

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA



**ESTUDIO NUMÉRICO DEL COMPORTAMIENTO DEL CAMPO
COERCITIVO EN UNA NANOPARTÍCULA FERROMAGNÉTICA**

Trabajo Especial de Grado presentado por
Patrizia del Carmen Castagno Di Serafino
ante la Facultad de Ciencias de la
Ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al título
de: **Licenciada en Física**

Con la tutoría de:

Prof. Nuri Hurtado

Mayo-2015

Caracas-Venezuela

Escuela de Física

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA



**ESTUDIO NUMÉRICO DEL COMPORTAMIENTO DEL CAMPO
COERCITIVO EN UNA NANOPARTÍCULA FERROMAGNÉTICA**

Trabajo Especial de Grado presentado por
Patrizia del Carmen Castagno Di Serafino
ante la Facultad de Ciencias de la
Ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al título
de: **Licenciada en Física**

Con la tutoría de:

Prof. Nuri Hurtado

Mayo-2015

Caracas-Venezuela



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA



VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo Especial de Grado presentado por **Patrizia del Carmen Castagno Di Serafino**, Cédula de Identidad No. 19586915, bajo el título “**Estudio Numérico del Comportamiento del Campo Coercitivo en una Nanopartícula Ferromagnética**”, a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de **Licenciado en Física**, dejan constancia de lo siguiente:

1. Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del Jurado, éste fijó el día 18 de Mayo de 2015, a las 2:00 pm, para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en la sala de seminarios Guillermo Ruggeri de la Escuela de Física, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado; todo ello conforme a los artículos 20, 21, 22, 25, 26 y 28 de la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente.
2. Finalizada la defensa pública del trabajo, el jurado decidió aprobarlo por considerar que se ajusta a lo dispuesto y exigido en la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente en sus artículos 1, 5 y 6.

En fe de lo cual se levanta la presente acta a los 18 días del mes de Mayo del año 2015, dejándose también constancia de que, conforme a la normativa jurídica vigente, actuó como Coordinadora del Jurado la Tutora del Trabajo Especial de Grado, **Prof. Nuri Hurtado**. Firma del jurado examinador

Prof. David Verrilli
12952768
UCV

Prof. Leonardo Vivas
15516945
UCV

Prof. Nuri Hurtado
6180156
UCV

Dedicatoria

A mis abuelos

Agradecimientos

Agradezco primeramente a mis padres, que con sacrificios y dedicación, me han inculcado responsabilidad y perseverancia en mis estudios.

A mi hermano mayor que siempre será un ejemplo a seguir.

A mi tutora Nuri Hurtado, gracias por la paciencia y los conocimientos que me ha brindado.

A mis grandes amigos, que con el tiempo se convirtieron en mi familia, gracias por el apoyo que me han brindado en ésta etapa de mi vida.

A la Universidad Central de Venezuela y a sus profesores.

Resumen

En este trabajo utilizamos el Hamiltoniano de Ising modificado, para simular el comportamiento de una nanopartícula ferromagnética con geometría cúbica y espines con estados $S = \pm 1$. Se consideraron las interacciones de intercambio a primeros vecinos (J), así como la aplicación de un campo externo (h_{ext}). Se determinaron numéricamente la magnetización (M), susceptibilidad magnética (χ), capacidad calorífica (C) y la energía del sistema (E), implementando el método de Monte Carlo. Los tamaños de la nanopartícula cúbica fueron variados desde 2 espines por lado ($L^3 = 2^3$), donde la relación superficie-volumen de partículas (S_s/S_v) es mayor a 1, hasta 32 espines por lado ($L = 32^3$), donde S_s/S_v es menor a 1. Para todos los tamaños estudiados, determinamos la temperatura crítica (T_c). Luego, para una $T < T_c$, medimos las curvas de magnetización en función del campo externo, con la finalidad de determinar el comportamiento del campo coercitivo (H_c) del modelo, en función del tamaño de las nanopartículas. Con estos resultados hemos podido definir la zona de monodominios ferromagnéticos del sistema, el cual es característicos de las nanopartículas con una relación $S_s/S_v > 1$, así como la zona de multidominios ferromagnéticos, coincidentes con la relación $S_s/S_v < 1$.

Índice general

Lista de figuras	15
Lista de tablas	17
1. Introducción	19
2. Marco Teórico	21
3. Metodología	37
4. Resultados	45
5. Conclusiones	57
A. Curvas de la Magnetización	59
B. Curvas de Susceptibilidad Magnética	61
C. Curvas de Histéresis	63

Índice de figuras

2.1.	Sistemas que van desde la escala nanométrica (nm), hasta nuestra escala (m) [23].	22
2.2.	Representación de los diferentes tipos de los materiales ferromagnéticos.	23
2.3.	Comportamiento de la M_s para los materiales ferromagnéticos.	24
2.4.	Representación de una posible distribución de dominios de un material ferromagnético. Tomado de: http://alijuanesalgado.blogspot.it	25
2.5.	Comportamiento de la coercitividad de nanopartícula magnéticas que van de monodominios a multidominios [24].	26
2.6.	Curva características de la variación de magnetización en función de una campo externo aplicado, para materiales ferromagnéticos (curva de histéresis), diamagnéticos (línea de pendiente negativa), paramagnéticos (línea de pendiente positiva) y superparamagnético (línea interna a la curva de histéresis).	28
2.7.	Relación Superficie volumen, para dos partículas cúbicas de lado l: (a) $l_1 = 10$ y $s/v = 9/16$ (b) $l_2 = 5$ y $s/v = 16/9$	30
2.8.	Modelo de Ising	31
2.9.	Modelo XY	32
2.10.	Modelo de Heisenberg	33
3.1.	Representación de la celda unitaria.	38
3.2.	Números de vecinos para partículas (a) dentro del volumen 6 vecinos, en superficie: (b) 5 vecinos,(c) 4 vecinos y (d) 3 vecinos.	38
3.3.	Diagrama del programa diseñado para el cálculo de los valores termodinámicos.	39
3.4.	Determinación de la temperatura crítica (T_c), en la curva de susceptibilidad obtenida para $L^3 = 8^3$. Cuando $X_D = X_{IZ}$, $T = T_c$	42
3.5.	Curva de histéresis obtenida para $L^3 = 8^3$, indicando los valores a derecha (H_{cD}) e izquierda (H_{cIZ}) del campo externo para el cual para $M = 0$ (campo coercitivo).	43
4.1.	Curva de magnetización en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 2^3$, (b) $L^3 = 8^3$, (c) $L^3 = 24^3$ y (d) $L^3 = 32^3$. En todos los casos usamos $h_{ext} = 0$ y $MCS = 10^6$	48
4.2.	Curva de susceptibilidad magnética en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 2^3$, (b) $L^3 = 8^3$, (c) $L^3 = 24^3$ y (d) $L^3 = 32^3$. En todos los casos usamos $h_{ext} = 0$ y $MCS = 10^6$	49

