamaño de partícula, el valor de magnetización de saturación se ve

afectado, como consecuencia de que el momento magnético de saturación es función del volumen de las mismas.

<u>2) *Temperatura*</u>. Esta contribución es explicada por el modelo de onda de espín. La ley que explica esta variación es la ley de Bloch, (Ecuación 1.23) la cual funciona en el rango de temperatura de 4.2 - 300 K.^[28, CCaizer]

 $Ms = Ms_{(0K)} (1-BT^{\alpha})$ Ecuación 1.23

Donde

 $Ms_{(0K)} = Ms \ a \ 0K \ (97.008 \ emu/g \ para \ la \ magnetita)^{[29, N. Nasongkl]}$

 α = Constante relacionada a la anisotropía magnética (α = 2 para magnetita)

B = Constante dependiente de la integral de intercambio (J), que puede ser aproximada a B \cong 1/(α J) y para la magnetita toma el valor de 5.54x10⁻⁷ 1/K².

<u>3)Morfología de la partícula</u>: Las partículas con forma redondeada (esférica u oval) presentan alteraciones en las distancias de enlace en la vecindad de la superficie, lo cual altera la coherencia en la estructura cristalina.

<u>4)Población de sitios A y B en la estructura espinel de la magnetita</u>; Si todos los iones Fe²⁺ de la magnetita en el sitio B, tuvieran una inversión al sitio A, el valor de magnetización de saturación Ms disminuiría en un máximo de 20% ^[31, G.F. Goya 2003]

5) Desorden de espín. Esta contribución está también se relaciona al tamaño de la partícula, pero la saturación magnética solo se ve afectada significativamente en partículas con tamaño menor a 30 nm. Esto es porque la relación superficie/volumen es mayor y el ordenamiento estructural de la capa de átomos cercanos a la superficie, es muy diferente de aquellos átomos localizados en el interior de las nanopartículas, esto es debido a que el medio de coordinación de los átomos en la superficie, así como la fuerza para las interacciones de intercambio o super-intercambio, son menores. Más de ¹/₄ de los cationes (Fe³⁺ y Fe²⁺) pertenecen al área superficial de las partículas, estos cationes tienen coordinación incompleta. Dentro del material la fase está ordenada y los espines (momentos magnéticos) interactúan unos con otros para orientarse colectivamente en una sola dirección; pero cerca de los límites, los espines incrementan su desorden debido al menor acoplamiento con los espines internos y la competición en la interacción de intercambio entre los iones de oxígeno superficial que se encuentran con coordinación incompleta. Esta ausencia de iones oxígeno en la superficie o la presencia de otro átomo en su lugar (caso que presentan los surfactantes), conducen a una interrupción de las interacciones de intercambio entre los cationes magnéticos y en consecuencia induce una superficie con desorden de espín (orientaciones de espines no colineales). Este efecto puede ser acompañado de oscilación de espín. ^[62 - 64] Para calcular el espesor de esta capa de desorden de espín, se han propuesto diversas ecuaciones empíricas que se basan en valores de Ms medidos experimentalmente, dos de estas ecuaciones se presenta a continuación: [32-34, 194 - 196 of 2009-Kyle]

$$M_s = M_s^{bulk} \left[\frac{(d-t)}{d}\right]^3$$
 Ec. 1.24

Donde,

d = Diámetro de la partícula

t = Espesor de la capa superficial con desorden de espín (típicamente 1nm).

Chen ha calculado ^[78] el espesor de esta capa desordenada (t) de la variación de magnetización de saturación (M_s) con respecto al reciproco del diámetro promedio de las partículas (1/d). (Ecuación 1.25)

$$M_s = M_{s(bulk)} \left(1 - \frac{6t}{d} \right)$$
 Ec. 1.25

1.6.2.5. Interacciones inter-partículas.

Cuando la anisotropía de partículas pequeñas es derivada principalmente de la forma, el campo coercitivo $(\overrightarrow{H_C})$ cae conforme la densidad de empacamiento es incrementada. Esto es resultado de interacciones interpartícula, las cuales pueden calcularse considerando el campo que cada partícula magnetizada ejerce sobre sus vecinos. Si consideramos que la dirección inicial de la magnetización todas las partículas es hacia arriba, el campo que la partícula A, ejerce sobre C, actúa hacia abajo; en consecuencia, cuando el campo magnético externo es revertido y aplicado en la dirección hacia abajo, el campo de la partícula A actuando sobre la partícula C se suma al campo aplicado externo y en consecuencia C invierte su magnetización a un campo menor aplicado que como lo haría en aislamiento. (El efecto opuesto ocurre en B). La situación real se complica mucho más. Conforme la densidad de empacamiento incrementa, las interacciones también incrementan y la coercitividad es también suprimida.

 <u>6)</u> <u>Interacciones dipolo-dipolo:</u> El empaquetamiento cerrado de nanopartíuculas de magnetita puede exibirse en partículas menores a 26 nm debido a este tipo de interacciones. ^[178 de 2009-Kyle]

CAPÍTULO 2:

SÍNTESIS DE NANOFERRITAS.

Con objeto de diseñar nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro (**SPION**, por sus siglas en inglés, **SuperParamagnetic Iron Oxide Nanoparticles**) para aplicaciones biomédicas específicas, se tiene la necesidad de comprender la estructura atómica de la partícula, estructura de superficie y su estructura magnética o dinámica de espín, la energía superficial y la metodología de síntesis.

Este último rubro **metodología de síntesis,** ha sido un factor determinante que ha imposibilitado que las SPION sean aplicadas a tratamientos biomédicos específicos. La razón está dada principalmente a que los métodos de síntesis actuales, no son escalable a la industria, debido a que presentan más de un problema de los que se enlistan a continuación: ^[2000-Army_Research]

- Método no confiable, reproducible o controlable.
- Alto costo (de materia prima, o maquinaria especializada)
- Baja eficiencia de reacción
- Producción de residuos contaminantes o peligrosos.
- Los reactivos son peligrosos o dañinos a la salud.
- Las partículas sintetizadas no cumplen con los requerimientos necesarios para su aplicación en el área biomédica.

2.1. ; POR QUÉ USAR MAGNETITA? [2008-Kevin_JLandmark, tesis]; [2004-German_Salazar, tesis]

La *magnetita* (Fe₃O₄) es un tipo de óxido de hierro, que ha despertado el interés particular debido a su biocompatibilidad. Algunas de sus ventajas se enlistan a continuación:

- Se ha comprobado la existencia de Fe₃O₄ en seres vivos: bacterias, aves, peces y seres humanos. Aproximadamente 3500 mg de Fe, fluyen naturalmente en diversos componentes por el cuerpo humano. ^[2006-Barrett_T; 2004-Anzai_Y]
- En aplicaciones biológicas se prefiere la utilización de Fe₃O₄, sobre la de Fe metálico, debido a que este último resulta muy inestable dentro de un organismo vivo y fácilmente oxidable ^{[2001-Carpenter_EE; 1996-Leslie-Pelecky_D; 2004-Cushing_BL].} Adicionalmente se sabe que el cuerpo humano, ha

establecido métodos para metabolizar el exceso de hierro introducido por las partículas. ^{[1999-} Okuhata_Y; 2007-Arruebo_M; 2004-Bulte_JW; 1994-Weissleder_R; 2003-Weinmann_HJ; 2003-Arbab_AS]

- Actualmente existen nanopartículas de Fe₃O₄ con y sin recubrimiento, empleadas como suspensiones en diversos tratamientos médicos, entre estas las llamadas LD⁵⁰ de 50 nm de diámetro y las cuales se emplean en cantidades de 300 a 600 mg por kg de peso corporal ^{[2004-Mornet_S; 2001-Wada_S].} debido a que se considera que no exhiben ninguna toxicidad crónica grave y es dentro de las ferritas la que presenta el mayor valor de magnetización. <sup>[2005-Gupta_A; 2006-Corot_C; 2003-Weinmann; 2000-Babincova,2008- Sophie_Laurent]
 </sup>
- Las partículas Fe₃O₄, con propiedades superparamagnéticas, muestran un muy buen desempeño como agentes de contraste, con bajas dosis clínicas (1 mg / kg peso corporal), debido a sus excepcionales propiedades magnéticas.

Todo lo anterior hace de este material *"la magnetita* (Fe₃O₄)", un excelente candidatos para el desarrollo de materiales aplicados en el área biomédica.

2.2. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA MAGNETITA.^[2004-German_Salazar, tesis]

2.2.1. Transiciones estructurales con la composición

Estructuralmente, tanto la magnetita (Fe₃O₄), como la maghemita (γ -Fe₂O₃) pertenecen al grupo denominados **ferritas tipo espinelas**, por su similitud estructural con dicho mineral (espinela = MgAl₂O₄). La estructura está determinada por el arreglo compacto de los aniones de oxígeno. Los cationes ocupan diferentes posiciones intersticiales relativas a estas capas de aniones, específicamente en las ferritas espinela, los iones metálicos de la celda unitaria están arreglados en dos subredes, una tetraédrica con 8 posiciones y otra octaédrica con 16 posiciones. ^[2004-German_Salazar]. En la tabla 2.1, se muestra información cristalográfica referente a algunos óxidos de hierro.

La **magnetita** (Fe₃O₄) estequiométrica, sólo es posible sintetizarla en un medio no-oxidante. Su pureza sólo se verifica cuando existe una relación 2:1 (Fe³⁺/Fe²⁺). Sin embargo, este mineral, es termodinámicamente inestable en el medio ambiente, por lo que se transforma espontáneamente a **maghemita** (γ -Fe₂O₃), en un proceso de oxidación a temperatura ambiente o en un medio de pH ácido (Ver reacciones 2.1 y 2.2) y posteriormente a **hematita** (α -Fe₂O₃). ^[2003-Jin Tang] en un proceso de oxidación a temperatura en un proceso de oxidación a temperatura en un proceso de oxidación de iones ferrosos está siempre correlacionada con la migración de cationes a través de la red cristalina, creando vacancias catiónicas para mantener el balance de carga.

$$3Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 3\gamma Fe_2O_3$$
 Reacción 2.1

 $Fe_3O_4 + 2H^+ \rightarrow \gamma Fe_2O_3 + Fe^{2+} + H_2O$ Reacción 2.2 $Fe_3O_4 + 0.25O_2 + 4.5H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_3$ Reacción 2.3

En la magnetita, los iones de hierro están distribuidos en sitios octaédricos (Oh) y tetraédricos (Td) en la estructura espinel, mientras que en la maghemita se presentan vacancias catiónicas en el sitio octaédrico (Ver Formula 2.1).

 $Fe_{3}O_{4} = [Fe_{8}^{3+}]_{Td}[Fe_{8}^{3+}Fe_{8}^{2+}]_{Oh}O_{32}$ $\gamma Fe_{2}O_{3} = [Fe_{8}^{3+}]_{Td}[Fe_{5.33}^{3+}(-)_{2.66}Fe_{8}^{3+}]_{Oh}O_{32}$

Formula 2.1: Comparación entre las estructuras de magnetita y maghemita.

Por lo anterior, todo método de síntesis que pretenda producir nanopartículas SPION de magnetita, deberá contemplar hacerse en atmósfera libre de oxígeno y no oxidante (Ej: Ar, N₂). ^{[2005-AK_Gupta].} Tabla 2.1: Información cristalográfica de algunos óxidos de hierro a temperatura ambiente. ^{[www.mindat;}

Tine	Minoral	Formula	Calar(aa) Celda (Grupo Dime		nsiones celda unitaria			7	
Tipo	Mineral	Formula	Color(es)	cristalina	espacial	a	b	c	β	
	Wüstita	FeO		Cubica	Fm3m	4.296				4
	Magnetita	$Fe_{3}O_{4}$ $FeO \cdot Fe_{2}O_{3}$		Cubica	Fd-3m	8.3956				8
Óxidos	Hematita	a-Fe ₂ O ₃		Hexagonal (Romboédrica)	R-3c	5.038		13.772		6
Ŭ		β-Fe ₂ O ₃								
	Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃		Cubica	P2 ₁ 3	8.339				12
		ε-Fe ₂ O ₃								
Hidróxidos	Hidróxido ferroso	Fe(OH) ₂								
	Hidróxido férrico	Fe(OH) ₃								
	Goethita	α-FeOOH Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O		Ortorrómbica	Pnma	9.956	3.022	4.608		4
los	Akageneita	β-FeOOH		Monoclinica	I2/m	10.560	3.031	10.483		8
óxic	Lepidocrocita	γ-FeOOH		Ortorrómbica	Bbmm	3.071	12.520	3.873	90.63	4
Óxidro	Ferroxyhita	δ-FeOOH		Hexagonal	P3ml	2.930		4.49 4.56		1 2
	Ferrihidrita	~Fe ₅ HO ₈ •4H ₂ O								
	Schwertmannita									

2.2.2. Transiciones de la magnetita con la temperatura

La magnetita en volumen presenta cinco transiciones dependientes de la temperatura, tres de estas son magnéticas, y dos estructurales.

- a) Por encima de la Temperatura de Curie $[T > (T_c \sim 850K)]$ se realiza la transición de material ferromagnético a paramagnético.
- b) A temperatura entre las temperaturas de Curie y Verway $[(T_V \sim 120K) < T < (T_c \sim 850K)]$ el compuesto es ferrimagnético con estructura cristalina $Fd\bar{3}m$ (con ambos iones Fe³⁺ y Fe²⁺ en sitios octaédricos y los iones Fe⁺³ en sitios tetraédricos)
- c) En el punto isotrópico ($T = T_i \sim 130K$), la primer constante magnetocristalina (K_l) pasa a través de cero, causando que las paredes de dominio se destruyan.^[33]. No obstante la estructura sigue siendo cúbica.
- d) A temperatura por debajo de la temperatura de Verway $[T < (T_V \sim 120K)]$ la estructura del cristal cambia de cúbica a monoclínica; Zuo, Özdemir, Dunlop y Skumryev han probado la dificultad de separar con precisión los efectos magnéticos de las transiciones a T_i y a T_V ^[34-36].
- e) A temperatura por debajo de la temperatura de Bloqueo, $[T < (T_B \sim 20K)]$ las partículas de magnetita con tamaño menor al tamaño crítico, presentan la tercera transición magnética, el compuesto pasa de estado superparamagnético a ferromagnético bloqueado.

La explicación de todas las temperaturas de transición y las estructuras cristalinas se presentan a continuación y en la Tabla 2.2.

Temperatura de Curie (T_c). La temperatura por encima de la cual un material ferromagnético se transforma de fase comportándose como un material puramente paramagnético. Por debajo de la Tc, los ferromagnetos tienen sus espines alineados incluso sin campo magnético externo, si se aumenta la temperatura gradualmente disminuirá la magnetización hasta llegar a cero, justo en Tc. Por encima de Tc, los espines se encuentran orientados al azar cuando no se aplica un campo magnético.

Temperatura de Verwey ($T_{\mathbf{V}}$). Se explica por un cambio de un estado de desorden dinámico de salto de electrones en el sitio B, encima de $T_{\mathbf{V}}$ a un rango de orden de los cationes en el sitio B en planos alternados de los iones ^[23] Fe³⁺ y Fe²⁺ por debajo de $T_{\mathbf{V}}$. Este cambio de orden está acompañado por el cambio de la estructura de cúbica a monoclínica.

Temperatura de bloqueo (T_B). Temperatura que separa dos regímenes (superparamagnetico y bloqueado). T_B , puede ser calculado considerando la escala de la ventana de tiempo de la técnica magnética. Si el tiempo de relajación de la partícula (tiempo que tarda el momento magnético en ser reversible) es menor que la escala de tiempo experimental, el sistema está en un estado superparamagnético, de no ser así, entonces está en el llamado estado bloqueado.

2.3. PROPIEDADES REQUERIDAS PARA APLICAR SPIONS EN SERES VIVOS.

Propiedades físicas y químicas uniformes

Núcleo con estado superparamagnético (para la fase Fe₃O₄, se requieren 8 nm a temperatura ambiente)

- Tamaño de particular total < 30 nm. Este tamaño es el indicado para que la particular tenga interacción biológica y pueda atravesar el tejido endoreticular. Ver escala biológica (Fig 2.1). Adicionalmente ha sido verificado en incontables ejemplos en el área farmacológica que tamaños pequeños de partícula incrementan la biodisponibilidad del medicamento con el tejido a tratar, debido a su incremento en el área superficial de interacción.
- Estrecha distribución de tamaño.
- Morfología esférica u ovoide.
- Composición química uniforme, constante y conocida.
- Monodispersidad.
- Fácilmente identificable, movible dentro de un ser vivo y removible fuera del organismo después de haber realizado su función.
- Biocompatibilidad Agregar una capa de depósito biocompatible pueden incrementar la biocompatibilidad en un orden de magnitud. ^{[2004-Mornet_S; 2001-Wada_S].} Para que un deposito sea biocompatible deberá ser: Inocuo, hidrofílico, resistente a la degradación, estable coloidalmente en soluciones acuosas y fisiológicas y el depósito deberá ser uniforme, compacto y con espesor < 10nm.</p>
- * Fácilmente identificable y removible del organismo vivo, después de realizar su función.

*T*_V ≈ 100*K* | d < 10nm \downarrow T_C = 839 a 858 K $T_B \sim 20 \mathrm{K}$ $T_C > T > T_V$ Property $\mathbf{T} < T_{\mathrm{V}}$ Celda cristalina Fe⁺³ **Fe**^{+2.} 5 O^{-2} SG = P m c a, Ortorrómbico SG = F d - 3 m Z, cúbica. centrocimétrico^[28, 29] Parámetros Espiela inversa A(B)₂O₄ $b = 11.851(2) \text{ \AA}$ a = 5.934(2) Åcristalinos a = 8.394(5) ÅZ = 8c = 16.752 (4) Å $\beta = 90.20(3) ^{\circ}$ Z = 32

Tabla 2.2: Estructuras cristalinas de la magnetita (Fe $_3O_4$) en función de la temperatura. $^{[30, 31, 32]}$


Fig. 2.1: Tamaños de objetos representativos en la nanobiotecnología.

2.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL NÚCLEO DE MAGNETITA. ^[2004-WILLARD_MA, TESIS]

Actualmente los tres métodos de síntesis que más se ocupan para la producción de nanopartículas magnéticas son: deposición física de vapor, molienda mecánica y rutas químicas. Tanto en la ruta de fase vapor como en la química de soluciones, las partículas son ensambladas de átomos individuales para formar partículas, mientras que en el mecanismo de molienda mecánica involucra la fracturación de cúmulos de partículas más grandes para formar nanoestructuras.

2.4.1. Ventaja de los métodos químicos.

La **ruta de solución química** frecuentemente proporciona el mejor método para la producción de nanopartículas debido a que es un método que presenta:

- Mejor homogeneidad en el diseño de los materiales a nivel molecular
- Menor costo efectivo de la producción en grandes cantidades.
- Permite el control de tamaño de partícula y distribución de tamaño.
- Permite modificar con facilidad la morfología de las partículas.
- Puede controlarse el tamaño del aglomerado a través de manipulación de parámetros que determinan la nucleación, crecimiento y coalescencia.
- Facilita la modificación de la superficie de partícula durante o posterior a la síntesis, proveyendo de funcionalidad adicional a las nanopartículas.

La síntesis de partículas en solución ocurre por reacción química formando un núcleo estable con subsecuente crecimiento de partícula. Se trabaja en soluciones supersaturadas donde se involucran agentes de precipitación, reductores y oxidantes.

2.4.2: Retos en la síntesis química de nanopartículas de óxido de hierro. [2008-Kevin_JLandmark, tesis];

Sintetizar poblaciones de nanopartículas monodispersas de elevada cristalinidad es una tarea muy complicada, pues son muchos los factores que afectan el equilibrio químico y en consecuencia las propiedades del producto final. Los principales factores involucrados en síntesis químicas son mostrados en las tablas 2.3^[18]

Característica de reacción	Estado energético	Factores que lo controlan
	Inicial = Fuera del equilibrio	Supersaturación - conduce el sistema químico mucho más allá de la configuración del mínimo de energía libre.
Equilibrio termodinámico del sistema en proceso de crecimiento	Reacción = aproximación al equilibrio	 Factores cinéticos de nucleación y crecimiento: Velocidades de reacción y transporte de reactivos. Son afectadas por: Temperatura pH Agitación de la solución Concentración de los reactivos Orden en el que se agregan los reactivos a la solución Remoción y redistribución de materia.
	Final = equilibrio	Condensación del núcleo del producto de reacción

Tabla 2.3: Factores que afectan el equilibrio termodinámico en una reacción química.

