



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **SIMULACIÓN MONTE CARLO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE MAGNETITA**

**Juanita Londoño Navarro**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Manizales  
Colombia  
2023



# **SIMULACIÓN MONTE CARLO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE MAGNETITA**

**Juanita Londoño Navarro**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ciencias-Física**

Director (a):

Ph.D., Elisabeth Restrepo Parra.

Grupo de Investigación:

PCM COMPUTATIONAL APPLICATIONS

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad De Ciencias Exactas y Naturales

Manizales

Colombia

2023



*Para Celeste y Matteo  
mis amores.*



## **Declaración de obra original**

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Juanita Londoño Navarro

Fecha 03/02/2023

## **Agradecimientos**

A mi linda Celeste por brindarme cada día la inspiración y fortaleza para continuar.

A mi madre, que siempre está dispuesta a apoyarme de todas las maneras posibles en todos los aspectos de mi vida, sin su ayuda tal vez no estaría escribiendo estas páginas.

A Karel mi compañero de camino que siempre ha creído en mí y me apoyó incondicionalmente para poder culminar este proyecto.

A mi pequeño, que llegó a acompañarme al final.

A la respetada profesora Elisabeth Restrepo Parra, que durante tanto tiempo fue un apoyo constante para la culminación de esta tesis. Al Magister Jose Antonio Valencia Aricapa por todo su apoyo, capacitación y guía en la realización de este trabajo.

A la Universidad Nacional de Colombia, por ser mi institución formadora, por brindarme la oportunidad de cursar mi maestría con una beca y darme la oportunidad de retomar mis estudios para así culminar este trabajo.

A la divinidad y a la vida.



## Resumen

### **SIMULACIÓN MONTE CARLO DE NANOPARTICULAS MAGNÉTICAS DE MAGNETITA**

Las nanopartículas han sido ampliamente estudiadas y empleadas en la comunidad científica y en la industria por sus innumerables aplicaciones. Los estudios computacionales reportados en la literatura se han enfocado en estudiar nanopartículas aisladas o sistemas de nanopartículas, separando ambos escenarios en diferentes modelos. En esta tesis de maestría se planteó la unificación de ambos modelos: desde un escenario atomístico donde las nanopartículas se simularon individualmente se emplearon los resultados obtenidos como datos de entrada para simular sistemas de nanopartículas magnéticas. Adicionalmente, se estudiaron las propiedades magnéticas de los sistemas de nanopartículas al variar su distribución de tamaños y la concentración de partículas. En el escenario atomístico, se modelaron y simularon nanopartículas individuales de Magnetita de diferentes tamaños empleando el método Monte Carlo, el modelo de Heisenberg clásico y el algoritmo Metropolis con el fin de estudiar los efectos de la temperatura, el campo magnético y el tamaño en las propiedades magnéticas de las nanopartículas. Para el estudio de los sistemas de nanopartículas se empleó el método Monte Carlo, el modelo de Heisenberg clásico y el algoritmo Metrópolis para estudiar la influencia de la concentración y la distribución de tamaños. A partir de los resultados obtenidos del estudio de la concentración y la distribución de tamaños de los sistemas, se pudo detallar que la respuesta magnética de estos sistemas es mayormente gobernada por la temperatura, variables como la concentración de partículas y el campo magnético aplicado toman una influencia secundaria dado que sus efectos son bastante notorios a bajas temperaturas y se evidencian levemente con el aumento de la temperatura. Adicionalmente, se encontró una mejor respuesta magnética para valores más pequeños de la desviación estándar en los sistemas de nanopartículas, debido a la presencia de nanopartículas más grandes dentro de los sistemas que presentan menores desviaciones. Finalmente, se encontró una marcada diferencia con el modelo principal reportado en

literatura para la simulación de sistemas de nanopartículas, puesto que este no toma en cuenta variables como la temperatura y el campo magnético externo aplicado para la obtención de los valores de magnetización total de las nanopartículas.

**Palabras clave: Método de Monte Carlo, algoritmo de Metrópolis, nanopartículas, sistemas de nanopartículas, Magnetita.**

## **Abstract**

### **MONTE CARLO SIMULATIONS OF MAGNETITE MAGNETIC NANOPARTICLES**

Nanoparticles are currently widely studied and used in the scientific community and in industry due to their innumerable applications. The computational studies reported have been focused on studying isolated nanoparticles or nanoparticle systems, separating both scenarios into different models. In this master's thesis, the unification of both models is proposed: starting from an atomistic scenario where the nanoparticles are simulated individually, the results obtained were used as input data to simulate nanoparticle systems. The influence in the magnetic properties of nanoparticles systems size distribution and concentration were also studied. In the atomistic scenario, individual Magnetite nanoparticles of different sizes were modeled and simulated: Monte Carlo method and the classical Heisenberg model were used in order to study the effects of temperature, magnetic field and nanoparticles sizes in the magnetic properties. For the study of nanoparticle systems, Monte Carlo method and the Metropolis algorithm were used to study the influence of concentration and size distribution. A marked difference was found with the models proposed in the literature for nanoparticle systems, these models do not take into account variables such as temperature and magnetic field for obtaining the nanoparticles total magnetization. Based on the results obtained from the study of the concentration and size distribution of nanoparticle systems, it was detailed that the magnetic response of these systems is mainly governed by temperature, variables such as the concentration of particles and the applied magnetic field take a secondary influence since its effects are only noticeable at low temperatures. Likewise, a better magnetic response was found for smaller values of the standard deviation of nanoparticle systems.

**Keywords: Monte Carlo method, Metropolis algorithm, nanoparticles, nanoparticle systems, Magnetite.**

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen.....</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras .....</b>	<b>XIV</b>
<b>Lista de tablas .....</b>	<b>XVIII</b>
<b>Lista de símbolos.....</b>	<b>XIX</b>
<b>1. Introducción y estado del arte .....</b>	<b>22</b>
<b>2. Fundamentación teórica.....</b>	<b>31</b>
2.1 Magnetismo .....	31
2.1.1 Clasificación de los materiales magnéticos .....	32
2.2 Interacción de intercambio .....	33
2.3 Anisotropía.....	34
2.3.1 Anisotropía magnetocristalina .....	34
2.3.2 Anisotropía de superficie .....	35
2.4 Modelo de Heisenberg.....	35
2.5 Introducción al micromagnetismo.....	36
2.6 Teoría de dominios .....	37
2.7 Nanopartículas magnéticas.....	39
2.7.1 Nanopartículas monodominio .....	39
2.8 Sistema de partículas .....	41
2.9 Interacción dipolar.....	42
2.10 Método Monte Carlo .....	43
2.10.1 Muestreo por importancia.....	44
2.10.2 Proceso de Markov .....	45
2.11 Algoritmo Metrópolis .....	45
<b>3. Sistema de estudio y modelos computacionales .....</b>	<b>47</b>
3.1 Propiedades de la magnetita.....	47
3.2 Diseño de las nanopartículas individuales-modelo atomístico.....	50
3.3 Diseño del Hamiltoniano para el modelo atomístico .....	54
3.4 Diseño de sistemas de nanopartículas.....	57

---

3.5	Diseño del Hamiltoniano para sistema de nanopartículas .....	62
<b>4.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>65</b>
4.1	Nanopartículas individuales.....	65
4.1.1	Dependencia de la magnetización respecto al tamaño .....	65
4.2	Sistemas de nanopartículas .....	75
4.3	Comparación de modelos.....	83
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>85</b>
5.1	Nanopartículas individuales.....	85
5.2	Sistemas de nanopartículas .....	86
5.3	Recomendaciones .....	87
<b>A.</b>	<b>Anexo: Productos .....</b>	<b>88</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>89</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1.1:</b> Clasificación de nanoestructuras basada en sus dimensiones: (a) Nanopartículas (b) Clusters (c) Nanohilos (d) Fibras (e) Láminas (f) Impresiones de superficies (g) Pillars (h) Dispositivos MEMS (electromecánicos) .....	23
<b>Figura 2.1:</b> Representación esquemática del ordenamiento magnético.....	32
<b>Figura 2.2:</b> Representación esquemática de los modelos de Heisenberg e Ising. ....	36
<b>Figura 2.3:</b> Representación esquemática de los dominios magnéticos de un material ferromagnético y de sus paredes de dominio (figura izquierda).....	39
<b>Figura 2.4:</b> Ilustración esquemática de la coercitividad según el tamaño de las nanopartículas. ....	40
<b>Figura 2.5:</b> Ilustración esquemática de nanopartículas interactuantes. (a) partículas aisladas, (b) nanopartículas interactuantes formando un estado dipole-glass (vidrio de dipolos) y (c) nanopartículas formando una cadena con los dipolos magnéticos alineados.....	42
<b>Figura 2.6:</b> Representación esquemática de la interacción dipolar en un sistema de partículas.....	43
<b>Figura 3.1:</b> Representación esquemática del ordenamiento magnético Planos de la celda unidad de la magnetita, cada cuadrícula representa 1/8 de la celda unidad. Los átomos tienen la siguiente configuración: iones de Fe tipo A (rosa), iones de Fe tipo B (azules) y oxígenos (gris). Elaboración propia.....	48
<b>Figura 3.2:</b> Celda unidad de la magnetita: iones de Fe tipo A (rosa), iones de Fe tipo B (azules) y oxígenos (gris). Elaboración propia. ....	49

<b>Figura 3.3:</b> Nanopartícula de magnetita de un diámetro de 6 celdas unidad. Los átomos tienen la siguiente configuración: iones de Fe tipo A (rosa), iones tipo B de Fe <sup>3+</sup> (morado) y iones tipo B de Fe <sup>2+</sup> (azul claro).....	49
<b>Figura 3.4:</b> Representación esquemática de: a. modelo CSL y b. modelo CSSL.....	51
<b>Figura 3.5:</b> Curva Keff vs 1/D: ajuste con el modelo CSL (curva verde) y para el modelo CSSL (curva roja).....	52
<b>Figura 3.6:</b> Dependencia temporal de la energía para nanopartículas de tamaño 12 celdas unidad, para una temperatura de 300K (gráfica superior) y 700 K (gráfica inferior).....	57
<b>Figura 3.7:</b> Distribución de tamaños de un sistema de 300 nanopartículas con $\mu_{m1} = 20,06$ L y $\sigma_1 = 2,38$ L, (Figura superior) y su respectiva representación espacial dentro de una caja de volumen constante (Figura inferior).....	59
<b>Figura 3.8:</b> Representación espacial dentro de una caja de volumen constante para la distribución de tamaños $\mu_{m1} = 20,06$ L y $\sigma_1 = 2,38$ L: a una concentración de 100 nanopartículas (Figura izquierda) y una concentración de 200 nanopartículas (Figura derecha).....	60
<b>Figura 3.9:</b> Dependencia temporal de la energía para un sistema de 300 nanopartículas, para una temperatura de 312K (gráfica izquierda) y 1300 K (gráfica derecha).....	64
<b>Figura 4.1:</b> Figura a: Dependencia de la magnetización respecto a la temperatura, en ausencia de campo magnético. Figura b: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en ausencia de campo magnético. Se muestran los resultados para los tamaños 5, 10, 15, 20 y 25 celdas unidad (L)...	66
<b>Figura 4.2:</b> Representación gráfica de la temperatura crítica en función del inverso del tamaño de las nanopartículas (1/L).....	68
<b>Figura 4.3:</b> Figura a: Dependencia de la magnetización respecto a la temperatura para L12, Figura b: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para L12. Se muestran los resultados para los campos 0T, 3.5T y 10T) .....	69

- Figura 4.4:** Dependencia de la magnetización respecto al tamaño, en ausencia de campo magnético para una temperatura de 1300K (rombos rojos), 806K (círculo verde), 312K (estrella naranja) y 1K (triángulo hacia la derecha azul)..... 70
- Figura 4.5:** Dependencia de la magnetización respecto al tamaño, para una temperatura de 312K, para diferentes campos magnéticos: 0T (diamante azul), 3.5T (estrella naranja) y 10 T (curva superior verde). ..... 72
- Figura 4.6:** Coeficiente de determinación R2 en función de la temperatura: en ausencia de campo (círculo morado), a 3,5T (triángulo azul) y 10T (estrella verde) .. 74
- Figura 4.7:** Magnetización Vs Cantidad de partículas, para campo 10 T (círculo morado), 3.5 T (estrella verde) y 0T (triángulo rojo). Todas las simulaciones fueron realizadas a una temperatura de 312K con una media de 20,06 celdas unidad y una desviación estándar de 2,38 celdas unidad (distribución 1).. ..... 76
- Figura 4.8:** Magnetización Vs Cantidad de partículas, para campo 10 T a una temperatura de 1K (círculo morado) y a una temperatura de 312K (estrella azul). La curva de triángulos naranja se simuló a una temperatura de 312K en ausencia de campo magnético. Todas las simulaciones fueron realizadas con una media de 20,06 celdas unidad y una desviación estándar de 2,38 celdas unidad.. ..... 77
- Figura 4.9:** Magnetización Vs Cantidad de partículas, para diferentes campos: 10 T (círculo rojo), 3,5 T (estrella naranja), 10T (triángulo azul) a una temperatura de 1 K. Todas las simulaciones se realizaron para una media de 20,06 celdas unidad y una desviación estándar de 2,38 celdas unidad... ..... 78
- Figura 4.10:** Magnetización Vs Cantidad de partículas, para diferentes temperaturas: 1K (círculo morado), 3,12K (estrella naranja), 806 K (triángulo azul) y 1300K (rombo verde) en ausencia de campo magnético (0T). Todas las simulaciones se realizaron para una media de 20,06 celdas unidad y una desviación estándar de 2,38 celdas unidad... ..... 79
- Figura 4.11:** Magnetización Vs Cantidad de partículas, para diferentes distribuciones de tamaño. Distribución 1 (círculo rojo). Distribución2 (triángulo azul). Distribución 3 (estrella verde). Distribución4 (diamante naranja). Todas las simulaciones se realizaron para una temperatura de 312K y un campo de 0T..... 80



**Figura 4.12:** Distribución de tamaños par un ensamble de 300 nanopartículas. Gráfica superior: distribución de tamaños para una media de 13,39 celdas unidad y una desviación estándar de 4,21 celdas unidad. Gráfica inferior: distribución de tamaños para una media de 13,39 celdas unidad y una desviación estándar de 2,00 celdas unidad.....82

**Figura 4.13:** Magnetización Vs Cantidad de partículas, a una temperatura de 312 K: modelo reportado en la literatura (triangulo hacia abajo verde) a un campo de 10T. Valores obtenidos en nuestro trabajo para: un campo de 10T (círculo morado), 3.5t (diamante rojo) y 0T (triángulo hacia arriba naranja). Todas las simulaciones se realizaron para una media de 20,06 celdas unidad y una desviación estándar de 2,38 celdas unidad. En la parte interna de la figura se muestra un acercamiento entre 0 y 16 A/m.....83

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 2-1:</b> Descripción del algoritmo Metrópolis.....	46
<b>Tabla 3-1:</b> Tamaños simulados de las nanopartículas individuales de magnetita.....	53
<b>Tabla 3-2:</b> Algoritmo para el cálculo de la relajación del sistema.....	56
<b>Tabla 3-3:</b> Distribuciones de tamaños de los sistemas de partículas. ....	58
<b>Tabla 4-1:</b> Distribuciones de tamaño simuladas en la figura 4.11. Las unidades del diámetro medio y la desviación estándar están en unidades de celda unidad (L). ....	81

## Lista de Símbolos

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$a$	Constante de red	$m$	
$\vec{B}$	Campo magnético externo aplicado	T	
$D$	Diámetro de la nanopartícula	m	
$d$	Diámetro de la región Shell	m	
$e$	Carga del electron	C	$-1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
$E_{dip}$	Interacción dipolar	eV	Ec.2.14
$E_s$	Energía superficial	eV	Ec.2.8
$E_{ex}$	Energía de intercambio entre dominios magnéticos	eV	Ec.211
$E_z$	Interacción Zeeman	eV	Ec. 2.3
$H$	Hamiltoniano	eV	Ec 2.9
$H_{ex}$	interacción de intercambio	eV	Ec.2.5
$J$	Integral o constate de intercambio	eV	Ec. 2.4
$K_B$	Constante de Boltzman	$\frac{J}{K}$	$1,3807 \times 10^{23}$
$K_i$	constante de anisotropía magnetocristalina	$\frac{eV}{spín}$	
$K_s$	Constante de anisotropía superficial	$\frac{eV}{spín}$	
$\vec{l}$	Momento angular	J s	
$l_{ex}$	Longitud de exchange o de intercambio	m	Ec.2.12
$m_e$	Masa del electrón	Kg	$9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
$M$	Magnetización	$\frac{A}{m}$	
$r_c$	Radio crítico	m	Ec.2.13
$T$	Temperatura	K	
$V$	Volumen del sistema	$m^3$	

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\vec{\mu}$	Momento magnético del electrón	$\frac{J}{T}$	Ec. 2.1
$\mu_0$	Permeabilidad magnética en el vacío	$\frac{Tm}{A}$	$4\pi \times 10^{-7}$
$\mu_B$	Magnetón de Bohr	$Am^2$	$9.274 \times 10^{-24}$
$\hbar$	constante de Planck dividida por $2\pi$	J s	$1,054\ 571\ 817 \times 10^{-34}$





# 1. Introducción y estado del arte

Durante los últimos años, la comunidad científica se ha enfocado cada vez más en el desarrollo y en el estudio de la nanociencia. Los avances que se han obtenido han surgido gracias al contacto que puede tener hoy en día el ser humano con escalas atómicas, tanto en su manipulación como en su observación. Se han desarrollado y descubierto nuevos materiales que, a escala nanométrica, presentan comportamientos diferentes a su correspondiente en bloque, es decir, las propiedades físicas observadas a escala nanométrica y atómica difieren de las propiedades observadas a escalas mayores. Los materiales que presentan dichas dimensiones son conocidos como nanomateriales y se clasifican según sus dimensiones de la siguiente manera (figura 1.1) [1]: Nanomateriales 0D: Todas sus dimensiones se encuentran en el rango de los nanómetros. Dentro de este grupo se incluyen las nanopartículas: fullerenos, nanoarcillas, nanodiamantes y puntos cuánticos.

Nanomateriales 1D: Dos de sus dimensiones son del orden de los nanómetros. Dentro de estos se encuentran: nanotubos, nanohilos, nanobarras y nanofibras.

Nanomateriales 2D: Una de sus dimensiones es nanométrica, las láminas hacen parte de este grupo: grafeno, nanopelículas o películas delgadas y nanorecubrimientos.

Nanomateriales 3D: No presentan dimensiones nanométricas, pero se componen de nanoestructuras (bloques nanoestructurados). Algunos ejemplos son: bloques macrométricos formados de nanopartículas, materiales compuestos por múltiples nanocapas, entre otros.

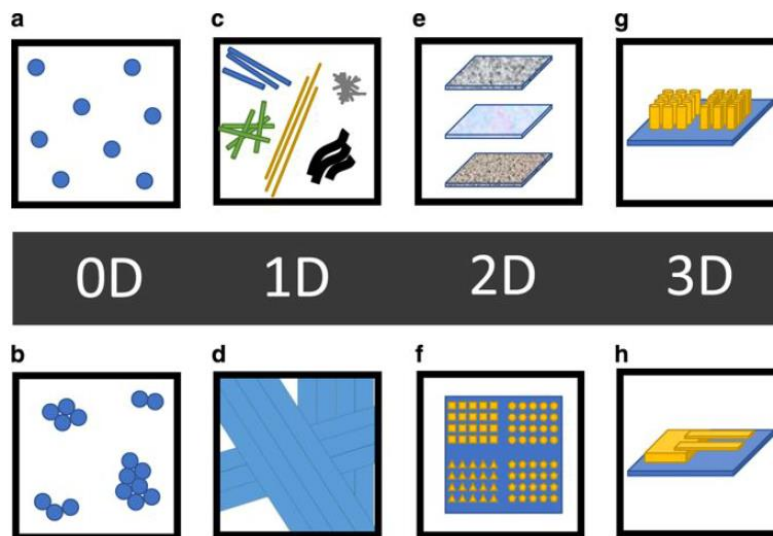


Figura 1.1. Clasificación de nanoestructuras basada en sus dimensiones: (a) Nanopartículas (b) Clusters (c) Nanohilos (d) Fibras (e) Láminas (f) Impresiones de superficies (g) Pillars (h) Dispositivos MEMS (electromecánicos) [2]

Dentro de estos nanomateriales, las nanopartículas (1-100 nm) son ampliamente estudiadas, ya que presentan propiedades específicas y novedosas, debido a su reducido tamaño y debido a los efectos superficiales, los cuales dominan sobre los del resto de la partícula. Las nanopartículas son utilizadas según su composición en diferentes campos: en agricultura como agentes antifúngicos [3], fluidos de perforación [4], biosensores de drogas ilícitas y patógenos [5,6], producción de biocombustible [7], industria cosmética [8], entre muchos otros.

En la amplia gama de nanopartículas se pueden encontrar las que presentan comportamientos magnéticos, exhibiendo propiedades como el superparamagnetismo, tunelamiento cuántico de la magnetización, mejores respuestas coercitivas, entre otras [9,10]. Estas propiedades permiten que tengan gran aplicabilidad en dispositivos de grabación de alta densidad [10], ingeniería tisular, resonancia magnética nuclear, administración de fármacos y genes, tratamiento del cáncer, biotecnología, entre otras [11,12].

Una de las aplicaciones en el campo de la medicina, es el uso de nanopartículas magnéticas para tratamiento contra el cáncer (hipertermia) [11,13], donde se usan campos

magnéticos para producir la muerte de las células cancerígenas a las cuales se han adherido nanopartículas magnéticas. Dada la alta sensibilidad de las células cancerígenas al aumento de la temperatura, se logra producir la muerte celular debido al calentamiento del tejido; lo anterior no ocurre en las células sanas dado que estas pueden regenerarse después de haber sido sometidas a altas temperaturas. Así mismo, las investigaciones sobre el uso de nanopartículas magnéticas como vehículos de material radiactivo en el campo de la medicina nuclear también han crecido en los últimos años [14]. Para la terapia y el diagnóstico de tumores se emplean nanopartículas magnéticas que han sido recubiertas con el conjunto del fármaco y el material radiactivo, denominado radiofármaco, el cual es utilizado para realizar el diagnóstico y el tratamiento del tumor; así mismo, se busca que estos vehículos sean biocompatibles y puedan ser introducidos en el cuerpo humano.