4.3.	Energía por unidad de espín en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 2^3$, (b) $L^3 = 8^3$, (c) $L^3 = 24^3$ y (d) $L^3 = 32^3$. En todos los casos usamos $h_{ext} = 0$ y MCS=10 ⁶	50
4.4.	Curva de la Capacidad Calorífica en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 2^3$, (b) $L^3 = 8^3$, (c) $L^3 = 24^3$ y (d) $L^3 = 32^3$. En todos los casos usamos $h_{ext} = 0$ y MCS=10 ⁶	51
4.5.	Temperatura crítica en función del número de espines por lado (L), de una nanopartícula ferromagnética cúbica.	52
4.6.	Curva de histéresis para una nanopartícula ferromagnética cúbica de tamaño (a) $L^3 = 2^3$, (b) $L^3 = 8^3$, (c) $L^3 = 24^3$ y (d) $L^3 = 32^3$. Usando $K_B T_c / J = 0, 2$ y MCS=10 ⁶	54
4.7.	Campo coercitivo en función del número de espines por lado (L) de la nanopartícula cúbica.	55
A.1.	Curva de magnetización en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 4^3$, (b) $L^3 = 10^3$, (c) $L^3 = 12^3$ y (d) $L^3 = 16^3$	59
A.2.	Curva de magnetización en función de la temperatura adimensional para (e) $L^3 = 20^3$, (f) $L^3 = 24^3$, (g) $L^3 = 26^3$ y (h) $L^3 = 30^3$	60
B.1.	Curva de susceptibilidad en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 4^3$, (b) $L^3 = 10^3$, (c) $L^3 = 12^3$ y (d) $L^3 = 16^3$	61
B.2.	Curva de susceptibilidad en función de la temperatura adimensional para (e) $L^3 = 20^3$, (f) $L^3 = 24^3$, (g) $L^3 = 26^3$ y (h) $L^3 = 30^3$	62
C.1.	Curva de histéresis para una nanopartícula ferromagnética cúbica de tamaño (a) $L^3 = 6^3$, (b) $L^3 = 10^3$, (c) $L^3 = 12^3$ y (d) $L^3 = 14^3$	63
C.2.	Curva de histéresis para una nanopartícula ferromagnética cúbica de tamaño (e) $L^3 = 16^3$, (f) $L^3 = 20^3$ y (g) $L^3 = 26^3$	64

Índice de cuadros

2.1. Relación de la susceptibilidad y los diferentes materiales magnéticos.	23
4.1. Energía de los espines contenidos en el volumen (E_v) y Energía de los espines en la superficie (E_s), para un creciente número de espines en red. .	46
4.2. Efectos de superficie en la energía del sistema.	46



Capítulo 1

Introducción

No sabemos con exactitud cuando los humanos comenzamos a utilizar materiales nanométricos, pero si tenemos conocimientos que desde hace siglos han sido utilizados. Un ejemplo clásico es la elaboración de cristales romanos en el siglo IV a.c, los cuales contenían nanopartículas de oro y plata, tal que al ser atravesados por un haz de luz, dicho cristal cambia de color. En las últimas décadas, científicos de diferentes áreas, se han dedicado al estudio a profundidad del maravilloso mundo de los materiales nanométricos. En la actualidad, las nanopartículas se aplican a una gran variedad de campos como catálisis, semiconductores, biomedicina, electrónica [1-4], entre otras.

El surgimiento de la nanociencia y la nanotecnología como especialidades, ha impulsado el desarrollo científico y tecnológico en diversas áreas. Se tienen por ejemplo, las nanomoléculas de silicio, donde sus características generales (tamaño de la partícula, área específica de superficie, apariencia, entre otras) como también sus propiedades físicas y químicas, son estudiadas para ser usadas en el concreto [5]. Así mismo, los nanotubos de carbono son de gran interés, ya que se utiliza para el diseño de biosensores, sistemas de purificación, nanosistemas de emisión catódica, electrodos catalíticos para celdas de combustible [6, 7], entre otros.

Por su parte, las nanopartículas magnéticas tienen propiedades interesantes, ya que su comportamiento magnético y su pequeño tamaño les permite interactuar a nivel celular, subcelular e incluso molecular, de forma controlada mediante la aplicación de campos magnéticos externos [8]. En los últimos años se ha incrementado el interés por trabajar con nanocompuestos, como por ejemplo, con el ácido poliláctico y el óxido de silicio, los cuales se utilizan para formar polímeros biodegradables, que sirven para desarrollar plásticos, agregando cargas inorgánicas y cargas orgánicas con geometría definida [9].