Al formarse los núcleos del producto de reacción, no se ha terminado el proceso químico, pues es justo en este momento cuando el factor de control del tamaño, se vuelve un reto a vencer, debido a que la energía superficial de las nanopartículas es muy elevada, lo que favorece la aglomeración y el crecimiento no uniforme de las mismas, como función del tiempo. A este último proceso se le conoce como proceso de envejecimiento de partículas en solución.^[19]

La nucleación ocurre para mantener el equilibrio termodinámico cuando la reacción en solución se vuelve supersaturada con el precursor o los productos de descomposición.^[20] El crecimiento de partículas pequeñas está dominado por este proceso, las moléculas precursoras reaccionan y condensan. Las partículas se vuelven más grandes a expensas de otras partículas más pequeñas, a través del proceso de maduración de Ostwald: el material es removido y redistribuido entre las partículas.^[20]

En consecuencia, la llave para formar partículas monodispersas es separar la nucleación y crecimiento: una sola separación de núcleos seguida de un crecimiento regular de núcleos.^[21, 22]

Característica de la partícula	Factores que lo controlan
Morfología [1993-MG_Lagally]	Supersaturación – A baja supersaturación, las partículas son pequeñas con forma, composición y superficie de energía variadas, según la estructura cristalina. Supersaturación media, mayores partículas dendríticas se forman. A elevada supersaturación. Se forman aglomerados de partículas pequeños pero compactos. Estabilidad coloidal Velocidades de nucleación y crecimiento Recristalización Tiampos de anyoiacimiento
Distribución de tamaño. [1953-DTumbull; 1995- DJ_Schneield]	Cuando los núcleos se forman, casi al mismo tiempo dentro de una solución supersaturada, el crecimiento subsecuente de estos núcleos resulta en la formación de partículas con una distribución de tamaño muy estrecha. Esta distribución de tamaño estrecha puede ser mantenida mientras haya una continua formación de núcleos y hasta que la aglomeración debida a la maduración de Ostwald ocurra. El crecimiento en solución es una interfase controlada cuando la partícula es pequeña, después de alcanzar un tamaño crítico, esta se vuelve una difusión controlada. El tamaño de partícula resulta de las fuerzas atractivas de van der Waals y la tendencia del sistema a minimizar la energía superficial o interfacial total, por lo que las nanopartículas frecuentemente forman aglomerados. Pueden usarse agentes de recubrimiento o de estabilización para el control de tamaño y morfología.
Monodispersidad	La aglomeración puede ocurrir durante cualquiera de las siguientes etapas: síntesis, secado, manipulación y/o post-procesamiento. Emplear surfactantes ^{nota-1} (durante y en partículas producto), para disminuir la interacción interpartícula a través del aumento de fuerzas repulsivas.

Table 2 1.	Dropiedadas d	a nortícula	v factoras	ava la controlon
1 abia 2.4.	i iopicuaues u	e particula	y factores t	que lo controlan.

 J^{I} Surfactante = La definición de surfactante se presenta en sección 2.4.4.

2.4.3. Opciones en la síntesis de nanopartículas magnéticas por métodos químicos.

Existen numerosas opciones para la síntesis de SPIONs que proporcionan partículas con propiedades adecuadas para aplicaciones médicas, entre ellas: microemulsión, sol-gel, reacciones sonoquímicas, reacciones hidrotermales, termólisis de precursores orgánicos, síntesis de inyección de flujo, síntesis de electrorocío. En consecuencia el primer reto es definir las condiciones experimentales para la síntesis. Esto se hizo considerando lo indicado en las secciones 2.3, 2.4.1 y 2.4.2. Además de lo indicado anteriormente se debe seleccionar un proceso fácilmente reproducible que pueda ser industrializado. Considerando todo lo anterior se determinó que el método que se emplearía sería la termólisis en medio orgánico.

2.4.4. Termodescomposición en Medio Orgánico [2008-Kevin_JLandmark]

Dentro de todos los posibles métodos para sintetizar nanopartículas superparamagnéticas, se ha elegido la termodescomposición en medio orgánico también conocida como termólisis de precursores orgánicos en presencia de agentes estabilizantes (*surfactantes*)* ^[17] por sus múltiples ventajas sobre los otros métodos. Las ventajas y desventajas del método se indican en la tabla 2.5 Este método de síntesis el precursor organometálico debe exhibir una temperatura de descomposición súbita y definida. Por su parte el surfactante recubre inmediatamente los centros de nucleación, conforme estos se forman y modula su crecimiento. ^[20, 21]

* Surfactante. [www.ferre, www.ciencia]

Sustancias cuya función es reducir la tensión superficial entre la inter-fase de dos sustancias en contacto, estabilizando así la mezcla de dos líquidos inmiscibles. El ejemplo más común de líquidos inmiscibles son el agua y el aceite. Sinónimos de este tecnicismo son: emulsionantes, agentes tensoactivos, ó agentes estabilizantes. En el área de nanotecnología se prefiere usar el término surfactante, debido a que la mayoría de los fenómenos físicos y químicos de los materiales a esta escala se relacionan con la energía superficial y los surfactantes actúan precisamente en esta zona. El término surfactante proviene de la contracción de las palabras inglesas "surface active agents". Estructuralmente están constituidos por una sección polar con afinidad al agua, (es decir hidrófilica) y otra no-polar con afinidad a las grasas (lipofílica o hidrofóbica)

Tabla 2.5: Ventajas y desventajas del método de termólisis en medio orgánico para la síntesis de Fe₃O₄.

Ventajas	Inconvenientes y desafios
✓ Elevada cristalinidad de nanoestructuras con una muy	Los nanopartículas
estrecha distribución de tamano, resultantes de la elevada	formadas permanecen
temperatura de reacción que descompone el promotor y	recubiertas por una capa de
elimina los defectos cristalinos al mismo tiempo. La alta	surfactante orgánico no
cristalinidad conlleva elevados valores de saturación de	biocompatible que es difícil
magnetización, que es un factor fundamental para su uso	de eliminar. ^[2007-Xu_C;]
como agente de contraste en MRI.	× El procedimiento para
\checkmark Los surfactantes empleados ofrecen un alto nivel de	que estas partículas sean
estabilidad fisicoquímica a las nanopartículas en distribución	aplicables en medio
de tamaño, morfología, monodispersión y composición	biológico es elaborado y
química. ^[2009-Particle sciences, vol 1, 2007-Lu_AH, 2006-Lin_XM, 2003-Wang_J]	puede resultar
✓ Con un correcto método de purificación del producto, se	inesperadamente difícil de
logran rendimientos de reacción elevados de partículas de	ejecutar exitosamente [2007-
alta calidad, debido a la elevada generación de multiples	Lu_AH]
núcleos a una velocidad lenta de crecimiento. Park et al., ha	
reportado la relación 98 g de reactivo a 40 g. de producto. [2004-Park_J]	
✓ El uso de una atmósfera no oxidante (N ₂ , \acute{o} Ar) durante la	
reacción, evitar la oxidación de la magnetita, reduce la	
aglomeración y disminuye el tamaño de partícula.	

2.5. ESTABILIZACIÓN DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS. ^[2008-SOPHIE LAURENT]

Para obtener ferrofluidos estables tanto en medio biológico como en un campo magnético, es necesario equilibrar las fuerzas atractivas y repulsivas de la suspensión magnética coloidal. Teóricamente existen cuatro fuerzas que contribuyen al potencial inter-partícula del sistema, estas fuerzas se muestran en la Tabla 2.6:

Tabla 2	6. Eue	erzas inv	olucrada	s nara	la est	ahiliza	ción (de una	susn	ensión	magnética	coloidal
$1 a01a \Delta$.0. I'u	JIZAS IIIV	onucraua	s para .	la est	auniza		ue una	susp	CHSION	magnetica	coloiuai

Fuerza	Descripción	
Van der Waals	Inducen fuertes atracciones isotrópicas de corto alcance.	Desc
Electros- tática	Repulsivas, pueden ser parcialmente evaluados por agregación de una sal de suspensión. Puede ser seguida a través del conocimiento del potencial de difusión que podría estar muy cercano del potencial zeta (ζ) y la longitud Debye-Huckel que principalmente depende de la fuerza iónica y el pH de la solución. Una forma de probar la estabilidad electrostática es seguir la agregación cinética de la suspensión coloidal, variando la concentración de la sal. Esto puede lograrse a través del factor de estabilidad (W) que mide la efectividad de la barrera de potencial en la prevención de la agregación de partículas. W = Relación del número de colisiones entre partículas y el número de colisiones resultantes en la agregación. $W = \frac{k_{fast}}{k}$ donde, k_{fast} = Constante de la velocidad a la concentración de la sal usada. Este factor de estabilidad puede obtenerse a través de dispersión de luz (estático o dinámico) o medidas de turbidez. El factor de estabilidad como función de la sal agregada da acceso a la concentración crítica de coagulación. A esta concentración, la doble capa electrostática es enteramente suprimida y $k = k_{fast}$ es independiente de la concentración de la sal.	ritas por la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)
Dipolares	Entre 2 partículas, (solo para suspensiones magnéticas)	
Repulsión estérica	 Para partículas recubiertas. Es difícil de predecir y cuantificar. Descrita teóricamente para polímeros. Depende entre otros parámetr peso molecular del polímero y su densidad. 	os del

Estas fuerzas inducen interacciones anisotrópicas. La estabilización de partículas magnéticas se puede lograr controlando una de las 2 fuerzas repulsivas: electrostática o estérica. Ver Figura 2.2



Fig. 2.2: Estabilización de partículas magnéticas a) método electrostático, b) método estérico.

La superficie de los óxidos de hierro, específicamente de la magnetita, presentara carga positiva o negativa, dependiendo del pH de la solución, causa por la cual los átomos de Fe se comportaran de manera diversa de acuerdo al medio en que se encuentren:

- En medio aceitoso Como ácidos de Lewis, coordinando con moléculas que donan electrones desapareados.
- En soluciones acuosas Coordinan con agua, (el agua se disocia fácilmente) para permitir funcionalización con grupos hidroxilo. Estos grupos hidroxilo son anfotéricos (puede reaccionar como ácidos ó bases).

Mientras menor sea la densidad de carga superficial (Σ), las partículas serán estables más tiempo en agua. El punto isoeléctrico ó de carga cero (PZC) se observa a pH 6.8.

2.5.1. Métodos de estabilización de partículas magnéticas.^[2008-Sophie Laurent]

Como se mencionó en la sección 2.21, la magnetita (Fe_3O_4) es un material termodinámicamente inestable, y aunque se le considera no toxico, es necesario la implementación de un recubrimiento en su superficie para evitar el cambio en su composición, tener en consecuencia estabilidad en sus propiedades magnéticas y para incrementar su biocompatibilidad. Los posibles recubrimientos son:

- a) Estabilizadores monoméricos. Su función además de proteger la superficie, es limitar el tamaño y la forma de las partículas y estabilizar la dispersión en diversos fluidos acarreadores. Huang y Wang han mostrado que la constante de velocidad gobernante de la oxidación de Fe²⁺, decrece en presencia de ligandos inorgánicos como: perclorato > fluoruro > nitrato > cloruro > carbonato > sulfato > silicato > fosfato. Ofrecen estabilidad en medios acuosos. ^[1997-Huang] El ácido puede ser absorbido en la superficie de las nanopartículas de magnetite coordinando con uno o dos de los grupos funcionales del caboxilato, dependiendo de las necesidades estéricas y curvatura de la superficie. Esto conduce a al menos un grupo del ácido carboxílico expuesto al solvente, el cual es el responsable de hacer la superficie negativamente cargada e hidrofóbica.^[2008-Sophie_Laurent] La estructura de las suspensiones coloidales formadas al usar surfactantes, puede ser estudiada por dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS, por sus siglas en inglés Small-Angle Neutron Scattering). Los surfactantes seleccionados, (ácido oleico y oleilamina) pertenecen a este grupo de estabilizadores.
- b) Estabilizadores inorgánicos: Estos recubrimientos proveen estabilidad dispersiva y química, previniendo la agregación de las nanopartículas, además de ayudar al enlace con diversos ligandos biológicos. Entre este tipo de recubrimientos se encuentran metales (oro, plata, platino, galodinio) o sales u óxidos metálicos, como la sílica. Este último fue el material seleccionado segundo recubrimiento bajo estudio.
- c) **Polímeros:** Dextrana, polietilén glicol (PEG), alcohol polivinílico (PVA), alginato, quitosana, polivinilpirrolidona (PVP), entre otros. Otorgan estabilidad y son biocompatibles.

2.5.2. ;Por qué silica (SiO₂), como recubrimiento de partículas magnéticas? ^[2008-Serena_ACorr, 2008-Sophie_Laurent]

Dentro de todas las posibilidades de estabilizadores inorgánicos, se recomienda como recubrimiento la sílica, (SiO_2) . Por las amplias ventajas que ofrece en el propósito de emplear partículas magnéticas en medios biológicos, las cuales se mencionan a continuación.

- a) Es relativamente inerte y por tanto protege al corazón magnético de oxidación.
- **b**) **Es ópticamente transparente**, lo que permite la incorporación de tintes fluorescentes u puntos ópticos, directamente dentro del recubrimiento.
- c) Puede ser fácilmente funcionalizado, permitiendo gran variedad de enlaces químicos de especies fluorescentes y biológicas a la superficie, debido a la formación de grupos *silanoles*, que pueden fácilmente reaccionar con varios agentes apareantes para atacar covalentemente ligandos específicos. Ej: Grupos amino. El proceso es conocido como método de *silanización*.
- d) Reduce el potencial tóxico de la nanopartícula que constituye el núcleo.
- e) Previene la agregación de las partículas en solución. El punto isoeléctrico de la magnetita es a pH = 7, lo que favorece la coalescencia entre partículas en la región de pH de 6 a 10, al aplicar una pequeña capa de sílica, el punto isoeléctrico se mueve a pH ≈ 3, lo cual incrementa la estabilidad a pH cercanos al neutral y los hace compatibles con medio acuoso. [#20 de 2008-Serena_ACorr]
- f) Incrementa su estabilidad química. Tiene ventajas significantes sobre recubrimientos tradicionales como "acido laúrico o ácido oleico porque no hay riesgo de desorción del fuertemente covalente enlace de SiO₂.
- g) Modifica la dispersidad de las nanopartículas. Incrementando la repulsión coulombica entre las nanopartículas magnéticas, pues el recubrimiento de SiO₂ deja a la superficie negativamente cargada. El número de nanopartículas magnéticas por recubrimiento, puede modificarse al variar la relación de concentraciones monómero de SiO2/nanopartículas de Fe₃O₄, lo que a su vez modifica el espesor del recubrimiento de SiO₂. ^[# 21 de 2008-Serena_ACorr]. Posibilitando en consecuencia el control de tunelamiento de electrones entre partículas, fenómeno importante en transporte de carga o magneto-óptica.
- h) Adicionalmente, es un material muy económico en comparación con otros, por ejemplo oro o plata, lo que permite que sea considerado para que aplicarse en tratamientos médicos accesible a mayor cantidad de pacientes.

El único factor que podría ser desfavorable que presenta el depositar un recubrimiento de SiO_2 sobre las nanopartículas de Fe₃O₄, es la **atenuación de la fuerza magnética del núcleo.** A mayor espesor del recubrimiento de la sílica, mayor es el bloqueo de la interacción del momento dipolo.

2.5.3. Métodos para depositar el recubrimiento de SiO₂.

Actualmente existen tres técnicas principales para generar el recubrimiento de sílica sobre otros sustratos. Los cuales se indican a continuación:

a) **Proceso Stöber** – La sílica (SiO₂), es sintetizada *in situ*, a través de hidrólisis y condensación de un precursor sol-gel, como el tetraetil ortosilicato (TEOS). El tamaño final

del coloide de silica depende de la concentración de las partículas de Fe_3O_4 y del tipo de solvente, debido a que se relaciona con el número de núcleos (gotas de emulsión). Menores coloides son obtenidos a mayores concentraciones de partículas Fe_3O_4 y en alcoholes con menor peso molecular.

- b) Método de solución de ácido silícico Método más eficiente en el recubrimiento de magnetita que el método de TEOS. El tamaño de la partícula puede ser controlado en el rango de 10 a varios cientos de nanometros cambiando la relación de SiO₂/Fe₃O₄ o repitiendo el procedimiento de deposición.
- a) Método de emulsión Se emplean micelas o micelas inversas para confinar y controlar el depósito de sílica. Puede requerirse gran esfuerzo para separar las nanopartículas núcleo@recubrimiento de la gran cantidad de surfactantes asociados con el sistema de emulsión.

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y ANÁLISIS.

Se presentan los procedimientos experimentales de síntesis en cada una de sus etapas así como los procedimientos para caracterizar los materiales. En la sección 3.1 se analizan las nanopartículas de magnetita recubiertas con surfactantes $[Fe_3O_4@(AO + OAM)]$, mientras que en la sección 3.2 se analiza el sistema magnetita recubierta de sílica $(Fe_3O_4@SiO_2)$. Para ambos sistemas de nanopartículas se analiza el efecto que tiene el espesor de esa capa de recubrimientos sobre las propiedades de dispersión, estructurales y magnéticas

3.1. SISTEMA MAGNETITA@SURFACTANTE [Fe₃O₄@(AO+OAM)].

3.1.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita@surfactante [Fe₃O₄@(AO+OAM)].

Las nanopartículas de magnetita recubiertas con surfactante que fueron estudiadas, se prepararon siguiendo una ruta sintética reportada por Shounheng Sun ^[2002-S.Sun] con ligeras modificaciones, empleando para ello reactivos de grado analítico procedentes de Sigma-Aldrich. La síntesis consistió en agregar 15.54 g de acetilacetonato de hierro, $(C_5H_7O_2)_3Fe$, a una mezcla de 440 ml de fenil éter, $(H_5C_6OC_6H_5)$, 41.8ml de ácido oleico, $(CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH)$, y 43.4 ml de oleilamina, $(CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8NH_2)$, bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente 56.86g de 1,2-hexadecanodiol, $(HOCH_2-CH(OH)-(CH_2)_{13}-CH_3)$, todo lo anterior fue agitado y calentado a reflujo de 265°C por 30 min.

Este procedimiento es conocido como **método de termodescomposición en medio orgánico**. Es un proceso sol, donde el precursor organometálico, [acetilacetonato de hierro (III)], se descompone térmicamente (a 265°C) por el calentamiento en un solvente orgánico (difelinil éter); a esta temperatura se realiza también una super-saturación de coloides monodispersos que sufren una nucleación de partículas discretas y un crecimiento lento mientras un par de agentes surfactantes se absorben de manera reversible a la superficie de las SPIONs proporcionando un recubrimiento orgánico dinámico que las estabiliza en tamaño y forma. Uno de los surfactantes se enlaza fuertemente a la superficie de la nanopartícula (ácido oleico), dificultando el crecimiento, mientras que el otro se enlaza menos fuerte, permitiendo un rápido crecimiento de las partículas (oleilamina). El proceso global se explica por el mecanismo clásico de LaMer (Ver sección 2.4.2) y se observa como un cambio en la coloración de la solución de rojiza a café y luego negra. (Ver Figura 3.1).

Después de transcurrido el tiempo de reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente, y la mezcla fue tratada agregando 2 veces el volumen con etanol a atmósfera de aire, la floculación fue evidente, pues el etanol disuelve el fenil éter, pero tiene una interacción desfavorable con los agentes capeantes (surfactantes), lo que desestabiliza la dispersión. Sin embargo, las partículas precipitadas no se asientan muy bien, por lo que se empleó un imán (de tierras raras) para facilitar el proceso. Se extrajo la mayor parte del solvente residual a través de una pipeta, quedando una pequeña cantidad de solución muy concentrada de SPIONs.

La terminación hidrofóbica de las cadenas de surfactantes sobre la superficie de las partículas sintetizadas producen suspensiones estables sólo en solventes orgánicos no polares como el tolueno, hexano o ciclohexano; por lo que para purificar mas el producto, este fue redisuelto en hexano en presencia de ácido oleico y oleilamina y reprecipitado con etanol para dar nanopartículas de Fe_3O_4 de aproximadamente 4 nm.

Con el propósito de obtener muestras con diferentes espesores de capa surfactante (oleilamina y ácido oleico); la solución concentrada resultante fue dividida en cuatro porciones y cada uno fue tratada con diferente mezcla de solventes polares miscibles con el medio orgánico. Los procedimientos de purificación y la nomenclatura usada para nombrar a cada muestra son presentados en la tabla 3.1

Procedimiento de purificación	Núcleo	Apariencia
1 lavado con etanol	Fe ₃ O ₄ -1e	Gel
3 lavados con etanol	Fe ₃ O ₄ -3e	Polvo húmedo
3 lavados con etanol + 1 con acetona	Fe ₃ O ₄ -3e1a	Polvo
4 lavados con etanol + 1 con acetona + 1 con ciclohexano	Fe ₃ O ₄ -4e1a1ch	Polvo

Tabla 3.1: Nomenclatura y descripción de los núcleos.