Las nanopartículas también han sido utilizadas en el tratamiento de aguas, debido a su alta absorbencia, su fácil manipulación y debido a que pueden separarse de fases acuosas gracias a la modificación funcional de su superficie [15,16]. Las nanopartículas son embebidas en una solución acuosa que presenta algún contaminante; dicho contaminante es absorbido por las nanopartículas y posteriormente son removidos del agua usando campos magnéticos, que atraen al conjunto nanopartícula-contaminante, logrando de esta manera purificar el agua.

En la naturaleza se pueden encontrar diferentes materiales que contienen nanopartículas: rocas, organismos vivos, cerámicas, entre otros. La presencia de nanopartículas de magnetita en las rocas ha permitido estudiar la información geomagnética que ha sido grabada en las rocas durante años, lo cual ha permitido tener conocimiento sobre la orientación del campo magnético terrestre a través de los años. Lo anterior ha representado un gran avance para el paleomagnetismo. En el nervio trigémino de las palomas también se han encontrado nanopartículas de magnetita, lo que permite estudiar la capacidad de estas aves de navegar y de orientarse a través de la detección del campo magnético terrestre [17].

Es importante resaltar que el estudio de las nanopartículas se puede realizar desde dos escalas: atómica y mesoscópica. En escala atómica se estudian las propiedades de nanopartículas individuales y en la escala mesoscópica se estudian sistemas (ensambles)



---

de nanopartículas, que reflejan comportamientos colectivos debido a las interacciones que existen entre las partículas. El estado base de las nanopartículas y el material en bloque presentan diferentes configuraciones, puesto que en el bloque se pueden presentar configuraciones multidominios que permiten reducir la energía del sistema, mientras que en las nanopartículas se presentan configuraciones estables mono dominio: toda la nanopartícula se comporta como un macro momento debido a la interacción magnética entre los momentos de los átomos que la componen. Los modelos y simulaciones computacionales han sido herramientas ampliamente utilizadas en el estudio de este tipo de nanomateriales dado que han permitido comprender la fenomenología de las propiedades observadas en la experimentación y, además, la predicción de nuevas posibles aplicaciones [17]. Entre las técnicas de simulación utilizadas, el método Monte Carlo, con la implementación del algoritmo Metrópolis, ha sido ampliamente empleado en el estudio de las propiedades magnéticas de las nanopartículas, tanto individualmente como en ensambles [18-26] favoreciendo el entendimiento de las distintas propiedades físicas y fenomenológicas de las nanopartículas.

Un parámetro muy importante en estos modelos y simulaciones es la anisotropía superficial. Se han realizado estudios sobre la influencia y efectos de la anisotropía superficial en las propiedades magnéticas de las nanopartículas individuales [27-28]. Se ha encontrado la gran influencia que ejerce la constante de anisotropía superficial en el comportamiento magnético. Otro factor importante que ha sido estudiado con este método, ha sido la influencia del tamaño de las nanopartículas en las propiedades físicas. En su tesis doctoral sobre nanopartículas de magnetita, J. Mazo [29] estudió por medio de simulaciones Monte Carlo la influencia del diámetro en la estequiometría de las nanopartículas de magnetita. El autor pudo observar que, para diámetros mayores de 5 nm las nanopartículas son estequiométricas a diferencia de tamaños menores. También estudió el efecto que producía el cambio de la construcción de la nanopartícula en su estequiometría, si la posición central la ocupaba un oxígeno o un ion de hierro. No obstante, encontró cómo a medida que el diámetro de la nanopartícula aumentaba, las nanopartículas eran estequiométricas sin importar el tipo de átomo desde el cuál se construyera la nanopartícula. Mazo también modeló, por medio del cambio de los valores de la constante de anisotropía superficial, diferentes ambientes de recubrimiento, en los cuales pueden estar sometidas las nanopartículas de magnetita encontrando valores de coercitividad más altos para constantes de anisotropías más grandes.

---

Así mismo, se ha investigado la dependencia de la magnetización de saturación de las nanopartículas respecto al tamaño en ensambles de nanopartículas, encontrando una gran concordancia con los resultados obtenidos por medio de simulaciones Monte Carlo con los obtenidos experimentalmente: la magnetización de saturación decrece a medida que el diámetro de las nanopartículas disminuye [30-36]. En otros trabajos recientes como los de Kadiri et al, [37] se estudiaron los efectos de tamaño y forma de nanopartículas cúbicas por medio del método Monte Carlo. Vasilakaki y sus colaboradores [38] estudiaron los efectos de tamaño y forma en la susceptibilidad magnética de nanopartículas Core/Shell, encontrando una mejor respuesta magnética en las nanopartículas compuestas por un Core ferromagnético y un Shell ferrimagnético para aplicaciones en hipertermia.

Fenómenos como el superparamagnetismo han sido estudiados empleando el método Monte Carlo y se han planteado modelos de nanopartículas mono-dominio para describir el comportamiento superparamagnético y ciertos efectos debido a las interacciones que ocurren entre partículas [39]. Este modelo representa la magnetización de la nanopartícula por un solo macro momento, cuya magnitud está dada por la magnetización de saturación del material del que esté compuesto la nanopartícula y su respectivo volumen. Schaller et al [20] emplearon este modelo para estudiar sistemas multicore de nanopartículas de magnetita. El sistema consistía en una muestra de 101 nanopartículas con una distribución de tamaños específica que estaban en contacto con al menos una partícula; concluyeron que la anisotropía y la interacción entre partículas contribuyen a disminuir la magnetización, contrario a la influencia de la distribución de tamaños que incrementa el valor de la magnetización. Russier [40] encontró los mecanismos por los cuales la anisotropía uniaxial y cúbica de nanopartículas magnéticas mono-dominio interactuantes influyen sobre la temperatura de bloqueo de los ensambles de nanopartículas.

Recientemente, se publicó un trabajo de simulaciones Monte Carlo de ensambles de nanopartículas de óxidos de hierro dispersas en un volumen de simulación [41]. Se estudiaron las propiedades magnéticas y la influencia de la dispersión de tamaños, la anisotropía de las nanopartículas y la interacción dipolar entre partículas. Los investigadores encontraron que la respuesta magnética cambia significativamente, según la orientación de los ejes fáciles de magnetización de las nanopartículas; además, se detalló la forma en que la distribución de tamaños ejerce un importante rol en las propiedades magnéticas cuando se emplean nanopartículas de mayores tamaños. También realizaron la comparación entre los resultados obtenidos con las simulaciones

---

Monte Carlo con resultados de trabajos experimentales que ellos mismos realizaron, hallando que, al emplear dentro de las simulaciones los parámetros obtenidos de los ajustes a las curvas experimentales, se reprodujeron cuantitativamente bien las curvas de magnetización de una muestra líquida (las partículas rotan en el medio) a 300K, confirmado la validación del modelo para esta temperatura.

Nguyen Lan y Hoang Hai [22] encontraron, por medio de simulaciones Monte Carlo, que la concentración de nanopartículas de maghemita y la distribución de tamaños influyen en la respuesta magnética, acorde a los datos obtenidos experimentalmente: la temperatura de bloqueo de las nanopartículas a campos bajos incrementa para sistemas diluidos y decrece para sistemas de alta concentración. La concentración de partículas ha demostrado también tener una gran importancia en ciertas aplicaciones en las que son empleadas las nanopartículas. Un ejemplo es el trabajo de Banaee [42] quien estudió, por medio de simulaciones Monte Carlo y de manera experimental, la influencia de la concentración de nanopartículas de ZnO en tratamientos de radioterapia para el cáncer. En este trabajo se observó una mejor respuesta en las dosis de radiación obtenidas en muestras que contenían mayor concentración de nanopartículas. Por medio de datos que obtuvo experimentalmente y en las simulaciones concluyó que el incremento en la concentración de estas nanopartículas mejora la respuesta terapéutica cuando son incorporadas en muestras (tejidos) que se irradian con radiaciones ionizantes

Como se mostró hasta el momento, los trabajos reportados en la literatura de simulaciones computacionales de nanopartículas magnéticas se han enfocado ya sea en el estudio de nanopartículas individuales, basados en modelos atomísticos, o en ensambles de nanopartículas, empleando el modelo de mono-dominios magnéticos. Teniendo en cuenta lo mencionado surgió un gran interés en realizar una combinación de ambas escalas. Se planteó como objetivo el modelar y simular ensambles de nanopartículas con diferentes distribuciones de tamaño y concentración por medio de la técnica Monte Carlo empleando el algoritmo Metropolis. Para llevar a cabo este trabajo se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Modelar y simular las propiedades magnéticas que presentan las nanopartículas individuales de magnetita al variar su tamaño.
- Modelar y simular las propiedades magnéticas que presentan ensambles de nanopartículas de magnetita al variar la distribución de tamaños.

- Realizar simulaciones computacionales para estudiar las propiedades magnéticas que presentan ensambles de nanopartículas de magnetita al variar la concentración de partículas.

Se eligió este método de simulación junto con el algoritmo Metrópolis dado que como se evidenció anteriormente, es bastante utilizado en la comunidad científica para el estudio de sistemas magnéticos obteniendo buenos resultados estadísticos que están en concordancia con los obtenidos experimentalmente. Como se detallará en el siguiente capítulo, el muestreo por importancia brindado por el algoritmo Metropolis permite la elección de estados cuyos valores contribuyen estadísticamente en los cálculos, facilitando así tener tiempos de cómputo menores y eficientes a diferencia de los escenarios donde no se realiza este muestreo representativo [29]; así mismo, permite que ocurran escapes de mínimos locales de energía alcanzando la evolución hacia configuraciones de equilibrio, es decir, hacia el estado de mínima energía del sistema.

Para llevar a cabo este proyecto se realizaron simulaciones computacionales de nanopartículas individuales de magnetita, cuyos valores de magnetización obtenidos fueron empleados posteriormente para estudiar ensambles de nanopartículas. En ambas etapas, se empleó el método Monte Carlo junto con el Algoritmo Metrópolis y se tomaron en cuenta variables como la temperatura y el campo magnético aplicado para estudiar las propiedades magnéticas en ambas fases de simulación. Finalmente se estudió la influencia que ejercen variables como la densidad de partículas y la distribución de tamaños sobre las propiedades magnéticas en los ensambles de nanopartículas. Con los resultados obtenidos se pudo comprender a mayor profundidad el comportamiento magnético de los ensambles de nanopartículas magnéticas y su fenomenología. La validación se realizó comparando los resultados obtenidos con los de trabajos previos encontrados en la literatura tanto de simulaciones computacionales como de trabajos experimentales, obteniendo resultados con comportamientos similares esperados físicamente.

Una vez presentado en este primer capítulo una introducción a nuestro sistema de estudio y una revisión del estado del arte, se presenta un segundo capítulo con la fundamentación teórica necesaria para la elaboración de esta tesis de maestría. En el tercer capítulo se describe detalladamente el sistema de estudio y los modelos computacionales que fueron empleados y finalmente, se tiene el capítulo 4, donde se detallan los resultados obtenidos

y su respectivo análisis, junto con las principales conclusiones obtenidas a lo largo de este trabajo.



## 2. Fundamentación teórica

### 2.1 Magnetismo

El magnetismo es un fenómeno que ocurre en la naturaleza por tres posibles orígenes mecánico-cuánticos: 1). el momento angular orbital de los electrones en torno al núcleo atómico, 2). los momentos magnéticos asociados con los espines de los electrones y los núcleos y 3). el cambio en el momento angular orbital como resultado de la presencia de un campo magnético aplicado [43]. Dado lo anterior, la cantidad fundamental para la descripción de las propiedades magnéticas de los materiales es el momento magnético del electrón  $\vec{\mu}$ , que es directamente antiparalelo al momento angular intrínseco, el espín y se define como [44]:

$$\vec{\mu} = -\frac{e\hbar}{2m_e}\vec{l} = -\mu_B\vec{l} \quad (2.1)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $\hbar$  la constante de Planck dividida por  $2\pi$  y  $m_e$  la masa del electrón,  $\vec{l}$  es el momento angular y  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr definido como:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5,78838 \times 10^{-2} \text{meV/T} \quad (2.2)$$

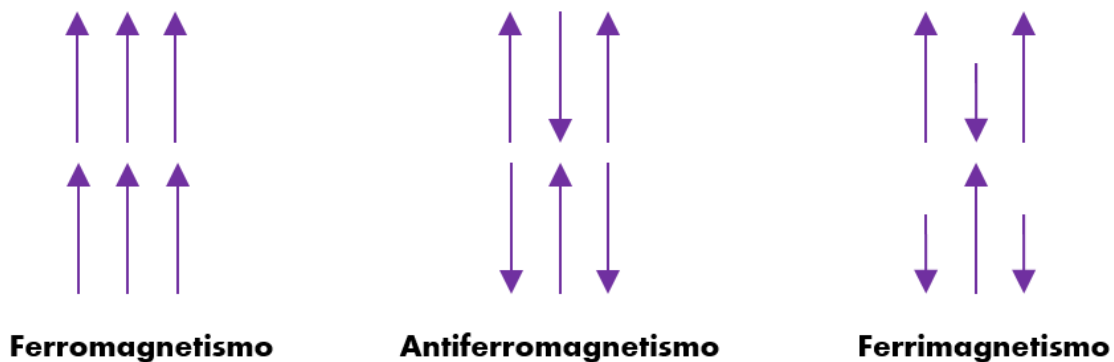
La energía de interacción de un momento magnético con un campo magnético externo aplicado  $\vec{B}$  se denomina Interacción Zeeman y se expresa como [45]:

$$E_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.3)$$

Esta interacción favorece el alineamiento macroscópico de los espines y los momentos magnéticos orbitales.

### 2.1.1 Clasificación de los materiales magnéticos

Según sus propiedades, los materiales magnéticos se clasifican en magnéticamente débiles: diamagnéticos y paramagnéticos y los magnéticamente fuertes: ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos. Los materiales diamagnéticos y paramagnéticos, se caracterizan por no presentar magnetización en ausencia de un campo magnético externo, contrarios a los materiales magnéticamente fuertes que presentan una magnetización espontánea en la ausencia de un campo magnético externo. Esta magnetización espontánea ocurre por debajo de cierta temperatura llamada Temperatura de Curie, y ocurre debido al ordenamiento de largo alcance que presentan los momentos magnéticos dentro del material. Los materiales ferromagnéticos están compuestos por una sola red, donde los momentos magnéticos están orientados paralelamente; mientras que los ferrimagnéticos y antiferromagnéticos están conformados por la superposición de dos sub redes: cada una con una dirección magnética contraria a la otra. Las subredes para un material antiferromagnético son idénticas en magnitud, lo que genera que el momento magnético de estos materiales sea cero. Los materiales ferrimagnéticos no presentan una magnetización espontánea nula puesto que las dos subredes no son idénticas en magnitud [46]. En la figura 2.1 se puede apreciar una representación esquemática del ordenamiento magnético de los tipos de materiales magnéticos.



**Figura 2.1** Representación esquemática del ordenamiento magnético



## 2.2 Interacción de intercambio

Como se mencionó anteriormente, en la ausencia de un campo magnético un material ferromagnético presenta una magnetización espontánea. Esto se debe a las interacciones fuertes de largo alcance que ocurren dentro del material, denominadas *interacciones de Intercambio* (Exchange) [47]. Este fenómeno se origina por la interacción Coulombiana entre los electrones, debido a la superposición espacial de las funciones de onda de los átomos interactuantes. El postulado de simetrización, originado a partir del principio de exclusión de Pauli, establece que las funciones de onda de dos electrones interactuantes deben ser antisimétricas generando dos estados de espín, de acuerdo a la antisimetría de estas funciones de onda: el estado singlete, originado cuando la parte espinorial de la función de onda del electrón es antisimétrica y la parte espacial es simétrica, permitiendo que los electrones tengan una tendencia a estar juntos; y el estado triplete cuando la parte espinorial de la función de onda es simétrica y la parte espacial antisimétrica, generando que los electrones tiendan a estar distantes [44]. Si  $E_S$  representa la energía del estado singlete y  $E_T$  la energía del estado triplete se puede definir la constante de intercambio,  $J$ , como:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} \quad (2.4)$$

$J$  toma un valor positivo si los espines interactuantes apuntan en la misma dirección y están alineados paralelamente, correspondiente a un estado ferromagnético. Cuando los espines están alineados de forma antiparalela,  $J$  toma un valor negativo y corresponde a un estado antiferromagnético [48].

La interacción de intercambio se puede describir fenomenológicamente en una dimensión por el modelo de Ising, considerando una cadena de  $N+1$  espines, localizados en una red unidimensional, con  $N$  interacciones uniformes:

$$H_{ex} = -2J \sum_{i=1}^N S_i \cdot S_{i+1} \quad (2.5)$$

Donde  $S_i$  representa el espín del átomo  $i$ -ésimo;  $J$  la integral o constante de intercambio,  $H_{ex}$  es la energía asociada a la interacción de intercambio.

## 2.3 Anisotropía

### 2.3.1 Anisotropía magnetocristalina

La alineación preferencial, dentro un material sobre ciertos ejes cristalográficos, surge debido a la interacción espín-órbita de los electrones con la estructura cristalográfica del material. Existen ciertas direcciones preferenciales en las cuales es más fácil magnetizar un material, denominadas eje fácil de magnetización. Dentro de un material se pueden presentar regiones conocidas como dominios magnéticos, originadas con el objetivo de minimizar la energía magnetostática dentro del material. Los momentos magnéticos dentro de un dominio se encuentran alineados en la misma dirección y la magnetización de cada uno toma su valor de saturación. Se conocen como paredes de dominio a las regiones que separan un dominio de otro. Estas se originan debido a la competencia que surge por la tendencia gradual entre los espines vecinos a rotar levemente uno con respecto a otro, manteniendo mínima la energía de intercambio y por la tendencia de los espines a orientarse en los ejes fáciles de magnetización. Esta tendencia de alineación sobre los ejes fáciles se debe a la presencia de un campo cristalino, definido como el campo eléctrico originado por los vecinos de un átomo dentro de un cristal. A este último fenómeno se le conoce como anisotropía magnetocristalina y hace referencia a que existen direcciones cristalográficas en las cuales es más fácil magnetizar un cristal [29, 49,50].

Si bien la energía de intercambio es mucho mayor que la generada por la anisotropía magneto cristalina, la dirección de la magnetización está determinada por esta última. La energía de intercambio permite que los espines estén alineados paralelamente entre ellos, sin importar la dirección a la que estén apuntando; es decir, la magnitud de la magnetización está determinada por la energía de intercambio mientras que su dirección está determinada principalmente por la anisotropía magnetocristalina [48]. Cuando un cristal presenta un solo eje fácil de magnetización, se dice que presenta anisotropía uniaxial; la energía asociada a este tipo de anisotropía magnetocristalina está dada por la siguiente expresión:

$$E_{\text{anisotropía uniaxial}} = K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta = \sum K_n \text{sen}^{2n} \theta \quad (2.6)$$

Siendo  $K_n$  la constante de anisotropía magnetocristalina y  $\theta$  el ángulo entre la magnetización y el eje fácil del material. La energía magneto cristalina por volumen puede ser descrita por una expansión en series de potencias de las componentes de la magnetización. Para el sistema cúbico se tiene que

$$E_{crys}^{cub} = K_0 + K_1(M_x^2 M_y^2 + M_x^2 M_z^2 + M_y^2 M_z^2) + K_2 M_x^2 M_y^2 M_z^2 + K_3(M_x^2 M_y^2 + M_x^2 M_z^2 + M_y^2 M_z^2) + \dots \quad (2.7)$$

Donde  $K_i$  son las constantes magnetocristalinas y  $M_i$  es la componente de la magnetización en la dirección  $i$ .

### 2.3.2 Anisotropía de superficie

Para las nanopartículas, se establece el modelo “Core-Shell”, que considera a la partícula como si esta estuviese formada por un núcleo interno (Core) sobre cuyos átomos actúa la anisotropía magnetocristalina y una parte superficial sobre la que se aplica una anisotropía de superficie, originada por las perturbaciones en la simetría de la estructura electrónica de las regiones cercanas a la superficie. Debido a la existencia de la anisotropía superficial, los ejes fáciles de los átomos de la superficie presentan orientaciones radiales o cuasi-radiales [46, 51-53]. Se define como la densidad de energía superficial como:

$$E_{superficial} = -K_S \cos^2 \vartheta(0) \quad (2.8)$$

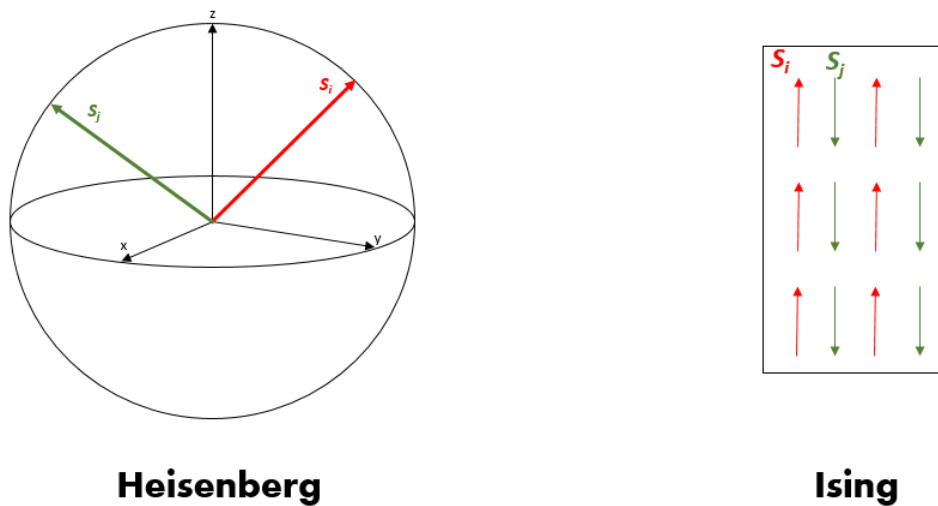
Donde  $K_S$  es la constante de anisotropía superficial y  $\vartheta(0)$  la desviación angular de la magnetización con el eje fácil del átomo superficial [54].