Algunos estudios sugieren que las propiedades de las nanopartículas magnéticas pueden variar de acuerdo no solo al tamaño, sino también a la forma. Por ejemplo, al analizar la evolución de las propiedades magnéticas como función del tamaño para sistemas de nanopartículas de Cr_2O_3 [10], se encontró que a medida que se disminuye el tamaño de las nanopartículas, aumenta el desorden estructural y magnético en la superficie, hasta un punto a partir del cual, al continuar reduciendo el tamaño, el volumen de celda comienza a

presentar una mayor contracción observándose un cambio en el campo coercitivo [10, 11]. Otros autores han trabajado variando la forma de las nanopartículas, obteniendo que características como la histéresis y el campo coercitivo dependan de estos cambios [12, 13]

En los últimos años, se han realizado estudios numéricos de nanopartículas a través de métodos computacionales. Uno de los métodos más utilizados para el análisis numérico de las nanopartículas es el método de Monte Carlo [14, 15, 16]. Con este método se buscan determinar las configuraciones de mínima energía del sistema dados los valores de las variables termodinámicas establecidos. Estas configuraciones pueden ser generadas de forma totalmente aleatoria [17, 18].

En el área de la biomedicina [19], las nanopartículas magnéticas se han convertido en agentes prometedores de terapias contra el cáncer y de mejoramientos de fármacos, al igual que en el estudio de si las formas de las nanopartículas influyen en la obtención de una mejor capacidad de relajación transversal en imágenes de resonancia magnética [20, 21]. Se ha encontrado que el fenómeno de histéresis [12, 13] que presentan las nanopartículas magnéticas al variar el campo externo, permite optimizar las propiedades de la capacidad calorífica, lo cual ha evidenciado que puede ayudar en el tratamiento de hipertermia [22], debido a que magnéticamente pueden ser colocadas, estas nanopartículas, en el lugar deseado, mejorando considerablemente la eficiencia del tratamiento.

En este trabajo haremos un estudio numérico, a partir del método de Monte Carlo, de las cantidades termodinámicas de una nanopartícula ferromagnética cúbica. El modelo que se utiliza para la simulación de nanopartículas magnéticas, es el modelo de Ising con interacción a primeros vecinos y campo externo aplicado. Así mismo se estudian los cambios del campo coercitivo al variar las dimensiones de dicha nanopartícula.

El trabajo está conformado por V capítulos. En el capítulo II presentamos algunos conceptos teóricos y computacionales necesarios para el entendimiento de éste trabajo. En el capítulo III se describe el modelo utilizado y la metodología desarrollada. El capítulo IV contiene los resultados del sistema, obtenidos a través del método de Monte Carlo y el análisis de los resultados. Por último, en el capítulo V, mostraremos las conclusiones del trabajo.

Capítulo 2

Marco Teórico

La nanociencia y la nanotecnología son conceptos muy importantes en la actualidad, ambos estudian las propiedades y aplicaciones de materiales que cambian sus características a escalas nanométricas. Dado que en este trabajo hacemos un estudio numérico de las propiedades termodinámicas de las nanopartículas magnéticas, aquí haremos una breve descripción de algunos conceptos resaltantes del magnetismo, propiedades de las nanopartículas magnéticas, modelo matemático de Ising y el método de Monte Carlo, ya que éste último será el método computacional usado para las medidas termodinámicas del sistema.

2.1. Nanociencia y Nanotecnología

La nanociencia por su parte, está definida como la ciencia que se encarga del estudio y comprensión de sistemas que a dimensiones entre 1 y 200 nm, cambian sus propiedades termodinámicas, ópticas, mecánicas, estructurales, entre otros. Diversas áreas han logrado significativos avances, como lo son: la nanoelectrónica, nanoingeniería, nanomateriales, nanobiología, nanoquímica, entre otras. . En la figura 2.1, se muestran diferentes sistemas que van de nuestra escala (m) a la escala nanométrica (nm), con la finalidad de tener una idea más intuitiva de lo que significa esta escala.

La nanotecnología a diferencia de la nanociencia, comprende el diseño, síntesis, manipulación, aplicación, entre otras, de materiales que a nanoescala cambian sus propiedades. Cuando se manipula la materia a escala nanoscópica, se espera obtener fenómenos y propiedades totalmente nuevos. Por lo tanto, los científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos con propiedades únicas. Tanto la Física, como la Química, Biología, Ingeniería Eléctrica, Ingeniería Mecánica, Tecnología de los Materiales, Ciencias de los Materiales, Medicina, entre otras, han alcanzado avances significativos en ésta área [23].

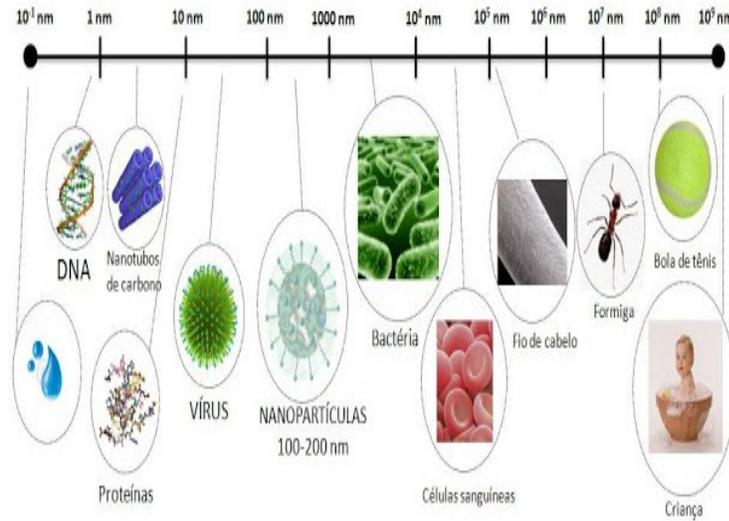


Figura 2.1: Sistemas que van desde la escala nanométrica (nm), hasta nuestra escala (m) [23].