La primera de las porciones fue separada con imanes permanentes y luego centrifugado a 1800 rpm por 7 minutos y liofilizado; a esta muestra se le llamó "Fe₃O₄-1e". Para preparar la muestra llamada "Fe₃O₄-3e"se tomo la 2ª porción y después de hacer el método mencionado para Fe₃O₄-1e, la muestra fue lavada dos veces más con 50 ml de etanol y centrifugada a 1800 rpm por 7 minutos entre cada lavado y finalmente liofilizada. De manera análoga para la muestra llamada "Fe₃O₄-3e1a" se tomó la 3ª porción y después de realizar el procedimiento de purificación mencionado para Fe₃O₄-3e1a" se tomó la 3ª porción y después de realizar el procedimiento de purificación mencionado para Fe₃O₄-3e1a; la muestra fue lavada una vez más con 50 ml de acetona y centrifugada a 1800 rpm por 7 minutos y liofilizada. Finalmente para preparar la muestra llamada "Fe₃O₄-4e1a1ch" después de tratarla con el método mencionado para Fe₃O₄-3e1a; la muestra fue lavada una vez más con 50 ml de acetona y centrifugada a 1800 rpm por 7 minutos y liofilizada. Finalmente para preparar la muestra fue lavada una vez más con 50 ml de acetona y centrifugada a 1800 rpm por 7 minutos y liofilizada. Finalmente para preparar la muestra fue lavada una vez más con 50 ml de ciclohexano y centrifugada a 1800 rpm por 7 minutos y liofilizada.



Fig. 3.1: Síntesis de magnetita (Fe₃O₄) por el método de descomposición térmica de precursor orgánico

3.1.2. Caracterización estructural, fisicoquímica y magnética de las nanopartículas magnetita@surfactante [Fe $_3O_4@(AO+OAM)$].

Las cuatro muestras de núcleos de magnetita fueron caracterizadas con EDS, TEM, DRX, IR, TG, Mössbauer y SQUID, con la finalidad de cubrir en medida de lo posible todas las variables que pueden afectar las propiedades magnéticas de todo material sólido: composición química (pureza), estructura cristalina, tamaño de partícula, temperatura y por último la variable bajo estudio el surfactante. Con excepción de la ultima variable, el resto de ellas deben mantenerse lo más constante posible para eliminar confusiones al momento del análisis.

3.1.2.1. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Para analizar la composición química de las nanopartículas de la serie de muestras magnetita@surfactante, se realizó un espectrograma de dispersión de energía de la muestra origen de todas, es decir Fe_3O_4 -1e. Ver figura 3.2

La medición del espectro se realizó en un espectrómetro por dispersión de energía de rayos-X característicos (Electron Dispertion Spectroscopy, por sus siglas en inglés), marca Thermo-scientific con una resolución de 134 KeV; acoplado a un microscopio electrónico de transmisión, marca JEOL, modelo JM-2010-HT, con una resolución puntual de 1.9 Å, en configuración de campo claro.



Fig. 3.2: Espectrograma de dispersión de electrones de la muestra Fe₃O₄-1e.

3.1.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las imágenes TEM (por sus siglas en inglés Transmition Electron Microscopy) fueron medidas en un microscopio CM200 (de Philips) depositando las muestras sobre rejillas de cobre recubiertas con una película de carbón.

Las micrografías, Fig. 3.3 muestran a los diferentes núcleos organizados en dos tipos de sistemas, una dispersión individual de partículas y conglomerados de partículas, considerando lo anterior, fueron distinguidas cuatro tipos de distancias. Las partículas aisladas están separadas una distancia (d_1) entre ellas, con un rango entre 6.5 a 12.0 nm en todas las muestras de núcleos. Dentro de los conglomerados fue observada una separación interpartícula (d_2) con valor de 2.4 - 3.5 nm para $Fe_3O_4_1e$, de 1.6 - 1.9 nm para $Fe_3O_4_3e$, de 1.02-1.2 nm para $Fe_3O_4_3e1a$ y de 0.9-1.2 para $Fe_3O_4_4e1a1ch$. La distancia entre los conglomerados (d_3) está en el rango de algunos micrómetros, la cual es muy grande para ser medida por el TEM. Finalmente el diámetro del conglomerado D_{CL} fue evaluado entre 9.8 a 15.4 nm para todas las muestras.



Fig. 3.3: Imágenes TEM de nanopartículas.

El diagrama de esas distancias es presentado en la Figura 3.4 Los valores de distribución de tamaño de d_1 y d_2 fueron evaluados midiendo más de 500 partículas por muestra de núcleo.

La longitud de de cadena para los surfactantes usados es aproximadamente 2 nm; (Figura 3.5) esto indica que la distancia entre las partículas dentro del conglomerado, es el espesor del una sola capa de cadenas surfactantes con diferentes grados de inclinación en el ángulo de enlace. Esta aseveración es soportada por el hecho de que las muestras lavadas con diferentes combinaciones de solventes no producen cambios apreciables en la distancia partícula-partícula dentro de los conglomerados. Un comportamiento diferente es apreciado en las partículas individuales, que no participan en la formación de conglomerados; donde la distancia entre partículas vecinas se reduce progresivamente, conforme se reduce la cantidad de surfactante asociada a la muestra por ciclos repetidos de lavados con solventes.

Durante la síntesis, se partió de la creencia que el ácido oleico incrementa la estabilidad de las nanopartículas de óxido de hierro, debido a la fuerte coordinación de ácidos carboxílicos a la superficie de óxidos metálicos en nanoescala ^[24, 25] ^[26] y en particular a su terminación de hidrocarburo alifático del doble enlace. ^[27] No obstante mediante las observaciones mencionadas anteriormente se ha verificado que las partículas monodominio formadas no siempre son monodispersas.



 d_1 = Distancia entre partículas aisladas

- d_2 = Distancia entre partículas dentro de conglomerados
- d_3 = Distancia entre conglomerados.
- D_{CL} = Diámetro de los conglomerados.

Fig. 3.4: Diagrama de distancias entre partículas observadas en los cuatro tipos de núcleos.



Fig. 3.5: Dimensiones de los agentes surfactantes.

3.1.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de polvos fueron realizados usando radiación de Cu-K α en un difractómetro D8 Advance (de Bruker), con un rango angular de 10 a 90°/2 θ , empleando para ello un paso de 0.025°.

De acuerdo al patrón de difracción de polvos de Rayos-X (Figure 3.6) las nanopartículas obtenidas corresponden a la magnetita (Fe₃O₄); todos los picos de difracción observados coinciden con las posiciones de Bragg para una celda unitaria FCC del tipo espinela que coincide con la fase de este óxido de hierro. El tamaño cristalino fue estimado de los anchos a la mitad de la máxima altura de los picos, usando la ecuación de Scherrer^[18], resultando un valor promedio de 4.72 ± 0.25 nm (Tabla 3.2). Se observa que en la posición 2 θ = 19.7 °(d = 0.45 nm) se localiza un pico ancho que se asigna a una fase amorfa, la cual decrece en intensidad conforme se remueve progresivamente el recubrimiento surfactante. La posición del pico ancho coincide con la posición de Bragg reportada para el ácido oleico cristalizado fundido a 16 °C^[19]. Este hecho nos permite considerar la disminución en intensidad como un sensor cualitativo de la remoción de surfactantes, cuando las nanopartículas fueron lavadas con solventes.



Fig. 3.6: Patrón de difracción de rayos-X de los núcleos de Fe₃O₄

3.1.2.4. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Los espectros infrarrojos fueron medidos en un intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ en un espectrómetro de infrarrojo Equinox 55 de Bruker, con muestras preparadas sobre pastillas comprimidas de KBr.

La naturaleza del recubrimiento de las moléculas encontradas sobre la superficie de las partículas y en la región entre las partículas vecinas fue explorada de los espectros de IR. La figura 3.7 muestra los espectros IR de las cuatro muestras de núcleos de Fe_3O_4 estudiados; para comparación, también se incluyen los espectros del ácido oleico y la oleilamina.

Las bandas observadas en la región de 2800-3000 cm⁻¹ corresponden a la vibración de estiramiento v(C-H) de la cadena lineal de surfactantes. Estas bandas permanecen incluso para la muestra Fe₃O₄-4e1a1ch, la cual ha sido sujeta a 6 ciclos de remoción de surfactante. Las bandas a 621 y 444 cm⁻¹ fueron asignadas a las vibraciones v(Fe-O) del corazón de la magnetita; en la magnetita en volumen, estas vibraciones son observadas en los rangos de frecuencia de 580-560 y 417-360 cm⁻¹ y son adscritas a los iones (Fe⁺³) y (Fe⁺²) en los sitios de la estructura espinel^{-[20-22]}. El corrimiento en la frecuencia de las vibraciones de las nanopartículas estudiadas, fue atribuida al efecto de tamaño de partícula. La banda detectada a 1710 cm⁻¹ corresponde a la vibración carbonil del ácido oleico. La frecuencia relativamente baja para estas vibraciones carbonilo es interpretada como la formación de dímeros por parte del ácido oleico a través de un puente de hidrógeno. ^[23] El hecho de que la banda muestre cierta disminución en la intensidad conforme las nanopartículas son lavadas con solventes, sugiere una progresiva remoción de ácido oleico.

La oleilamina tiene varias bandas IR características, las cuales son preservadas, presentando únicamente cambios en la intensidad en todas, las muestras estudiadas de nanopartículas de magnetita. Se cree que durante la reacción, una pequeña fracción de ácido oleico y oleilamina pudieron presentar una reacción ácido-base: $RCO_2H + RNH_2 \longrightarrow RCO_2^- + RNH_3^+$. La presencia de

Fe₂O₄ - 4e1a1ch 592 070 3e1a Fe_O_ -% Transmitancia [u.a.] Fe₂O₂-3e Fe₃O₄-1e Acido oleico Oleilamina 2400 2000 4000 3600 3200 2800 1600 1200 800 400 Numero de onda, v [cm⁻¹]

bandas débiles IR alrededor de 1585 y 1360 cm⁻¹ suportan esta hipótesis. Estas bandas débiles pueden relacionarse a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos RCO₂⁻.

Fig. 3.7: Espectrogramas de Infrarrojo de los núcleos de Fe₃O₄

El grupo carboxilato podría ser encontrado ocupando posiciones de coordinación para los átomos de hierro en la superficie de las nanopartículas, mientras las especies cargadas RNH₃⁺ probablemente contribuyen a la estabilidad de la suspensión coloidal de las nanopartículas, previniendo su aglomeración a través de las interacciones electrostáticas, un fenómeno conocido en la estabilidad de coloides. Los espectros IR obtenidos también muestran bandas débiles en el rango de frecuencia 3400-4000 cm⁻¹, probablemente debido a la presencia de moléculas de agua en el recubrimiento orgánico.

3.1.2.5. Análisis termogravimétrico (TG)

Las curvas TG fueron colectadas bajo un flujo de argón de (60 ml/min) usando una termobalanza Netzch.

Las curvas TG proporcionaron información cuantitativa sobre la composición del recubrimiento orgánico formado en la superficie de las nanopartículas. La figura 3.8 muestra las curvas obtenidas para las cuatro muestras de núcleos de magnetita. Estos gráficos muestran al menos seis inflexiones correspondientes a pérdidas de masa con el calentamiento. La ligera pérdida de peso observada por debajo de los 80°C, fue adscrita a la evaporación de las moléculas de solventes orgánicos retenidos, particularmente etanol y ciclohexano, y fue nombrada (m_{Solv}); no se considera la acetona, pues esta evapora a temperatura ambiente.

La pérdida de peso percibida entre 80-100 °C fue asignada a la evaporación de las moléculas de agua retenidas provenientes de los solventes empleados y se le llamó (m_{Water}). Las pérdidas de peso posteriores corresponden a la desorción de ácido oleico y oleilamina. El peso perdido en el rango de temperatura de 100-170 °C fue interpretado como la pérdida del los surfactantes en exceso (ácido oleico y oleilamina), es decir aquellos que no se encontraban enlazados a las nanopartículas, a esta pérdida se le asignó el nombre de ($m_{SurfExc}$). Este efecto es particularmente pronunciado para la muestra Fe₃O₄-1e, y más débil para el resto de las muestras, que han sido sometidas a varios ciclos de lavado. El cambio en peso censado en el rango de temperatura de 170-240 °C para las muestras Fe₃O₄-3e, -3e1a y -4e1a1ch, fue adscrito a la remoción de la oleilamina enlazada a través de calentamiento y se le nombró como (m_{Oleyl}).

La variación en peso detectada de 290 to 570 °C fue interpretada como relacionada a la remoción de las moléculas de ácido oleico enlazado a las nanopartículas y se le asignó el nombre de (m_{Oleic}). Por encima de 570 °C las nanopartículas de magnetita son susceptible a cambiar de fase estructural de magnetita a hematita; por lo que justo antes de este cambio se puede decir que se tiene la masa total de la magnetita pura (sin recubrimiento de agentes surfactantes), por lo anterior a este punto en las curvas TG, se le llamó (m_{Magn})^[24,25].

El conjunto de todas las asignaciones mencionadas anteriormente fueron hechas considerando las propiedades físicas de las moléculas involucradas y se presentan recopiladas en la tabla 3.3. De los valores obtenidos de las diferentes pérdidas de peso correspondientes a lo observado por las inflexiones de las curvas TG, puede establecerse la siguiente ecuación para la masa removida de cada muestra al someterlas a calentamiento ($m_{Removed}$):

$$M_{Removed} = m_{Solv} + m_{Water} + m_{SurfExc} + m_{Oleyl} + m_{Oleic} + m_{Magn}$$
 Ec. 3.2

Esta información fue usada para correlacionar las propiedades magnéticas de las nanopartículas con la cantidad de moléculas surfactantes asociadas en la formación del recubrimiento orgánico. Considerando que el área de la cabeza de las moléculas surfactantes es de 21 Å² $\stackrel{1}{\Box}$, y que el tamaño promedio de las partículas de magnetita sintetizada es de aproximadamente 4 nm de diámetro, de acuerdo a lo calculado por los datos de DRX y las imágenes de TEM, en adición a los resultados discutidos de TG, se determinó que el recubrimiento de agentes surfactantes está constituido por una monocapa formada de 87 moléculas.

		Fracción masa, m _i						Moleculas / Partícula			
Muestra	m _{Magn}	m _{Oleic}	m _{Oleyl}	m _{SurfExc}	m _{Water}	m _{Solv}		OA	Surf-	CS/P	
	570°C	550°C	240°C	170°C	100°C	80°C	UA	М	total		
1e	0.5743	0.2064	0.0207	0.1681	0.0129	0.0175	76	7	83		
3e	0.7771	0.1848	0.0262	0.0041	0.0022	0.0057	48	7	55	1	
3e1a	0.7822	0.1810	0.0253	0.0003	0.0019	0.0093	45	6	51	1	
4e1a1ch	0.7883	0.1710	0.0241	0.0039	0.0027	0.0099	44	6	50		

Tabla 3.3: Análisi	s termogravimétrico	de los	núcleos de	Fe ₃ O ₄ .
--------------------	---------------------	--------	------------	----------------------------------

CS/P = Capas de surfactante por partícula.



Fig.3.8: Análisis termogravimétrico de núcleos de Fe₃O₄.

3.1.2.6. Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica (SQUID).

Los datos magnéticos fueron obtenidos usando un Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica modo Magnetómetro MPMS XL en un amplio rango de temperatura.

La figura 3.9 muestra las curvas de magnetización a temperatura ambiente y a 5K versus el campo aplicado para las muestras de núcleo de magnetita bajo estudio. Estas curvas son típicas de materiales magnéticos con una rápida relajación magnética relacionada a su comportamiento superparamagnético. Los valores medidos de magnetización de saturación (Ms) permanecen por debajo del valor correspondiente a la magnetita en volumen (92.2 emu/g a temperatura ambiente), en aproximadamente 40 a 55 %. Dicho comportamiento, discutido a continuación fue adscrito al efecto derivado de la presencia de un recubrimiento relativamente de moléculas surfactantes que permanecen adheridas a la superficie de las nanopartículas.

El cálculo de los tamaños de partícula determinados por DRX y TEM no se relaciona directamente con la propiedad magnética del material bajo estudio. En el caso de DRX, el dato del diámetro calculado para cada muestra es un valor promedio relacionado con las propiedades estructurales del la magnetita; mientras en el diámetro determinado por la estadística de las imágenes de TEM se determina por un fenómeno óptico de contraste y presenta diversas aberraciones que se ven alteradas por la presencia del recubrimiento surfactante. En consecuencia para analizar el efecto de un recubrimiento (en este caso surfactante) sobre las propiedades magnéticas de las nanopartículas de magnetita, es necesario diferenciar entre el diámetro promedio global de las nanopartículas $\langle d \rangle$ determinado por TEM y el diámetro magnético promedio $\langle d_m \rangle$ y conociendo los dos valores anteriores es posible calcular el espesor promedio de la capa surfactante depositada sobre las nanopartículas magnéticas $\langle t \rangle$. ^[1986-Bacri, 2003-CCaizer].

$$\langle t \rangle = \frac{\langle d \rangle - \langle d_m \rangle}{2}$$
 Ec. 3.3

El diámetro magnético de las nanopartículas puede determinarse como:

$$\langle d_m \rangle = d_{m0} \exp\left(\frac{\lambda_m^2}{2}\right)$$
 Ec. 3.4

 d_{m0} , λ_m = Parámetros de distribución de diámetro magnético

$$d_{m0} = \left[\frac{6k_BT}{\mu_0 \pi M_s H_0} \left(\frac{M_0}{3\chi_i H_0}\right)^{1/2}\right]^{1/3}$$
 Ec. 3.5

$$\lambda_m = \frac{1}{3} \left[\ln \left(\frac{3\chi_i H_0}{M_0} \right) \right]^{1/2}$$
 Ec. 3.6

Los valores de la susceptibilidad χ_i resulta del cálculo de la pendiente de la curva de magnetización versus el campo magnético externo (M vs H) en la zona cercana al origen, es decir a bajos valores de campo. M_0 y H_0 resultan de la extrapolación de la porción lineal de la curva M-1/H a campos elevados. Todos los datos mencionados son presentados en la siguiente tabla 3.4:

Tabla 3.4: Datos magnéticos de los núcleos de Fe₃O₄ con diferentes espesores de recubrimiento.

		295	5 K	5K				
	1e	3e	3e1a	4e1a1ch	1e	3e	3e1a	4e1a1ch
Ms[emu/g]	40.9	55.6	53.6	54.2	47.6	63.7	62.1	62.7
$M_R[emu/g]$	0.09	0.10	0.11	0.13	5.72	8.24	7.40	7.35
Hc [Oe]	8.6	6.6	6.6	7.1	203.3	267.3	243.9	262.4
$R = M_R/M_S$	0.0022	0.0018	0.0020	0.0024	0.1202	0.1294	0.1192	0.1172
χ _i [-]	0.7036	0.8971	0.8731	0.8795	2.91	2.80	2.80	2.78
$H_0[A/m]$	178350	193920	187520	190850	32390	56191	55905	51067
M ₀ [A/m]	210730	284490	276220	278710	247440	329820	322210	324810
dm ₀ [nm]	4.98	4.35	4.48	4.42	2.31	1.68	1.69	1.77
λ _m [-]	0.254	0.260	0.253	0.256	0.121	0.200	0.205	0.173
<dm>[nm]</dm>	2.385	2.087	2.144	2.120	2.304	2.028	2.075	2.053
t [nm]	1.408	1.556	1.528	1.540	1.448	1.586	1.563	1.573
γ[-]	0.0061	0.0051	0.0055	0.0053	0.0042	0.0012	0.0012	0.0016

El diámetro magnético al igual que otras propiedades magnéticas es función de la temperatura; empleando las ecuaciones 3.4 y 3.5 obtenemos los datos necesarios para graficar estos cambios (Figuras 3.9)



Fig. 3.9: Variación del diámetro magnético (-★-) y del espesor de la capa surfactante (---) con la temperatura.

El parámetro de acoplamiento γ , dado por la relación entre la energía máxima de interacción de los momentos magnéticos (*mp*) de dos partículas esféricas (cuando los momentos magnéticos están en la misma dirección con la línea que cruza el centro de las partículas) y la energía térmica k_BT ^[1981-Söffge, 1995-Charles], nos permite saber la relación entre la energía de interacción dipolo - dipolo y la energía térmica; y puede calcularse por la siguiente ecuación. Los conglomerados de partículas son termodinámicamente estables cuando $\gamma > 1$ ^[1987-Morozov, 1990-Cebers, 1993-Buyevich].

$$\gamma = \frac{\pi \,\mu_0 \,M_s^2}{144k_B T} \left[\frac{((d) - 2(t))^2}{((d) + 2\delta)} \right]^3$$
 Ec. 3.7

donde,

 δ = Longitud de cadena de la molécula de ácido oléico (2.25 nm)

 $\langle d \rangle$ = Diámetro promedio.

 $\langle t \rangle$ = Espesor promedio de la capa de surfactante sobre la superficie de la partícula.