## 2.4 Modelo de Heisenberg

Es un modelo mecánico estadístico propuesto en 1928 por Werner Heisenberg que ha sido empleado para el estudio fenomenológico de sistemas de muchos cuerpos o microscópicos que, por su complejidad, no pueden resolverse analíticamente. Este modelo ha sido empleado para comprender el ordenamiento magnético de sistemas de tres dimensiones y es utilizado para evadir las dificultades de algunos sistemas para ser analizados por una teoría de primeros principios [45, 55]. El Hamiltoniano comúnmente empleado para el estudio de sistemas magnéticos tridimensionales es el siguiente:

$$H = -2 \sum_{i < j} J_{ij} S_i \cdot S_j - \sum_i S_i \cdot h \quad (2.9)$$

El primer término corresponde a la interacción de intercambio entre el  $i$ -ésimo átomo con sus primeros vecinos y el segundo término representa la interacción Zeeman, es decir, la interacción entre el espín del  $i$ -ésimo átomo con un campo magnético externo aplicado. En una dimensión, la expresión anterior se reduce al Hamiltoniano del modelo de Ising.



**Figura 2.2** Representación esquemática de los modelos de Heisenberg e Ising.  
Elaboración propia.

## 2.5 Introducción al micromagnetismo

La teoría del micromagnetismo surge como una aproximación al continuo, donde se asume que la dirección del espín atómico cambia de un punto de red a otro por un pequeño ángulo [56]. Los ángulos directores de espín pueden aproximarse al continuo por una función de posición. Esta teoría surge como la mezcla de conceptos de electrodinámica clásica del medio continuo, de algunas ramas de materia condensada y de conceptos fenomenológicos. Para el micromagnetismo, el estado de un ferromagnético se describe por medio de un campo vectorial continuo, denominado magnetización. Ésta se define

---

como el momento magnético dipolar por unidad de volumen. Teniendo en cuenta que el modelo de Heisenberg describe un ferromagneto tomando en cuenta la interacción entre los espines de cada átomo que lo compone, las ecuaciones del micromagnetismo se derivan realizando las siguientes suposiciones [57]:

1. Los operadores de espín del modelo de Heisenberg son remplazados por vectores clásicos.
2. La magnitud del vector magnetización es constante y es uniforme sobre todo el ferromagneto y sólo depende de la temperatura.
3. La temperatura es constante en el tiempo y el espacio.
4. La energía libre de Gibbs de un ferromagneto se expresa en términos de los cosenos directores de la magnetización.
5. Los términos de la energía se derivan por la transición de un modelo atomístico al de un modelo continuo y por aspectos fenomenológicos.

Esta teoría es ampliamente utilizada para el modelamiento de propiedades magnéticas de los materiales y el estudio de su microestructura, incluyendo el tamaño de grano, su forma y sus fronteras. Dada su aproximación al continuo, permite el estudio de escalas que son lo suficientemente largas para reemplazar los spines atómicos cómo se mencionó anteriormente por una función continua de magnetización y lo suficientemente pequeñas para resolver la transición de la magnetización entre dominios magnéticos. Para la mayoría de los materiales ferromagnéticos, las escalas mencionadas son del orden de los nanómetros a micrómetros y pueden emplearse ecuaciones matemáticas para simular estos materiales en tiempos de cómputo razonables [57].

## 2.6 Teoría de dominios

Como se mencionó en las secciones pasadas, dentro de los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos atómicos tienden a alinearse paralelamente entre ellos, reduciendo así la energía de intercambio e incrementando la energía magnetostática del sistema. Este fenómeno genera la formación de dominios magnéticos. Si los momentos magnéticos de los átomos vecinos apuntan en direcciones opuestas, se incrementa la energía de intercambio del sistema y se reduce la energía magnetostática, propiciando la

formación las paredes de dominio. El espesor de una pared de dominio,  $\delta_o$  está determinado por la siguiente expresión [57]:

$$\delta_o = \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (2.10)$$

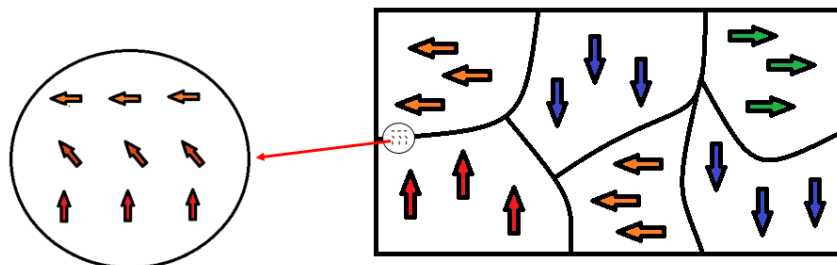
Donde  $A$  es la constante de rigidez de intercambio, la cual varía para cada tipo de red y  $K$  es la constante de anisotropía magnetocristalina del material. La energía de intercambio entre dominios magnéticos está dada por [47, 48, 57]:

$$\tilde{E}_{ex} = \int_{\tilde{V}} \frac{l_{ex}^2}{L^2} [(\tilde{m}_x)^2 + (\tilde{m}_y)^2 + (\tilde{m}_z)^2] d\tilde{V} \quad (2.11)$$

Esta expresión se encuentra normalizada por un factor  $\mu_0 Ms^2 V$ , donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética en el vacío,  $Ms$  la magnetización de saturación y  $V$  el volumen del sistema. El operador  $\tilde{V}$  representa el dominio magnético en cada una de las direcciones,  $L$  es la dimensión de la muestra y  $l_{ex}$  es denominada longitud de exchange o de intercambio y es definida como [57]:

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\mu_0 Ms^2}} \quad (2.12)$$

La anterior expresión describe la relación entre la interacción de intercambio y la interacción magnetostática del material dada por  $\mu_0 Ms^2$ , permitiendo determinar la transición de un estado de rotación coherente a un estado de rotación curvo. De la ecuación 2.11 se observa que al disminuir la longitud de la muestra  $L$ , la energía de intercambio incrementa. Por lo tanto, entre más pequeña sea la muestra, se requerirá un aumento en la energía de intercambio para formar un estado de magnetización no uniforme; es decir que, para disminuir la energía del sistema, las muestras de tamaños pequeños se magnetizan uniformemente [57,58]. En la figura 2.3 se puede observar una representación esquemática de los dominios magnéticos y sus paredes de dominio.



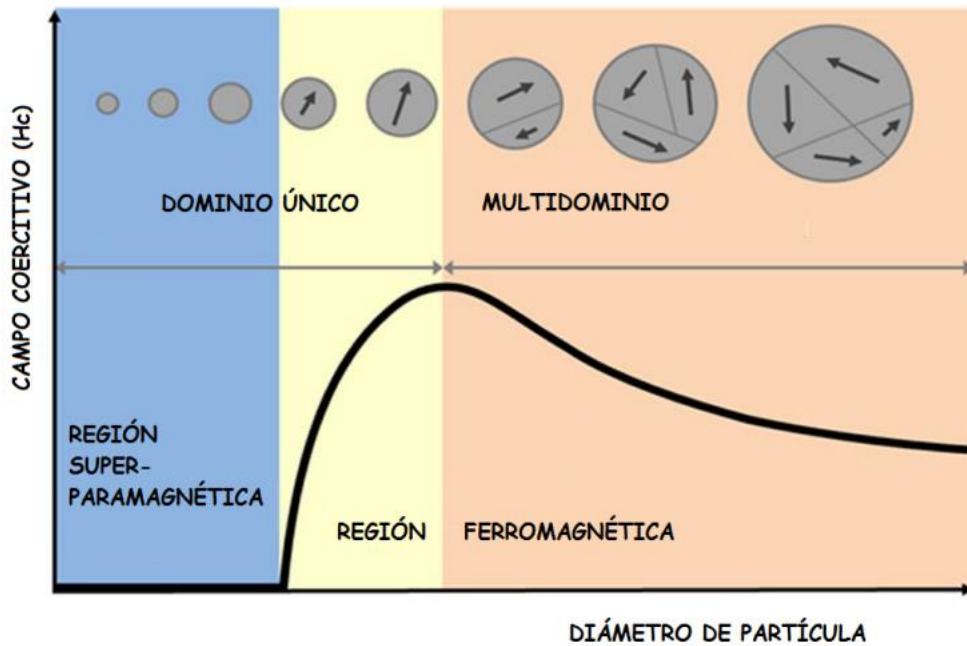
**Figura 2.3** Representación esquemática de los dominios magnéticos de un material ferromagnético y de sus paredes de dominio (figura izquierda). Elaboración propia.

## 2.7 Nanopartículas magnéticas

Una nanopartícula representa un conjunto de átomos distribuidos con determinado ordenamiento y se consideran como un medio continuo de tamaño reducido. Las diferencias con las propiedades de los materiales en bloque son explicadas teniendo en cuenta los efectos de tamaño finito. Las nanopartículas magnéticas suelen modelarse como un ferromagneto mono-dominio. Este modelo surge como una aproximación al continuo, donde la estructura atómica de la nanopartícula juega un rol esencial; dicha aproximación está basada en la teoría del micromagnetismo.

### 2.7.1 Nanopartículas monodominio

Son partículas que presentan un solo dominio y se encuentran uniformemente magnetizadas en un valor de saturación  $M_s$ . Dentro de estas partículas todos los momentos magnéticos atómicos retienen su magnetización formando un macro momento. En la figura 2.4 se puede observar como la coercitividad depende del tamaño de las partículas. A medida que disminuye el tamaño, la coercitividad alcanza un máximo y luego decrece hasta cero, describiendo un comportamiento superparamagnético.



**Figura 2.4** Ilustración esquemática de la coercitividad según el tamaño de las nanopartículas. Figura tomada de la referencia [59].

También se puede observar que la estructura de los dominios está determinada por el tamaño de las partículas: cuando el tamaño de las partículas se reduce por debajo de un valor crítico, la estructura dentro de la nanopartícula es monodominio. Este valor crítico está determinado por la magnetización de saturación del material, la anisotropía, la fuerza de intercambio, la energía de las paredes de dominio y la forma de las partículas y está dado por la siguiente expresión [17]:

$$r_c = \sqrt{\frac{9A}{\mu_0 M_s^2} \left[ \ln \left( \frac{2r_c}{a} \right) - 1 \right]} \quad (2.13)$$

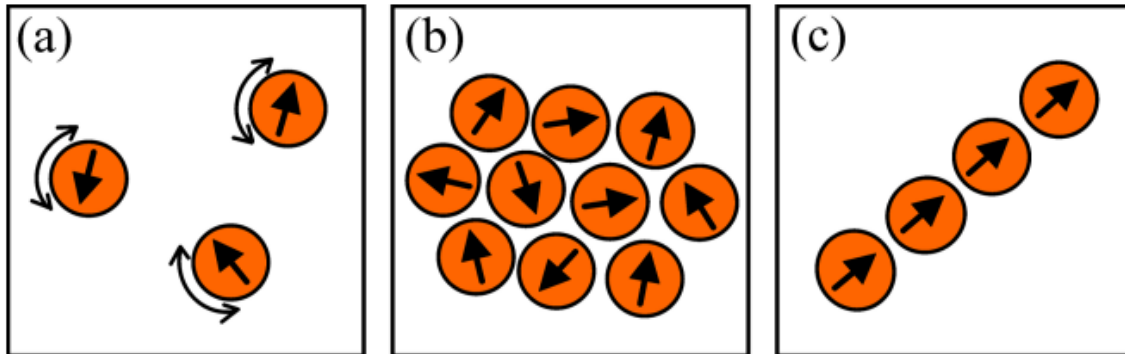
donde  $r_c$  es el radio crítico,  $a$  es la constante de red,  $A$  es la constante de rigidez,  $M_s$  la magnetización de saturación y  $\mu_0$  la permeabilidad magnética en el vacío.



## 2.8 Sistema de partículas

En ensambles de nanopartículas se pueden presentar diferentes tipos de interacciones: interacción de intercambio, que ocurre entre átomos superficiales de las nanopartículas, interacción RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) que presenta en ensambles de nanopartículas embebidos en matrices metálicas, donde los electrones de la matriz interactúan con los momentos atómicos de las nanopartículas y la interacción magnetostática. Esta última es la interacción de mayor importancia en ensambles de nanopartículas que se encuentran a grandes distancias unos de otros, a diferencia de las otras dos interacciones mencionadas. La interacción de intercambio se desprecia en este tipo de ensambles debido a su corto alcance (aproximadamente  $5 \text{ \AA}$ ) y la interacción RKKY presenta un carácter oscilatorio ferromagnético y antiferromagnético a distancias cortas, por lo que al promediar en todo el volumen el efecto producido por dicha interacción es nulo. Aunque la interacción magnetostática en su primera aproximación, la contribución dipolar, es despreciable en sistemas en bloque, para sistemas de nanopartículas monodominio es de gran importancia. Lo anterior se debe a que esta contribución es proporcional a la magnitud del acoplamiento de los momentos magnéticos para las nanopartículas mono dominio y para el sistema en bloque a los momentos atómicos [17].

Se pueden distinguir los efectos del comportamiento individual de las nanopartículas al de las partículas interactuantes, tomando en cuenta un sistema de partículas que tenga una distribución de tamaños. La interacción entre partículas puede variarse al cambiar la concentración de las partículas y puede estudiarse en muestras “congeladas” o estáticas. Si las partículas se distribuyen aleatoriamente y los ejes fáciles de magnetización tienen una orientación aleatoria, las propiedades magnéticas pueden tener similitudes a un sistema “spin-glass” y por lo tanto, este tipo de nanopartículas se conocen como “super-sping glasses” [60]. Así mismo, se le atribuye a la interacción entre los dipolos magnéticos (dipolar) como la responsable de este tipo de ordenamientos tipo vidrio [17]. Las nanopartículas interactuantes también pueden formar cadenas si pueden moverse libremente en presencia de un campo magnético. Un ejemplo de esto sería un sistema suspendido en un líquido. En la figura 2.5 se puede observar 3 ordenamientos de sistemas de nanopartículas interactuantes:



**Figura 2.5** Ilustración esquemática de nanopartículas interactuantes. (a) partículas aisladas, (b) nanopartículas interactuantes formando un estado dipole-glass (vidrio de dipolos) y (c) nanopartículas formando una cadena con los dipolos magnéticos alineados. Figura tomada de la referencia [60].

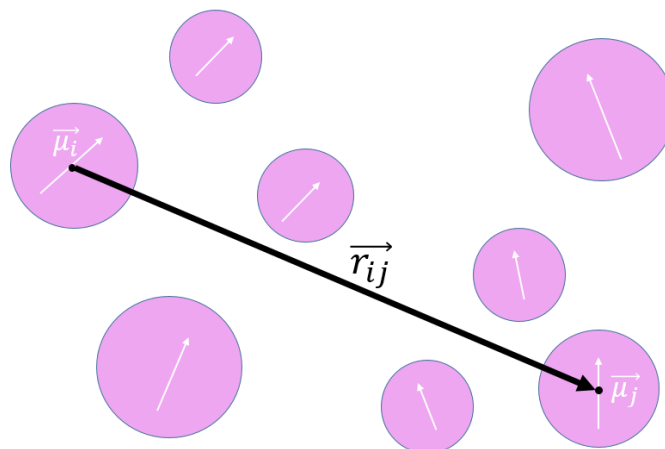
La energía en un sistema de nanopartículas está dada por: interacción Zeeman, la anisotropía magnética y la interacción dipolar [17,53-60].

## 2.9 Interacción dipolar

La interacción dipolar hace referencia a la interacción entre dipolos de los momentos magnéticos. Para el caso de dos dipolos magnéticos se tiene que la interacción dipolar está dada por [45,57]:

$$E_{dipolar} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (2.14)$$

Donde  $\mu_i$  es el momento magnético  $i$ ,  $\mu_j$  es el momento magnético  $j$ ,  $\mu_0$  la permeabilidad magnética en el vacío y  $r_{ij}$  es la distancia entre los momentos  $i$  y  $j$ . Esta energía es de largo alcance dado que decrece con el inverso de la distancia, puede favorecer alineamientos paralelos o antiparalelos según sea la distribución geométrica del sistema [61]. En la gráfica 2.6 se puede observar una representación esquemática de esta interacción.



**Figura 2.6** Representación esquemática de la interacción dipolar en un sistema de partículas.

## 2.10 Método Monte Carlo

El método Monte Carlo es un método numérico que permite solucionar problemas físicos y matemáticos que presentan comportamientos estocásticos. En las simulaciones Monte Carlo se utilizan secuencias de números aleatorios para describir cada evento, si esta secuencia de números cambia, aunque los resultados de las simulaciones no serán idénticos, se obtendrán valores similares que se encuentran entre un intervalo permitido por el error estadístico de la simulación [62].

Las simulaciones Monte Carlo son ampliamente utilizadas en la solución de problemas de física estadística, debido a que permiten calcular los valores esperados de las observables estudiadas. Un ejemplo sería el cálculo del valor esperado de la energía interna para un modelo de un gas o el valor esperado de la magnetización para un modelo magnético. Para realizar el cálculo del valor esperado  $\langle Q \rangle$  del observable  $Q$ , se debe promediar sobre todos los estados posibles  $\mu$  del sistema, asignando a cada uno un peso estadístico determinado por la probabilidad de Boltzmann [63].

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}} \quad (2.15)$$

Donde  $\beta = 1/K_B T$ ,  $K_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura del sistema y  $E_\mu$  es la energía del estado  $\mu$ . Esta ecuación es conveniente para un sistema pequeño; para un sistema grande es necesario promediar sobre algunos de los estados debido a que la capacidad computacional que se tiene no permite realizar simulaciones teniendo en cuenta todos los estados posibles. Se deben elegir los estados que presenten una contribución mayor en la sumatoria de la ecuación 2.15, es decir los estados más representativos [63].

### 2.10.1 Muestreo por importancia

En las simulaciones Monte Carlo, el muestreo por importancia tiene un papel crucial dado que logra la disminución de los errores estadísticos en los cálculos y además, al no realizarse simulaciones de estados poco representativos, se logra agilizar el tiempo de cómputo.

Si  $M$  son los estados más representativos, se tiene que el estimado del observable  $Q$  está dado por la siguiente expresión [63]:

$$\langle Q \rangle \approx Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}} \quad (2.16)$$

Donde la probabilidad  $P_\mu$  de que un estado  $\mu$  sea elegido está dada por:

$$p_\mu = \frac{e^{-\beta E_\mu}}{Z} \quad (2.17)$$

Siendo  $Z$  la función de partición del sistema. Se tiene entonces que el estimativo de la observable  $Q$  está dado por:

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} \quad (2.18)$$

## 2.10.2 Proceso de Markov

En un proceso de Markov, dado un estado  $\mu$ , la probabilidad de que el sistema transite a un nuevo estado  $\nu$ , no varía con el tiempo y depende solo de los estados  $\mu$  y  $\nu$  y no de ningún estado anterior por el cual haya atravesado el sistema. La probabilidad de transición  $P(\mu \rightarrow \nu)$  debe estar normalizada:

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (2.19)$$

Es decir, dado un estado  $\mu$  siempre se debe transitar a un nuevo estado  $\nu$ . La ocurrencia del siguiente estado siempre es aleatoria, es decir no siempre se generará el estado final  $\nu$  si se parte del estado inicial  $\mu$ . Existe una probabilidad no nula de que el siguiente estado generado sea el mismo, es decir,  $P(\mu \rightarrow \mu) \neq 0$ .

En una simulación Monte Carlo, se realizan repetidamente este tipo de procesos generando así una cadena de estados de Markov. Para que el sistema converja hacia una sucesión de estados en equilibrio, es decir, dados por una probabilidad de distribución de Boltzmann, se debe cumplir la condición de ergodicidad. Esta condición asegura que exista por lo menos una transición posible para cada estado, es decir, si la probabilidad de transición  $P(\mu \rightarrow \nu)$  es cero, debe existir por lo menos una probabilidad diferente de cero para que el sistema pase a un nuevo estado  $\alpha$ . Para esto se debe tener una cadena de Markov lo suficientemente larga para albergar los caminos requeridos [62,63].

## 2.11 Algoritmo Metrópolis

El algoritmo Metrópolis propone una probabilidad de transición entre dos configuraciones  $\mu$  y  $\nu$  en términos del cambio de energía del sistema,  $\Delta E = E_{\nu} - E_{\mu}$ . Esta probabilidad está dada por:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} 1 & \Delta E \leq 0 \\ e^{-\beta \Delta E} & \Delta E > 0 \end{cases} \quad (2.20)$$

Lo anterior hace referencia a la aceptación de un cambio, cuando la energía del sistema disminuye al transitar de un estado a otro. Si por el contrario la energía aumenta, se puede aceptar el cambio con una probabilidad dada por el factor de Boltzmann. Esta probabilidad de cambio permite que el sistema escape de mínimos locales de energía y pueda alcanzar la condición de equilibrio [29, 62,63].

La implementación de este algoritmo se detalla en la siguiente tabla:

Algoritmo Metrópolis	
Paso	Descripción
1	Establecer una configuración inicial del sistema.
2	Se intenta un cambio aleatorio de la configuración inicial establecida en el paso 1.
3	Se calcula el cambio en la energía $\Delta E$ generado por el paso 2.
4	Si el valor de $\Delta E$ es menor o igual a cero, se acepta el cambio y se salta al paso 8.
5	Si el valor de $\Delta E$ es positivo, se debe calcular la probabilidad $w=e^{-\beta\Delta E}$
6	Se genera un número aleatorio $r$ entre $[0,1]$ .
7	Si $r \leq w$ se acepta el cambio; en caso contrario, se mantiene la configuración inicial.
8	Se calcula el valor de las cantidades físicas deseadas.
9	Se repiten los pasos 2 a 8 generando una cantidad suficiente de configuraciones.
10	Se calculan los promedios de las cantidades calculadas en los pasos anteriores.