2.2 Materiales Magnéticos

Dada la importancia de los cambios de los materiales magnéticos a escalas nanométricas, en ésta sección describiremos algunos aspectos relevantes de este tema.

El comportamiento magnético de un material, se debe a los electrones desapareados en cada átomo, ya que dichos electrones al moverse en órbitas circulares alrededor del núcleo, se comportan como una delgada espira de corriente que posee un momento magnético, m_i , que se denomina momento magnético orbital. Además, estos materiales cuentan con un momento magnético intrínseco, llamado momento del espín, m_s , que es debido al movimiento que realiza el electrón sobre su propio eje. Por lo tanto, la suma de estos dos momentos contribuye a lo que se conoce como momento dipolar magnético total. Esto conlleva a que dicho material magnético tenga un conjunto de momentos dipolares magnéticos, los cuales se describen por el vector de magnetización, \vec{M} :

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum (\vec{m}_i + \vec{m}_s) \quad (2.1)$$

donde V es el volumen del material y $(\sum \vec{m}_i + \vec{m}_s)$ es la suma de los momentos magnéticos en dicho material.

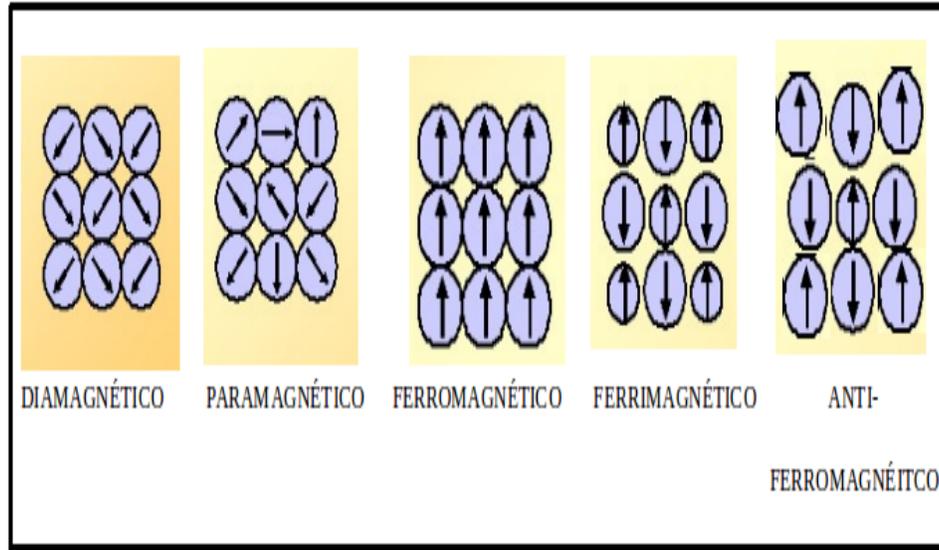


Figura 2.2: Representación de los diferentes tipos de los materiales ferromagnéticos.

En muchas sustancias la magnetización resulta directamente proporcional a la intensidad de un campo magnético externo aplicado. La constante de proporcionalidad entre ambos se conoce como susceptibilidad magnética (χ):

$$\vec{M} = \chi \vec{B} \quad (2.2)$$

Cuando la variación de la magnetización depende de cambios en la temperatura, la susceptibilidad puede expresarse como:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial T} \quad (2.3)$$

La susceptibilidad magnética mide las fluctuaciones de magnetización del material. Este parámetro nos permite clasificar a los materiales magnéticos básicamente en: diamagnéticos, paramagnéticos, y la familia de los ferromagnéticos, como se muestra en la figura 2.2, donde hemos representado el comportamiento de los dipolos magnéticos en cada caso. Las diferencias en los comportamientos de los dipolos hace que la susceptibilidad magnética tenga características diferentes en cada caso. En el cuadro 2.1, se muestran las relaciones existentes entre la susceptibilidad y los diferentes materiales magnéticos.

Materiales Magnéticos	Susceptibilidad (χ)
Diamagnético	$\chi \ll 0$
Paramagnético	$0 < \chi < 1$
ferromagnético	$\chi \gg 1$

Cuadro 2.1: Relación de la susceptibilidad y los diferentes materiales magnéticos.

2.2.1 Materiales Ferromagnéticos

Debido a sus múltiples aplicaciones y a la física asociada al comportamiento de los materiales ferromagnéticos, estos materiales son de gran interés académico y tecnológico. Existe una temperatura conocida como la temperatura de Curie ó temperatura crítica (T_c), por encima de la cual un material ferromagnético pierde sus propiedades y se comporta como un material paramagnético. A temperaturas menores a ésta T_c , los materiales ferromagnéticos muestran una magnetización espontánea (M_s) y los podemos clasificar en: Ferromagnéticos, Ferrimagnéticos y Antiferromagnéticos, de acuerdo al tipo de orden que existe a primeros vecinos, a la interacción de intercambio, así como a las combinaciones de los momentos magnéticos.

Los materiales ferromagnéticos poseen momentos magnéticos atómicos de igual magnitud y alineados de manera paralela (en la misma dirección del campo externo, pero incluso en ausencia de campo magnético externo), esto se debe a que sus estructuras cristalinas permiten un acoplamiento directo de las interacciones entre los momentos. Como se mencionó en el párrafo anterior, estos materiales presentan magnetización espontánea (M_s). En la figura 2.3, se muestra un esquema donde la magnetización espontánea es máxima cuando la temperatura tiende a cero, mientras que cae a cero cuando la temperatura es igual a la temperatura crítica.