En nuestro caso, los resultados obtenidos indican que aun y cuando observamos conglomerados de partículas, específicamente en la muestra Fe_3O_4 -1e, estos conglomerados están formados por partículas individuales, y la agitación térmica es suficiente para oponerse a la formación de aglomeras con contacto directo, es decir contacto partícula-partículas sin recubrimiento.^[1981-Söffge F; 1995-Charles]

Para empezar a analizar los efectos de los surfactantes sobre las nanopartículas de magnetita de manera cuantitativa, debemos partir de suponer que se tiene una partícula con las mismas dimensiones que las sintetizadas pero sin recubrimiento. Esto se logra combinando las ecuaciones 1.19 y 1.20 con 1.21, para poder comparar las condiciones experimentales de nanopartículas con recubrimientos surfactantes a las 2 diferentes temperaturas, con nanopartículas sin recubrimientos bajo dos modelos de anisotropía:

- a) Función de Langevine Anisotropía cero, caso de partículas esféricas (Ec. 1.21)
- b) Función de Brillouin Anisotropía finita, partículas alineadas con sus ejes preferenciales paralelos entre sí y con el campo magnético externo. (Ec. 1.22)

Si se consideran nanopartículas de magnetita de 4 nm de diámetro y se evalúa la ecuación de Bloch (Ec. 1.23), resultan los valores de: 90.18 y 96.87 emu/g a 298 y 5K, respectivamente. Ahora tomando estos valores en las ecuaciones 1.21 y 1.22 resultan los comportamientos mostrados en la figura 3.10

Al comparar los valores calculados, con los obtenidos experimentalmente para los cuatro núcleos de magnetita (41-54 y 48-63 emu/g, para 298 y 5K, respectivamente. Se presenta una gran diferencia entre estos valores, lo cual sugiere que la capa de surfactante puede afectar de manera significativa las propiedades magnéticas medidas de las nanopartículas. Esta hipótesis es soportada por el incremento en el valor de Ms, cuando el surfactante es removido. (Ver la Figura 3.10 y la Tabla 3.4)

Las curvas de magnetización de los diferentes núcleos de magnetita, conservan un comportamiento similar al descrito por la Ley de Bloch, con respecto a los cambios de temperatura de medición a pesar del gran efecto que parecen ejercer las moléculas de surfactante asociados a su superficie, (Eq. 3); pues al enfriar la muestra de 298 a 5 K, el valor de Ms incrementa considerablemente.

Se sabe que todos los núcleos de magnetita siguen el mismo comportamiento pues al combinar las ecuaciones de la Ley de Bloch con la ecuación de Langevin y comparar cualquier valor de magnetización experimental y teórico a 5 y 298 K para un valor de campo aplicado dado (H) se sigue observando que en todos los casos el valor de magnetización a 5K es mayor que el de 295K. (Figura 3.10).

Aun y cuando es evidente que el recubrimiento surfactante disminuye el valor de la magnetización de saturación de las nanopartículas de magnetita bajo estudio, se sabe que existen otras contribuciones relacionadas con el tamaño de las partículas que no pueden ignorarse. Tal y como se indicó en la sección 1.5.2.3. En consecuencia, para determinar la influencia que cada contribución en la reducción del valor de magnetización de saturación de las partículas, fueron evaluadas las siguientes características:

- 1) Población de sitios A y B en la estructura espinel de la magnetita; En la sección 3.2.6 de Mössbauer se indica que las partículas sufrieron un grado de oxidación, por lo que esta contribución está presente en nuestros materiales.
- <u>2)</u> <u>Dimensiones finitas o desorden de espín</u>. Al evaluar la ecuación 1.21, considerando un diámetro de partícula de d = 4 nm y un espesor de capa con desorden de espín de t = 1nm, se tiene un a magnetización de saturación de 38.91 emu/g para 298K y 40.92 emu/g para 5K. Estos valores son pequeños comparados con los datos experimentales. Si usamos la ecuación de Chen (Ec. 1.22)

para calcular el espesor de esta capa desordenada, vemos entonces que los valores obtenidos son t = 3.71-2.65Å a 295K y t = 3.39-2.29Å a 5K. Los valores individuales para cada muestra son presentados en la tabla 3.4. En general estos valores son muy pequeños comparados con la longitud de la cadena molecular de los surfactantes (2.25 nm para ácido oleico y 2.18nm para la oleilamina, (ver Fig. 3.5).



Fig. 3.10: Curvas de magnetización a 295K y 5K de los núcleos de magnetita.

Para hacer una aproximación de la magnitud de la contribución de los surfactantes (OAM y AO) sobre la reducción en la mangetización de saturación. Se debe considerar que la presencia de los surfactantes modifica las interacciones interpartícula, y en consecuencia cambia la energía superficial. Rajesh Regmi ha indicado que el radio hidrodinámico de las nanopartículas es afectado por el espesor de un surfactante depositado sobre su superficie. ^[2009- Rajesh Regmi] La pérdida de la susceptibilidad magnética en ferrofluidos depende fuertemente de tanto la relajación Browniana (función del tamaño de partícula), que consiste en la rotación de la partícula completa en un líquido acarreador; así como de la relajación de Néel (función del tamaño hidrodinámico de la nanopartícula recubierta), que consiste en la fluctuación ó reversibilidad de dirección del momento magnético de la nanopartícula sin rotación física de la nanopartícula.

Es bien aceptado que en las nanopartículas de óxidos de metales de transición en presencia de ácido oléico como surfactante en la superficie; los metales se encuentran enlazados a los grupos carboxilato proveniente del ácido oléico desprotonado, por lo que existe en la superficie una deficiencia de óxígenos. [35, 36]

Caizer ha presentado un modelo que involucra un fenómeno de cambio rápido de polaridad par alas nanopartículas de tipo núcleo@recubrimiento^[19] en el cual, la ecuación 3.9 considera que la magnetización de saturación tiene dos componentes: a) La variación espontánea de la magnetización con la temperatura y b) La naturaleza magnética de la capa surfactante formada en la superficie de la nanopartícula.

$$M_{sat}(T) = F(T)(1 - BT^{\alpha})$$
 Ec. 3.8

$$M_{sat}(T) = \left(\frac{\pi n M_{s(0)}}{6}\right) \left(\sum_{j=0}^{4} c_j T^{2j}\right) (1 - BT^2)$$
 Ec. 3.9

donde,

 $F(T) = \text{Parametro dependiente de la temperature} = M_{s(0)} \Phi_m(T)$ $\Phi_m(T) = \text{Fracción de empaquetamiento magnetico} = \frac{M_{sat}}{M_s} = \frac{n \pi \langle dm \rangle^3}{6}$ $M_{sat} = \text{Saturación de magnetización de un ferrofluido} = n m_p$ n = Constante de concentración de nanoparticulas $m_p = \text{Momento magnético de la particula} = M_s \frac{\pi \langle d_m(T) \rangle^3}{6}$ $(d_m(T))^3 = \langle d_m(RT) \rangle^3 \left[\frac{(M_s)_{RT}}{6} \right] \left[\frac{(M_{sat})_T}{6} \right]$

$$\langle d_m(T) \rangle^3 = \langle d_m(RT) \rangle^3 \left[\frac{\langle S M}{\langle M_s \rangle_T} \right] \left[\frac{\langle S M}{\langle M_{sat} \rangle_{RT}} \right]$$

La función polynomial, que ajusta la curva ($\langle d_{-} \rangle^3$ vs T), es l

La función polynomial, que ajusta la curva ($(d_m)^3$ vs *T*), es la siguiente y sus valores para cada una de los cuatro núcleos se presentan en la Fig. 3.10

$$\langle d_m(T) \rangle^3 = \sum_{j=0}^4 c_j T^{2j}$$
 Ec.3.10

B = Constante cuyo valor depende de la integral de intercambio $J \approx \frac{1}{J \alpha} = 5.54 \times 10^{-7} \frac{1}{K^2}$

 α = Constante relacionada con la anisotropía magnetica. Para la magnetite toma el valor de 2.

Usando los diámetros magnéticos presentados en la tabla 3.4, obtenemos una magnetización de saturación en el rango de 52.30-34.94 emu/g para 298K y en el rango de 49.55-33.78 emu/g para 5K.

Todos los valores de saturación de magnetización de los modelos mencionados anteriormente fueron usados en la ecuación de Langevine (Ec. 1.19), las figura 3.12 a 3.15 muestra los gráficos de los diferentes núcleos.



Fig. 3.11: Curvas $\langle d_m \rangle^3$ vs *T* de los cuatro tipos de núcleos de magnetita y su función de ajuste polinomial.

En general el modelo que da mejores ajustes es el modelo de Chen que considera desorden de espín, el cual también se relaciona al surfactante enlazado y la ausencia de oxígeno en la superficie de la partícula. También se observa que los ajustes a temperatura ambiente tienen una forma con mayor similitud a los datos experimentales que los ajustes a 5K, pues a bajas temperaturas ningún modelo reproduce la inclinación del lazo de histéresis.

La temperatura de bloqueo (T_B) fué estimada de los datos obtenidos de las curvas de enfriamiento sin campo magnético externo (zero-field-cooled por sus siglas en inglés, ZFC) y las curvas de enfriamiento con campo magnético externo (field cooled, de acuerdo a sus siglas en inglés, FC). El procedimiento consistió en enfriar la muestra desde temperature ambiente sin la aplicación de campo magnético y luego aplicando un campo magnético débil, (de alrededor de 100 Oe); gravar los valores de magnetización sobre la muestra, mientras esta se calienta.

Conforme la temperatura se incrementa, la energía térmica perturba el sistema de espines y cada vez más momentos magnéticos adquieren la energía necesaria para estar alineados con el campo magnético externo, en lugar de alinearse con su dirección preferencial. El efecto neto es la aparición de un máximo en las curvas de magnetización, el cuál es identificado como la temperatura de

bloqueo, T_B . Los valores de T_B , fueron encontrados a 20K para las muestras Fe₃O₄-3e1a y Fe₃O₄-4e1a1ch, y a 15K para Fe₃O₄-1e y Fe₃O₄-3e, respectivamente.



Fig.3.12 Datos experimentales y modelos para cálculo de magnetización de saturación del núcleo
Fe₃O₄-1e. Se indican los autores de los modelos: Bloch (Temperatura), Kyle (Desorden de espín), Chen (Desorden de espín), Caizer (Cambio de polaridad por presencia de surfactante).



Fig.3.13 Datos experimentales y modelos para cálculo de magnetización de saturación del núcleo
Fe₃O₄-3e. Se indican los autores de los modelos: Bloch (Temperatura), Kyle (Desorden de espín), Chen (Desorden de espín), Caizer (Cambio de polaridad por presencia de surfactante).

Fig.3.14 Datos experimentales y modelos para cálculo de magnetización de saturación del núcleo
Fe₃O₄-3e1a Se indican los autores de los modelos: Bloch (Temperatura), Kyle (Desorden de espín), Chen (Desorden de espín), Caizer (Cambio de polaridad por presencia de surfactante)

Fig.3.15 Datos experimentales y modelos para cálculo de magnetización de saturación del núcleo
Fe₃O₄-4e1a1ch Se indican los autores de los modelos: Bloch (Temperatura), Kyle (Desorden de espín), Chen (Desorden de espín), Caizer (Cambio de polaridad por presencia de surfactante)

En la figura 3.16, se localiza la temperatura de bloqueo, señalándola como temperatura de máxima magnetización, $T_{max} = T_B$, la cual parece estar relacionado al espesor del recubrimiento surfactante que permanece adherido a la superficie de las nanopartícula. Se cree que un recubrimiento delgado de moléculas de surfactante probablemente permite cierta interacción dipolo-dipolo entre partículas vecinas y esto favorece un valor T_B mayor. Encima de T_B , la energía termal (kT) es suficiente para alterar la contribución del acoplamiento espín para volver aleatoria la orientación del espín, lo cual es apreciado como una disminución en el orden magnético. Empleando los valores obtenidos de T_B más valores de constante de anisotropía, K, tomados de la literatura para nanopartículas superparamagnéticas de magnetita de tamaño similar; es posible calcular la altura de la barrera de energía, E, de las cuatro muestras, estos datos son mostrados en la Tabla 3.4.

Fig. 3.16: Curvas ZFCM y FCM para las cuatro muestras magnetita@surfactante.

3.1.2.7. Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer fueron medidos a tres diferentes temperaturas: temperatura ambiente (295K), 70K y 6K para cada muestra, empleando un espectrómetro de aceleración constante (de Wissel) operado en modo de transmisión, con una fuente radioactiva de ⁵⁷Co/Rh y equipado con un criostato de Helio de ciclo cerrado. Los espectros fueron ajustados por un algoritmo de minimización de mínimos cuadrados y una línea de forma pseudo-Lorentziana, en orden de obtener los valores para el corrimiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (Δ), ancho de línea (Γ) y área relativa (%A). El análisis de los gráficos Mössbauer en dependencia de la temperatura, es presentado en la tabla 3.5

La espectroscopia Mössbauer es una técnica muy sensitiva para determinar el grado de oxidación y la distribución de cationes.

En un **análisis cualitativo de los espectros Mössbauers** presentado en la Figura 3.17, es observado que las cuatro muestras presentan una transición gradual de un espectro con desdoblamiento magnético (sexteto) a un doblete cuadrupolar, conforme la temperatura es incrementada. Al mismo tiempo, las muestras con mayor cantidad de surfactante, presentan una línea de espectro más ancha a temperatura ambiente y con menor intensidad, produciendo incluso una obstrucción total de la visión del espectro cuando la cantidad de surfactante es excesiva. Usualmente, el ancho de las líneas está relacionado con el tamaño de partícula, pero en las imágenes TEM fue observado que todas las muestras tienen el mismo tamaño de partícula promedio; en consecuencia, la única causa del ensanchamiento de línea podría ser la aglomeración que es producida por el exceso de surfactante sobre la superficie de las partículas, más un gran espaciamiento interpartícula y en consecuencia una muy débil interacción interpartícula.

En todas las muestras es observado que la temperatura de bloqueo se localiza entre 70 y 6K, esta afirmación puede hacerse debido a que las mediciones a 70K sigue mostrando el ancho singulete típico del comportamiento superparamagnético.

Podemos decir que el tiempo de relajación es más rápido en muestras concentradas (con poco surfactante) que en muestras diluidas (con más surfactante asociado). Esto es observado a través del porcentaje de área relativa que relaciona la relajación superparamagnética. El área es mayor a menor cantidad de surfactante asociado a la muestra.

A 4K, los espectros de las 4 muestras presentan casi el mismo ancho y todos ellos tienen líneas de absorción espectrales relativamente definidas y delgadas, esta forma de línea es una característica manifestación de elevada cristalinidad, como lo ha descrito Wickman. ^[1966-Wickman] La asimetría en altura y ancho de línea a bajas temperaturas son consecuencia de la distribución de 6 sextetos, cada uno representativo de una posición cristalográfica de la estructura monoclínica característica a bajas temperaturas.

Fig 3.17: Espectros Mössbauer de los núcleos de magnetita, Fe_3O_4 -1e, -3e, -3e1a y -4e1a1ch a diferentes temperaturas.

En comparación con los valores de magnetita en volumen, todos los espectros muestran un corrimiento y ensanchamiento de la línea de desdoblamiento magnético debido a que el tamaño de las partículas es muy pequeño y el efecto de las excitaciones magnéticas colectivas tiene una gran contribución.

Tabla 3.5 : Análisis de los Espectros Mössbauer mostrados en la Figura 3.15 como función de la temperatura.

Temperatura	Explicación de los Espectros Mössbauer
	Singulete o doblete ancho. Es un espectro típico paramagnético; no obstante se
	sabe que la magnetita es un material ferrimagnético, por lo que dicho
	comportamiento, indica una rápida relajación magnetica debido al fenomeno
	superparamagnético, que se presenta en partículas con tamaño menor o igual al
298 K	tamaño crítico y puede explicarse por la influencia de excitaciones magnéticas
T >	colectivas.
<i>Т_V</i> (119К)	Dos sextetos muy pequeños. Espectros generados por aquellas partículas con
$T > T_B$	tamaño mayor al crítico. Se observa que en todas las muestras la cantidad de este
(22.8K)	tipo de partículas es mínima. El sexteto A (aquel con menor campo magnético),
	asignado a ions ferricos [Fe ³⁺] en los sitios tetraédricos, y el sexteto B asignado a
	iones ferricos y ferrosos $[Fe^{3+}, Fe^{2+}]$ en sitios octaédricos. Se esperaría para estas
	partículas una relación de intensidades 1:2 de Fe^{3+} / $Fe^{2.5+}$ para una muestra
	estequiométrica (magnetita pura) asumiendo el mismo factor Mössbauer de Lamb
	para todos los componentes.
	Singulete o doblete ancho. El espectro sigue siendo simétrico y es representativo
	de la rápida relajación magnética del fenómeno superparamagnético. Por lo que se
	observa que a esta temperatura aun no se ha llegado a la temperatura de bloqueo.
	Dos o seis sextetos anchos y pequeños.
	Para partículas con tamaño mucho mayor al crítico, Frank J. Berry y R.S.
	Hargrove, ^[2003-AC_Doriguetto; 1998-Frank_J_Berry, 1970-SHargrove] indican que los ajustes deben
	hacerse usando 6 sextetos, que resultan del comportamiento residual del
70К	desdoblamiento magnetico ^[2006-Saeed_Kamali; 1976 – Smorup, art] . El ancho de sus líneas se
<i>T</i> <	atribuye a que el tiempo de relajación ($ au$) se encuentra cercano al tiempo de
$T_{\rm W}(119{\rm K})$	precesión nuclear de Larmor. Los 6 componentes se relacionan a un modelo con
$T > T_{\rm p}$	pseudosimetría ortorrombica <i>Pmca</i> , que forza a las posiciones atómicas a una
(22.8K)	geometría mayor que la correspondiente celda monoclínica. En el modelo
(22.00)	ortorrómbico existen dos componentes para el Fe ³⁺ (llamadas A y B1, y asignadas
	a las posiciones tetraédrica y octaédrica, respectivamente) y cuatro componentes
	para el Fe ²⁺ en posiciones octaédricas (llamadas B2, B3, B4, B5) en
	correspondencia con la celda cristalina.
	Para partículas con tamaño ligeramente mayor al crítico. No es posible
	distinguir los componentes individuales, por lo que se opta por asumir que la
	estructura cristalina no ha cambiado y se ajusta sólo con dos sextetos, como se
	indico a 298K.
6К	Dos o seis sextetos (Desdoblamiento Zeeman ^{1970 – Smorup, artj}
T <	Al igual que como se mencionó en el análisis a 70K, el espectro debería ajustarse
<i>Т_V</i> (119К)	con dos o seis sextetos dependiendo el tamaño de las partículas, no obstante esto
$T < T_{r}$	se dificulta debido a que predominan las partículas con tamaño menor al crítico y
1 ~ 1 B	en consecuencia el análisis cuantitativo fue hecho para el núcleo Fe ₃ O ₄ -1e por dos

(22.8K)	procedimientos:						
	a) Una distribución de 6 sextetos. (Ver figura 3.)						
	b) Ubicación bien definida de 2 sextetos (Ver figura 3.)						
	Haciendo la suposición para el Segundo caso que la estructura del cristal de la						
	magnetite no ha cambiado a bajas temperaturas. Esta ultima suposición, nos hace						
	posible calcular la relación $Fe^{3+}/Fe^{2.5+}$. El ajuste indica que esta relación exceed						
	0.5. Esta condición es atribuida a la oxidación de iones Fe^{+2} a Fe^{+3} en el sitio B,						
	acompañada por la formación de vacancias. Dando la formula general						
	$Fe_A^{3+} \left[Fe_{2-6\delta}^{2.5+} Fe_{5\delta}^{3+} \vdots \right]_B O_4^{2-}$ donde, $\vdots \vdots$ son las vacancias y δ es la fracción						
	oxidada. Al realizar el cálculo de δ , con dos diferentes formulas reportadas,						
	empleando para ello las áreas relativas de ajuste de los subespectros, obtenemos						
	$\delta = 0.0$ para la formula de Voogt ^[1999-FC_Voogt] $\delta = 0.0$ para la						
	formula de Parames ^[2005-ML_Parames] . Promediando se tiene una formula general						
	Fe_O_4 .						
	El valor disminuido del campo hiperfino en partículas pequeñas en contraste con						
	el bulk puede explicarse por las interacciones magnéticas colectivas, tales como						
	fluctuaciones de las direcciones de magnetización alrededor de una energía						
	mínima correspondiente a una dirección preferencial de magnetización. ^[1963, 1976]						

Ajuste	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]	A [%]	$B_{hf}[T]$	Asignación
Distribuci ón de 6 Sextetos [2008-I_Dezsi]	0.211(8)	-0.004	0.50		38.1	$(Fe^{3+})_{tet} = A$ $[Fe^{3+}]_{oct} = B1$ $[Fe^{2.75+}]_{oct} = B2$ $[Fe^{2.67+}]_{oct} = B3$ $[Fe^{2+}]_{oct} = B4$ $[Fe^{2+}]_{oct} = B5$
2 Dobletes	0.173(5) 0.224(2)	-0.019(8) -0.009(7)	0.505 0.522	37.21 62.79	48.44(1) 50.50(5)	$(Fe^{3+})_{tet} = A$ [Fe ³⁺ , Fe ²⁺] _{oct} = B [Fe ³⁺ , Fe ²⁺] SPMN

Tabla:3.6 Parámetros hiperfinos Mössbauer del núcleo Fe₃O₄-1e a 6K

δ = Corrimiento isomérico (monopolo)

 Δ = Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (cuadrupolo)

 Γ = Ensanchamiento de línea

%A =Área porcentual

B_{hf} = Desdoblamiento magnético hiperfino (dipolo)

Fig.3.16 : Ajuste Mössbauer a) Con distribución de 6 sextetos, b) Con 2 sextetos localizados por sitios.