**Tabla 2.1** Descripción del algoritmo Metrópolis

---

## 3. Sistema de estudio y modelos computacionales

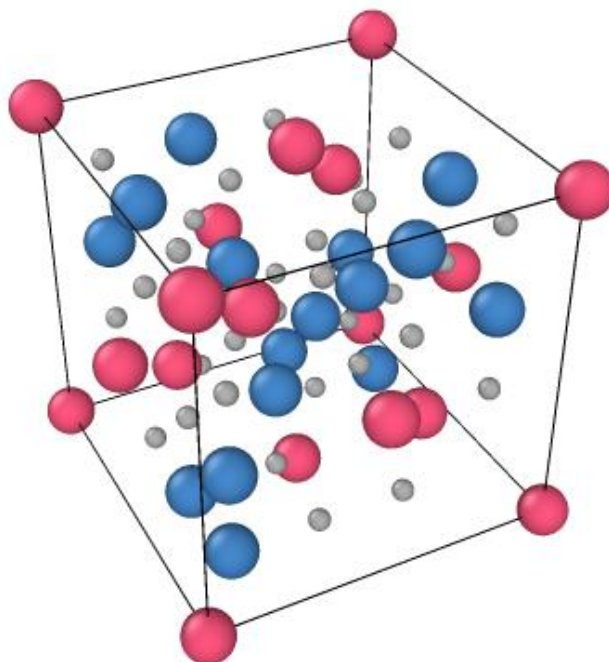
### 3.1 Propiedades de la magnetita

La magnetita es un óxido de hierro de fórmula molecular  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que, por encima de los 120 K, denominada temperatura de Verway, cristaliza en una estructura cúbica tipo espinela inversa, en el grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m}$  y su celda unidad en el sistema cúbico, cuyo parámetro de red es de 0.8395 nm.

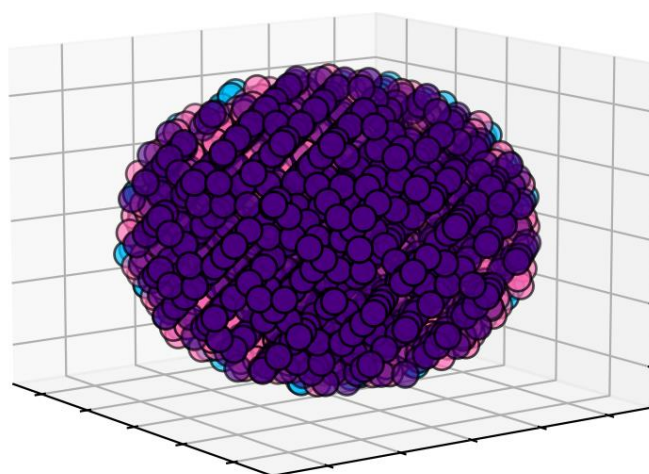
Esta estructura se caracteriza por presentar dos tipos de posiciones dentro de su celda unidad: posiciones tetraédricas denominadas tipo A, ocupadas por iones trivalentes y posiciones octaédricas denominadas tipo B, ocupadas en igual cantidad por iones trivalentes y divalentes. La celda unidad de la magnetita presenta 56 átomos: 32 de ellos oxígenos y 24 hierros, donde 8 son hierros de valencia 2+ y ocupan posiciones octaédricas y los 16 hierros restantes presentan valencia de 3+ y se encuentran repartidos por mitad dentro de la celda unidad, ocupando posiciones octaédricas y tetraédricas. Los iones de hierro que se encuentran en posiciones tetraédricas están rodeados por 6 oxígenos y los que ocupan posiciones octaédricas están rodeados por 4 oxígenos [29, 64-66]. Para la construcción de la celda unidad de la magnetita se tomó como referencia el trabajo realizado por Mazo [29], donde se detallan las posiciones dentro de la red para cada uno de los iones de la magnetita. En la figura 3.1 se detallan los planos de la celda unidad de la magnetita con las respectivas ubicaciones atómicas y en la figura 3.2 se puede apreciar un dibujo de la celda unidad de la magnetita y en la figura 3.3 un esquema de una nanopartícula de magnetita.







**Figura 3.2** Celda unidad de la magnetita: iones de Fe tipo A (rosa), iones de Fe tipo B (azules) y oxígenos (gris). Elaboración propia.



**Figura 3.3** Nanopartícula de magnetita de un diámetro de 6 celdas unidad. Los átomos tienen la siguiente configuración: iones de Fe tipo A (rosa), iones tipo B de  $\text{Fe}^{3+}$  (morado) y iones tipo B de  $\text{Fe}^{2+}$  (azul claro).

Por debajo de la temperatura de transición magnética ( $T_C = 860$  K), los momentos magnéticos de los hierros se acoplan debido a la interacción electrostática de superintercambio entre los iones de hierro, a través de los ligandos de  $O^{2-}$  que rodean los iones de hierro, generando así un alineamiento antiparalelo de los momentos magnéticos de los hierros en los sitios B y sitios A, siendo esta la razón del comportamiento ferrimagnético de la magnetita. En la subred B ocurre interacción de doble intercambio entre los iones divalentes y trivalentes, generando un ordenamiento paralelo de sus momentos magnéticos [29].

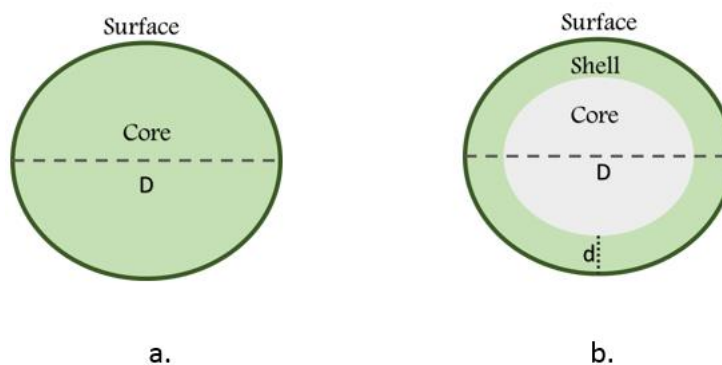
Entre los momentos magnéticos de los iones de hierro se presentan tres tipos de interacciones: interacciones entre 2 iones tipo A, entre uno tipo A y otro B y la tercera, entre dos iones tipo B. La cantidad de primeros vecinos de cada ion varía de acuerdo con el tipo de ion (A o B) y a con la posición de sus iones vecinos; para la magnetita en bloque o el interior de las nanopartículas, se tienen los siguientes valores: 4 vecinos para interacciones tipo AA, 6 vecinos para tipo BB, 12 vecinos para AB y 6 vecinos para interacciones BA. Las interacciones tipo AA y AB o BA corresponden a interacciones antiferromagnéticas, las BB corresponden a interacciones ferromagnéticas. Trabajos realizados anteriormente, sobre nanopartículas de magnetita [28-29] han reportado y empleado las siguientes constantes de intercambio ( $J_{ex}$ ) para los diferentes tipos de interacciones mencionadas:  $J_{AA} = -0.11$  meV,  $J_{AB} = J_{BA} = -2.92$  meV y  $J_{BB} = 0.63$  meV. Los iones de  $Fe^{3+}$  tiene un momento magnético total de 5 magnetones de Bohr y los iones  $Fe^{2+}$  de 4 magnetones de Bohr [64].

### **3.2 Diseño de las nanopartículas individuales-modelo atómico**

Una vez se tiene la construcción de la celda unidad de la magnetita, se procede a crear la construcción de las nanopartículas. Para esta parte de la simulación, se construyeron nanopartículas individuales, empleando un modelo tridimensional de la magnetita tomando en cuenta su estructura de espinela inversa y las posiciones atómicas de cada uno de los tipos de iones que conforman la magnetita. Dado que las posiciones tipo B pueden ser

ocupadas por iones trivalentes ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y divalentes ( $\text{Fe}^{2+}$ ), para la construcción de las nanopartículas se ubican iones  $\text{Fe}^{3+}$  y iones  $\text{Fe}^{2+}$  aleatoriamente en las posiciones tipo B, con el fin de reproducir la aleatoriedad observada en muestras reales de magnetita.

Un aspecto importante para la construcción de las nanopartículas fue la implementación del modelo Core-Surface-Layer (CSL) y el modelo Core-Shell-Surface-Layer (CSSL) reportado por Sobhit Singh y M. S. Seehra [68]. El modelo CSL establece dos regiones principales en las nanopartículas, tal como se ha venido mostrando a lo largo de este documento: una región superficial y el Core o núcleo de la nanopartícula. Los átomos de la región superficial se caracterizan por tener un menor número de coordinación y presentan una orientación de sus espines diferentes a los del Core, generando un desorden magnético superficial. Por el contrario, los átomos del bloque presentan todos sus vecinos y ordenamiento magnético. El modelo CSSL plantea la existencia de una región esférica de longitud  $d$ , denominada Shell, que se encuentra entre la superficie y el Core de la nanopartícula, como se observa en la figura 3.4.

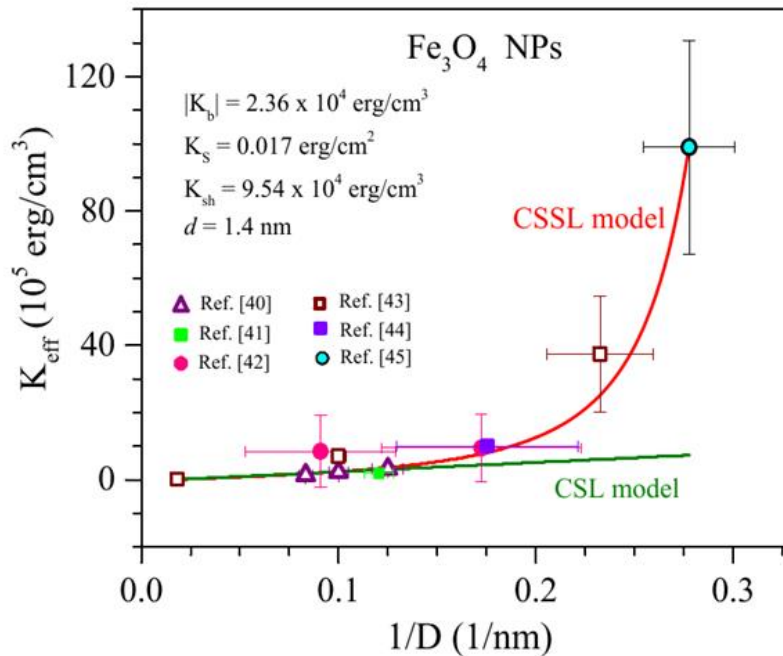


**Figura 3.4** Representación esquemática de: a. modelo CSL y b. modelo CSSL

La región Shell se distingue debido a que sus espines están parcialmente ordenados y se forma para reducir la energía total dentro de la nanopartícula [69]. Dentro de la simulación, la distinción de estas regiones tiene relevancia cuando se plantea la contribución de las constantes de anisotropía. Para el modelo CSSL la constante de anisotropía efectiva tiene los siguientes términos [68, 70]:

$$K_{eff} = K_b + \frac{6K_s}{D} + K_{sh} \left\{ \left( 1 - \frac{2d}{D} \right)^{-3} - 1 \right\} \dots \quad (3.1)$$

Siendo  $K_{eff}$  la constante de anisotropía efectiva,  $K_b$  la constante de anisotropía del Core,  $K_s$  la constante de anisotropía superficial,  $K_{sh}$  la constante de anisotropía del Shell,  $D$  el diámetro de la nanopartícula y  $d$  el tamaño de la región Shell. Para el caso del modelo CSL sólo se toman los dos primeros términos correspondientes al Core y a la superficie. Sobhit Singh y M. S. Seehra [68], realizaron la validación del modelo CSSL para nanopartículas de magnetita, encontrando los valores de las constantes de anisotropía y el valor del tamaño  $d$  al realizar ajustes con la ecuación 3.1 a la curva  $K_{eff}$  vs  $1/D$  que obtuvieron experimentalmente:



**Figura 3.5** Curva  $K_{eff}$  vs  $1/D$ : ajuste con el modelo CSL (curva verde) y para el modelo CSSL (curva roja). Imagen tomada de la referencia [68].

Se puede observar que para tamaños pequeños de  $D$ , es decir valores mayores de  $1/D$ , se ajusta el modelo CSSL, mientras que, para valores grandes de  $D$ , se ajusta el modelo CSL. Los valores encontrados para las constantes de anisotropía y para  $d$  se detallan dentro de la figura 3.5. Según el trabajo mencionado, el modelo CSSL sólo tiene validez para la condición  $D > 2d$  y  $K_{sh}$  no es significativa para  $D > 5\text{nm}$ . Teniendo en cuenta lo anterior y que para la magnetita  $d$  toma el valor 1.4 nm (figura 3.5) y una celda unidad mide 0,8395 nm, los tamaños que cumplen el modelo CSSL para la magnetita son 4 y 5 celdas unidad. Los tamaños simulados en el presente trabajo así como el modelo asignado para cada uno de estos se listan en la tabla 3.1.

Tamaño		Modelo
celdas unidad	nm	
3	2,5185	CSL
4	3,3580	CSSL
5	4,1975	CSSL
6	5,0370	CSL
7	5,8765	CSL
8	6,7160	CSL
9	7,5555	CSL
10	8,3950	CSL
12	10,0740	CSL
15	12,5925	CSL
18	15,1110	CSL
20	16,7900	CSL
25	20,9875	CSL

**Tabla 3.1** Tamaños simulados de las nanopartículas individuales de magnetita

Como se mencionó anteriormente, para la implementación de los modelos CSSL y CSL dentro de la simulación se toma en cuenta en la asignación de los valores de las constantes de anisotropía. En el presente trabajo se tomamos los valores para las constantes de anisotropía mencionadas anteriormente en la referencia 68. Para la construcción de los tamaños 4 y 5 celdas unidad, se tomó una región esférica de dimensión 1,4 nm, cuya constante de anisotropía superficial es  $K_{sh} = 9,54 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3 = 1,47 \times 10^{-3} \text{ meV/átomo}$ . En unidades de meV/ átomo, las constantes de anisotropía superficial y del Core toman los siguientes valores:  $K_s = 0,017 \text{ erg/cm}^3 = 3,12 \times 10^{-3} \text{ meV/átomo}$  y  $K_b = 2,36 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3 = 3,63 \times 10^{-4} \text{ meV/átomo}$ . Es importante resaltar que para trabajos de simulación

computacional es común emplear las constantes reportadas en la literatura tanto de trabajos experimentales como teóricos [20,29-41], en este trabajo se eligieron las de la referencia mencionada anteriormente [68] por ser un trabajo reciente y novedoso. La validación de su escogencia se realizó al comparar los resultados obtenidos en el trabajo con los reportados en la literatura como se podrá observar en los siguientes capítulos.

### 3.3 Diseño del Hamiltoniano para el modelo atómico

Para esta parte de la simulación, se empleó un Hamiltoniano tipo Heisenberg que describe las interacciones presentes dentro de las nanopartículas de magnetita, dado por [29]:

$$\hat{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \vec{h} \cdot \sum_i \vec{S}_i - K_b \sum_i (S_{x,i}^2 S_{y,i}^2 + S_{y,i}^2 S_{z,i}^2 + S_{x,i}^2 S_{z,i}^2) - K_s \sum_k (\vec{S}_k \cdot \hat{u}_k) \quad (3.2)$$

Siendo  $S_i$ , el vector espín del átomo  $i$ -ésimo,  $\vec{h}$  el campo magnético externo aplicado,  $K_b$  la constante de anisotropía del Core,  $K_s$  la constante de anisotropía superficial y  $u_k$  un vector unitario de dirección aleatoria. El primer término representa la interacción de intercambio, el segundo la interacción Zeeman, el tercero la anisotropía cúbica magnetocristalina para el Core y el cuarto término representa la anisotropía superficial de la nanopartícula. Para la magnetita se toma un valor de spin de 5/2 para iones  $Fe^{3+}$  y un valor de 2 para iones  $Fe^{2+}$  [29]. Para la interacción de intercambio se realiza una sumatoria sobre todos los vecinos  $j$  del átomo tipo  $i$ , las constantes  $J_{ij}$  empleadas fueron enunciadas en el numeral 3.1. Para el caso del modelo CSL se emplea el Hamiltoniano de la ecuación 3.2, tomando los valores mencionados en el numeral 3.2 para las constantes de anisotropía  $K_b$  y  $K_s$ , se tomó una anisotropía cúbica para el Core y uniaxial aleatoria para la superficie. Para el modelo CSSL se debe agregar al Hamiltoniano de la ecuación 3.2 el término correspondiente a la anisotropía del Shell, dado por la siguiente expresión:

$$K_{sh} \sum_k (\vec{S}_k \cdot \hat{u}_k) \quad (3.3)$$

Para la región del Shell se asignó una anisotropía uniaxial y aleatoria.

La magnetización promedio en el equilibrio para una nanopartícula formada por  $N$  iones representados por espines  $S_i$  tipo Heisenberg, promediada sobre todos los estados del sistema, se define como:

$$\langle |m| \rangle = \frac{1}{N(MCS_{max} - N_0)} \sum_i (\vec{M}_i \cdot \vec{M}_i)^2 \quad (3.4)$$

Donde

$$\vec{M}_i \cdot \vec{M}_i = (\sum_{j=1}^N S_{jx})^2 + (\sum_{j=1}^N S_{jy})^2 + (\sum_{j=1}^N S_{jz})^2 \quad (3.5)$$

Para las dos ecuaciones anteriores, el índice  $i$  indica cada paso Monte Carlo, realizando un barrido completo a la red, el índice  $j$  indica cada uno de los átomos que componen la nanopartícula, MCSmax representa el número máximo de pasos Monte Carlo empleados en la simulación y  $N_0$  indica el número de pasos de corte a partir del cual se realizan los promedios en equilibrio.

Para la obtención del número  $N_0$ , se analizó la relajación del sistema. Se empleó la función de relajación no lineal para un determinado observable  $A(t)$  [62,63]:

$$\emptyset = \frac{\langle A(t) \rangle - \langle A(\infty) \rangle}{\langle A(0) \rangle - \langle A(\infty) \rangle} \quad (3.6)$$

Esta relación cumple que  $\emptyset(t=0) = 1$  y  $\emptyset(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ . Para que lo anterior se cumpla, los promedios de los observables  $A(t)$  deben calcularse sobre un número muy grande de iteraciones estadísticamente independientes:

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A^i(t) \quad (3.7)$$

$A^i(t)$  representa el observable  $A$ , medido en el instante de tiempo  $t$  en la  $i$ -ésima corrida del programa con  $n \gg i$ . La variable que se denota por  $t$  es el tiempo reemplazado por pasos de Monte Carlo (MCS), y el valor  $A(\infty)$  es la observable  $A$  para el paso máximo (MCSmax). Estas iteraciones se diferencian unas de otras por la semilla del generador de números aleatorios utilizada para la ejecución ( $i$ ) del programa. Se calcularon los valores de la función de relajación en diferentes temperaturas, para la energía del sistema. Para cada caso se calculó el tiempo de relajación integral dado por [62]:

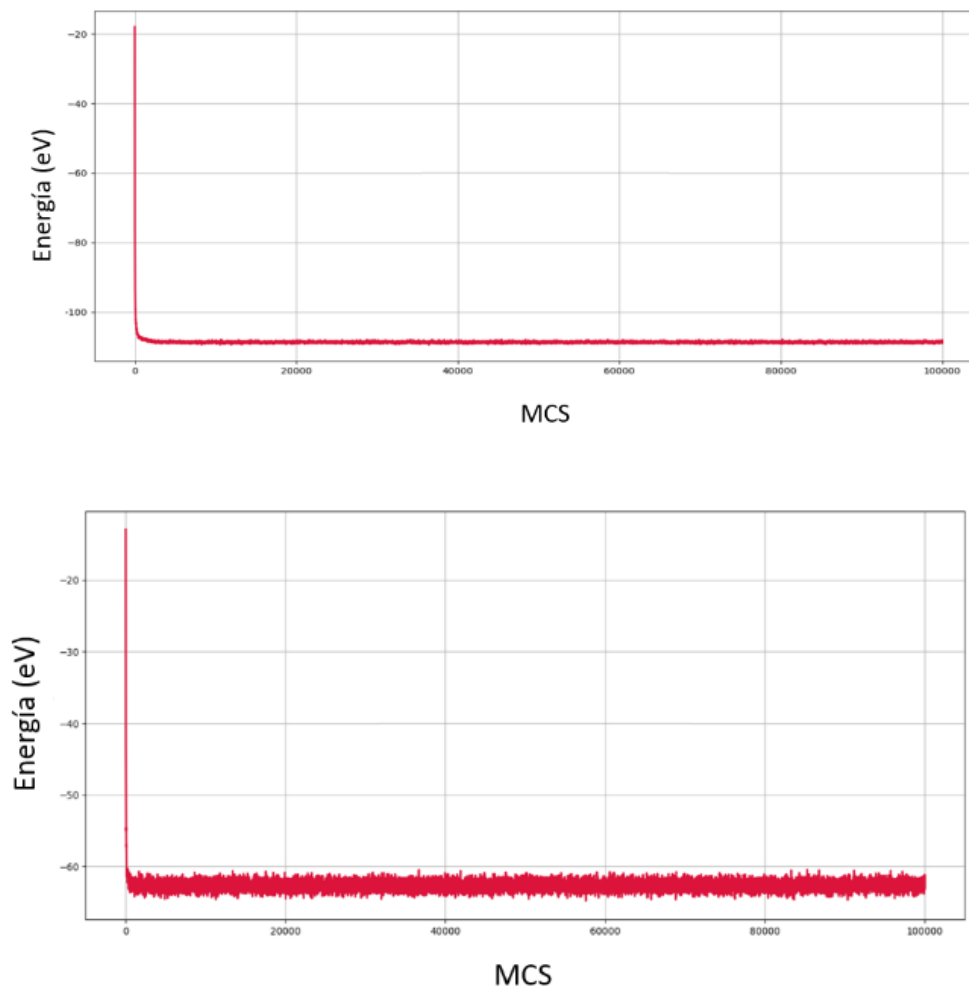
$$\tau = \int_0^{\infty} \phi(t) dt \quad (3.8)$$

Con estos valores se establecen los puntos de corte  $N_0$  a tener en cuenta en cada caso para realizar los promedios en equilibrio. Los puntos de corte se tomaron lo suficientemente grandes, del orden de 10 veces el mayor  $\tau$  calculado. Para lo anterior se obtuvieron valores para la energía de las nanopartículas en función de los pasos Monte Carlo. En la tabla 3.2 se indica el algoritmo de cálculo para la obtención del valor  $N_0$ . De esta manera se estableció un número de pasos de Monte Carlo máximo de  $5 \times 10^4$  descartando  $2,5 \times 10^4$  MCS. En la figura 3.6 se muestran dos ejemplos del comportamiento de las funciones de relajación no-lineal para la energía de una nanopartícula de radio 12 celdas unidad para diferentes temperaturas.