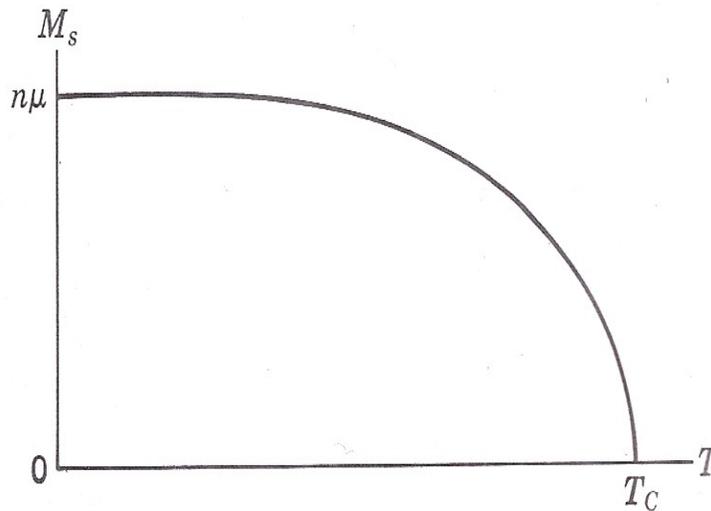


Figura 2.3: Comportamiento de la M_s para los materiales ferromagnéticos.

En los materiales antiferromagnéticos los momentos magnéticos son de igual magnitud y dispuestos antiparalelamente respecto a sus primeros vecinos, por lo tanto, estos materiales muestran una magnetización espontánea nula para $T > 0$ y $T < 0$. Así mismo, en las

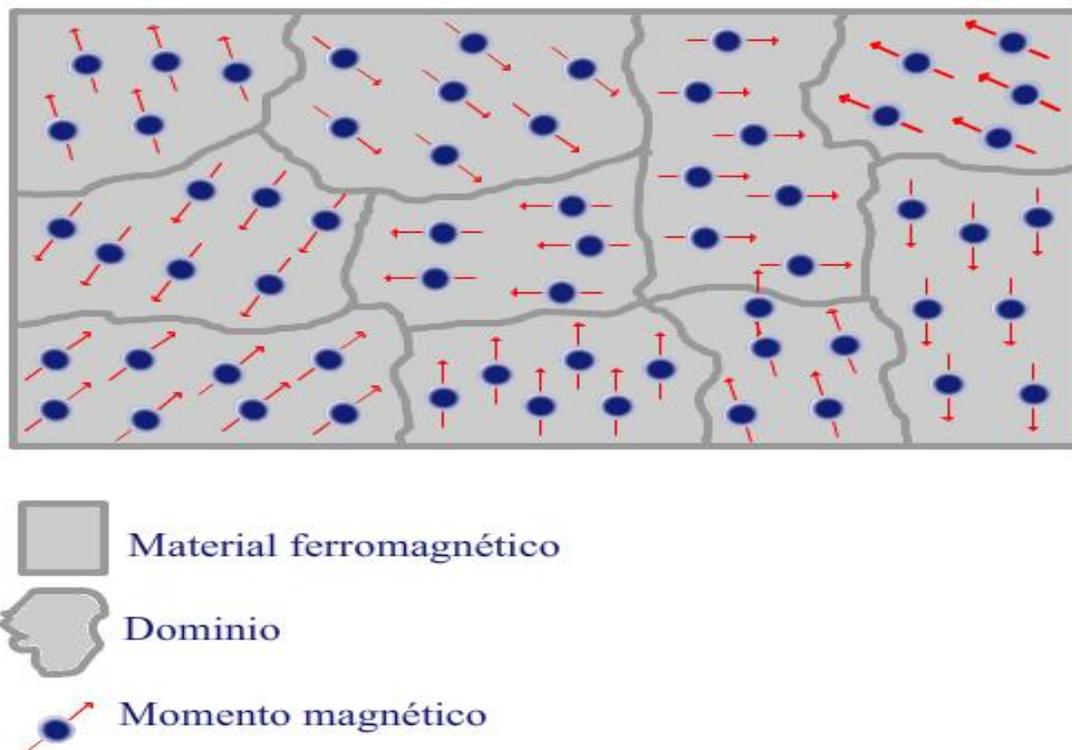


Figura 2.4: Representación de una posible distribución de dominios de un material ferromagnético. Tomado de: <http://alijuarezsalgado.blogspot.it>

sustancias ferrimagnéticas, los momentos magnéticos dipolares también poseen una alineación antiparalela, pero cada primer vecino tiene diferente magnitud, es por esta razón que la magnetización neta es diferente de cero.

2.2.2 Dominios Magnéticos

Los dominios magnéticos son característicos de materiales ferromagnéticos. La agrupación de varios dominios, se le conoce como multidominios. En un volumen de material ferromagnético, donde los espines se pueden agrupar entre sí y alinearse en una misma dirección, no todos estos grupos están orientados en la misma dirección, dividiéndose el material en diferentes grupos, denominados dominios magnéticos. Estos dominios se forman a partir del equilibrio entre la energía magnetostática y la energía superficial de la pared del dominio. En la figura 2.4, se ha colocado un ejemplo de multidominios, indicando diferentes posibles orientaciones de los espines que se encuentran en cada dominio [24].

2.3 Materiales Superparamagnéticos

Cuando las dimensiones de un material ferromagnético disminuyen, el número de dominios magnéticos decrece hasta un cierto punto en que la energía magnetostática es

igual a la energía superficial, lo que conlleva a que el material tenga una transición de multidominios a monodominio (un solo dominio), como se muestra en la figura 2.5. Para tamaños menores al monodominio se dice que el material tiene un comportamiento Superparamagnético, siendo la región entre los monodominios y los multidominios la zona de mayor interés en nuestro caso.