3.2. SISTEMA MAGNETITA@RECUBRIMIENTO INORGÁNICO [Fe₃O₄@SiO₂].

3.2.1. Síntesis de recubrimiento inorgánico sobre nanopartículas de magnetita.

Se efectuaron dos procedimientos de síntesis para depositar el recubrimiento silica sobre las nanopartículas de magnetita, en ambos casos métodos reportados que hacen uso de microemulsiones.

3.2.1.1. Síntesis de recubrimiento de SiO₂, sobre nanopartículas individuales.

El primero de los métodos fue empleado para producir nanopartículas tipo núcleo recubrimiento con una capa muy delgada de SiO₂; donde se deseaba que se recubrieran las partículas de modo individual.

El método está basado la técnica de microemulsión inversa agua-en-ciclohexano a temperatura ambiente.^[2006-Dong_Kee_Yi] Específicamente, se prepararon 13 ml de una solución con concentración de 0.8 mg/ml de nanopartículas de Fe₃O₄ en ciclohexano, donde las nanopartículas de Fe₃O₄ utlizadas, fueron aquellas sintetizadas en la sección 3.1.

Por separado se dispersaron 3.2 ml de polioxietilen(5)nonilfenil éter, (POE, comercialmente nombrado como Igepal CO-520), en 54.6 ml de ciclohexano, mediante agitación ultrasónica. Posteriormente se adicionó la solución de nanopartículas de Fe_3O_4 y 0.5 ml de hidróxido de amonio al 30% en peso, (NH₄OH). La mezcla resultante formó una solución café obscura transparente, esta se agitó mecánica y ultrasónicamente de manera simultánea, con la finalidad de asegurar la formación de microemulsiones muy pequeñas y homogéneas. Por último se agregaron 0.1 ml de

tetraetil ortosilicato, (TEOS), a la reacción y se continuó agitando por mecánicamente por las 16 h de reacción.

Para desestabilizar la reacción se agregaron 200 ml de metanol y se colocaron imanes permanentes por fuera del reactor de cristal, con lo que se aceleró la precipitación. Se decantaron los residuos de reacción y la pasta resultante se sometió a dos ciclos de purificación, consistentes en lavado con 50 ml de etanol, seguido de centrifugado a 1800 rpm, decantación de etanol y secado por liofilización. Un esquema reducido de la síntesis mencionada se muestra en la figura 3.17

T_{amb}, agitación mecánica y Ultrasónica, tiempo de reacción 16 h.

Fig. 3.17: Síntesis de recubrimiento de SiO₂ por el método de microemulsión inversa agua-en-ciclohexano.

3.2.1.2. Síntesis de recubrimiento de SiO₂, encapsulando un grupo de nanopartículas.

La segunda síntesis del recubrimiento de sílica, se realizó siguiendo un procedimiento de crecimiento sol-gel en un dominio limitado por una microemulsión agua-en aceite, reportado con anterioridad. ^[2007-Chen_Wen_Lu]

Todos los químicos usados para la síntesis, fueron de grado analítico marca Sigma-Aldrich, a excepción de los núcleos de nanopartículas hidrofóbicas y monodispersas de Fe_3O_4 @surfactante, que fueron sintetizados, de acuerdo como se indicó en la sección 3.1.

Se tomaron 0.2g de los núcleos de Fe_3O_4 @surfactante mencionados y fueron redisueltos en 3.1L de ciclohexano a temperatura ambiente. Posteriormente se agregaron 750 ml de Tritón X-100, 640ml de hexanol y 140ml de agua; todo lo anterior con agitación para generar un sistema de microemulsión. Consecuentemente se adicionaron a la mezcla 16 ml de tetraetoxiortosilicato, TEOS, y se agitó mecánicamente por seis horas con la finalidad de tener un sistema lo mas homogéneo posible; después de lo cual se agregaron 40 ml de hidróxido de amonio (30% en peso) para inducir el inicio de la hidrólisis del TEOS y la reacción para depositar el recubrimiento de SiO₂, tomó 24 hrs. Ver Figura 3.18.

Finalmente, se agregó etanol para desestabilizar el sistema de microemulsión. Las nanopartículas Fe_3O_4 SiO₂ sintetizadas fueron separadas de los residuos de reacción empleando imanes en las paredes del reactor, con lo que se aceleró la precipitación de las mismas, luego se decantaron los residuos y se terminó la purificación a través de una secuencia de centrifugación, y lavados con etanol y agua desionizada. Una vez que se logró que las partículas sintetizadas lucieran como una pasta húmeda, esta se secó a través de un proceso de liofilización, empleando alternadamente vacío y argón como atmósferas.

3.2.2. Caracterización estructural, fisicoquímica y magnética de las nanopartículas magnetita@recubrimiento inorgánico [Fe₃O₄@SiO₂].

Ambos tipos de muestras recubiertas son sílica fueron caracterizadas con EDS, TEM, DRX, IR, TG, Mössbauer y SQUID, empleando para ello el mismo equipo que se utilizó para la caracterización de las nanopartículas de $Fe_3O_4@$ surfactante y bajo las mismas condiciones experimentales, para poder así realizar comparaciónes entre recubrimientos orgánicos (como es el caso de los surfactantes) e inorgnálicos caso de la sílica.

3.2.2.1. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

El análisis composicional de las muestras magnetita@(recubrimiento inorgánico) se realizó a través de espectroscopia de dispersión de energía (Energy Dispersive Spectrometer, EDS por sus siglas en inglés), empleando dos procedimientos:

- a) Análisis composicional por graficas de porcentaje. Donde se indican los posibles elementos químicos de la muestra de acuerdo a sus energías K_{α} y K_{β} y sus porcentajes atómicos relativos. (Figura 3.19)
- b) Localización composicional. Mediante mapeos de imagen por elemento (Fig. 3.20)




Fondo_equipo

C-Ka_grafito

Cu-Ka_rejilla



e-Kα_muestra
(núcleo)O-Kα_muestra
(núcleo y recubrimiento)Si-Kα_muestra
(recubrimiento)Fig. 3.20: Análisis composicional por mapeo de nanopartículas Fe₃O₄@SiO₂-G

3.2.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Si únicamente se observan las imágenes Fig. 3.21 surge la duda acerca de la existencia de un recubrimiento grueso de SiO₂ sobre un grupo de nanopartículas de Fe_3O_4 o la síntesis de un compuesto con formula Fe_Si_O

Se confirma que la capa amorfa que recubre a las nanopartículas, consiste en realidad de SiO_2 depositada sobre la superficie de la partículas de magnetita y no hay surfactante.

(Escala de las imágenes aproximadamente 300 a 400 nm en ancho)

En la figura 3.19 se muestra una comparación de las nanopartículas recubiertas con surfactante, de aquellas recubiertas con silica.



Fig. 3.19: Esquema de sistemas superparamagnéticos

CAPÍTULO 4:

CONCLUSIONES

4.1 NANOMAGNETITA RECUBIERTA CON SURFACTANTES [Fe₃O₄@(OAM+AO)]

- Se prepararon nanopartículas superparamagnéticas de magnetita de aproximadamente 4 nm de diámetro por el método de termodescomposición de promotores orgánicos (acetilacetonado de hierro III), en presencia de ácido oléico (AO) y oleilamina (OAM) como surfactantes.
- Una fracción de las moléculas surfactantes permanecen enlazadas a la superficie de las nanopartículas para formar un recubrimiento que modifica considerablemente las propiedades magnéticas.
- El procedimiento de purificación de las partículas a través de lavados con diversos solvents, permitió que se obtuvieran cuatro muestras con diferente espesor de surfactante asociado.
- Se verificó que el espesor del surfactante puede reducirse progresivamente con lavados de solventes hasta un límite, después del cual debería hacerse un tratamiento térmico para eliminar completamente el surfactante residual, si se desea tener a las nanopartículas de magnetita, completamente limpias.
- Los datos magnéticos obtenidos del conjunto formado por las cuatro muestras de núcleos superparamagnéticos revelan que el efecto más significante del surfactante es la reducción de la magnetización de saturación (Ms)
- La reducción del valor Ms puede atribuirse a interacciones débiles dipolo-dipolo entre nanopartículas vecinas, hecho que fue verificado por la formación de conglomerados, en todas las muestras, así como la formación de una capa desordenada de espín, consecuencia de la ausencia de oxígenos en la superficie de las nanopartículas debido a su reemplazo por grupos carboxilato como ligandos para los átomos de hierro, afectando así la fuerza de interacción de intercambio y en consecuencia el orden magnético.
- El efecto del recubrimiento surfactante también es apreciado en la ubicación de la temperatura de bloqueo, para las muestras con menor espesor de recubrimiento (es decir aquellas que tuvieron mayor número de ciclos de lavado), el valor de T_B fue mayor. Esto se adscribe a la presencia de una mayor interacción dipolo-dipolo entre nanopartículas vecinas.

ANEXO A:

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

A.1. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).

A.1.1. Alcances de la técnica

Observa y caracteriza materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos, permitiendo:

- Obtener imágenes topográficas tridimensionales de las superficies examinadas con rango de magnificación de 10 – 100 000x y resolución de 1 a 5 nm, debido a la gran profundidad de su campo, así como al efecto de contraste con la sombra de relieve de electrones secundarios y de retrodispersión. La unión de las características mencionadas hace posible la determinación del tamaño, y forma de la muestra.
- Obtener información de Composición elemental (cualitativo y cuantitativo) analizando los rayos-X emitidos por los elementos con número atómico (Z > 4), mediante el acoplamiento de un detector sólido. El equipo empleado para la experimentación, cuenta con un detector de litio en silicio del tipo espectrómetro de energía dispersa de rayos X (ERX), el cual detecta concentraciones > a 10% peso de la muestra. (ver Secc. 2.3.1)
- Determinar **estructura cristalina** y **orientación preferencial de cristales** de la superficie de especímenes preparados.
- Elaborar mapas composicionales cuantitativos

A.1.2. Descripción del equipo y fenómeno experimental

El equipo consta de 2 partes principales: La columna de electrones y la consola de control. (Ver Fig. A.1).

Columna de electrones

- 1. Se aplica un voltaje sobre el filamento de W, ubicado en el *cañón de e*, con lo que se emite un haz de e⁻.
- 2. El haz pasa por un <u>Sistema de lentes de electrónicos</u> que modifica la trayectoria de los e⁻, mediante campos electrostáticos y reduce el diámetro del haz, minimizando así los efectos de aberración (esférica o cromática), difracción y astigmatismo.
- El área de la muestra a examinar, es irradiada con un haz de e⁻ finamente enfocado a una profundidad de ~ 1 μm que es guiado por un <u>Sistema de deflexión</u>, el cual puede interactuar con la muestra de 2 maneras básicas:
 - a. Moviendo el haz punto por punto, generando un barrido superficial del espécimen.
 - b. Permaneciendo estático y haciendo un análisis puntual.
- 4. En cualquiera de los modos de interacción, las señales emergentes de la interacción hazespécimen es colectada por un detector (considerando los casos anteriores):
 - a. <u>Detector de e</u>⁻. Se localiza en la base de la columna, a presión de vacíol0 ⁻⁴Pa, donde las diversas señales se convierten a través de 2 pares de deflectores electromagnéticos en espiral en cambios de intensidad punto por punto.
 - b. <u>Detector sólido</u>. Este pertenece al espectrómetro de rayos X (ERX), es un equipo acoplado y <u>no</u> se ubica en la columna de e⁻.

Consola de control

5. La señal de salida del detector de e⁻ es amplificada (fotomultiplicada) por el <u>tubo de rayos</u> <u>catódicos (CRT)</u>, el cual finalmente los envía a la <u>pantalla de visión</u> donde es posible observar las imágenes ("micrografías") formadas. Los *botones*, así como el *teclado de computadora* controlan diversas propiedades del haz de e- que interactúa con la muestra.



Fig. A.1: Partes principales del MET: columna de electrones y consola electrónica.

A.1.3. Tipos de señal producida por el MET

De la interacción del haz de e⁻ con la muestra se producen, diversas señales, las cuales se muestran en la Tabla A.1:

Señal	Energía	Origen	Información ofrecida
Electrones secundarios (ES)	Baja < 50eV	Interacciones entre e ⁻ del haz y e ⁻ débilmente enlazados en la banda de conducción de la muestra. Producidos tanto por el haz incidente como por ER.	Morfología superficial (imagen) Orientación cristalina Campo magnético
Electrones retrodispersados (ER)	Alta ≈ E ₀ energía inicial. (200eV)	Área extensa alrededor del área irradiada por el haz; e ⁻ que han sufrido numerosas difracciones elásticas, emergiendo de la superficie con ángulo > 90°.	Composición (imagen) Campo eléctrico y/o magnético
Rayos-X característicos (RX)	Específica de cada elemento en espécimen 0.1-20 keV	Emisión de un fotón de RX debido a la ionización de e ⁻ en orbital interno de un átomo. El e ⁻ incidente es elásticamente difractado.	Identificación cualitativa y cuantitativa elemental
Otros fotones (bremsstrahlung) absorbedores e inductores de corriente (SC)		Desaceleración de haz de e ⁻ en el campo Coulombico de los átomos. Constituyen el <i>background</i> del espectro RX.	Corriente de haz inducida

Fabla A.1: Señales originadas por la interacción haz – muestra en el MET	[7	3	ij
--	----	---	----

A.1.4. Imágenes obtenidas y señales que las originan.

La imagen MET (micrografía) formada es el resultado de la suma de intensidades de diversas señales emitidas por la muestra para cada punto de datos (x,y) durante el rastreo del haz de electrones a lo largo de la superficie de la misma. (Ver Secc. A.1.3). Por lo tanto es necesario conocer las señales con las que se tomó una micrografía, para realizar un correcto análisis de la misma. La apariencia tridimensional de las imágenes se debe a la gran profundidad del campo del MET, así como al efecto de relieve dado por el contraste de ES y ER. Las imágenes formadas pueden presentar la siguiente información.

- a) Topografía (ES, ER)
- b) Composición (ER)
- c) Orientación cristalina (ER)
- d) Campo eléctrico (ES)
- e) Campo magnético (ES, ER)
- f) Corriente de haz inducida (SC)

A.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) ^[79; 80]

El fenómeno de la difracción de rayos-X se explica tanto por 2 teorías:

Teoría cinemática – Interacción débil, el haz difractado es muy débil respecto al incidente.

- o Los haces de rayos-X viajan dentro del cristal con la velocidad de la luz.
- o Los haces dispersados no se vuelven a dispersar dentro del cristal.
- o No existe una absorción apreciable ni del haz incidente ni de los haces dispersados.
- La mayoría de los experimentos de DRX se encuentran en el ámbito de esta teoría.

Teoría dinámica – Interacción fuerte, el haz difractado tiene intensidad comparable al haz incidente.

La aplicación de cada una de las teorías depende de las características de la interacción entre los rayos X y el cristal.

Mediante esta técnica es posible determinar la estructura de materiales cristalinos y amorfos.

A.2.1 Naturaleza y producción de rayos-X

Rayos-X. Energía electromagnética de $\lambda \approx 1$ Å, (orden de magnitud similar a la peridiosidad en las sustancias cristalinas); generalmente es producida de forma monocromática cuando un haz de e⁻ acelerados colisionan sobre un material (usualmente metálico) desacelerándose.

La fuente de rayos-X es conocida como "tubo de rayos-X" y está constituida por:

- Recipiente metálico al vacío.
- Cátodo Filamento de W, mediante proceso termoiónico libera e⁻. Está sujeto a potencial negativo entre 10 y 50 kV.
- Ánodo Objetivo de irradiación electrónica, en nuestro caso experimental es un bloque de Cu y se mantiene a potencial de tierra.
- Fuente de alto voltaje

La radiación que abandona el tubo de rayos-X es colimada para reducir su divergencia horizontal y vertical.

Los e⁻ incidentes tienen suficiente energía para ionizar algunos de los e⁻ 1s (orbital K). Un e⁻ en orbital externo (2p o 3p) cae inmediatamente ocupando el nivel vacante 1s y la energía liberada por la transición aparece como rayos-X.

A.2.2 Definiciones cristalográficas.

Cristal – Cuerpo anisotrópico y homogéneo con arreglo periódico de átomos, iones o moléculas en tres dimensiones. Se clasifican como lo indica la tabla A.2:

Tipo	Carácterísticas				
Monocristal	Celdas unitarias orientadas de igual forma en el espacio Tamaño $\ge 1 \text{ mm}^3$				
Policristal	Conjunto de monocristales, llamados "dominios coherentes de difracción Celdas unitarias difieren en orientación, estructura mosaico. Tamaño < 1 mm ³				

Tabla A.2: Clasificación de cristales

La muestra puede presentarse en forma de partículas (polvos) o en forma masiva (monolítica) y contener más de una fase, cada una de las cuales varía en composición química y/o estructura cristalina.

Dado que un policristal posee múltiples cristalitos en todas las posibles orientaciones y cada una de ellas contienen diversas familias de planos cristalográficos, siempre existirá un cristalito en condiciones de difracción para un plano *hkl* dado (con las restricciones impuestas por la magnitud de λ). Cada familia de planos dará lugar a un cono de difracción, por lo que se originan un conjunto de conos de ejes paralelos, cada uno de ellos con ángulo 20 diferente.

Estructura cristalina – Arreglo atómico de los diversos elementos químicos que constituyen la celda unitaria.

Celda unitaria - Volumen mínimo que describe una estructura cristalina y su repetición constituye el cristal. Se representa mediante un paralelepípedo definido por los 3 vectores.

A.2.3 Difracción de rayos-X de un material. [81,82]

Fenómeno resultado de la interacción de un haz primario de rayos-X (onda electromagnética con vector eléctrico sinusoidal respecto al tiempo y en dirección perpendicular a la dirección de propagación del haz) con un material. De esta interacción de la radiación con la materia pueden ocurrir 2 fenómenos principales:

- 1) Radiación modificada. La longitud de onda mayor (λ), es mayor.
 - a. *Fluorescencia*. El haz es absorbido por un e⁻ de baja energía, saltando a un nivel de mayor energía, igual a la energía que pierde el fotón , quedando un "hueco", por lo que se emite energía igual a la que pierde otro e⁻ (salto cuántico) que pasa a ocupar el estado vacío.
 - b. *Efecto Compton.* El fotón de RX choca con un e⁻, resultando el e⁻ con energía mayor y un fotón con menor energía.
- 2) Radiación no modificada o elástica.

- a. Difracción. Los centros dispersores (átomos) están distribuidos espacialmente de forma periódica, lo que permite una coherencia espacial entre los haces dispersados. La condición general para la difracción, se dicta por la ley de Bragg, (Ec. 2.5) que es equivalente a las 3 leyes de Laue. Experimentalmente, el diámetro de zona irradiada, en donde se realiza la difracción varía en un rango de ~ 1-3 mm. (Ver Fig. A.2)
- b. *Incoherencia espacial*. Los centros dispersores no están distribuidos regularmente, ej: en amorfos, en consecuencia no hay interferencias constructivas y destructivas.

La física indica de forma general, que la intensidad de la radiación es proporcional al cuadrado de su amplitud, I α F2, no obstante, para describir el fómeno de DRX de forma integral es nec esario considerar todos los parámetros que influyen en la creación del perfil de un material, denominado h(2 θ), el cual es el producto de la convolución de dos contribuciones: (Ver Ec. A6 y Fig. A.2)



Fig. A.2: Esquema del proceso de difracción de un policristal, en un equipo con geometría Bragg Bretano.^[81]

$$h(2\theta) = g(2\theta) \cdot f(2\theta)$$
 Ec. A.6

- f (2θ) = Contribución de la muestra a la difracción. Incluye los efectos de microdeformaciones, tamaño de cristalito, etc.
- g (2θ) = Contribución instrumental a la difracción.. Incluye efectos debidos a la óptica del equipo (aperturas, alineación, etc.). Se observa en el perfil global como: asimetría, ensanchamiento o desplazamiento.

Por lo anterior la ecuación de la **intensidad integral** o intensidad difractada i por el plano con índices de Miller *hkl*, asociado al vector \mathbf{r}^*h de la red recíproca, se define como lo indica la Ec. A7. Esta ecuación es empleada por el método Rietveld para simular un difractograma.



Fig. A.3: Variables que intervienen en la formación de un difractograma de rayos-X.

$$I_{ci} = \sum_{j} I_{i,j} = \sum_{j} \mathbf{s}_{j} \sum_{k} \mathbf{L}_{k,j} \mathbf{F}_{k,j}^{2} \phi_{k,j} (2\theta_{i} - 2\theta_{k,j}) \mathbf{P}_{k,j} \mathbf{A} + y_{b,i} \qquad \text{Ec. A.7} \quad \text{donde,}$$

 I_{ci} = Intensidad en el punto *i* del difractograma global.

 $I_{i,j}$ = Intensidad en el punto *i* del difractograma debido a las fases *i* y *j*.