Algoritmo para el cálculo de la relajación del sistema	
Paso 1	Calcular los promedios de la energía (observable $A(t)$ ) sobre un número muy grande de iteraciones estadísticamente independientes.
Paso 2	Calcular la función de relajación no lineal para la energía (ecuación 3.6) con los valores obtenidos en el paso anterior.
Paso 3	Calcular el tiempo de relajación integral ( $\tau$ ) para diferentes temperaturas (ecuación 3.8) con los valores obtenidos en el paso anterior.
Paso 4	Se establecen los puntos de corte $N_0$ , se toma del orden de 10 veces el mayor tiempo de relajación integral ( $\tau$ ) calculado en el paso anterior.

**Tabla 3.2** Algoritmo para el cálculo de la relajación del sistema





**Figura 3.6.** Dependencia temporal de la energía para nanopartículas de tamaño 12 celdas unidad, para una temperatura de 300K (gráfica superior) y 700 K (gráfica inferior).

### 3.4 Diseño de sistemas de nanopartículas

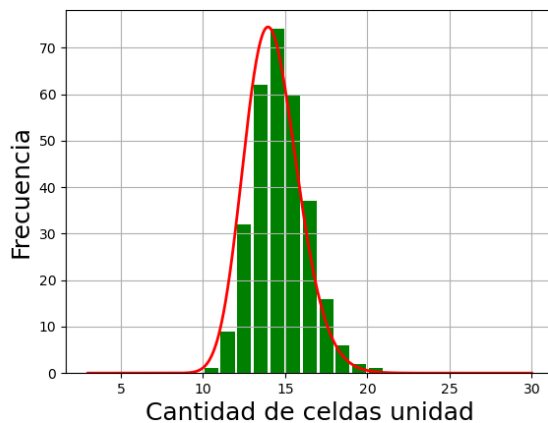
El primer paso para la construcción del ensamble de nanopartículas es implementar la distribución de tamaños de los ensambles y su densidad dentro de las simulaciones. Para la construcción de la distribución de tamaños, se tuvo presente una distribución lognormal, asociada a un diámetro medio y una desviación estándar del tamaño de las nanopartículas; se eligieron valores de distribuciones reportados en la literatura con el objetivo de reproducir ensambles que pudieran ser similares a los encontrados experimentalmente [20,71-73]. En tabla 3.3 se detallan las configuraciones que fueron simuladas en el

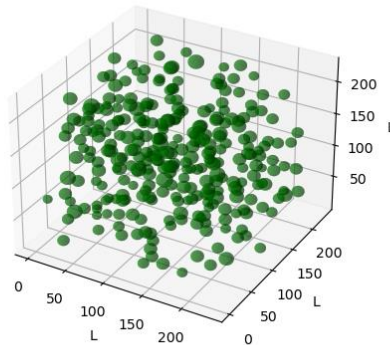
presente trabajo, siendo  $\mu_m$  el diámetro medio (media) y  $\sigma$  la desviación estándar de los tamaños. Ambas variables se detallan en nanómetros y en unidades de “celdas unidad” (L). Si bien la distribución número 4 (D4) no se obtuvo de ninguna referencia, se planteó con el objetivo de estudiar el efecto de la desviación estándar en las propiedades magnéticas. Para realizar este análisis se compararon las distribuciones 2 y 4, se eligió mantener entre ambas el mismo diámetro medio ( $\mu_{m2} = \mu_{m4}$ ) y asignar una desviación estándar diferente ( $\sigma_2 > \sigma_4$ ). La influencia de la desviación estándar en estas configuraciones se detallará en el siguiente capítulo. Un escenario como estos donde varían variables como el diámetro medio o la desviación estándar, puede obtenerse experimentalmente variando el método de síntesis de las nanopartículas [10,49], de aquí surgió el interés en profundizar en el efecto que tiene sobre las propiedades magnéticas el tener una distribución estándar mayor o menor en un sistema de partículas.

Configuración	Distribución		Referencia
	Diámetro medio	Desviación estándar	
Distribución 1	$\mu_{m1} = 16,84 \text{ nm}$ $\mu_{m1} = 20,06 \text{ L}$	$\sigma_1 = 2 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 2,38 \text{ L}$	[71]
Distribución 2	$\mu_{m2} = 11,24 \text{ nm}$ $\mu_{m2} = 13,39 \text{ L}$	$\sigma_2 = 3,54 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 4,21 \text{ L}$	[72]
Distribución 3	$\mu_{m3} = 6 \text{ nm}$ $\mu_{m3} = 7,14 \text{ L}$	$\sigma_3 = 1,7 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 2,03 \text{ L}$	[73]
Distribución 4	$\mu_{m4} = 11,24 \text{ nm}$ $\mu_{m4} = 13,39 \text{ L}$	$\sigma_4 = 1,679 \text{ nm}$ $\sigma_4 = 2 \text{ L}$	Planteada en este trabajo

**Tabla 3.3** Distribuciones de tamaños de los sistemas de partículas

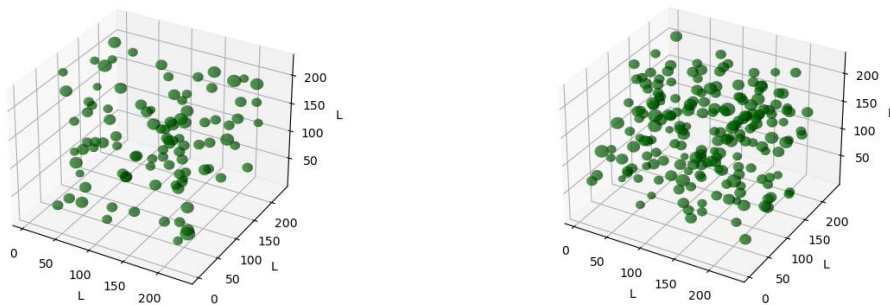
Dado que uno de los objetivos de esta tesis es estudiar la influencia de la concentración de tamaños, se asignaron 3 configuraciones diferentes de cantidades de nanopartículas:  $N_1=100$ ,  $N_2=200$  y  $N_3= 300$ . En los trabajos reportados en la literatura de simulaciones computacionales se encuentra un amplio rango de cantidad de nanopartículas simuladas [20, 41,42], para cada sistema simulado se eligen dimensiones que permitan capacidades computacionales accesibles y que puedan ser representativos de los sistemas reales a escalas bajas. Los valores  $N_1$ ,  $N_2$  y  $N_3$  indicados anteriormente fueron elegidos debido a que eran cantidades viables para ser simuladas computacionalmente, se encontraban dentro de valores que se reportaban en la literatura y facilitaban la comprensión de la dimensión de los sistemas. Una vez se establece la distribución de tamaños y la respectiva cantidad de nanopartículas a simular, se ubican aleatoriamente dentro de una caja de volumen constante sin superponerse unas con otras. Al tomar un espacio de volumen constante, logra establecerse distintas concentraciones a simular. En la figura 3.7 se puede observar un sistema de nanopartículas simulado con la distribución 1 para 300 nanopartículas ( $N_3$ ) y su respectiva distribución de tamaños:





**Figura 3.7.** Distribución de tamaños de un sistema de 300 nanopartículas con  $\mu_{m1}= 20,06$  L y  $\sigma_1= 2,38$  L, (Figura superior) y su respectiva representación espacial dentro de una caja de volumen constante en unidades de celda unidad (L) (Figura inferior).

En la figura 3.7 (superior) de la distribución de tamaños, el eje vertical representa la frecuencia o cantidad de nanopartículas que hay dentro del ensamble de determinado tamaño, la cual se presenta en unidades de celdas unidad. En la figura 3.8 se puede observar la representación espacial de la distribución 1 para las concentraciones  $N1= 100$  y  $N2=200$ .



**Figura 3.8.** Representación espacial dentro de una caja de volumen constante en unidades de celda unidad (L) para la distribución de tamaños  $\mu_{m1}= 20,06$  L y  $\sigma_1= 2,38$  L:

a una concentración de 100 nanopartículas (Figura izquierda) y una concentración de 200 nanopartículas (Figura derecha).

El siguiente paso es asignar los valores de magnetización para cada nanopartícula. Para esto se asignaron los valores obtenidos en las simulaciones atomísticas, donde se aplicó la ecuación 3.4 para obtener los valores de magnetización para cada tamaño simulado. Como se puede observar en la tabla 3.1, sólo los tamaños mencionados fueron simulados atomísticamente. Sin embargo, cuando se crea el sistema de nanopartículas se debe tener presente la distribución de tamaños de las nanopartículas; por lo tanto, para obtener los valores de magnetización de los tamaños no simulados, se deben hacer interpolaciones y extrapolaciones del valor de la magnetización para estos tamaños. Para esto, se empleó la ecuación reportada en las referencias [74,75]:

$$M_s = M_{s(bulk)} \left(1 - \frac{6t}{d}\right) \quad (3.9)$$

En esta ecuación  $M_s$  representa la magnetización de una nanopartícula de diámetro  $d$ ,  $M_{s(bulk)}$  la magnetización del bloque y  $t$  el grosor de la región superficial de la nanopartícula. Esta expresión es calculada para una temperatura específica. Dado que el interés es simular los sistemas de nanopartículas a diferentes temperaturas y campos magnéticos, se establecieron varios escenarios para varias temperaturas y campos aplicados en las simulaciones de nanopartículas individuales (modelo atomístico). Como se detallará en el siguiente capítulo, los valores de magnetización calculados para cada nanopartícula simulada atomísticamente, varían acorde a la temperatura y el campo magnético aplicado. Dado lo anterior, para tomar sus efectos en cuenta en los sistemas de nanopartículas, se hizo un ajuste a los valores de magnetización obtenidos para los diferentes tamaños para cada una de las temperaturas y campos simulados, para esto se empleó la ecuación 3.9. En nuestro modelo expresamos la ecuación 3.9 de la siguiente forma:

$$M_{d(T,|\vec{h}|)} = a \left(1 - \frac{6b}{d}\right) \quad (3.10)$$

Donde  $M_{d(T,|\vec{h}|)}$  es la magnetización en función de la temperatura y el campo magnético externo, obtenida para el tamaño  $d$  a la temperatura  $T$  y el campo magnético aplicado  $\vec{h}$ .

En las simulaciones realizadas se estableció una parte del código para ajustar matemáticamente la ecuación 3.10 para los diferentes tamaños simulados ( $d$ ), a la temperatura  $T$  y al campo  $H$ , obteniendo por medio de este ajuste los valores de  $a$  y  $b$  que satisfacen la ecuación 3.10 para cada configuración establecida de tamaño ( $d$ ), temperatura ( $T$ ) y campo magnético ( $H$ ). Una vez obtenidas estas constantes se puede realizar la interpolación y extrapolación para los tamaños que no fueron calculados atomísticamente pero que deben simularse dentro del sistema de nanopartículas.

### 3.5 Diseño del Hamiltoniano para sistema de nanopartículas

El hamiltoniano para un sistema de  $N$  partícula, está dado por [20, 22, 39, 40, 57]:

$$\widehat{H}_i = -\sum_i^N (\vec{\mu}_i \cdot \vec{h}) - K_a \sum_i^N V_i \left( \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{n}_i}{|\vec{\mu}_i|} \right)^2 - \frac{\mu_o}{4\pi} \sum_i^N \left[ \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{|\vec{r}_{ij}|^5} - \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j)}{|\vec{r}_{ij}|^3} \right] \quad (3.11)$$

El primer término en la ecuación 3.11 es la energía Zeeman, el segundo término es la energía asociada a la anisotropía de la nanopartícula y el tercer término es la interacción dipolar; siendo:  $h$  es el campo magnético externo aplicado,  $K_a$  la constante de anisotropía,  $V_i$  el volumen de la nanopartícula  $i$ ,  $n_i$  un vector unitario en la dirección del eje fácil de magnetización de la nanopartícula  $i$ ,  $\mu_o$  es la permeabilidad en el vacío,  $r_{ij}$  el vector distancia entre los centros de las partículas  $i$  y  $j$  y  $\mu_i$  el momento magnético de cada nanopartícula, que para este trabajo es el valor obtenido de la magnetización de una nanopartícula simulada individualmente de diámetro  $d$ , a una temperatura  $T$  y un campo magnético  $h$ . Se asumió una constante de anisotropía  $K_a$  de  $1.5 \times 10^4$  J/m<sup>3</sup>, igual a la empleada por Schaller y sus colaboradores [20].

En el modelo que se reporta en la literatura [20, 22, 57, 39, 40] sobre sistemas de nanopartículas se asume que el momento magnético de una nanopartícula  $i$  está dado por:

$$|\vec{\mu}_i| = M_s V_i \quad (3.12)$$

Siendo  $M_s$  la magnetización de saturación intrínseca del material de la nanopartícula y  $V_i$  el volumen de la nanopartícula  $i$ . Este modelo asume un valor simplificado del momento magnético de una nanopartícula y como se ve en la ecuación 3.12, depende únicamente

de la magnetización de saturación del material y del tamaño (volumen) de la nanopartícula, variables como la temperatura y el campo magnético no son tenidas en cuenta dentro de este modelo. Dado lo anterior en este trabajo se propone ampliar el modelo tomando los valores de magnetización obtenidos para las nanopartículas de simulaciones atomísticas, donde la temperatura y el campo magnético aplicado son variables determinantes para este cálculo. Al final del siguiente capítulo se detalla una comparación entre ambos modelos.

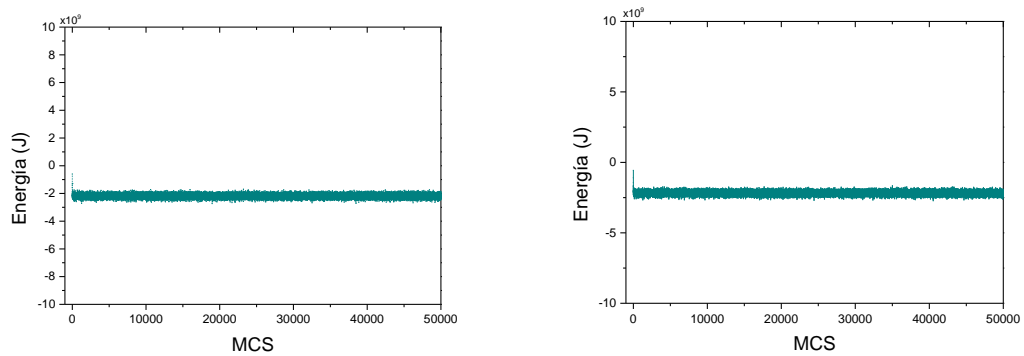
La magnetización promedio en el equilibrio para un sistema de nanopartículas, promediada sobre todos los estados del sistema, se define como:

$$\langle |M_{TOT}| \rangle = \frac{1}{(MCS_{max} - N_o)} \sum_i (\vec{M}_i \cdot \vec{M}_i)^2 \quad (3.13)$$

Donde:

$$\vec{M}_i \cdot \vec{M}_i = \left( \sum_{j=1}^N \mu_{jx} \right)^2 + \left( \sum_{j=1}^N \mu_{jy} \right)^2 + \left( \sum_{j=1}^N \mu_{jz} \right)^2 \quad (3.14)$$

Para las dos ecuaciones anteriores, el índice  $i$  indica cada paso Monte Carlo, realizando un barrido completo al sistema de nanopartículas, el índice  $j$  indica cada uno de los átomos que componen la nanopartícula,  $MCS_{max}$  representa el número máximo de pasos Monte Carlo empleados en la simulación y  $N_o$  indica el número de pasos de corte a partir del cual se realizan los promedios en equilibrio. El cálculo de  $N_o$  se realizó acorde al procedimiento mencionado anteriormente en el numeral 3.3 y se empleó el algoritmo descrito en la tabla 3.2. Se obtuvo valores para la energía de los sistemas de nanopartículas en función de los pasos Monte Carlo. De esta manera se estableció un número de pasos de Monte Carlo máximo de  $5 \times 10^4$  descartando  $2,5 \times 10^4$  MCS. En la figura 3.9 se muestran dos ejemplos del comportamiento de las funciones de relajación no-lineal para la energía de una nanopartícula de radio 12 celdas unidad para diferentes temperaturas.



**Figura 3.9.** Dependencia temporal de la energía para un sistema de 300 nanopartículas, para una temperatura de 312K (gráfica izquierda) y 1300 K (gráfica derecha).



## **4. Resultados y discusión**

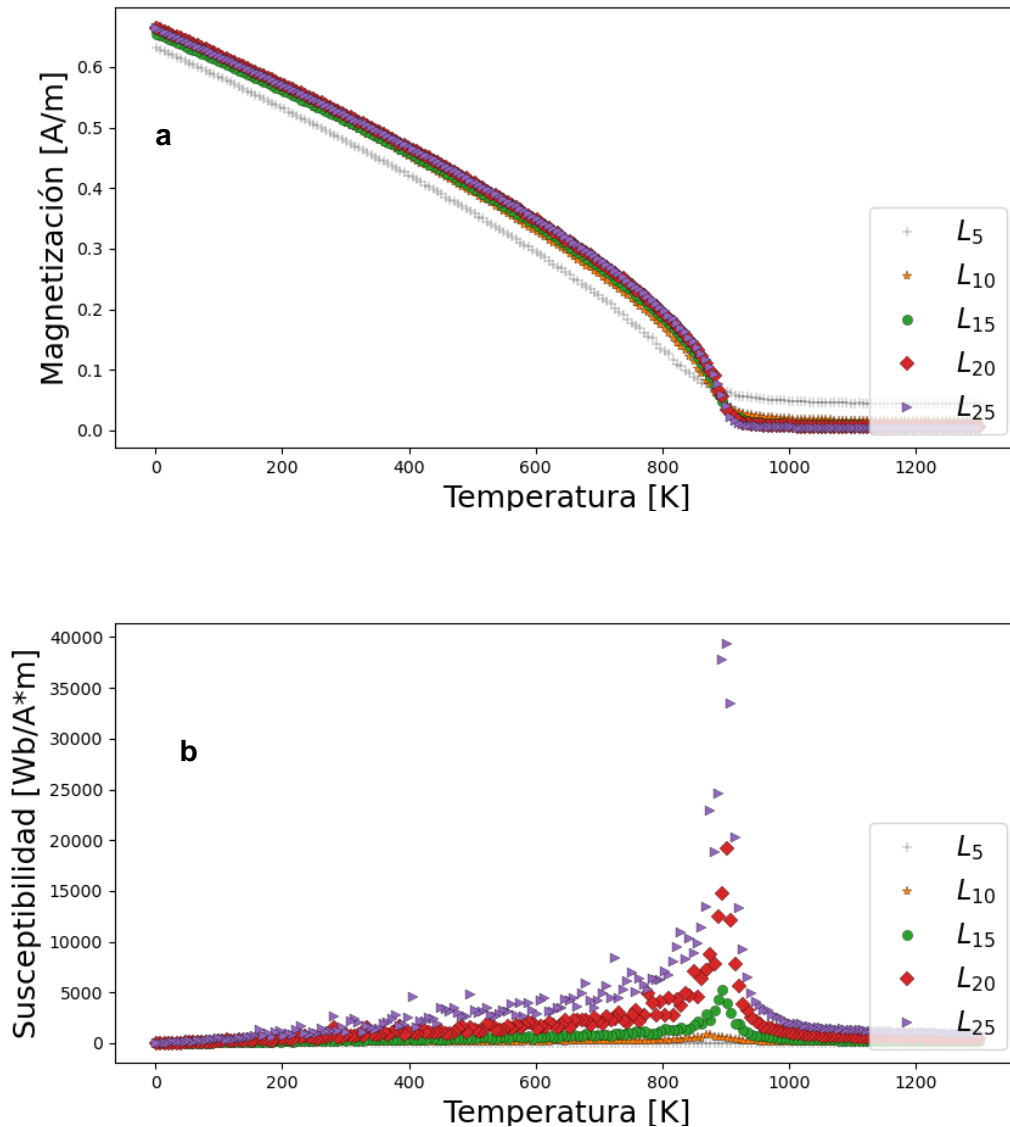
En este capítulo se presentan y se describen los resultados obtenidos del trabajo realizado. Inicialmente se mostrarán los resultados de las simulaciones atomísticas de nanopartículas individuales. Se tuvieron en cuenta parámetros como el tamaño de las nanopartículas, los modelos CSL (Core-Surface-Layer) y CSSL (Core-Shell-Surface-Layer) y la influencia de la temperatura y el campo magnético en las propiedades magnéticas. Posteriormente se detallan los resultados obtenidos de sistemas de nanopartículas, que fueron simulados con los resultados simulados en la parte atomística. Además, se estudió la influencia de la concentración de nanopartículas y la distribución de tamaños en las propiedades magnéticas, así como la influencia de la temperatura y el campo magnético sobre estas.