Los materiales superparamagnéticos son materiales ferromagnéticos de tamaño nanométrico con características tanto ferromagnéticas como paramagnéticas, ferromagnéticas porque poseen magnetización de saturación y paramagnéticas porque no poseen magnetización remanente, por lo tanto, tampoco campo coercitivo.

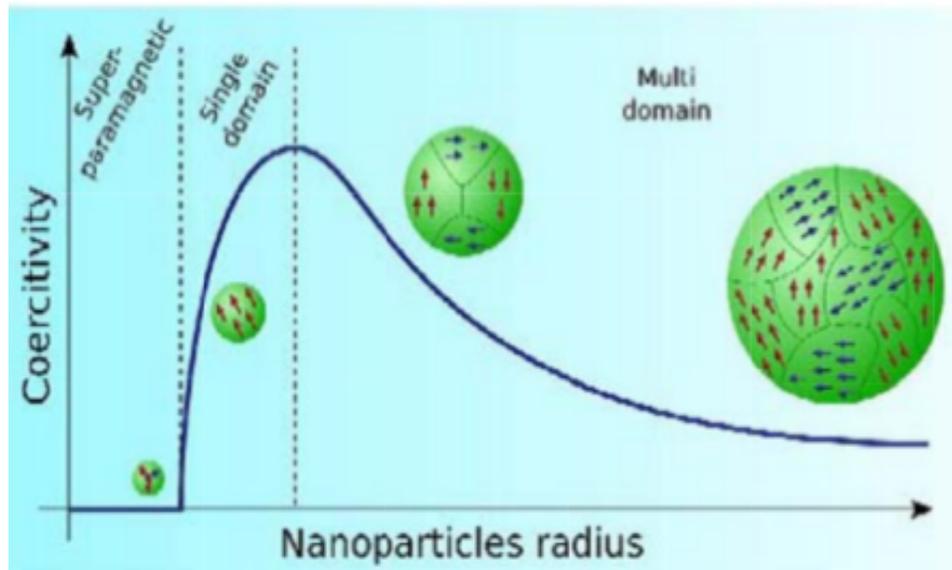


Figura 2.5: Comportamiento de la coercitividad de nanopartícula magnéticas que van de monodominios a multidominios [24].

2.4 Curva de Histéresis

Al igual que los dominios magnéticos, las curvas de histéresis son características de los materiales ferromagnéticos. En el caso de los materiales ferromagnéticos, al ser sometidos a un campo externo, éste queda definido por la existencia de un ciclo de histéresis, caracterizado a su vez por tres parámetros principales: la magnetización saturación, de remanencia y la coercividad (Figura 2.6). Cuando los espines de este material comienzan a ordenarse en dirección de este campo, la magnetización aumenta hasta que todos los espines quedan orientados en una misma dirección, en este instante se ha alcanzado un valor de campo a partir del cual no puede aumentar la magnetización, a esto se le conoce como Magnetización de Saturación (M_s).

Al disminuir el campo hasta cero, el material no vuelve a su estado original, ya que conserva un cierto nivel de inducción magnética llamada Magnetización Remanente (M_r), debido a la formación de múltiples dominios. El valor del campo para el cual la magnetización remanente es igual a cero, se conoce como Campo Coercitivo (H_c). Por lo tanto, la coercividad mide la resistencia de un material ferromagnético a ser desmagnetizado.

Cuando el tamaño del material ferromagnético disminuye, se llega a un cierto valor que indica la transición del material ferromagnético a superparamagnético. Por debajo de este valor, los dipolos, en ausencia de campo externo, se orientan al azar, como resultado el momento magnético resultante sea nulo, al igual que ocurre en los materiales paramagnéticos. Éste comportamiento es propio de los materiales superparamagnéticos, además son los suficientemente fuertes para desmagnetizar espontáneamente un conjunto previamente saturado, por consiguiente, éstas partículas tienen coercividad igual a cero y no presentan histéresis. Sin embargo, al aumentar el campo externo aplicado, este material presenta magnetización de saturación característica de los materiales ferromagnéticos y superparamagnéticos (ver figura 2.6).

En la figura 2.6, se muestra la curva de histéresis de un material ferromagnético, así como las curvas características de materiales diamagnéticos, paramagnéticos y superparamagnéticos de la magnetización al variar el campo externo h_{ext} . La magnetización de los materiales diamagnéticos y paramagnéticos, presentan un comportamiento lineal con respecto al campo aplicado, ya que estos materiales no poseen magnetización de saturación, a diferencia de los materiales ferromagnéticos y superparamagnéticos.

2.5 Nanopartículas

Una nanopartícula (nanopolvo, nanoracimo, o nanocristal) es considerado como una partícula que tiene dimensiones que están en el rango de 1 nm a 200 nm aproximadamente. Las nanopartículas están compuestas por un conjunto de átomos o moléculas que están entrelazados entre sí, es decir, que se construyen por ensamblajes de átomos individuales o mediante subdivisión de materiales voluminosos. Actualmente, el estudio de las nanopartículas es un tema de intensa investigación científica, debido a una amplia