 $_{k,j}$ = Reflexión de Bragg de la fase j.

$$\mathbf{s}_{j} = \mathbf{K} \left(\frac{I_{0}e^{4}}{m_{e}^{2}c^{4}} \right) \left(\frac{\lambda^{3}A_{0}}{8^{3}\pi^{3}\varepsilon_{0}^{2}\mathbf{R}} \right) \frac{1}{V_{cd,j}^{2}} c_{j} \qquad \qquad \text{Ec. A.8}$$

= Factor de escala de la fase j. Magnitud que permite el análisis cuantitativo de fases en el método Rietveld, dada su dependencia lineal con la concentración en volumen.

$$\left(\frac{I_0 e^4}{m_e^2 c^4}\right)$$
 = Factor de dispersión del electrón.

 $I_0 =$ Intensidad del hay primario.

e = Carga del e⁻ = 4.802 x 10⁻¹⁰ c
m = Masa del e⁻ = 9.107x10⁻²⁸
c = Velocidad de la luz = 2.988x10¹⁰ cm

$$\left(\frac{\lambda^3 A_0}{8^3 \pi^3 \varepsilon_0^2 \mathbf{R}}\right)$$
 = Factor geométrico.

 λ = Longitud de onda de la radiación de difracción.

 ε = Amplitud o valor máximo de una sinusoidal de campo variable.

 \mathbf{R} = Distancia del e⁻ al ángulo ϕ con el eje x.

 $V_{cd,j}$ = Volumen de la celda unitaria de la fase *j*.

 c_i = Concentración en volumen de la fase *j*.

 $L_{k,j}$ = Factor de Lorentz-polarización y multiplicidad. El factor de Lorentz es una medida de la distribución espacial regular de los cristalitos en todas las direcciones del policristal. La difracción a cualquier ángulo produce polarización parcial de los e⁻, a excepción de la difracción a 90°, que produce polarización linear completa. En el programa Fullprof, este factor se determina como sigue:

$$\mathbf{L}_{k,j} = \left(\frac{1 - K + K \cdot FHWM\cos^2(2\theta_i)}{2sen^2(\theta_i\cos\theta_i)}\right) \times \mathbf{p}_{k,j} \qquad \text{Ec. A.9}$$

K = Constante, igual a 0.5 para difractometros normales y 0.1 para radiación sincrotrónica. $\mathbf{F}_{k,j} = \sum_{n} g_{n} M_{n} f_{n}^{T} \exp[2\pi i (hx_{n} + ky_{n} + lz_{n})] = T[\rho_{M}(r)]T[L(r)] \qquad \text{Ec. A.10}$

= Factor de estructura del máximo asociado a la reflexión hkl de la fase j y al vector de la red recíproca **r***h; incluye los efectos térmicos. Capacidad de dispersión de los átomos en la celda unitaria; depende tanto de los tipos de átomos presentes, como de sus posiciones relativas.

- = Amplitud de una onda difractada por un cristal.
- n = Número de átomos en el volumen de la unidad asimétrica.
- g_n = Factor de ocupación (rango de 0 a 1). Es diferente de uno en sustancias estequiométricas.
- M_n = Multiplicidad del sitio. Número de átomos equivalentes en la celda, para un átomo dado de la unidad asimétrica.

$$f_n^T = (f_0 + \Delta f' + i\Delta f'') \exp(-M_n)$$
 Ec. A11

- = Factor de dispersión atómica o factor de forma. Representa la amplitud de la onda dispersada de un átomo en particular, en la dirección definida por el vector r*. Se encuentra tabulado para los diferentes elementos químicos. Este parámetro se empleó en los refinamientos y los datos se muestran en la tabla A.9
 - f_0 = Factor de dispersión del átomo libre, para ángulos pequeños $f_0 \rightarrow Z$. Y los átomos de mayor número atómico difractarán con mayor intensidad. La difracción a ángulos grandes será menos intensa que a ángulos pequeños.
 - $(\Delta f' + i\Delta f'')$ = Correcciones por cercanías al borde de absorción.

 $Exp(-M_n) = Factor térmico.$ Relacionado con la vibración de los átomos perpendicular al plano *hkl* de interés por agitación térmica.

Caso isotrópico
$$\begin{cases} M_{n} = B_{n} \frac{sen^{2}\theta}{\lambda^{2}} \\ B_{n} = 8\pi^{2} \langle u_{kn}^{2} \rangle \end{cases}$$
 Ec. A12

 B_n = Desplazamiento isotrópico. En el caso de sistemas cúbicos recibe el nombre de factor de Debye-Weller. $B_{ij} = 8\pi^2 u_{ij}$. Disminuye la intensidad de los máximos de difracción a ángulos grandes.

 u_{kn} = Desplazamiento cuadrático medio del átomo *n* de su posición de equilibrio *hkl*.

 $T[\rho M(\mathbf{r})]$ = Transformada de Fourier de la densidad electrónica de la celda unitaria.

 $T[L(\mathbf{r})]$ = Transformada de Fourier de la red cristalina directa.

 $\mathbf{r} = h\mathbf{x} + k\mathbf{y} + l\mathbf{z} =$ Vector de la red

 $\phi_{k,i}(2\theta_i - 2\theta_{k,i})$ = Función que describe el perfil del máximo de difracción.

 $2\theta_i =$ Ángulo que describe el punto *i*.

 $2\theta_{k,j}$ = Posición del máximo *k* de la fase *j*.

 $\mathbf{P}_{k,j}$ = Función que describe la orientación preferencial. Y corresponde a la multiplicidad de planos *hkl* cristalográficamente equivalentes para un sistema cristalino determinado. Ej: para los planos de forma {100} del sistema cúbico, vale 6.

A = Factor de absorción (igual a $\frac{1}{2} \mu$ para geometría Bragg Brentano).

 μ = Coeficiente de absorción lineal de los rayos X.

 $y_{b,i}$ = Señal de fondo (background) en el punto *i* del difractograma.

De lo anterior se concluye que la difracción en un cristal ocurre sólo en ciertas direcciones definidas por el vector \mathbf{r}^*h , perpendicular al plano difractante *hkl*. Igualando el módulo de los dos vectores \mathbf{r}^* y \mathbf{r}^*h , obtenemos la Ley de Bragg. (Ec. A.13)

 $\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta)$ Ec. A.13

Tabla A.9: Factores de corrección de difracción para $\lambda = 1.5405$ de diversos elementos.^[87]

Elemente	Factores de	Masa atómica	
Elemento	f'	f''	wasa atomica
С	0.0181	0.0091	12.011
Cd	0.1185	4.6533	112.400
Co	-2.3653	3.6143	58.933
Cu	-1.9646	0.5888	63.546
Fe	-1.1336	3.1974	55.847
Κ	0.3868	1.0657	39.098
Mn	-0.5199	2.8052	54.938
Ν	0.0311	0.0180	14.007
Ni	-3.0029	0.5091	58.700
0	0.0492	0.0322	15.999
Zn	-1.5491	0.6778	65.380

Para modelar la forma del perfil de los máximos de difracción se han utilizado diversas funciones analíticas que son implementadas en los programas de Rietveld. Inicialmente se usaron sólo funciones Gausianas (G) y Lorentzianas (L), pero estas no se ajustaban bien a los perfiles de difracción de rayos X, sobre todo al ir aumentando la resolución de los instrumentos, por lo que se han surgido gran variedad de funciones entre las que se encuentra: Pseudo-Voigt, Tomson Cox Haskin, Pearson VII, etc. Para el presente estudio se seleccionó como función de trabajo la Pseudos-Voigt, que se describe, según lo indica la Ec. A.14

$$pV = \eta L + (1-\eta)G$$
 Ec. A.14 donde

 $\eta = NA {+} NB {\cdot} 2\theta$

A.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO, (IR)^[74, 63, 75, 86]

A.3.1 Propiedades de la radiación IR

- Radiación invisible con longitud de onda (λ) 1 a 100 μ m (10 000 a 100 cm⁻¹).
- Sigue las mismas leyes de reflexión y refracción que la luz visible. Y se divide en 3 regiones (Ver Tabla A.3)
- Se expresa en unidades de número de onda (cm⁻¹) o unidades Kayser, $\tilde{v}(cm^{-1}) = \frac{10000}{\lambda \cdot \mu m}$

Dogión ID	l	Rango	Energía Absorbida	
Kegion IK	μm cm^{-1}		Elicigia Absorbida	
IR-cercano	0.78 - 2.5	12 800 - 4000	Vibracional múltiple (sobre-tonos)	
IR-medio	2.5 - 50	4000 - 200	Rotacional y vibracional.	
IR-lejano	50 - 500	200 - 20	Principalmente rotacional	

1	[ab]	a	A.3	•	Regiones	del	IR
-	L UUI	u	11.0	•	regiones	uvi	

En una molécula, los átomos pueden rotar y vibrar con respecto a otros átomos. Estas vibraciones y rotaciones también tienen niveles de energía discretos, los cuales pueden ser considerados como empacados en el límite de cada nivel electrónico.

La *aproximación de Born – Oppenheimer* supone que la energía total de un sistema es la suma de tres energías independientes: electrónica, vibracional y rotacional. Por tanto, una transición electrónica (la de energía superior) conlleva cambios en las energías vibracionales y rotacionales.

A.3.2. Ventajas de la técnica

Permite distinguir fases muy similares (polimorfismos, isomorfismos)

La banda de absorción O-H del H_2O es de elevada intensidad, por lo que es usada para la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de H_2O .

Sólo se requieren algunos mg de muestra para el análisis.

A.3.3. Explicación del fenómeno.

Involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. Una molécula irradiada, absorbe radiación, sólo si la radiación tiene la misma energía

que las transiciones vibracionales o rotacionales de la molécula. La mayoría de los minerales vibran alrededor de la región de $250 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Se requieren 3 coordenadas para describir la posición de un átomo. Un átomo tiene entonces 3 grados de libertad y un sistema de N átomos moviéndose libremente tiene 3N grados de libertad. Moléculas no lineales, ej: H_2O , tienen 3N-6 vibraciones fundamentales o normales.

Moléculas lineales, ej: CO_2 tienen sólo 2 coordenadas de rotación y por tanto son posibles 3N-5 vibraciones fundamentales. Las vibraciones de IR pueden ser activas o inactivas:

A.3.3.1. Vibración IR-Inactiva: No hay cambio en el momento dipolo. Ej: La vibración de moléculas biatómicas simétricas como N_2 , H_2 y vibraciones Raman.

A.3.3.2. Vibración IR-Activa: El momento dipolo de la molécula cambia durante la vibración. Ej: un cambio en la posición de los centros de carga (+ y -) o vibraciones Raman, sólo cuando se produce un cambio en la frecuencia de los rayos transmitidos en el momento de irradiar la muestra con rayos monocromáticos ultravioletas (UV). Este tipo de vibraciones se subdividen, según se indica en la tabla A.4:

Los movimientos de flexión producen bandas de absorción localizadas a frecuencias más bajas que los modos de estiramiento fundamentales.

A.3.4. Asignación de bandas infrarrojas.

Frecuencia de vibración molecular, se determina por:

- La masa de los átomos o iones.
- Las fuerzas, distancias y simetría de enlace entre ellos.
- Arreglo geométrico.
- Las interacciones con los alrededores.

Tabla A.4: Clasificación de vibraciones IR- activas. (Fig. A.3)

Vibración IR		Propiedad		
	Los cambios	en distancias atómicas ocurren principalmente a lo largo de		
	enlaces quími	cos. Producen una extensión periódica y contracción del enlace		
nto	químico.			
) (El enlace de todos los átomos participantes se estira en		
iraı (1	Simétrico	dirección externa o interna a un átomo eje, conservando la		
Est		geometría de enlace.		
	Asimótrico	El enlace de los átomos participantes se estira en diversas		
	Asimetrico	direcciones.		
u	Producen torceduras periódicas de la molécula, son de menor energía que las			
xió	de estiramiento. Se dividen en:			
fle	Ralancoo	La unidad estructural se mese en el plano de simetría de la		
in o ((Dalanceo	molécula		
ació (8	Cizalleo	Los 2 átomos unidos a un átomo central se acercan y alejan		
L	o tijera	uno respecto al otro deformando el ángulo de valencia.		
efo	Alabaa	La unidad estructural se mese en el plano perpendicular al de		
Д	Alabeo	simetría de la molécula.		

	Torsión	La unidad estructural gira en vaivén alrededor del enlace que	
		la une con el resto de la molécula.	
	Vibraciones armónicas, que sólo se presentan en moléculas Poli-atómicas		
Sobretonos (con cuatro o		más átomos). Cuando un enlace vibra, también se involucra el	
	resto de la molécula.		

Se asumirá que los movimientos vibracionales son estrictamente armónicos, pero esto no siempre ocurre, especialmente en los niveles de energía mayores, donde puede haber cambios no lineales de momento dipolo con desplazamiento atómico, en cuyo caso bandas adicionales débiles pueden aparecer en el espectro IR.

Intensidad, depende de:

- El cambio del momento dipolo durante la vibración
- Tamaño de partícula
- Longitud de onda
- La diferencia en índice de refracción entre la sustancia absorbente y la dispersión media.

No todas las bandas de absorción pueden correlacionarse a una vibración, pues sustituciones aleatorias isomorfas y poca cristalinidad, propician el ensanchamiento, pérdida de intensidad y decrecimiento en la frecuencia de las bandas.

Agua absorbida.

Los minerales hidratados, a los que se les asocia moléculas de H_2O absorbida en la superficie en forma de monocapa o en sus poros, muestran una banda fuerte y ancha centrada en la región de 3200 – 3440 cm⁻¹, la cual se relaciona a la vibración de estiramiento O-H. Mientras que en aquellos minerales que presentan agua enlazada a su estructura presentan adicionalmente a la banda anteriormente mencionada, una banda típica de la vibración de doblez a H-O-H entre 1650 y 1685 cm⁻¹ (Ver Tabla A.5). La cantidad de agua absorbida, el tipo de mineral y el catión intercambiable al cual el agua está enlazada, influyen en el número de onda de las vibraciones.

Fase de H ₂ O	Número de onda (cm ⁻¹)
Vapor	3756 y 1595
Líquida	3455 y 1645
Sólida	3256 y 1655

Tabla A.5: Número de onda de moléculas de H₂O monoméricas desasociadas.

Los aniones poliatómicos de compuestos inorgánicos suelen mostrar bandas de absorción características en la región 1500 a ~ 300 cm^{-1} . Las vibraciones en la red pueden ocurrir a vibraciones hasta en 600 cm⁻¹, pero usualmente ocurren en la región por debajo de 300 cm⁻¹. Estas vibraciones son características de cada compuesto cristalino, por lo que son útiles para su identificación.

A.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER^{[76-79, 83, 84].}

La **Espectroscopia Mössbauer o Resonancia Gamma Nuclear.** Consiste en la absorción y emisión resonante de energía proveniente de rayos- γ libres por núcleos atómicos sin retroceso.

A.4.1. Descripción del fenómeno.

La muestra constituye un sistema de micro partículas cuyas magnitudes físicas se encuentran cuantizadas. Los núcleos se constituyen por protones y neutrones.

Emisión fotónica. Un núcleo libre A en estado excitado de energía, E_{ex} , y tiempo de vida, τ_{ex} , decae a su estado fundamental de energía E_f emitiendo un rayo γ de energía.

 $E_{\gamma} = E_{ex} - E_f$ Ec. A.1 A continuación un núcleo B isotópico en su estado fundamental absorbe el rayo γ pasando al estado excitado. Esta situación se muestra esquemáticamente en la figura A.4.

En el proceso de emisión y absorción de rayos, el nícleo retrocede para conservar el momento.

Dado que el núcleo involucrado se considera libre, las leyes de conservación de la energía y del momento nos permiten determinar la energía de retroceso, E_{R} .



Figura A.4: Fenómeno Mössbauer sin considerar retroceso

<u>Absorción</u>. Proceso donde no actúan fuerzas externas, por lo que la cantidad de momento del sistema se debe conservar antes y después de la transición del estado base al estado excitado por la absorción de un fotón. En consecuencia, para que sea posible la absorción, el fotón incidente debe contener energía de transición ΔE , más un excedente (Energía cinética o energía de rechazo E_R) que realice la entrega para la transición. Esta será E_{γ} .

Para determinar las condiciones experimentales, las energías de retroceso en emisión y en absorción son idénticas, se consideran iguales entre sí y se calculan como lo indica la Ec. A.2:

$$E_{R} = \frac{E_{\gamma}^{2}}{2E_{f}^{2}} = \frac{E_{\gamma}^{2}}{2Mc^{2}} \approx 0$$

Ec. A.2

c = Velocidad de la luz

M = la masa del sistema que rechaza.

A.4.2 Isótopos radioactivos que presentan el efecto Mössbauer.

Se conocen alrededor de 100 isótopos, sin embargo, cerca del 90% de las publicados sobre aplicaciones de esta técnica se realizan con la resonancia del ⁵⁷Fe, y dado que la experimentación de la presente tesis se realizó con dicho isótopo, en lo futuro cualquier comentario respecto a la fuente radioactiva se referirá a este isótopo. Algunos datos del isótopo ⁵⁷Fe son:

 E_{γ} = Energía- γ o de transición ≈ 14.4 KeV

 $\tau_{\rm ex}$ = Tiempo de vida media $\approx 1.4 \times 10^{-7}$ s,

 $\Gamma_{\rm o}$ = Ancho medio de línea natural $\approx 4.67 \times 10^{-9} \, {\rm eV} = 0.192 \, {\rm mm/s}$ M = la masa del sistema $\approx 57 \times 931.5 MeV \approx 5 \times 10^{10} eV$ E_R = Energía de rechazo del núcleo emisor o absorbente $\approx 1.9 KeV$

Dado que el efecto de retroceso: (Ver Fig. A.5)

- \oplus Reduce la energía de transición en cada proceso de emisión ($E_{\gamma} E_{R}$)
- Incrementa la energía de transición en cada proceso de absorción $(E_{\gamma} + E_R)$ ÷

Las líneas de emisión y la absorción son separadas una de otra por $2E_R \approx 10^6 \Gamma_o$, dicha distancia es enorme, por lo que es imposible el traslape resonante. En consecuencia, sólo podrán ser absorbidos de forma resonante aquellos cuantos que se emitan y se absorban sin rechazo.

Para lograr observar la absorción resonante, se debe modular la energía del rayo γ (E_y) propiciando un traslape entre las líneas de emisión y absorción, mediante el efecto Doppler, dando a la fuente un movimiento relativo con respecto al absorbente. Para un núcleo libre la velocidad relativa tendría que ser de 42 m/s, lo cual es poco práctico. Lo anterior da origen a una de las condiciones experimentales para la realización de la espectroscopia Mössbauer.



Fig. A.5: Efecto de energía de retroceso en espectro Mössbauer.

A.4.3 Condiciones experimentales requeridas por la técnica.

Núcleos inmersos en una red cristalina - La energía de rechazo (E_R) es despreciable comparada con el ancho de línea natural e insuficiente para excitar el primer modo fonónico de la red; puesto que la masa que retrocede es ahora inmensa. En consecuencia el cuanto- γ puede ser emitido o absorbido de forma resonante (sin pérdida de energía por rechazo), pues el momento de retroceso se distribuye por todo el cristal sin excitación de un fonón. Lo anterior determina que la espectroscopia Mössbauer es una técnica de caracterización que sólo se puede aplicar a muestras sólidas.

Energía del cuanto γ emitido o absorbido (E_{γ}) – Debe ser igual a la energía de transición nuclear correspondiente. Para 57 Fe (5 KeV < E_{γ} < 100 KeV). Ver Fig. A.5

Si $E_{\gamma} < 5$ KeV \rightarrow Absorción resonante incompleta

Si $E_{\gamma} > 100$ KeV \rightarrow E _R sería enorme, aumentando la probabilidad de excitar el primer modo fonónico de la red, destruyendo la resonancia.

Temperatura baja del emisor y/o del absorbente - La temperatura es una medida de la energía cinética (vibracional) de los átomos en la red cristalina. Por consiguiente, a mayor temperatura del emisor o del absorbente de los rayos- γ , menor será la probabilidad del efecto Mössbauer, dado que los núcleos estarán menos fuertemente ligados a la red cristalina.

A.4.4 Descripción del equipo. (Ver Fig. A.6)

Es similar a otras espectroscopias de absorción de radiación electromagnética por la sustancia.

Se compone por:

Fuente radioactiva Absorbedor o muestra a estudiar

Detector de los cuantos que logran atravesar la muestra.



Fig. A.6: Experimento Mössbauer^[76]

A.4.5 Espectro Mössbauer.

Representación gráfica de la intensidad del haz de rayos- γ (usualmente en número de cuantos transmitidos), en función de algún parámetro que module la energía de la radiación incidente (usualmente la velocidad Doppler entre la fuente y el absorbedor). La distribución de energía del rayo γ (E_{γ}), está dada por una curva Lorentziana, ver Ec. A.3: (Fig.A.7.)



Fig. A.7: Espectro Mössbauer.^[76]

A.4.6 Interacciones hiperfinas

Todas aquellas alteraciones que se producen en los niveles de energía de un sólido, cuando, la radiación γ interactúa con los núcleos. Los núcleos se caracterizan por ser partículas con carga (+), tamaño finito y sujetas a campos eléctricos y magnéticos, creados por e⁻ del mismo átomo y por cationes vecinos.