### **4.1 Nanopartículas individuales**

Para esta sección del trabajo, se simularon nanopartículas de magnetita, de acuerdo con lo descrito en los numerales, 3.1 al 3.3 del capítulo anterior. Se empleó un modelo tipo Heisenberg clásico para obtener el comportamiento magnético al variar el tamaño de las nanopartículas en presencia de variaciones de temperatura y de un campo magnético externo aplicado.

#### **4.1.1 Dependencia de la magnetización respecto al tamaño**

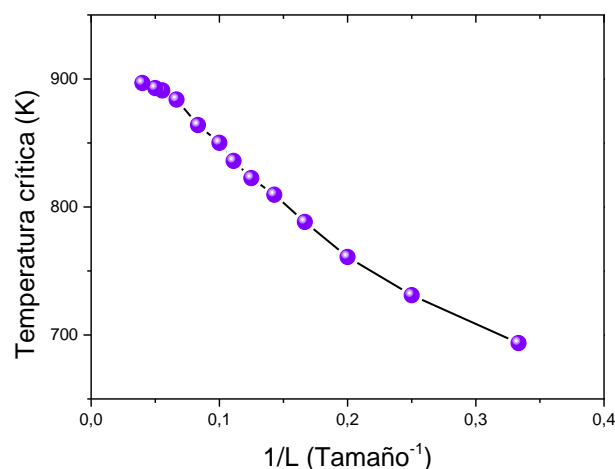
Para estudiar la dependencia de la magnetización respecto al tamaño de las nanopartículas, se tomó una configuración inicial aleatoria de espines, correspondientes a un estado desordenado.



**Figura 4.1.** Figura a: Dependencia de la magnetización respecto a la temperatura, en ausencia de campo magnético. Figura b: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en ausencia de campo magnético. Se muestran los resultados para los tamaños 5, 10, 15, 20 y 25 celdas unidad ( $L$ ).

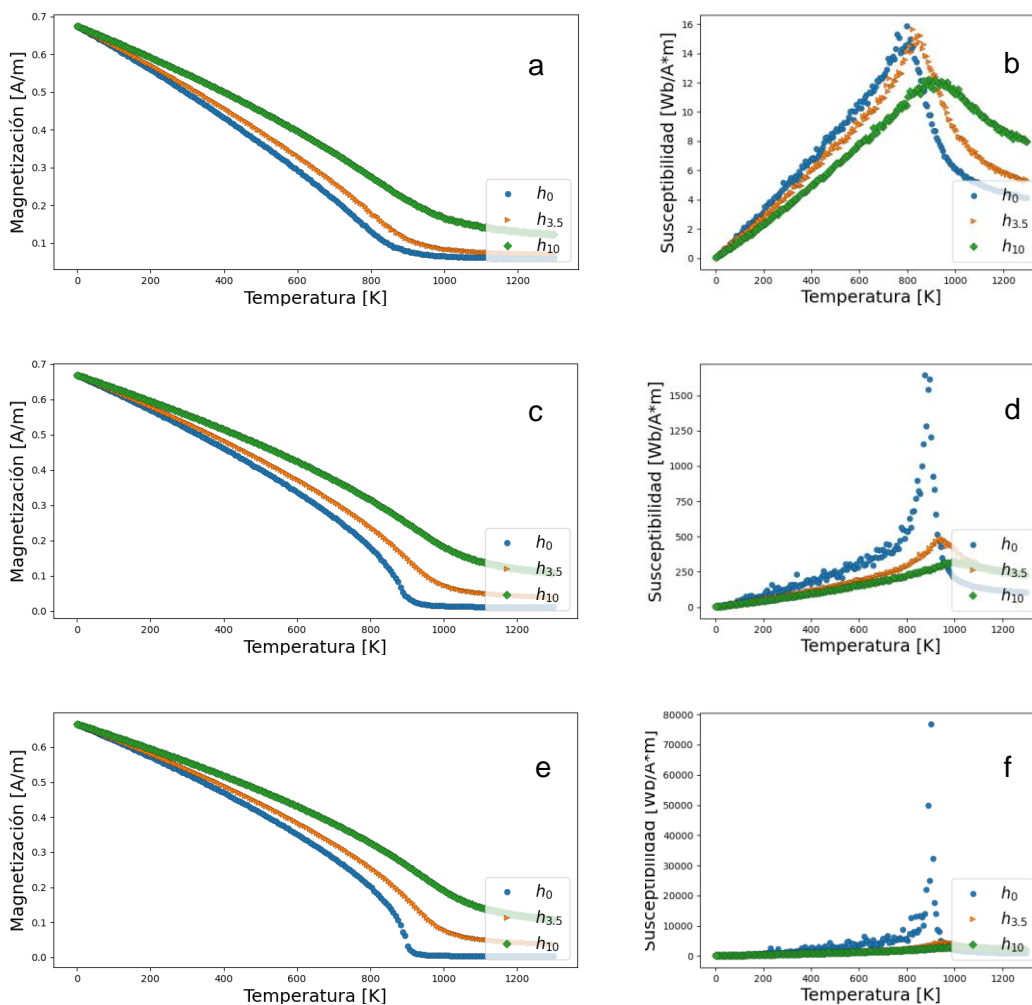
En las figuras 4.1 (a) y (b) se puede observar la dependencia de la magnetización y la susceptibilidad magnética respecto a la temperatura para diferentes tamaños. Si bien las simulaciones se realizaron para todos los tamaños con sus modelos respectivos (CSL o CSSL) mencionados en la tabla 3.1 del capítulo anterior, en la figura 4.1 no se aprecian

todos los tamaños simulados puesto que se escogieron 5 de ellos para facilitar la visualización de las tendencias tanto para los tamaños pequeños, medianos y grandes que fueron simulados. No obstante, en la figura 4.2 se abarcan todos los tamaños simulados y se indican las temperaturas críticas de cada uno de ellos, tal como se detallará posteriormente. En la figura (4.1) se evidencia un corrimiento de la temperatura crítica hacia valores superiores a medida que aumenta el tamaño de la nanopartícula; sin embargo, se observa que la temperatura crítica se estabiliza a medida que aumenta el tamaño de las nanopartículas y no se evidencian variaciones muy marcadas. Este comportamiento se puede apreciar con mayor detalle en la figura 4.2 donde se muestra la dependencia de la temperatura crítica con el inverso del tamaño de las nanopartículas. Se puede ver que para tamaños más grandes, la temperatura crítica tiende a ser constante. Al aumentar su tamaño, las nanopartículas tienden a comportarse como el material en bloque, pues el número de átomos superficiales tiene a ser mucho menor que el número de átomos internos. Este desplazamiento hacia valores más pequeños de la temperatura crítica para las nanopartículas de menor tamaño, se debe a la reducción en el número de coordinación magnética y a la menor densidad de enlaces dentro de la partícula debido a la presencia de mayor cantidad de átomos superficiales [29]. Así mismo se puede evidenciar que la magnetización disminuye con el aumento de la temperatura, debido a que a valores altos de temperatura las nanopartículas tienen gran entropía y por ende, los espines están desordenados: se encuentra en un estado paramagnético y la magnetización es baja. Por debajo de la temperatura crítica, los espines son más fáciles de orientar en determinada dirección y cuando la temperatura es muy baja, estos se encuentran congelados, presentándose una magnetización alta: la entropía disminuye a medida que la temperatura baja [44-46]..



**Figura 4.2.** Representación gráfica de la temperatura crítica en función del inverso del tamaño de las nanopartículas ( $1/L$ )

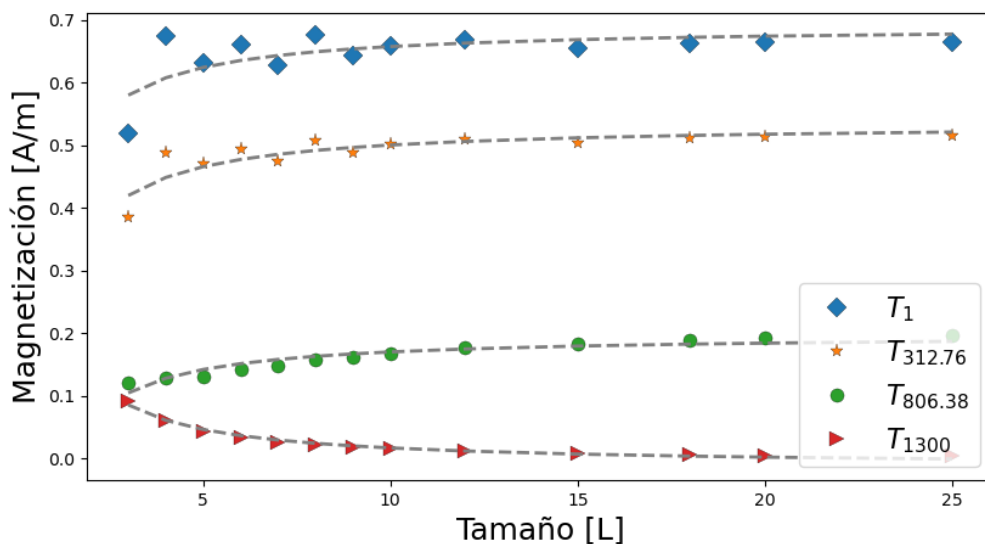
Las figuras 4.3 (a), 4.3 (c) y 4.3 (e) muestran la magnetización en función de la temperatura para algunos campos magnéticos escogidos para los tamaños de 4, 12 Y 25 celdas unidad. Los valores de campo magnético empleados fueron 0T, 3.5T y 10T los cuales se eligieron para estudiar las propiedades magnéticas de las nanopartículas en ausencia de campo magnético (0T), a un valor de campo empleado en estudios experimentales (3.5T) y a un valor de campo magnético alto (10T) que se emplea en estudios teóricos y simulaciones computacionales para así profundizar en los comportamientos físicos del sistema de estudio [29,76]. En las figuras mencionadas se observa cómo la transición al estado paramagnético es menos abrupta a medida que se incrementa el campo magnético y aumenta el tamaño de la nanopartícula, esto se puede detallar en las figuras 4.3 (b), 4.3 (d) y 4.3 (f) en donde se presenta la susceptibilidad magnética a los campos magnéticos y los tamaños mencionados anteriormente. A medida que el campo decrece el pico de la susceptibilidad es más agudo y más ancho para campos mayores y tamaños más grandes. Así mismo se observa que la temperatura crítica aumenta al incrementar el campo magnético. Estos fenómenos observados se deben a que el campo magnético orienta los espines en su dirección, contrarrestando el efecto de desorden producido por el incremento de la temperatura; se evidencia entonces que existe una competencia entre los efectos del campo magnético aplicado externamente y la temperatura [76].



**Figura 4.3.** Dependencia de la magnetización respecto a la temperatura para a. L4, b. L12 y e. L25. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para b. L4, d. L12 y f. L25. Se muestran los resultados para los campos 0T, 3.5T y 10T

En la figura 4.4 se presenta la dependencia de la magnetización con respecto al tamaño de las nanopartículas. En la gráfica se puede observar la magnetización para diferentes temperaturas a diferentes tamaños en ausencia de campo magnético; L representa el diámetro de las nanopartículas en unidades de celda unidad. Las temperaturas elegidas fueron 1K, 312K, 806K y 1300K. 1K y 1300 K Se eligieron para abarcar un rango amplio y ver los efectos a muy bajas y muy altas temperaturas, 312K se eligió por ser una temperatura cercana a las empleadas en hipertermia magnética [11,13] y 806 K debido a

que es una temperatura cercana a la temperatura crítica de la magnetita en bulk, la cual como se mencionó en el capítulo anterior es de 860 K [29]. El obtener las propiedades y tendencias que presentan las nanopartículas a estas temperaturas donde son ampliamente empleadas, brinda nuevos posibles escenarios para trabajos o investigaciones futuras tanto en el campo experimental como de simulaciones computacionales. Si bien las temperaturas de 1K y 1300K no se emplean en aplicaciones se suelen tomar en cuenta en estudios teóricos y simulaciones computacionales para observar los comportamientos físicos a muy bajas o altas temperaturas, según corresponda el estudio que se esté realizando y así profundizar en la fenomenología de estos sistemas en un panorama completo [22, 29, 38, 41].



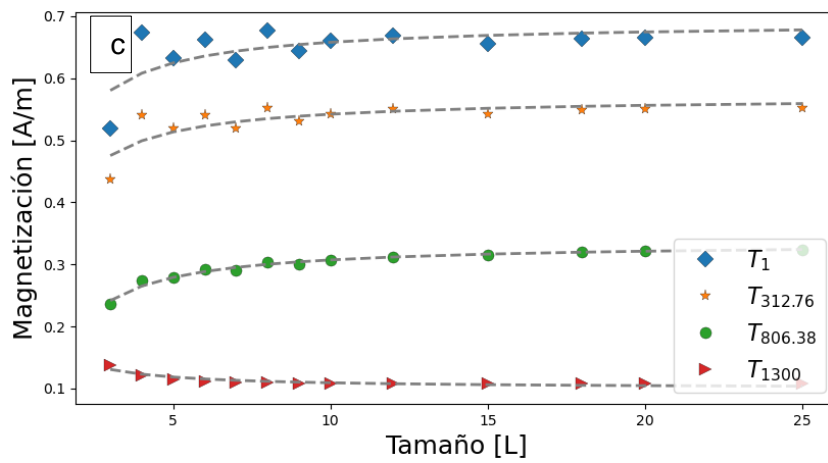
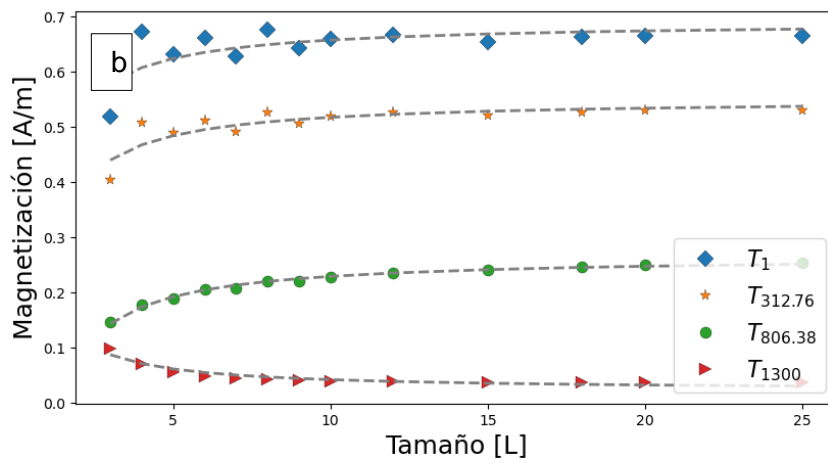
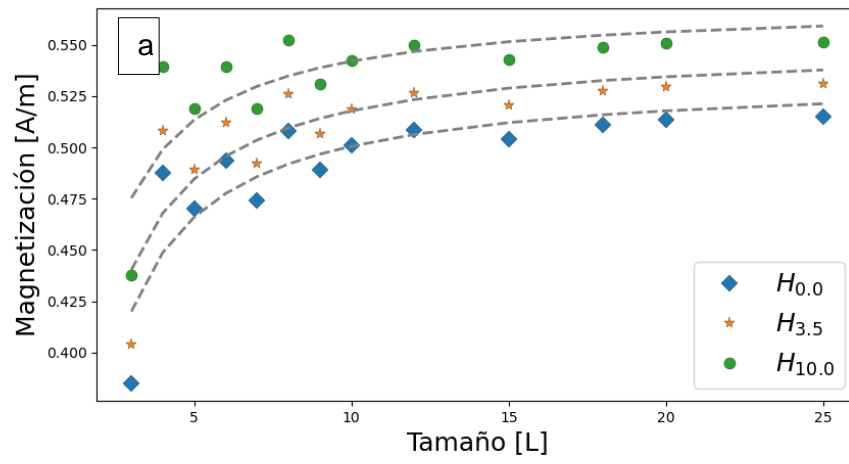
**Figura 4.4.** Dependencia de la magnetización respecto al tamaño, en ausencia de campo magnético para una temperatura de 1300K (triángulo hacia derecha rojo), 806K (círculo verde), 312K (estrella naranja) y 1K (rombo azul).

Se puede observar que a medida que la temperatura aumenta, los valores de magnetización disminuyen, debido al desorden magnético generado en las nanopartículas por el aumento de la temperatura, de acuerdo con el comportamiento detallado anteriormente en el análisis de las figuras 4.1 y 4.3. También se observa el incremento de

la magnetización al aumentar el tamaño de las nanopartículas. Esta dependencia se atribuye al aumento del número de iones para cada tamaño y de igual manera, a la disminución de los átomos superficiales, los cuales, al aumentar el tamaño de las nanopartículas, disminuyen y por lo tanto decrece el desorden superficial causado por estos átomos [77]. Así mismo se puede detallar que para temperaturas bajas la magnetización de los tamaños más pequeños presenta fluctuaciones y tiende a estabilizarse para tamaños mayores. Lo anterior ocurre ya que las nanopartículas más pequeñas son inestables puesto que presentan enlaces incompletos debido a la relación entre sus átomos superficiales e internos [29]. También se detalla que para las temperaturas altas las fluctuaciones tienden a disminuir. A 1300K se observa un cambio en el comportamiento de la magnetización en función del tamaño a diferencia de las otras temperaturas, a mayores tamaños la magnetización tiende a disminuir. Lo anterior se debe a que esta temperatura se encuentra por encima de la temperatura crítica de la magnetita (860K) y por lo tanto el sistema se encuentra en un estado de desorden magnético debido a la alta entropía del sistema. Las curvas grises corresponden a los ajustes realizados con la ecuación 4.1, acorde a lo descrito en la sección 3.4 del capítulo anterior. Para la obtención de cada punto de las gráficas, se realizaron 3 simulaciones; sin embargo, el tamaño de la desviación estándar es del orden de la marca, por lo que no se evidencian las barras de errores.

$$M_{d(T,|\vec{h}|)} = a \left(1 - \frac{6b}{a}\right) \quad (4.1)$$

En la figura 4.5 (a) se observa la dependencia de la magnetización respecto al tamaño para diferentes campos magnéticos a una misma temperatura.





**Figura 4.5.** Dependencia de la magnetización respecto al tamaño, para una temperatura de 312K, para diferentes campos magnéticos: 0T (diamante azul), 3.5T (estrella naranja) y 10 T (curva superior verde).

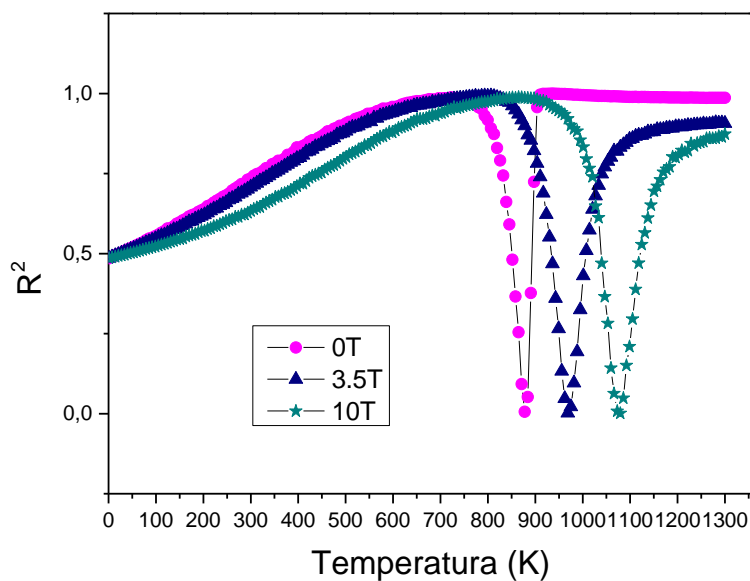
La figura 4.5 muestra como el efecto de tamaño sigue teniendo el mismo comportamiento observado en la figura 4.4 a pesar de estar sometido a un campo magnético externo; sin embargo, se evidencia la influencia del campo magnético en el incremento de la magnetización. Este comportamiento se debe a que el campo magnético facilita la dirección de los espines en su dirección, generando un ordenamiento magnético dentro de las nanopartículas que se evidencia con el aumento de la magnetización total de la nanopartícula. En la figura 4.5 (b) y 4.5 (c) se muestra la magnetización en función del tamaño para diferentes temperaturas a diferentes campos magnéticos: 3.5T (b) y 10T (c), la gráfica para campo cero (0T) fue detallada anteriormente en la figura 4.4. En las tres figuras mencionadas (4.4, 4.5 (b) y 4.5 (c)) se evidencia el mismo comportamiento encontrado en la figura 4.5 (a), la magnetización aumenta a medida que se incrementa el campo magnético y al igual que como se detalló para la figura 4.4 se sigue evidenciando el aumento de la magnetización con la disminución de la temperatura.

Para determinar la bondad del ajuste realizado con la ecuación 4.1 se calculó el coeficiente de determinación  $R^2$  por medio de la ecuación 4.2 [78]

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - f_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (4.2)$$

Siendo  $y_i$  el valor observado o para el caso de este trabajo la magnetización obtenida a la configuración de temperatura y campo determinado,  $f_i$  el valor de magnetización calculado con el ajuste y  $\bar{y}$  la media del valor observado (magnetización).

Se encontró una dependencia de este coeficiente con la temperatura y el campo magnético aplicado dado que el ajuste se obtuvo para cada configuración de temperatura y campo magnético aplicado. Los resultados se detallan en figura 4.6.



**Figura 4.6.** Coeficiente de determinación  $R^2$  en función de la temperatura: en ausencia de campo (círculo morado), a 3,5T (triángulo azul) y 10T (estrella verde).