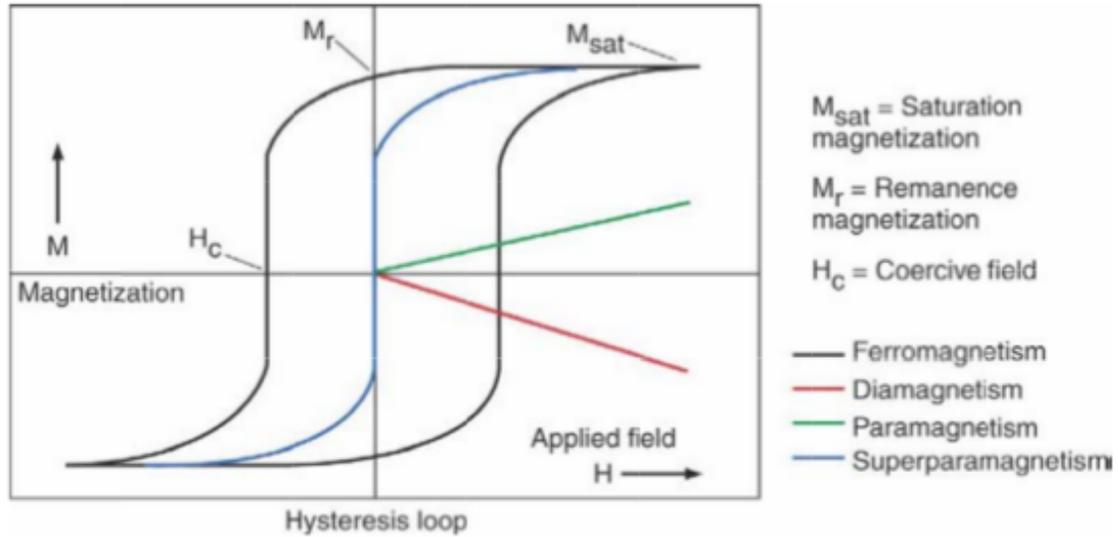


Figura 2.6: Curva características de la variación de magnetización en función de una campo externo aplicado, para materiales ferromagnéticos (curva de histéresis), diamagnéticos (línea de pendiente negativa), paramagnéticos (línea de pendiente positiva) y superparamagnético (línea interna a la curva de histéresis) [24].

variedad de aplicaciones potenciales en los campos de biomedicina, óptica, electrónica, entre otros.

2.5.1 Nanopartículas Magnéticas

Un tipo de nanopartículas que ha suscitado un elevado interés son las nanopartículas magnéticas, las cuales están formadas por materiales ferromagnéticos, como el hierro, níquel, cobalto y sus óxidos. Las nanopartículas magnéticas tienen numerosas aplicaciones, por ejemplo, en el almacenamiento de datos, las nanopartículas deben poseer un estado magnético estable y cambiante para representar bits de información que no sean afectados por fluctuaciones de temperaturas. En tratamientos terapéuticos como hipertermia y fármacos, en diagnóstico, resonancia magnética nuclear de imágenes, entre otros .

2.5.2 Propiedades de las Nanopartículas

En general, las nanopartículas presentan propiedades muy importantes lo que hace que su estudio sea muy interesante. Algunas de las características que determinan estas propiedades son:

1. El tamaño y la forma, de las nanopartículas.
 2. Las características de la superficie y de su estructura interna.
 3. Poseer un mayor número de átomos en la superficie que los contenidos en el volumen.
 4. Tienden a formar aglomerados a fin de reducir la energía asociada con la elevada relación (superficie)/(volumen).
 5. Debido a que los átomos en la superficie de las nanopartículas están menos enlazados que el resto de sus átomos, se incrementa su energía libre superficial, afectando la temperatura de fusión y reactividad química.
 6. La energía electrónica de las nanopartículas está caracterizada por un gran espaciado entre niveles, lo que conlleva a variaciones de la densidad de estados a nivel de Fermi.
 7. En el caso específico de las nanopartículas magnéticas, sin recubrimiento son muy activas químicamente y se oxidan fácilmente en el aire, produciendo una pérdida de magnetismo y de su capacidad de dispersarse, por ende es importante la inserción o el recubrimiento con polímeros, capas inorgánicas, entre otras cosas. Cuando las nanopartículas magnéticas se estabilizan y se pueden dispersar en un fluido, se ha formado un ferrofluido [25].
 8. Las nanopartículas magnéticas de tamaños cercanos al nanómetro, pueden convertirse en superparamagnéticas.
-

2.6 Efectos de tamaño finito y superficie

Los sistemas que poseen dimensiones pequeñas (microscópicos, nanoscópicos, atómicos, entre otros) no presentan las mismas características que los sistemas a grandes escalas (macroscópicos). A esto se le conoce como efectos de tamaño finito. En el caso de las nanopartículas, otro factor importante debido al tamaño es el efecto superficie, en la figura 2.7, se muestra que la relación superficie-volumen no es proporcional al aumento o disminución de uno de sus lados. En la figura 2.7(a), se muestra un corte de una partícula cúbica, de lado $l_1 = 10$, donde la relación $s/v = 9/16 < 1$. Así mismo, en la figura 2.7 (b) la partícula tiene $l_2 = 5$, pero su relación $s/v = 16/9 > 1$. En este caso, el número de átomos en superficie es mayor que los átomos en volumen, por lo que las propiedades se deben principalmente a los efectos de superficie, a diferencia de los casos en que $s/v < 1$.

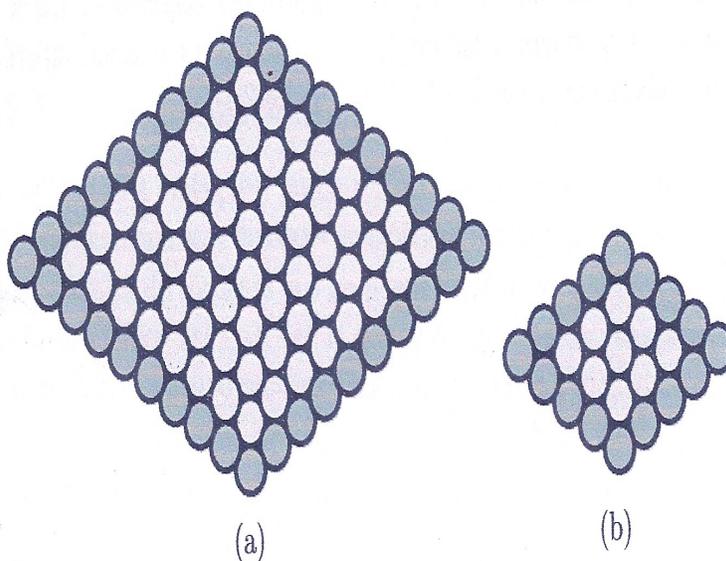


Figura 2.7: Relación Superficie volumen, para dos partículas cúbicas de lado l : (a) $l_1 = 10$ y $s/v = 9/16$ (b) $l_2 = 5$ y $s/v = 16/9$

2.7 Anisotropía

La anisotropía es propiedad característica de algunas sustancias, en las cuales, pueden variar algunas de sus propiedades (elasticidad, temperatura, conductividad, velocidad de propagación de la luz, etc) según la dirección en que se midan. El fenómeno de la anisotropía se debe a la ordenación particular de los átomos de la red cristalina.