Las interacciones consideradas en la espectroscopía Mössbauer son tres:

- a) Monopolar eléctrica o coulombiana
- b) Cuadrupolar eléctrica
- c) Bipolar magnética o magnética hiperfina

Los tres tipos de interacción con frecuencia se superponen en el espectro Mössbauer, dando lugar a un espectro complejo.

A.4.6.1. Interacción monopolar eléctrica o coulombiana

Se le nombra interacción monopolar eléctrica, a la interacción electrostática entre cargas: nuclear y de e de valencia. El tamaño de los núcleos varía de su estado base y su estado excitado y los electrones internos apenas se ven afectados.

En un espectro Mössbauer, esta interacción se observa como un desplazamiento del centroide de la línea de absorción Mössbauer (velocidad cero). A este corrimiento se le nombra "*corrimiento isomérico*" (δ), y se mide con respecto a un material de referencia. (Fig. A.8a y A.9). El magnitud de este corrimiento, se relaciona con: propiedades de enlace, estado de oxidación, cambios de configuración electrónica y estado espín (Alto espín [AS], Bajo espín [BS] ó Iso espín [IS]).

A.4.6.2. Interacción cuadrupolar eléctrica.

Interacción entre el momento cuadrupolo nuclear y el tensor gradiente del campo eléctrico local en el núcleo. Asociada a la simetría de distribución de carga alrededor del núcleo (por el propios del átomo o de átomos vecinos). En las distribuciones de carga no esféricas, por ejemplo núcleos excitados, se desdoblan los niveles nucleares y el cuanto- γ puede emitirse desde o absorberse hacia estos subniveles nucleares ligeramente separados.

En el espectro Mössbauer, aparecen multiples líneas. Para el ⁵⁷*Fe* y ¹¹⁹*Sn*, el espectro se desdobla en dos líneas de absorción (doblete), pero no cambia la posición del centroide. (Fig. A.8b) y se nombra *Desdoblamiento cuadrupolar* (Δ). La magnitud del desdoblamiento, nos indica la simetría de la vecindad de carga del núcleo resonante; por ejemplo: en *Fe*³⁺ alto espín y *Fe*^{II} bajo espín con coordinación octaédrica no hay contribución a Δ debida a e⁻ propios del átomo resonante, pues tiene simetría esférica; pero *Fe*^{III} bajo espín y *Fe*²⁺ alto espín octaédrico siempre dará $\Delta \ge 0$.

A.4.6.3. Interacción Bipolar magnética o magnética hiperfina.

Interacción entre el momento magnético de los núcleos y un campo magnético (intrínseco o extrínseco al átomo). Los espines nucleares de niveles energéticos base, se separan en varios subniveles, a esto se le llama "*efecto Zeeman nuclear*" es signo de un material con ordenamiento magnético.

En el espectro Mössbauer se observan múltiples líneas. Los cuantos γ pueden emitirse desde o absorberse hacia ese conjunto de subniveles. El ⁵⁷*Fe*, origina 6 líneas de absorción (sexteto), sin cambiar el centroide. (Fig. A.8c). A este parámetro se le llama *Desdoblamiento magnético hiperfino* (*H*_f) y la información que nos da es el tipo de ordenamiento magnético: Ferromagnético, Ferrimagnético, Antiferromagnético, etc.



Fig. A.8: Forma típica de los espectros Mössbauer del ${}^{57}Fe$ que originan las interacciones: a) monopolar eléctrica; b) cuadrupolar eléctrica; y c) dipolar magnético (magnética hiperfina).

A.4.7 Otros parámetros del espectro Mössbauer.

Semi-ancho de línea de absorción (Γ) - Depende de varios factores; entre ellos, la anisotropía de la vecindad de los átomos resonantes que están dando lugar a una línea de absorción dada.

Debido al principio de incertidumbre energía-tiempo de Heisenberg ($\Delta E\tau -\hbar$), la energía del estado excitado E_{ex} posee una indeterminación ΔE . En un espectro Mössbauer esta indeterminación se muestra como el ancho natural de línea Γ de emisión (y absorción), el cual está dado a media altura. Y se calcula como indica la Ec. A.4

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_{ex}} \qquad \qquad \text{Ec. A.4}$$

Área de la línea o *intensidad integral* (*A*). Asociado con la población de núcleos resonantes en la muestra estudiada, y es un parámetro que se emplea para el análisis cuantitativo de fases por espectroscopia Mössbauer.



oxidación y configuración electrónica.^[76]

Probabilidad de ocurrencia del efecto Mössbauer (*f*). Fracción de cuantos γ emitidos o absorbidos sin rechazo. Suele emplearse, para estudiar la dinámica de la red de la muestra analizada.

$$f = exp(-6E_{\rm R}T / k_{\rm B}\theta_{\rm D});$$
 $T > \theta_{\rm D}$ Ec. A.5

 $E_{\rm R}$ = Energía de rechazo del núcleo emisor o absorbente, depende de la energía del cuanto γ y de la masa del núcleo (*M*), ($E_{\rm R} = E_{\gamma}^2/2Mc^2$)

T = Temperatura a la cual se realiza el experimento

 θ_D = Temperatura de Debye del material (medida de la rigidez de estructura cristalina)

 $k_{\rm B}$ = Constante de Bolztmann.

Las técnicas experimentales usadas para la medición de propiedades magnéticas tienen diferentes tiempos de medición y en consecuencia los datos que se obtienen para una muestra superparamagnetica, observan diversas propiedades. (Ver tabla 2.4)

Técnica	Tiempo de medición característico [s]	Se observa	
SQUID y VSM	10	Superparamagnetismo	
Espectroscopia Mössbauer	10-7	Ferri- o ferro- magnetismo	

A.5. DISPOSITIVO SUPERCONDUCTOR DE INTERFERENCIA CUÁNTICA (SQUID).

La superconductividd es un efecto cuántico que se observa a diversas escalas: nanoscópica, microscópica y macroscópica. Los dispositivos superconductores se han desarrollado desde la década de los 80's; para usarse como magnetómetros, gradiometros, giroscopios, sensores, transistores, voltímetros, etc [1-6], con el objetivo de realizar mediciones en pequeños campos magnéticos y demostrar los efectos cuánticos de tunelamiento, resonancia, coherencia, etc. Ejemplos de estos dispositivos son: compuestos de uniones Josephson, cajas de pares de Cooper y SQUID (por sus siglas en ingles Superconducting Quantum Interference Devices) entre otros.

De los dispositivos mencionados anteriormente los SQUID son los dispositivos más sensibles en la detección de un flujo magnético de pequeña escala, apoyándose de las propiedades de la coherencia de onda del par electrón y las uniones Josephson. El elemento central de un SQUID es un anillo superconductor, dividido por una o más uniones Josephson [8].

A.5.1.Principios generales de funcionamiento.

Basándonos en la figura A.10 se pueden deducir algunas propiedades físicas que gobiernan a un SQUID: <u>Efecto Josephson</u>. Debido a la geometría del anillo y la posibilidad de múltiples uniones, se presentan efectos de interferencia. <u>Lazo con supercorriente eléctrica</u>. Involucra efectos debido al flujo magnético o flujo cuantizado debidos a corrientes en un anillo superconductor, uniones de Josephson y la aplicación de ambos conceptos a anillos superconductores [9,10].



Fig. A.10: SQUID. Las secciones X - W en sentido del reloj y en contra del reloj están hechas de material superconductor y las discontinuidades son material aislante. Estas dos discontinuidades son conocidas como uniones Josephson (Figura adaptada de J. Bland Thesis M. Phys (Hons)., 'A Mössbauer spectroscopy and magnetometry study of magnetic).

A.5.1.1. Cuantización de flujo

En un aro de un material superconductor Tipo I (por simplicidad) al cual se le reduce la temperatura lo suficiente, dentro de un campo magnético; se observa que un flujo magnético es expelido del material, aun en el hueco aro. Cuando el campo externo es removido, el flujo magnético remanente dentro del aro, es debido la presencia de una corriente (I_s) que circula alrededor de la superficie interna.

La interferencia de ondas de electrones en un orbital atómico, la cual es estrictamente un fenómeno cuántico, puede ser observada en un anillo superconductor de una circunferencia de varios metros. Por lo que la circunferencia interna del anillo necesita solo ser un numero integral de las longitudes de los pares de Cooper [11]

A.5.1.2. Respuesta de un SQUID a un campo magnético

Cuando un campo magnético débil se activa en las proximidades de la estructura de un SQUID, desaparece el campo magnético en el centro del anillo. Si la intensidad del campo magnético se incrementa, de tal manera que la corriente circulante excede la corriente crítica en la unión, la unión se hace normal y permite que algunos flujos magnéticos entren al aro. Como un flujo magnético cuántico entra en el anillo, la corriente circulante disminuye en magnitud y las uniones se convierten en superconductoras de nueva cuenta y así sucesivamente.

Al monitorear la corriente que fluye en el lazo, es posible detectar cambios en el flujo de menos de un flujo cuántico, permitiendo la medición de campos magnéticos extremadamente débiles. En la figura A.10 se esquematiza un SQUID, donde dos uniones delgadas de material aislante son colocadas en los puntos X y W, en los cuales la corriente crítica (Ic) es mucho menor que la corriente crítica del anillo principal. Esta diferencia de valor de las corrientes produce una densidad de corriente baja, provocando que el momento del par electrón sea pequeño. Entonces, la longitud de onda de los pares electrón es más grande, induciendo una pequeña diferencia en la fase entre cualquier parte del anillo. Al aplicar un campo magnético (B_a) perpendicularmente al plano del anillo se produce 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 un flujo magnético dado (Φ) que pasa a través de él, además es producto del campo magnético y el área del lazo y es cuantizado en unidades de $\Phi_0 = h/2e$, donde h es la constante de Planck, 2e es la carga del par de electrones de Cooper y Φ_0 es igual a $2x10^{-15}$ teslas m². Si en un lazo superconductor no existen obstáculos, entonces la corriente superconductora será compensada por la presencia de un campo magnético arbitrario de tal manera que el flujo a través del lazo (debido a el campo externo mas el campo generado por la corriente) es un múltiplo de Φ_0 .



Josephson predice que una corriente superconductora puede ser mantenida en un aro, solo si el camino es interrumpido por una barrera encapsulante o un metal normal. El SQUID tiene dos de barreras (uniones Josephson). Ambas uniones introducen la misma diferencia de fase cuando el flujo magnético a través del lazo es $0, \Phi_{o}, 2\Phi_{o}$, y así sucesivamente, lo cual conduce a una interferencia destructiva. Esta interferencia causa la densidad de corriente crítica, la cual es la corriente máxima con la cual es dispositivo puede mantener sin disipación. Entonces la corriente crítica se puede calcular midiendo las caídas de voltaje a través del lazo superconductor. La corriente total a través del dispositivo. Los SQUIDs comerciales transforman la modulación en la corriente crítica a un voltaje de modulo de ion, que es mucho más fácil de medir [8].

Un campo magnético aplicado produce un cambio de fase alrededor del anillo, el cual es igual a:

$$\Delta \phi(B) = 2\pi \frac{\Phi_{\rm a}}{\Phi_0}$$

Donde

 Φ_a = Flujo magnético producido en el anillo por el campo magnético aplicado.

La magnitud de la corriente crítica medida es dependiente de la corriente crítica de las uniones y del límite del cambio de fase alrededor del anillo, que es una integral múltiple de 2π . Para el anillo entero se cumple la siguiente condición de superconductividad:

$$\alpha + \beta + 2\pi \frac{\Phi_{a}}{\Phi_{0}} = n2\pi$$

Donde

 α = Cambio de fase producidos por las corrientes a través de las uniones y $2\pi\Phi_a/\Phi_0$

 β = Cambio de fase debido al campo magnético aplicado.

Cuando se aplica corriente medida, α y β son muy diferentes pero su suma se mantiene constante. Los cambios de fase pueden ser escritos como:

$$\alpha = \pi \left[n - \frac{\Phi_{a}}{\Phi_{0}} \right] - \delta \qquad \qquad \beta = \pi \left[n - \frac{\Phi_{a}}{\Phi_{0}} \right] + \delta$$

Donde

 δ = Variable relacionada con la corriente medida *I*.

Usando la relación entre corriente y fase de las ecuaciones anteriores y re arreglando, se obtiene una expresión para *Ic*

$$I_c = 2i_c \left| \cos \pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0} \cdot \sin \delta \right|$$

Como el valor máximo de sen (δ) es la unidad, es posible calcular la corriente crítica (I_c) como:

$$I_c = 2i_c \left| cos \pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0} \right|$$

Lo cual da una función periódica en la magnitud del campo magnético, con un máximo cuando el campo es un número entero, y mínimo cuando es fraccionario [8].

A.5.2. Magnetómetros SQUID

Los SQUIDs pueden ser usados como magnétometros para medir campos magneticos, su variante, el gradiometro es utilizado para medir el cambio en el campo magnético entre dos puntos. Existen dos

configuraciones los SQUID CD (SQUID de corriente directa) y SQUID RF (SQUID de radio frecuencia).

A.5.2.1. SQUID CD

El SQUID CD, consiste en dos uniones Josephson cercanas e idénticas, conectadas en paralelo a una fuente de corriente polarizante. Si una corriente polarizante constante supercritica $(I_b > 2I_c)$ es aplicada al SQUID, el voltaje promedio sobre el SQUID es modulado periódicamente con un flujo aplicado. Como el flujo es incrementado, la curva *I*-*V* del SQUID alterna entre dos trazas extremas, $\Phi = n\Phi_0$ (curva superior) y $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$ (curva inferior), como se muestra en la figura S3(derecha). Se puede observar que el DC SQUID transforma el flujo aplicado en un voltaje medido.



curvas *I-V y V*(derecha)[13]

La sensitividad de un magnetómetro se incrementa al escoger un valor grande para la sección transversal del sistema de enfriamiento, llegando a diferenciar valores de flujo de hasta $10^{-6} \Phi_0$ dentro de un ancho de banda de 1Hz. Esto da una sensitividad de campo magnetico de 10^{-15} T/Hz^{1/2}. Los dos parámetros que son importantes al determinar las características de un SQUID son: el parámetro de modulación de la corriente crítica ($\beta_L = 2LI_c/\Phi_0$) y el parámetro Stewart-McCumber, β_c (o parámetros de histéresis), que es una medida del amortiguamiento de la unión Josephson. La condición $\beta_L \approx 1$ optimiza la resolución del SQUID [13] y el parámetro β_c se define de la siguiente manera:

$$\beta_c = \frac{2\pi I_c R_n^2 C}{\Phi_0}$$

Genéricamente, β_c debe mantenerse en valores menores a la unidad para asegurar que la curva *I-V* sea sin histéresis [10].

A.5.2.2. SQUID RF

Básicamente, un SQUID RF consiste de un lazo superconductor interrumpido por una simpe unión Josephson, inductivamente acoplada a un circuito LC que tenga una cierta resonancia. La frecuencia RF motora está en el rango de MHZ a GHz y el voltaje RF resultante es periódico (periodo Φ_0) con el flujo aplicado.

El flujo total a través del lazo esta dado por

$$\Phi_{\rm t} = \Phi - LI_{\rm c} \sin (2\pi \Phi_{\rm t}/\Phi_0)$$

Dividiendo ambos lados por Φ_0 , se obtiene la ecuación $\frac{\Phi_t}{\Phi_0} = \frac{\Phi}{\Phi_0} - \frac{\beta_l}{2\pi} \operatorname{sen}[2\pi\Phi_t/\Phi_0)$, donde $\beta_l = 2\pi L I_c/\Phi_c$ es equivalente al parámetro de β_L (sección anterior) excepto por el factor π .

Se pueden mencionar dos modos de operación. Cuando $\beta_l > 1$ se obtiene un comportamiento con histéresis para ciertos valores de Φ . Disipación periodica de energía debida a la transición del SQUID entre estados cuánticos, lo cual reduce el factor de calidad. Cuando $\beta_l < 1$, $\Phi_t(\Phi)$ es univaluado y muestra un comportamiento sin histéresis, este es un modo no disipativo [10]

ANEXO B:

APLICACIONES ESPECÍFICAS PROPUESTAS.

En la naturaleza se presentan la principal fuente de inspiración para la generación de nuevas nanotecnologías. La naturaleza ha gastado millones de años trabajando sobre la optimización de nanoestructuras con elevada especialización y niveles de funcionalidad. Casi todas las encimas y biomoléculas incluido el DNA, son nanoestructuras.

Dentro del grupo de fenómenos físicos, el magnetismo sea probablemente uno de los temas más complicados y en **consecuencia no es fácil imagi**nar la forma en que una señal magnética puede interactual con una biomolécula o una nanoestructura orgánica. Sin embargo aquellos sistemas disponibles en la naturaleza: bacterias, insectos y pigeons son ejemplos de organismos biológicos que incorporan un complejo sistema de pequeños imanes para obtener una orientación en el campo magnético de la Tierra. Comprender el acoplamiento de nanomagnétos en bio-estructuras y el proceso de transducción de magnetismo a información biológica, abre una enorme perspectiva para las nanoestructuras magnéticas en biología y biomedicina.

Entre las aplicaciones más inmediatas del acoplamiento de nanomagnetos con biosistemas, está la posibilidad de obtener nanoestructuras funcionalizadas en el laboratorio e implementarlas en la terapia de cáncer y otras patologías a través de la magnetotermia, acarreadores magnéticos para biomoléculas como medicamentos, procesos de separación de toxinas, etc.

La magnetoterapia es un área de menos de 20 años de investigación. Frenkel y Dorfmann en 1930 fueron los primeros en predecir que una particular de material ferromagnetic por debajo de un tamaño de partícula critico (< **15 nm para la mayoría de los materiales ferromagnéticos**), podría consistir de un monodominio;^[1,2] definiendo aquel comportamiento como "superparamagnetismo". Pero no fué si no hasta 1990, cuando Danilov^[3] propuso un mecanismo para explicar la acción del campo magnétido sobre objetos biológicos y desde entonces fue considerada la posibilidad de introducir nanopartículas magneticas dentro del organismo de un ser vivo para ayudar a resolver problemas de salud.

Con estas perspectivas se hacen planteamientos de aplicaciones biomédicas, las cuales representan un reto científico, pero también una posibilidad para abrir una ventana a una nueva área del conocimiento de enorme impacto científico y tecnológico.

FERROFLUIDOS. [2004-Willard_MA, tesis; www.fero.com]

Un ferrofluido consiste de nanopartículas magnéticas recubiertas con un surfactante en un líquido portador que forma una suspensión coloidal estable. Las proporciones de cada uno así como su función se muestran en la tabla B.1:

Substancia	%	Función
	volumen	
Nanopartículas	5%	Ofrece las propiedades magnéticas al material.
magnéticas		$H = 0 \rightarrow No$ tiene magnetización neta.
		$H > 0 \rightarrow Las NP$ se orientan espontáneamente respecto a lo
		largo de líneas de flujo magnético.
Surfactante	10%	Dispersa las partículas y previene la aglomeración mediante la
		reducción de campos magnéticos locales y fuerzas de Van der
		Waals que existen entre partículas.
Líquido	85%	
acarreador		

Tabla B.1: Composición de un ferrofluido tí	pico.
---	-------

CORRECCIÓN DE ERRORES GENÉTICOS. Sintetizando información genética controlada por medio de excitación dirigida del sistema biológico mediante REM, modificando las condiciones del medio ambiente.

MAGNETOTERAPIA ^[# 22 de 2001-VG Belikov] - Estimulo o supresión del funcionamiento de los sistemas sanguíneo, nervioso, endócrino, cardiovascular, etc. Mediante el control diferencial de la aplicación de campos magnéticos, que afectan varios órganos y sistemas en el organismo humano.

Los efectos de CM constantes sobre el organismo son diferentes en el estado normal y en casos de cambios patológicos. Los CM pueden actuar sobre barreras histo-hemáticas (BHH) y barreras hemoencifálicas sangre – cerebro BSC. En particular, el efecto antialérgico del CM está relacionado a su acción anti-inflamatoria y su influencia sobre la permeabilidad sobre las BHH.

Órgano	Efecto observado al aplicar un campo magnético.			
Bazo	Se induce permeabilidad de BHH en los estados normales y patológicos de igual			
	manera.			
Hígado y	Los efectos dependen de la exposición.			
riñón				
Miocardio y pulmones	Con cambios patológicos, disminuye la permeabilidad de BHH sobre 3 a 7			
	exposiciones a CM constante.			
	La permeabilidad BSC incrementa sobre la exposición a CM variante.			
Cerebro	Resultados positivos en tratamiento de:			
	* Desordenes neuronales (polineuritis vegetativa, osteochondrosis vertebral, neuritis			

	diabética) con evidencia reparativa y analgésica en 70 a 95% de los casos ^{[#25 de 2001-} VG Belikov]
Tejido óseo	Acción sedante y favorecimiento de crecimiento en tejido dañado, acelera el proceso de curación de heridas y ulceras.
Venas	Eficiente en pacientes con insuficiencia venosa crónica en periodos pre- y post- operatorios.