Se puede observar cómo el coeficiente  $R^2$  toma valores cercanos a 1 a medida que la temperatura aumenta y tiende a cero en las temperaturas cercanas a la temperatura de transición magnética. Este comportamiento es físicamente esperable dado que las transiciones magnéticas corresponden a cambios abruptos del estado magnético de los sistemas físicos: de un estado ordenado se pasa a un estado desordenado [50-57,64] y la ecuación 4.1 no define esa transición. Adicionalmente se observa el corrimiento de las caídas de  $R^2$  con el aumento del campo magnético, este resultado concuerda con el descrito anteriormente en el análisis de la figura 4.3 donde se detalló cómo a campos magnéticos más altos la temperatura crítica o de transición aumenta.

Teniendo en cuenta lo anterior, el ajuste propuesto permitió acercarse a la tendencia de los resultados con una buena aproximación y se estableció como la metodología para asignar los valores de magnetización de entrada para los sistemas de nanopartículas de los tamaños que no fueron simulados. Es importante resaltar que el modelo presentado en este trabajo se planteó con el fin de ajustar la tendencia observada y no con el fin de obtener valores específicos. Así mismo, la tendencia creciente de la magnetización en

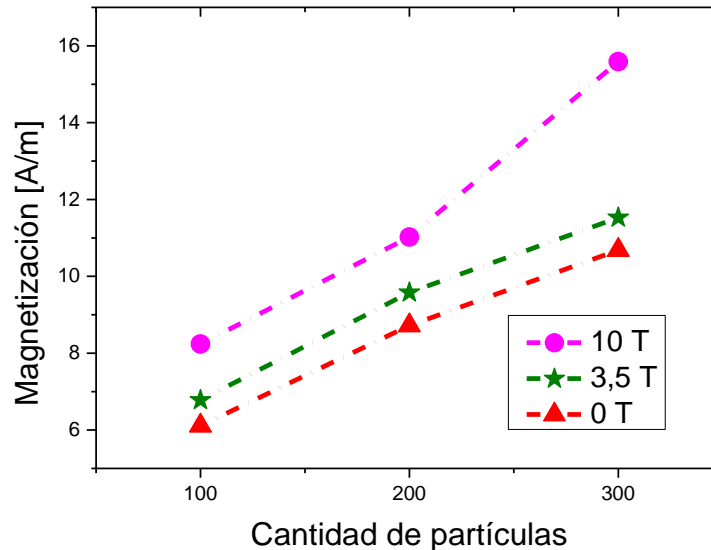
función del tamaño de las nanopartículas observada en las figuras 4.4 y 4.5 es coherente con los comportamientos reportados en la literatura para nanopartículas magnéticas [74-75, 77-80].

## 4.2 Sistemas de nanopartículas

Para esta sección del trabajo, se simularon sistemas de nanopartículas de magnetita acorde a lo descrito en los numerales 3.4 y 3.5 del capítulo anterior. Se estudió la influencia de la distribución de tamaños, así como de la concentración de nanopartículas en las propiedades magnéticas, empleando un modelo tipo Heisenberg. Los valores de magnetización para las nanopartículas obtenidos en el numeral 4.1 fueron empleados para simular los ensambles. Se tuvo en cuenta las variaciones de la temperatura y del campo magnético externo aplicado en la respuesta magnética de estos ensambles.

En las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 se presentan la magnetización para sistemas de partículas a diferentes concentraciones para distintos campos magnéticos aplicados. En la figura 4.7 se puede observar que, a medida que el campo magnético incrementa, los valores de magnetización también aumentan, puesto que el campo magnético orienta los momentos magnéticos de las nanopartículas en su dirección, favoreciendo el ordenamiento magnético en el sistema de partículas e incrementando de esta manera los valores de magnetización. También se observan tendencias crecientes del valor de magnetización cuando aumenta la concentración de partículas, siendo esta tendencia más pronunciada a medida que se incrementa el campo magnético. La magnetización del sistema se incrementa con la concentración puesto que al presentarse un mayor número de partículas la magnetización total del sistema, que corresponde a la suma de los momentos magnéticos de las nanopartículas (ecuación 3.13) adquiere valores mucho más grandes. Al igual que el comportamiento descrito en el numeral 4.1 para las nanopartículas individuales, las cuales al aumentar su tamaño y la cantidad de átomos que la componen, incrementan sus valores de magnetización, en un sistema de nanopartículas estos valores también se incrementan al aumentar la cantidad de partículas [81-83]. Como se mencionó anteriormente, esta tendencia se observa con mayor pronunciación a campos magnéticos altos, evidenciando en este escenario la superposición de ambos efectos: el aumento

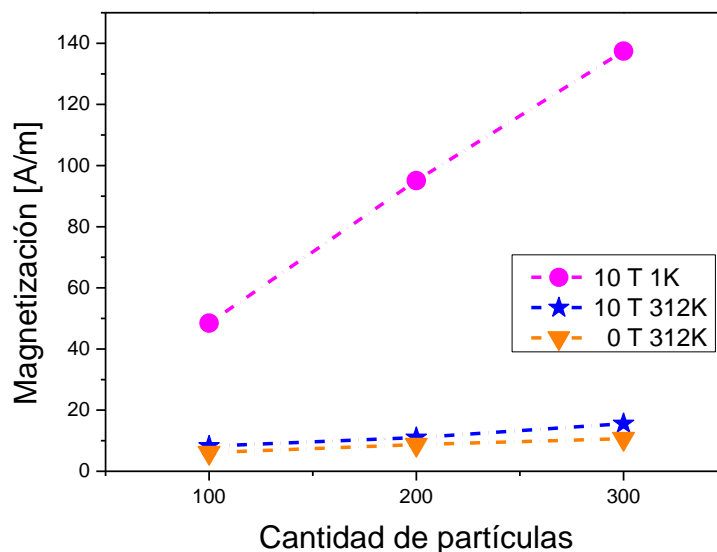
debido a la concentración y el aumento debido al ordenamiento magnético generado por el campo.



**Figura 4.7.** Magnetización Vs Cantidad de partículas, para campo 10 T (círculo morado), 3.5 T (estrella verde) y 0T (triángulo rojo). Todas las simulaciones fueron realizadas a una temperatura de 312K con una media de 20,06 celdas unidad y una desviación estándar de 2,38 celdas unidad (distribución 1).

En la figura 4.8 se puede observar la influencia de la temperatura cuando se mantiene un campo magnético aplicado constante: al comparar las curvas morada (círculo) y azul (estrella), correspondiente a un campo magnético de 10T y a temperaturas de 1 K y 312 K respectivamente, se evidencia el efecto de desorden magnético que causa el aumento de la temperatura con el incremento de la entropía del sistema, al igual que ocurre para el caso de las nanopartículas individuales. Al comparar las curvas azul (estrella) y naranja (triángulo hacia abajo), se detalla que, a una misma temperatura, el aumento del campo magnético incrementa mínimamente los valores de magnetización dentro del ensamble, evidenciando que es mucho más notorio el efecto de la temperatura en la respuesta magnética de los sistemas de partículas. Igualmente se puede observar como el aumento de la magnetización con el incremento en la concentración de nanopartículas, es mucho

más evidente a bajas temperaturas. Dado lo anterior se establece que la temperatura gobierna notablemente la respuesta magnética dentro de los ensambles de partículas.

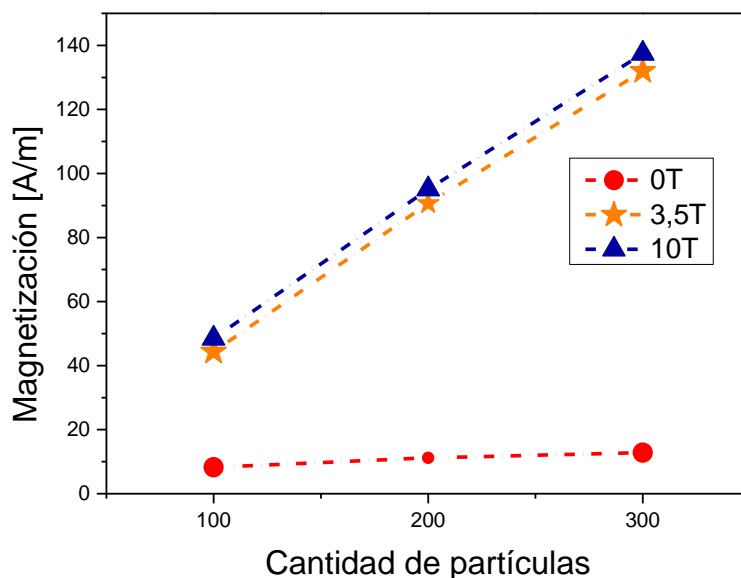


**Figura 4.8** Magnetización Vs Cantidad de partículas, para campo 10 T a una temperatura de 1K (círculo morado) y a una temperatura de 312K (estrella azul). La curva de triángulos naranja se simuló a una temperatura de 312K en ausencia de campo magnético. Todas las simulaciones fueron realizadas con una media de 20,06 celdas unidad y una desviación estándar de 2,38 celdas unidad.

En la figura 4.9 se detalla la respuesta magnética para los sistemas de partículas al variar el campo magnético a una temperatura de 1K. Al igual que en las figuras 4.7 y 4.8, se observa que la aplicación de un campo magnético incrementa la respuesta magnética de los ensambles; no obstante, el cambio no es bastante notorio al pasar de 3,5T a 10T. Así mismo, al comparar la magnetización en las figuras 4.7 y 4.9, se puede observar valores mucho más grandes para la figura 4.9, donde la temperatura de los sistemas está a 1K.

Dado lo anterior, se evidencia como la saturación del sistema de partículas se alcanza fácilmente a bajas temperaturas y no se requieren de campos magnéticos bastante altos para que los momentos magnéticos de las nanopartículas se alineen ordenadamente. Como se mencionó anteriormente, la magnetización se incrementa notoriamente al variar

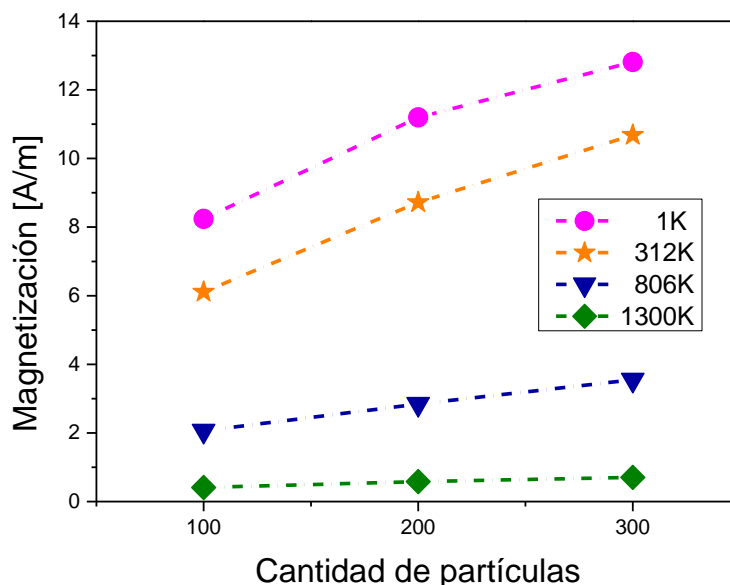
la concentración de partículas en la presencia de campos magnéticos altos, sin embargo, este incremento es mínimo cuando se aumenta el campo magnético en un escenario de una temperatura muy baja, tal como se evidencia en la figura 4.9.



**Figura 4.9.** Magnetización Vs Cantidad de partículas, para diferentes campos: 10 T (círculo rojo), 3,5 T (estrella naranja), 10T (triángulo azul) a una temperatura de 1 K. Todas las simulaciones se realizaron para una media de 20,06 celdas unidad y una desviación estándar de 2,38 celdas unidad.

En la figura 4.10, se detalla la influencia de la temperatura en los sistemas de nanopartículas. Se observa como el aumento de la temperatura disminuye la respuesta magnética de los ensambles. Como se mencionó anteriormente, el incremento de la temperatura genera mayor entropía en el sistema, favoreciendo el desorden magnético dentro de los ensambles. También se evidencia como la magnetización aumenta con el incremento de la concentración de partículas, siendo lo anterior mucho más notorio a temperaturas y bajas. Como se explicó en el análisis de la figura 4.8, la temperatura gobierna notablemente las propiedades magnéticas del sistema, el aumento en la concentración de nanopartículas no ejerce gran influencia en el aumento de la

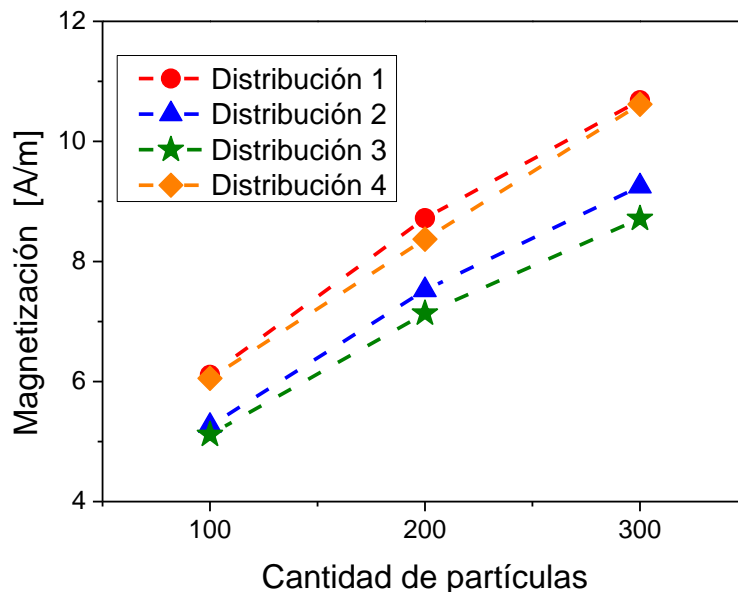
magnetización del sistema a temperaturas altas. Los resultados obtenidos en este trabajo sobre la influencia de la concentración de nanopartículas en las propiedades magnética de los sistemas concuerdan con los datos reportados en la literatura, a mayor concentración de nanopartículas aumenta la magnetización de los sistemas [82,83].



**Figura 4.10.** Magnetización Vs Cantidad de partículas, para diferentes temperaturas: 1K (círculo morado), 3,12K (estrella naranja), 806 K (triángulo azul) y 1300K (rombo verde) en ausencia de campo magnético (0T). Todas las simulaciones se realizaron para una media de 20,06 celdas unidad y una desviación estándar de 2,38 celdas unidad.

En la figura 4.11 se muestra el comportamiento magnético de los sistemas de nanopartículas al variar la distribución de tamaños y la concentración de nanopartículas. Se simularon en ausencia de campo magnético y manteniendo una temperatura constante de 312 K. En la tabla 4.1 se detallan los valores de media y desviación estándar empleados para las simulaciones. En la figura 4.11 se puede observar que al incrementar el tamaño de las partículas, es decir para valores mayores de la media, se evidencia una magnetización más alta, coincidiendo con el comportamiento reportado en la literatura [41, 80, 81] Lo anterior se debe a que, al aumentar el tamaño de las nanopartículas dentro de

los ensambles, se reducen los efectos de tamaño finito que presentan las nanopartículas más pequeñas, incrementando de esta manera los valores de magnetización dentro de los sistemas. Al igual que en los casos anteriores, se evidencia un notable aumento de la magnetización al incrementar la concentración de partículas; no obstante, este incremento es proporcional para todas las distribuciones, a diferencia de los escenarios expuestos anteriormente donde la temperatura y el campo influenciaban notoriamente este incremento. Se evidencia entonces, cómo el aumento de la concentración de partículas genera un incremento proporcional en la magnetización para diferentes distribuciones de tamaño. Es importante mencionar que para una misma media (distribución 2 y 4), el valor de la desviación estándar influye notoriamente: a un valor mayor de la desviación estándar (distribución 2) la respuesta magnética es menor contrario a una desviación estándar más pequeña (distribución 4), donde la magnetización aumenta notoriamente. Lo anterior se debe a que la disminución de la desviación estándar, genera una distribución con tamaños mucho más uniformes y cercanos al valor de la media a diferencia de una desviación estándar más grande donde se presentan tamaños mucho más pequeños dentro de la muestra, tal como se evidencia en la figura 4.12.

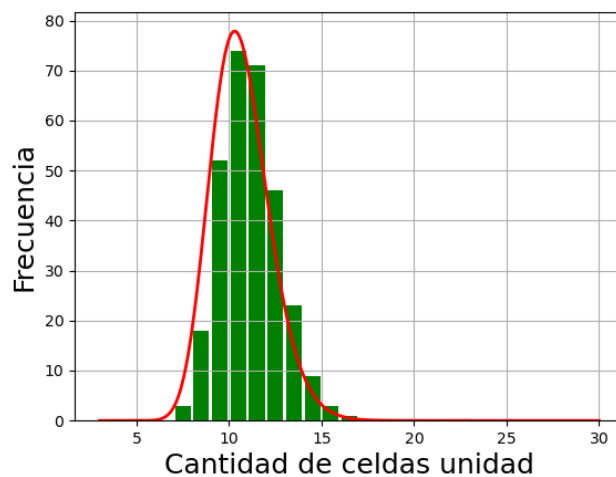
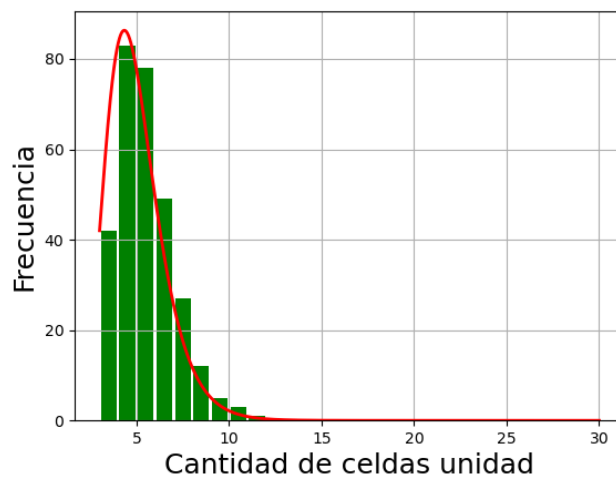




**Figura 4.11.** Magnetización Vs Cantidad de partículas, para diferentes distribuciones de tamaño. Distribución 1 (círculo rojo). Distribución 2 (triángulo azul). Distribución 3 (estrella verde). Distribución 4 (diamante naranja). Todas las simulaciones se realizaron para una temperatura de 312K y un campo de 0T.

Configuración	Distribución	
	Diámetro medio (L)	Desviación estándar (L)
Distribución 1	$\mu_{m1} = 20,06 \text{ L}$	$\sigma_1 = 2,38 \text{ L}$
Distribución 2	$\mu_{m2} = 13,39 \text{ L}$	$\sigma_2 = 4,21 \text{ L}$
Distribución 3	$\mu_{m3} = 7,14 \text{ L}$	$\sigma_3 = 2,03 \text{ L}$
Distribución 4	$\mu_{m4} = 13,39 \text{ L}$	$\sigma_4 = 2,00 \text{ L}$

**Tabla 4.1** Distribuciones de tamaño simuladas en la figura 4.11 Las unidades del diámetro medio y la desviación estándar están en unidades de celda unidad (L).



**Figura 4.12** Distribución de tamaños par un ensamble de 300 nanopartículas.

Gráfica superior: distribución de tamaños para una media de 13,39 celdas unidad y una desviación estándar de 4,21 celdas unidad.

Gráfica inferior: distribución de tamaños para una media de 13,39 celdas unidad y una desviación estándar de 2,00 celdas unidad.

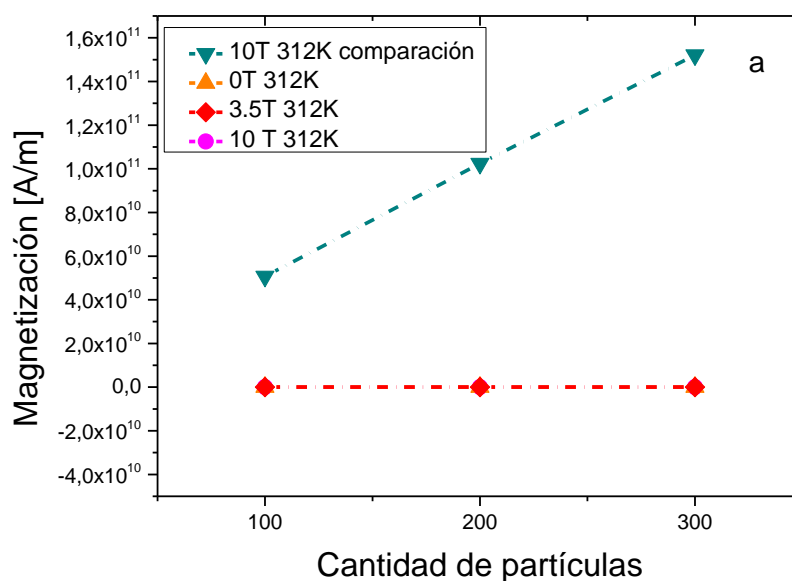
### 4.3 Comparación de modelos

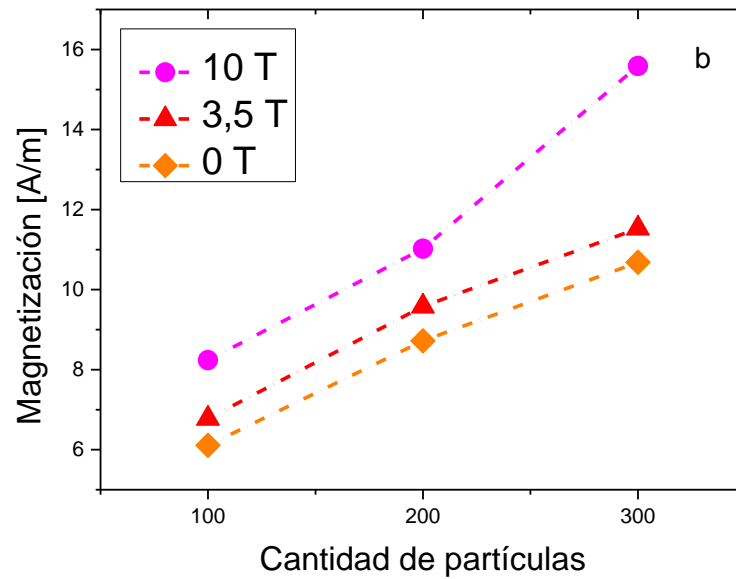
Como se mencionó en el capítulo 3, los sistemas de nanopartículas son modelados teniendo en cuenta un momento magnético para cada nanopartícula dado por la siguiente expresión:

$$|\vec{\mu}_i| = M_s V_i \quad (4.3)$$

Siendo  $M_s$  la magnetización de saturación intrínseca del material de la nanopartícula  $i$  y  $V_i$  el volumen de la nanopartícula. Debido a que nuestro modelo contemplaba obtener estos valores desde las simulaciones atomísticas, considerando no solo el tamaño de las nanopartículas sino también los efectos del campo magnético y la temperatura en dichos valores, es importante detallar si efectivamente nuestra propuesta presenta diferencias al modelo normalmente empleado en la literatura.

En la figura 4.13 se observa la comparación de la magnetización obtenida en este trabajo con el modelo reportado en la literatura, el valor empleado para la magnetización de saturación para el cálculo de la ecuación 4.3 fue de 350KA/m tal como el empleado en la referencia [20].





**Figura 4.13. a.** Magnetización Vs Cantidad de partículas, a una temperatura de 312 K: modelo reportado en la literatura (triángulo hacia abajo verde) a un campo de 10T.

Valores obtenidos en este trabajo para: un campo de 10T (círculo morado), 3.5T (diamante rojo) y 0T (triángulo hacia arriba naranja). b. Acercamiento de los resultados obtenidos en este trabajo para: 10T (círculo morado), 3.5T (diamante rojo) y 0T (triángulo hacia arriba naranja). Todas las simulaciones se realizaron para una media de 20,06 celdas unidad y una desviación estándar de 2,38 celdas unidad.

En la figura 4.13 (a) se puede observar que los valores de magnetización obtenidos con el modelo reportado en la literatura (ecuación 4.3), toman valores de un orden mucho más grande tanto así que las curvas obtenidas con los resultados de este trabajo se superponen debido a esta gran escala. En la figura 4.13 (b) puede verse el acercamiento de los resultados obtenidos con el planteamiento propuesto en este trabajo.

## 5. Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo de tesis de maestría en Ciencias-Física se logró Modelar y simular ensambles de nanopartículas con diferentes distribuciones de tamaño y concentración por medio de la técnica Monte Carlo empleando el algoritmo Metropolis. Se estudiaron las propiedades magnéticas que presentan las nanopartículas individuales de magnetita al variar su tamaño así como las propiedades magnéticas que presentan los ensambles de nanopartículas de magnetita al variar la distribución de tamaños y la concentración de partículas. Se presenta a continuación las conclusiones más relevantes obtenidas a partir de los resultados de este trabajo.

### 5.1 Nanopartículas individuales

- ❖ Se realizaron cálculos de magnetización y susceptibilidad magnética para las nanopartículas, observándose la influencia del tamaño de las nanopartículas. Se encontró que la magnetización de las nanopartículas incrementa al aumentar el tamaño de estas, demostrándose el cumplimiento de la teoría de escalamiento finito tal como se reporta en la literatura. También se encontró el aumento de la temperatura crítica de las nanopartículas al aplicar un campo magnético externo.
- ❖ Se logró encontrar un ajuste para la magnetización que permitió acercarse a la tendencia de los resultados con una buena aproximación. De esta manera se pudo interpolar y extrapolar los tamaños que no fueron simulados atomísticamente pero que se tomaron en cuenta para la construcción de los sistemas de nanopartículas.
- ❖ El estudio de la influencia del campo magnético y la temperatura en las propiedades magnéticas de las nanopartículas individuales, demostró que los valores de magnetización de saturación para cada tamaño dependían fuertemente de estas variables. Campos magnéticos aplicados aumentan la magnetización de las nanopartículas mientras que el aumento de la temperatura disminuye los valores de magnetización.

## 5.2 Sistemas de nanopartículas

- ❖ El estudio de la influencia de la concentración de nanopartículas en la respuesta magnética de los sistemas, demostró que la magnetización aumenta con la concentración de nanopartículas acorde a los resultados reportados en la literatura.
- ❖ Se encontró una dependencia creciente de la magnetización de los sistemas de nanopartículas con la aplicación de un campo magnético externo. Así mismo se encontró una tendencia más pronunciada del aumento de la magnetización con la concentración de partículas para valores más altos de campo magnético, mostrando un favorecimiento de la respuesta magnética de los sistemas a altas concentraciones y campos magnéticos altos.
- ❖ A temperaturas altas, el aumento de la magnetización con el incremento de la concentración de partículas, es mucho menos notorio comparado con escenarios donde la temperatura toma valores menores.
- ❖ La respuesta magnética de los sistemas es mayormente gobernada por la temperatura, variables como la concentración de partículas y el campo magnético aplicado toman una influencia secundaria dentro de los sistemas de partículas puesto que sus efectos se evidencian a bajas temperaturas.
- ❖ El estudio de la influencia de la distribución de tamaños reflejó un incremento de la magnetización para las distribuciones que presentaron tamaños más grandes, acorde a lo reportado en la literatura. A este comportamiento se le suman los efectos de tamaño finito cuando hay presencia de nanopartículas más pequeñas dentro de los ensambles.
- ❖ En sistemas de nanopartículas, la desviación estándar del tamaño de las nanopartículas ejerce una gran influencia en las propiedades magnéticas. Se encontró que para desviaciones estándar más grandes se tienen dentro del sistema nanopartículas más pequeñas, cuya presencia decrece los valores de magnetización del sistema reduciendo su respuesta magnética.

- ❖ Al comparar la metodología planteada en el presente trabajo con el modelo reportado en la literatura para el estudio de las propiedades magnéticas de los sistemas de nanopartículas, se encontró una gran discrepancia en los valores obtenidos de magnetización para un mismo escenario simulado.

### 5.3 Recomendaciones

A continuación se enumeran algunos aspectos que podrían tenerse presentes para investigaciones futuras dando continuidad al trabajo planteado en esta tesis de maestría en ciencias-física.

- ❖ Para el caso de nanopartículas individuales podrían abarcarse mayores tamaños de nanopartículas dado que para algunas aplicaciones se emplean tamaños más grandes a los estudiados en el presente trabajo.
- ❖ Para el caso de sistemas de nanopartículas podría ampliarse el rango de temperaturas estudiadas para así obtener curvas de magnetización con enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo externo (FC). En el presente trabajo no se abarcó dicho estudio debido a los altos tiempos de cómputo para realizar barridos de temperaturas para el caso de los sistemas de nanopartículas. Estas curvas brindarían información sobre la temperatura de irreversibilidad, la temperatura de bloqueo y los tiempos de relajación de los sistemas de nanopartículas para así profundizar en la influencia del campo magnético y de la temperatura en los sistemas de nanopartículas interactuantes.
- ❖ Dado que entre los objetivos no se incluyó realizar una comparación entre el modelo propuesto en este trabajo con el modelo reportado en la literatura para el estudio de sistemas de nanopartículas, realizar una comparación más profunda a la presentada en este manuscrito podría brindar una mayor perspectiva de la viabilidad del modelo planteado así como de futuros modelos que puedan plantearse para realizar simulaciones de sistemas de nanopartículas.

## A. Anexo: Productos

En este anexo se presentan algunos de los productos científicos realizados durante el desarrollo de esta tesis de maestría en ciencias-física.

### A1 Ponencias

Tercer Congreso Nacional de Ingeniería Física, Medellín (Colombia) Septiembre 10-14 de 2012.

### A2 Artículos científicos

-“Interface exchange parameters in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_3\text{O}/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_3\text{O}$  bilayers: a Monte Carlo approach” E. Restrepo-Parra, J. Londoño-Navarro, J. Restrepo, *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials* v.344 fasc. p.1 - 7,2013,

-“Simulation of Magnetotransport Properties of Ferromagnetic/Antiferromagnetic Multilayers of Manganites” E Restrepo-Parra, J Londoño-Navarro, O D Arbelaez, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2014.

-“Magnetocaloric properties in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  thin films: Monte Carlo simulations”, E. Restrepo-Parra, L. Ramos-Rivera, J. Londoño-Navarro, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V.351, 65–69, 2014.

-Competition between anisotropy and dipolar interaction in multicore nanoparticles: Monte Carlo simulation. LONDONO-NAVARRO, Juanita; RIANO-ROJAS, Juan Carlos and RESTREPO-PARRA, Elisabeth. *Dyna rev.fac.nac.minas* [online]. 2015, vol.82, n.194, pp.66-71.

### A3 Becas

Beneficiaria de la beca Estudiante Sobresaliente de Posgrado de la Universidad Nacional de Colombia, segundo semestre de 2012 a primer semestre de 2014.



## Bibliografía

- [1] Cristina Buzea, Ivan I. Pacheco, Kevin Robbie, *Biointerphases*. Dec; 2(4):MR17-71 (2007).
- [2] Rossella Aversa, Mohammad Hadi Modarres, Stefano Cozzini, Regina Ciancio, Alberto Chiusole, *Scientific Data* volume 5, Article number: 180172 (2018).
- [3] Bapusaheb H. Shinde, Shaukatoli N. Inamdar, Sagar A. Nalawade, Sushilkumar B. Chaudhari. *Materials Today: Proceedings* Volume 73, Part 3, Pages 412-417 (2023).
- [4] Abdul Hazim Abdullah, Syahrir Ridha Dzeti Farhah Mohshim, Mohammad Yusuf, Hesam Kamyab, Shwetank Krishna, Mohd Azuwan Maoinser, *Chemosphere* Volume 308, Part 1, 136274 (2022).
- [5] Kartikay Lal, Frazer Noble, Khalid Mahmood Arif, *Sensing and Bio-Sensing Research*, Volume 38, 100538 (2022).
- [6] Madhu Hegde, Padmini Pai, Manasa Gangadhar Shetty, Kampa Sundara Babitha, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 18, 100756 (2022).
- [7] Esmail Dabirian, Alireza Hajipour, Abbasali Abouei Mehrizi, Ceren Karaman, Fatemeh Karimi, Pau Loke-Show, Onur Karaman, *Fuel*, 331, 125682 (2023).
- [8] Jing-Jing Zhu, Xiao-Nan Huang, Tao Yang, Chuan-He Tang, Shou-Wei Yin, XiaoJiang Jia, Xiao-Quan Yang, *Industrial Crops & Products*, 177, 114521 (2022).
- [9] Bashar Issa, Ihab M. Obaidat, Borhan A. Albiss, Yousef Haik, *Int. J. Mol. Sci.* 14, 21266-21305 (2013).
- [10] Gubin S.P, Wiley, capítulo 6 *Magnetis of nanoparticles: Effects of Size, Shape, and Interactions*, pg 197, 210-219 (2009).
- [11] Elsa M. Materon, Celina M. Miyazaki, Olivia Carr, Nirav Joshi, Paulo H.S. Picciani, Cleocir J. Dalmaschio, Frank Davis, Flavio M. Shimizu, *Applied Surface Science Advances* 6, 100163 (2021).
- [12] V.F. Cardoso, A. Francesko, C. Ribeiro, M. Bañobre-López, P. Martins, S. Lanceros-Mendez, *Adv. Healthc. Mater.* 7, 1700845 (2018).
- [13] Challa S.S.R. Kumar, Faruq Mohammad, *Advanced Drug Delivery Reviews* 63, 789–808 (2011).

- 
- [14] María De Arcocha Torres, Radiomarcage de nanopartículas de albúmina con radiometales (tecnecio-99m, galio-67, zirconio-89) y estudio de su biodistribución mediante imagen molecular. Tesis Doctoral. Universidad de Navarra (2020).
- [15] Sneha Lunge, Shripal Singh, Amalendu Sinha, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 356, 21–31, (2014).
- [16] L. Feng, M. Cao, X. Ma, Y. Zhu, C. Hu, *J. Hazard. Mater.* 217, 439–446 (2012).
- [17] Magnetic nanoparticle assemblies, Dimitris Kechrakos, *Handbook of Nanophysics - Vol.3 : Nanoparticles and Quantum Dots* (pp.16)Edition: 1Chapter: 22Publisher: CRC Press - Taylor & Francis GroupEditors: Klaus D. Sattler, (2011).
- [18] D. Serantes, D. Baldomir, *The Open Surface Science Journal*, 4, (Suppl 1: M7) 71-84, (2012).
- [19] K. Trohidou and M. Vasilakaki, *Monte Carlo Studies of Magnetic Nanoparticles, Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering*, Prof. Shaul Mordechai (Ed.), ISBN: 978-953-307-691-1, InTech (2011).
- [20] V. Schaller, G. Wahnström, A. Sanz-Velasco, P. Enoksson, C. Johansson, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 1400–1403 (2009).
- [21] Z. Mao, D. Chen, Z. He, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, 2335–2338 (2008).
- [22]. Tran Nguyen Lan, Tran Hoang Hai, *Computational Materials Science* 49, S287–S290 (2010).
- [23] P. Duru, E. Ozugurlu , L. Arda, *Ceramics International*, 45, 5259–5265 (2019).
- [24] O. Mounkachi , L. Fkhar, R. Lamouri, E. Salmani, A. El hat, M. Hamedoun, H. Ez-Zahraouy , E.K. Hlil, M. Ait Ali, A. Benyoussef, *Ceramics International*. 47, 31886–31893 (2021).
- [25] H. El ganich, O. El rhazouani, A. Halimi, M. Mkimel, Y. Ait Ahmed, E. Saad *Physics Letters A* 412, 127587 (2021).
- [26] Ahmad Al-Qawasmeh, Mohammad H.A. Badarneh, Abdalla Obeidat, Sufian Abedrabbo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 562 169734, (2022).
- [27] Y. Labaye, O. Crisan, L. Berger, J. M. Greneche, J. M. D. Coey, *Journal of Applied PPhysics*, volume 91, number 10, (2002).
- [28] J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo, F. Muñoz, J. Mejía-López, *Journal of Applied PPhysics*, 105, 123907 (2009).

- [29] Johan Mazo Zuluaga. Propiedades magnéticas y efectos de tamaño en nanoestructuras de magnetita: simulación Monte Carlo, Tesis Doctoral “. Universidad de Antioquia (2008).
- [30] J. Wang, W. Wu, F. Zhao, G. Zhao, Appl. Phys. Lett. 98, 083107 (2011).
- [31] H.M. Lu, Z.H. Cao, C.L. Zhao, P.Y. Li, X.K. Meng, J. Appl. Phys. 103, 123526 (2008).
- [32] W. Wu, X. Lin, H. Duan, J. Wang, Int. J. Mod. Phys. B 26, 1250073 (2012).
- [33] Xe. He, H. Shi, Particuology, 10, 497 (2012).
- [34] H. Mayama, T. Naito, Physica E 41, 1878 (2009).
- [35] N.S. Gajbhiye, G. Balaji, M. Ghafari, Phys. Status Solidi A 189, 357 (2002).
- [36] J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo, J. Mejia-Lopez, J. Phys. Condens. Matter 20, 195213 (2008).
- [37] A .Kadiri, G. Dimitri Ngantso, M. Ait Tamerd, Ravinder Kumar, M. Arejda, A. Abbassi, Y. El Amraoui, H. Ez-Zahraouy, A. Benyoussef, Solid State Communications, Volume 352, 114816 (2022).
- [38] M Vasilakaki , C Binns, K N Trohidou, Nanoscale, May 7;7(17):7753-62 (2015).
- [39] D. Serantes, D. Baldomir, The Open Surface Science Journal, 4, (Suppl 1: M7) 71-84 (2012).
- [40] V. Russier, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 409, 50–55 (2016).
- [41] Éléonore Martin, Yves Gossuin, Sara Bals, Safiyye Kavak, Quoc Lam Vuong, Eur. Phys. J. B, 95:201 (2022).
- [42] Nooshin Banaee, Reports of Practical Oncology & Radiotherapy, Volume 25, Issue 4, Pages 515-520 (2020).
- [43] J. Mejía-López, Coercividad Magnética en Sistemas Percolantes. Tesis Doctoral, Pontificia Universidad Católica de Chile (2000).
- [44] Magnetism - From Fundamentals to Nanoscale Dynamics - J. Stohr, H. Siegmann Springer (2006).
- [45] S. Blundell, “Magnetism in Condensed Matter”. Oxford University Press (2001).
- [46] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”. 7th Ed. John Wiley & Sons, USA (1996).

- 
- [47] Ralph Skomski-Simple Models of Magnetism, Oxford Graduate Texts-Oxford University Press, USA (2008).
- [48] Getzlaff M. Fundamentals of magnetism (Springer, 2007)(ISBN 3540311505)(384s)\_PSa
- [49] Nanoparticles from theory to applications, Gunter Schmid, Wiley, second edition (2010).
- [50] R. C. Evans, An Introduction to Crystal Chemistry. 2nd Ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1966).
- [51] B. D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials". Addison, Wesley. USA (1972).
- [52] M. Uhl and B. Siberchicot, J. Phys.: Condens. Matter 7, 4227 (1995).
- [53] Magnetic nanoparticle, Gubin S.P, Wiley, capítulo 8 Micromagnetics of Small Ferromagnetic Particles, pg 303-343, (2009).
- [54] Dino Fiorani, Surface Effects in Magnetic Nanoparticle, Springer (2005).
- [55] Peter Mohn, Magnetism in the solid state, an introduction, Springer series in solid state science, 134, (2006).
- [56] W.F. Brown, Micromagnetics, Interscience Publishers, New York, London, (1963).
- [57] Exl, L., Suess, D., Schrefl, Micromagnetism. In: Coey, M., Parkin, S. (eds), Handbook of Magnetism and Magnetic Materials. Springer, Cham, (2021).
- [58] Carmen-Gabriela Stefanita, From Bulk to Nano The Many Sides of Magnetism, Springer (2008).
- [59] Celia Toyos Rodríguez, Nanopartículas magnéticas en biomedicina. Tesis de maestría, Universidad de Oviedo, 2019, España.
- [60] Steen Mørup, Mikkel Fougth Hansen, Cathrine Frandsen, Beilstein J Nanotechnol. 1: 182–190 (2010).
- [61] Juan Eduardo Escrig Murua, Interacción Dipolar entre Sistemas Magnéticos Micro y Nanométricos. Tesis doctoral, Universidad De Santiago De Chile (2006).
- [62] D. P. Landau and K. Binder, A guide to Monte-Carlo simulations in statistical physics, 2nd ed. New York: Cambridge University Press, (2009).
- [63] M. Newman and G. Barkema, Monte Carlo Methods in Statistical Physics, 1st ed. New York: Oxford University Press, (1999).

- 
- [64] Magnetism and magnetic materials, J.M. D. Coey, Cambridge University press., Pg, 201, 422 (2011).
- [65] Virginia E. Noval, Cristian Ochoa Puentes, José G. Carriazo, Revista Colombiana de Química, 46 (1): 42 (2017).
- [66] G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, M. P. Morales, Journal Of Applied Physics, volume 94, number 5 (2003).
- [67] M. Uhl and B. Siberchicot, J. Phys.: Condens. Matter 7, 4227 (1995).
- [68] Sobhit Singh, M. S. Seehra, Department of Physics & Astronomy, West Virginia University, Morgantown, WV-26506, USA, (2017).
- [69] K. L. Krycka, J. A. Borchers, R. A. Booth, Y. Ijiri, K. Hasz, J. J. Rhyne, and S. A. Majetich; Phys. Rev. Lett. 113, 147203 (2014).
- [70] K. L. Pisane, Sobhit Singh and M. S. Seehra, Appl. Phys. Lett. 110, 222409 (2017).
- [71] Eupídio Scopel, Patrick PiresConti, Daniel Grando Stroppa, Cleocir José Dalmaschio, SN Applied Sciences, 1:147 (2019).
- [72] Ghazal Labbeiki, Hossein Attar, Amir Heydarinasab, Sayed Sorkhabadi, Alimorad Rashidi, DARU Journal of Pharmaceutical Sciences, 22:6, (2014).
- [73] J. Londoño-Navarro, J. C. Riaño-Rojas, E. Restrepo-Parra, Dyna rev.fac.nac.minas vol.82 no.194 (2015).
- [74] Daniela Caruntu, Gabriel Caruntu and Charles J O'Connor, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 5801–5809 (2007).
- [75] Chen J P, Sorensen C M, Klabunde K J, Hadjipanayis G C, Devlin E. Kostikas A Phys. Rev. B 54 9288 (1996).
- [76] Elisabeth Restrepo Parra. Simulación Monte Carlo de propiedades magnéticas y de transporte en sistemas de superredes del tipo (FM/AFM)<sub>n</sub>. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia (2010).
- [77] J. Mohapatra, Z. Fanhao, K. Elkins, M. Xing, M. Ghimire, S. Yoon, S. R Mishra, J. Ping Liu, Phys. Chem. Chem. Phys., 20, 12879-12887 (2018).
- [78] Devore, Jay L. Probability and Statistics for Engineering and the Sciences (8th ed.). Boston, MA: Cengage Learning (2011).

- [79] Q. Jiang, X.Y. Lang, *The Open Nanoscience Journal*,1, 32-59 (2007).
- [80] X. He, W. Zhong, Chak-Tong Au, Y. Du, *Nanoscale Research Letters*, 8:446 (2013).
- [81] X. He, H. Shi, *Particuology* 10, 497–502 (2012).
- [82] C. MacDonald, G. Friedman, J. Alamia, K. Barbee, B. Polyak.. *Nanomedicine* (London, England). 5. 65-76. 10 (2010).
- [83] G. Peña-Rodríguez, P. A. Rivera-Suárez, C. H. González-Gómez, C. A. Parra-Vargas, A. O. Garzón-Posada, D. A. Landínez-Téllez y J. Roa-Rojas. *Tecnológicas*, vol. 21, no. 41, pp. 13-27 (2018).