La magnetoterapia disminuye el dolor y los síndromes vegetovascular, miotóxico y neurotóxicos. CM variantes (alternados) afectan favorablemente la circulación sanguínea y linfática, reduce los efectos de factores isquemicos, normaliza la coagulación sanguínea. Por el contrario CM constantes reducen las velocidades de coagulación. La exposición a campos magnéticos con varias características puede estimular y suprimir la reactividad del sistema inmune. La acción de CM sobre el proceso de formación de anticuerpos tiene un carácter estimulante.

El máximo efecto terapéutico se da aplicando varios CM individuales. Esto último fue experimentalmente demostrado, que CM in-homogéneos actúan más intensamente sobre objetos biológicos que como lo hacen un campo homogéneo. ^[# 2 de 2001-VG_Belikov]

La medicina magnética puede estar libre de fármacos o contenerlos, pues en muchos casos el efecto terapéutico es debido enteramente al campo magnético constante aplicado. ^[# 68 de 2001-VG_Belikov] La magnetoterapia médica, donde se incluye:

- Magnetocupuntura
- Magnetofarmacología ^[2001-VG Belikov]

Emplea campos magnéticos constantes y/o variables, así como dispositivos electromagnéticos que convierten la corriente alterna en corriente directa. Las fuentes de campo artificial son seleccionados dependiendo del tipo de campos magnéticos requeridos.

Campo magnético	Presente en:	Propiedades
Constante	Magnetos permanentes, hechos en base cerámicos (ferritas) de diversos metales: bario, estroncio, etc.	Retienen su campo por décadas. Exhiben desmagnetización al calentarse entre los 120 – 140 °C, pero recuperan sus propiedades magnéticas casi completamente tras su enfriamiento.
Variantes (alternantes)	 a) Dispositivos con inductor electromagnético de CM. b) Dispositivos con in-ductor solenoide de CM c) Dispositivos que combinan inductores electromagnéticos y solenoides. 	 a) Usados para acción terapeútica de contacto y no-contacto por CM sinusoidales, pulsantes o pulsados. b) Generan CM sinusoidal de elevada v. c) Para terapia de contacto y no-contacto con CM pulsados y sinusoidales.
Pulsantes		

En años recientes – Todos los artículos basados en magnetos permanentes, empleados como acarreadores de medicamento o como dispositivos para magnetopuntura son llamados

magnetotrones y son considerados fuentes artificiales de campo magnético, tradicionalmente están constitutuidos de:

- $Fe_3O_4 = Magnetita$
- $BaO \cdot 6Fe_2O_3 = Ferrita de bario$
- γ -Fe₂O₃ = Maghemita

Dromindad	Magnetita	Maghemita
Propiedad	$Fe_3O_4 = FeO \cdot Fe_2O_3$	γ -Fe ₂ O ₃
Magnetismo macroscópico	Ferrimagnéto	Ferromagnéto
Compuesto	Cristal de coordinación	
	Cúbica, tipo espinel	Cúbica, tipo espinel inversa con
	inversa	vacancias de catiónes
Estructura cristalina	$Fe^{+2} y Fe^{+3}$	Su estructura se considera
		intermedia entre la hematita α -
		Fe ₂ O ₃ y la magnetita Fe ₃ O ₄
Contaminantes presentes	Inevitable presencia de	Se presenta como el contaminante
en su síntesis por vía	iones H ⁺ , grupos (OH) ⁻ y/o	durante la deshidratación de γ-
húmeda.	moléculas de H ₂ O	FeOOH, la oxidación de la
		magnetita a baja temperatura, o
		durante la precipitación de sales de
		Fe de solución.

MAGNETOTERAPIA A LA VENTA EN LA ACTUALIDAD

Actualmente empresas, como: "Ferrit" (St. Petersburg), AKMA (Yugoslavia) ó Elekban y TAi – Ki (Japón); fabrican magnetos medicinales en forma de anillos, discos ó platos, los cuales son empleados de forma exterior al organismo como brazaletes o bandas elásticas en pacientes que sufren *radiculitis* o para magnetoterapia de intracavidad.

Estos magnetos son usualmente de 2 mm de espesor.

La acción de un liverador de fármacos con acarreador magnético, puede ser conducido por varias vías: ^[# 71,72 de 2001-VG_Belikov]

- a) El fármaco está relacionado al complejo acarreador por el campo magnético sobre la pared del contenedor, seguida de la acción del fármaco de acuerdo a un mecanismo usual.
- b) El fármaco (de carácter enzimático) actúa mientras se encuentra enlazado al acarreador inmovilizado sobre la pared del recipiente.
- c) El fármaco es transportado con el acarreador magnético por medio sanguíneo hasta el tejido o células (tumor) de manera directa.

En todos los casos el factor significante es el tipo y diámetro de partícula insertado en vía sanguínea en el cual el complejo acarreador es detenido bajo la acción del campo magnético. Un criterio de eficacia para la liberación del fármaco es aparentemente la concentración del fármaco relacionado al acarreador. Un efecto máximo puede lograrse con un fuertemente localizado fármaco en una dosis mínima. Se espera que el transporte magnético tenga un tiempo de vida corto en el torrente sanguíneo.

DOSIS DE INDUCCIÓN MAGNÉTICA PERMISIBLES. (Rusia)

Niveles máximos a 12 minutos de exposición, para propósitos médicos o bajo condiciones de trabajo en industria son:

 Campo magnético constante. Inducción máxima = 40 μT Debajo de 30KHz, 125 μT
 Campo magnético variable. De 60 KHz a 3 MHz, 30 μT De 3 a 30 MHz, 4 μT

De 30 a 300 MHz, 2 $\mu T.$

La "World Health Organization" (WHO), restringe los niveles máximos de inducción magnética como sigue:

Tiempo exposición	Área sometida	Campo magnético
8h	Cuerpo completo	Constante, 10 mT Alternante, 50 Hz, 1mT
1h	Cuerpo completo	Constante, 20 mT Alternante, 50 Hz, 7mT

De acuerdo a ^[# 11 a 20 de 2001 – VG Belikov] la acción de campos magnéticos por corto tiempo sobre humanos puede ser dañina para un campo magnético con inducción por encima de 5T y para un campo alternante (50 Hz) con inducción por encima de 0.5T.

DESTRUCCIÓN DE CÉLULAS CANCERIGENAS: ^[# 33 a 39 de 2000-Army_Research, 1998-R_Hergt] Necrocitosis selectiva por hipertermia inductiva y apoptosis de células cancerígenas.

Se han establecido bien los parámetros de trabajo:

- Temperatura requerida
- Ciclos de ocupación (hábitat) para choque térmico celular
- Tolerancia a la temperatura de las paredes proteínicas al choque térmico
- Apoptosis
- Rápida termoablación.

El clínicamente hablando, el tratamiento para destruir células cancerígenas por hipertermia, tiene varias ventajas inherentes sobre otras técnicas:

* más efectivo y deseable involucra la imposición de energía térmica para hipertermia es impuesta a un material susceptor directamente dentro de las células marcadas. Esto permita la localización de energía térmica sólo dentro de las células objetivo. Con objeto de ser aceptable para tratamiento de hipertermia para humanos, el material susceptor ó ferrofluido debe:

* Ser inyectable dentro de la estructura celular

- * Poder permanecer localizado en las células objetivo para tratamiento subsecuente
- * Evitar causar complicaciones clínicas.
- * Capaz de mantenerse en suspensión.

*Ser de fácil calentamiento para el correcto proceso de temperatura que minimice el tiempo de exposición de la radiación electromagnética para el paciente.

* Tener una temperatura de Curie que proporcione control preciso de temperatura.

* Tener suficiente propiedades de histéresis, tales que el porcentaje volumétrico de carga de partículas es minimizado.

- Adición de energía sin contacto.
- El calentamiento puede ser muy rápido (~50 °C/s)
- Calentamiento autocontrolado basado en la Temperatura de Curie del material.

Es decir tanto aceptabilidad del dispositivo por el medio, como efectividad del dispositivo.

Dos de las complicaciones para la implementación de las nanopartículas son:

- Partículas selectivas de células específicas como objetivos.
- Optimización de partícula y parámetros de calentamiento para destruir aquellas células con mínimo daño colateral.
 - o Toxicidad
 - o Monodispersidad metabólica de las partículas
 - Eficacia intracelular y extracelular.
 - o Control preciso en la producción de calor sobre el área objetivo.
 - o Patrones de flujo de sangre vis-à-vis
 - o Densidad de tejido.
 - Propiedades de las nanopartículas en un medio biológico reproductible (Poca investigación)
 - Mínima pérdida de fuerza (histéresis magnética), la cual resulta del calentamiento del material.

DIRECCIONAMIENTO MAGNÉTICO y LIBERACIÓN DE MEDICAMENTO

• Radionucleidos

GENERACIÓN DE IMÁGENES POR CONTRASTE.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA DEL CAPITULO 1

- P. Papon, J. Leblond, et. All; <u>The physics of phase transitions, concepts and applications</u>, Springer, Francia 1999, pp. 211 – 239.
- http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_moment#cite_note-1
- Griffiths, David J. (1998). Introduction to Electrodynamics (3rd ed.). Prentice Hall. ISBN 0-13-805326-X., section 6.1
- http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_orbital
- http://www.kentchemistry.com/links/AtomicStructure/quantumnumbers.htm
- http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Results?search_for=+magnetic+moment
- http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetization
- Nicola A. Salping, Magnetic Materials, Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, USA 2003.
- Pankhurst QA, Connolly J, Jones SK, Dobson J. 2003. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. J. Phys. D: Appl Phy. 36:R167-181.

Yi Liu, David J. Sellmyer, Daisuke Shindo, <u>Handbook of Advanced Magnetic Materials</u> Volume I: Advanced Magnetic Materials:Nanostructural Effects Springer, (2006)

BIBLIOGRAFÍA DEL CAPITULO 2

- ✓ Salazar–Alvarez German, <u>Synthesis</u>, characterization and applications of iron oxide <u>nanoparticles</u>. KTH Vetenskap och Konst, PhD Thesis, Sweden (2004), 83p.
- M. A. Willard, L. K. Kurihara, E. E. Carpenter, S. Calvin and V. G. Harris <u>Chemically</u> prepared magnetic nanoparticles, *International Materials Reviews*, (2004), Vol. 49, No. 3-4 p. 125 a 170
- Naval Research Laboratory, Materials Science and Technology Division, Washington, DC 20375, USA.
- ✓ **M. G. Lagally**: Jpn J. Appl. Phys., 1993, 32 1493.
- ✓ **D. Turnbull.** *Acta Metall 1953*, **1**, 684.
- D. J. Shaneield, Organic additives and ceramic processing, with applications in powder metallurgy, ink and paint; 1995, Boston, Kluwer.
- ✓ http://www.mindat.org/min-1856.html (julio / 2009)
- ✓ http://webmineral.com/data/Maghemite.shtml (julio / 2009)
- ✓ **Raymond Chang,** *Química*, (6^a Ed) McGraw-Hill, México 1999, 995 pp.
- C. F. Baes and R. E Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, J. Wiley and Sons, New York, 1976.
- S. Mann, J. Weeb and R. J. P. Williams, *Biomineralization, Chemical and Biochemical Perspectives*. VCH Weinheim Germany Publishers (1989).

- Jing Tang, Matt Myers, Ken A. Bosnick and Louis E. Brus, <u>Magnetite Fe3O4 Nanocrystals:</u> <u>Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics</u>; J. Phys. Chem. B, 107 (2003) pp. 7501 – 7506.
- Pedro Tartaj, María del Puerto Morales, Sabino Veintemillas-Verdaguer, Teresita González-Carreño y Carlos J Serna <u>The preparation of magnetic nanoparticles for</u> <u>applications in biomedicine</u>. J. Phys. D: Appl. Phys., 36 (2003) pp. R182 – R197.
- ✓ Frenkel J and Dorfman J, *Nature*, 126 (1930) pp. 274.
- Steen Mørup, Paramagnetic and Superparamagnetic relaxation phenomena studied by Mössbauer Spectroscopy. Thesis doctoral, Technical University of Denmark Lyngby, 1981, Dinamarca
- Li, Y.; Afzaal, M.; O'Brien, P. <u>The Synthesis of Amine-Capped Magnetic (Fe, Mn, Co, Ni)</u> <u>Oxide Nanocrystals and Their Surface Modification for Aqueous Dispersibility.</u> J. Mater. Chem. (2006), 16, (22), 2175-2180.
- Sun, S.; Zeng, H. <u>Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles</u>. J. Am. Chem. Soc. (2002), 124, (28), 8204-8205.
- ✓ Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. <u>Monodisperse Fe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles.</u> J. Am. Chem. Soc. (2004), 126, (1), 273-279.
- ✓ Yu, W. W.; Falkner, J. C.; Yavuz, C. T.; Colvin, V. L. Synthesis of Monodisperse
- ✓ Iron Oxide Nanocrystals by Thermal Decomposition of Iron Carboxylate Salts. Chem.
- ✓ Commun. 2004, (20), 2306-2307.
- ✓ Rockenberger, J.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. A New Nonhydrolytic Single-
- ✓ Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides. J.
- ✓ Am. Chem. Soc. 1999, 121, (49), 11595-11596.
- ✓ Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H. B. Synthesis of Highly
- ✓ Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection
- ✓ Process. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, (51), 12798-12801.
- **Redl, F. X.;** Black, C. T.; Papaefthymiou, G. C.; Sandstrom, R. L.; Yin, M.; Zeng,
- ✓ H.; Murray, C. B.; O'Brien, S. P. Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of
- ✓ Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, (44),
- ✓ 14583-14599.
- ✓ Teng, X.; Yang, H. Effects of Surfactants and Synthetic Conditions on the Sizes
- ✓ and Self-Assembly of Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles. J. Mater. Chem. 2004,
- ✓ 14, (4), 774-779.
- ✓ Jana, N. R.; Chen, Y.; Peng, X. Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn,
- ✓ Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals Via a Simple and General Approach. Chem. Mater. 2004,
- ✓ 16, (20), 3931-3935.
- ✓ Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J. G.; Noh, H. J.; Kim, J. Y.; Park, J. H.;
- ✓ Hwang, N. M.; Hyeon, T. Ultra-Large-Scale Syntheses of Monodisperse Nanocrystals.
- ✓ _at. Mater. 2004, 3, (12), 891-895.
- ✓ Wang, J.; Sun, J.; Sun, Q.; Chen, Q. One-Step Hydrothermal Process to Prepare
- ✓ Highly Crystalline Fe3O4 Nanoparticles with Improved Magnetic Properties. Mater. Res.

- ✓ Bull. 2003, 38, (7), 1113-1118.
- David Fairhurst and Robert W. Lee, <u>Particulate Suspensions, aggregation, agglomeration –</u> <u>How to avoid aggravation when formulating particulate suspensions</u>. *Drug Delivery Technology*, Vol. 8, No. 8, (2008) 48 – 52 pp.
- Müller RH, Jacobs C. Kayser O. <u>Nanosuspensions as particulate drug formulations in</u> <u>therapy: rationale for development and what we can expect for the future.</u> *Adv. Drug. Deliv. Rev.* (2001); 23:47, Vol. 1, 3p.
- Huang, P. M.; Wang, M. K., Auerswald, K., Stanjek, H., Bigham, J. M., In Advances in Geoecology; Eds.; International Development Centre: Ottawa, Canada, (1997); Vol. 30, p 241.
- ✓ http://www.ferreconsulting.com/i_emulsionantes.html
- http://ciencia.glosario.net/ecotropia/surfactante-9371.html

BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 3

- Cheng F-Y, Su C-H, Yang Y-S, Yeh C-S, Tsai C-Y, Wu C-L, Wu M-T and Shieh D-B 2005 Biomaterials 26 729–38
- Chenjie Xu and Shouheng Sun, <u>Superparamagnetic nanoparticles as targeted probes for diagnostic and therapeutic applications</u>, *Dalton Trans.*, 2009.
- Chen-Wen Lu, Yann Hung, Jong-Kai Hsiao, Ming Yao, Tsai-Hua Chung, Yu-Shen Lin, Si-Han Wu, Szu-Chun Hsu, Hon-Man Liu, Chung-Yuan Mou, Chung-Shi Yang, Dong-Ming Huang, and Yao-Chang Chen, <u>Bifunctional Magnetic Silica Nanoparticles for Highly</u> <u>Efficient Human Stem Cell Labeling</u>, *Nano Letters* 2007, Vol. 7, No. 1 149-154.
- Chen J P, Sorensen C M, Klabunde K J, Hadjipanayis G C, Devlin E and Kostikas A, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 9288.
- Bacri J. C, Perzinki R, Salin D, Cabuil V and Massart R, 1986 J. Magn. Magn. Mater. 62, 36.
- Caizer C. <u>T2 law for magnetite-based ferrofluids</u>, 2003 J. Phys.: Condens. Matter, 15, 765 -776.
- Söffge F. and Schmidbauer E. 1981, J. Magn. Magn. Mater. 24, 54.
- **♦** Charles S. W. 1995 *Rom. Rep. Phys.* 47, 249.
- * Morozov K I 1987 Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 51 32
- ♦ Cebers A 1990 J. Magn. Magn. Mater. 85 20
- Suyevich Yu A and Ivanov A O 1993 *Physica* A 190 276

BIBLIOGRAFÍA –ANEXO A

- N.A. Eissa and G. Denardo, *Applications of Nuclear gama Resonance Spectroscopy* (*Mössbauer Spectroscopy*), World Scientific, 1988
- Steen Mørup, Paramagnetic and Superparamagnetic relaxation phenomena studied by *Mössbauer Spectroscopy*. Thesis doctoral, Technical University of Denmark Lyngby, 1981, Dinamarca.
- Steen Mørup, J. A. Domesic and H. Topsøe, <u>Magnetic Microcrystals</u>, *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol. II, R. L. Cohen. Academic Press, New York, 1980, 1 a 53.
- http://en.wikipedia.org/wiki/Superparamagnetic
- W. F. Brown, Jr., J. Appl. Phys., 30 Suppl., 1308 (1959).
- W. F. Brown, Jr., J. Appl. Phys., 34 Suppl., 1319 (1963).
- Aharoni, *Phys. Rev.*, 135, A447 (1964).
- Aharoni, *Phys. Rev.*, 177, 793 (1969).
- Aharoni, *Phys. Rev.*, B7, 1103 (1973).
- Aharoni and I. Eisenstein *Phys. Rev.*, B11, 514 (1975).
- Eisenstein and A. Aharoni *Phys. Rev.*, B16, 1278 (1977).
- Eisenstein and A. Aharoni Phys. Rev., B16, 1285 (1977).
- F. G. West, J. Appl. Phys., 32, Suppl. 2495 (1961).
- (Superparamag_Lectures)http://lmis1.epfl.ch/webdav/site/lmis1/shared/Files/Lectures/Nanot echnology%20for%20engineers/Archives/2004_05/Superparamagnetism.pdf
- [S1] C. Cosmelli, P. Carelli, M.G. Castellano, F. Chiarello, Palazzi G. Diambrini, R. Leoni, and G. Torrioli, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), 5357.
- [S2] J.R. Friedman, V. Patel, W. Chen, S.K. Tolpygo, and J.E. Lukens, *Nature* 406 (2000), 43.
- [S3] J.M. Martinis, M.H. Devoret, and J. Clark, *Phys. Rev. B* **35** (1987), 4682.
- [S4] R. Rouse, S. Han, and J.S. Lukens, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 514.
- [S5] P. Silvestrini, V.G. Palmieri, B. Ruggiero, and M. Russo, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 3046.
- [S6] R.F. Voss and R.A. Webb, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981), 265.
- [S7] Goong Chen, David A. Church, Bethold-George Englert, Carten Henkel, Bern Rohwedder, Marlan O. Scully and M. Suhail Zuvairy. *Quantum computing devices*. *Principles, Designs, and Analysis*. Champman & hall/CRC – Boca Raton London New York, 2007.
- [S8] Samuel Maguire-Boyle and Andrew R. Barron. Theory of a superconducting quantum interference device (SQUID) mayo 2009
- [S9] Joey Lambert. The physics of superconducting Quantum Interference Devices (SQUIDs) December 2008
- [S10] Jean Frederic Isingizwe Nturambirwe. Superconducting Quantum Interface Device (SQUID) Magnetometers: Principles, Fabrication and Applications. African Institute for Mathematical Sciences (AIMS), May 2010
- [S11] Richard Turton, The physics of solids, second ed., no. 0 19 850352 0, Oxford University press, Great Clarendon Street, Oxford OX2 6DP, 2002.
- [S12] Rizwan Akram, fabrication and optimization of RF-SQUIDs and SQUID integration assembly for high resolution magnetic imaging system, Phd, Bilkent University, August 2005.
- [S13] Hong-Chang Yang, SQUID : The most sensitive detector of magnetic ux, Tamkang Journal of Science and Engineering 6 (2003), no. 1, 918

BIBLIOGRAFÍA ANEXO B

2000 – Army_Research [1,2,4-13] http://www.fero.com/usa/ferrofluid_technology_overview.htm **R. Hergt,** W. Andrä, C. G. d' Ambly, et al., IEEE Trans. Magn. 34 (1998) p. 3745.