En el caso de una nanopartícula magnética con geometría cristalina, la anisotropía de superficie (K_s) es capaz de romper la simetría del sistema, cuando los átomos que se encuentran en la superficie de la nanopartícula tienen una orientación preferencial. La anisotropía de superficie puede causar magnetizaciones perpendiculares a la superficie del

material, lo cual es útil para la grabación de datos de alta densidad. Ésta orientación puede estar, o no, alineada con el eje de orientación del sistema. Los átomos contenidos en el volumen presentan una orientación preferencial fija representada por la anisotropía de volumen (K_v).

2.8 Modelos Matemáticos

Existen varios tipos de modelos matemáticos para el estudio de sistemas magnéticos, entre los más conocidos están: el modelo de Ising donde el movimiento de los espines es considerado en 1D, el modelo XY, en este caso los espines se mueven en 2D y el modelo de Heisenberg en que el movimiento de los espines es en 3D, entre otros. Escoger un modelo matemático es importante, ya que nos permite calcular la energía del sistema, a través del Hamiltoniano que lo caracteriza. En este trabajo utilizamos el modelo de Ising, ya que es el más sencillo y a diferencia de los otros, es capaz de reproducir la magnetización espontánea.

2.8.1 Modelo de Ising

Si se considera un sistema magnético con anisotropía uniaxial (ver figura 2.8), tipo modelo de Ising, el Hamiltoniano en tres dimensiones se describe como [26]:

$$H_{Ising} = -J \sum_{ijk} S_{ijk} S_{NN} \quad (2.4)$$

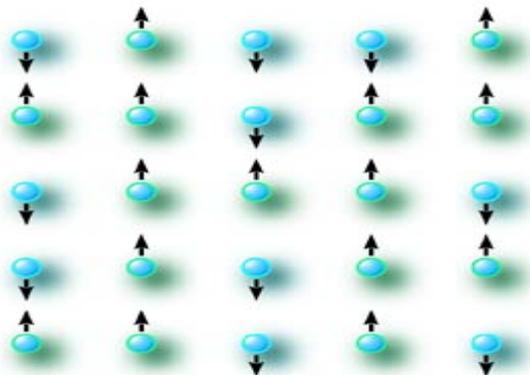


Figura 2.8: Modelo de Ising

donde S_{ijk} representa al i,j,k -ésimo espin de la red, con estado ± 1 , J la interacción de intercambio a primeros vecinos y S_{NN} es la suma a primeros vecinos de S_{ijk} espin.

2.8.2 Modelo XY

En el caso en que el sistema magnético presenta anisotropía planar (el movimiento del espín está restringido en un plano xy) como se muestra en la figura 2.9, puede ser adecuado utilizar el modelo xy, sabiendo las restricciones que este presenta respecto a que no logra reproducir el efecto de magnetización espontánea. El Hamiltoniano para una cadena de espines vendrá dado por:

$$H_{XY} = -J \sum_{ij} S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \quad (2.5)$$

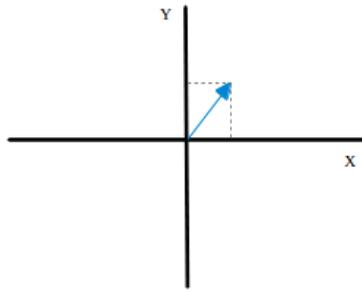


Figura 2.9: Modelo XY

donde J es la interacción de intercambio a primeros vecinos, \sum_i es la suma sobre los i -ésimos espines y \sum_j los j -ésimo espín.

2.8.3 Modelo Heisenberg

Sin embargo, si el movimiento de los espines del sistema es totalmente anisotrópico, como se muestra en la figura 2.10, se podrá usar Modelo de Heisenberg:

$$H_{Heisenberg} = -J \sum_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \quad (2.6)$$

donde J es la interacción de intercambio a primeros vecinos, \sum_i es la suma sobre los i -ésimos espines y \sum_j los j -ésimos espines.

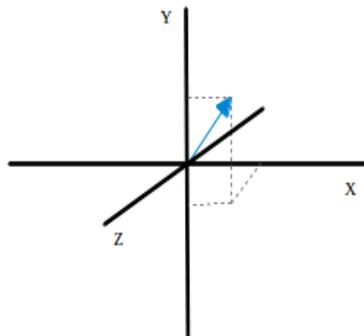


Figura 2.10: Modelo de Heisenberg

2.9 Método Computacional

Uno de los problemas asociados al estudio de sistemas con muchos grados de libertad, como lo son los modelos descritos en las secciones anteriores, es el hecho de promediar los observables de un sistema cuyo Hamiltoniano se supone conocido [26]. La energía del sistema y la magnetización por grados de libertad, son algunos de los observables macroscópicos que requieren ser promediados sobre las distintas realizaciones de las variables.

El promedio térmico de un observable $A(x)$ ($A = E, \sum_{i=1} S_i$ etc, y $x = (S_1, S_2, \dots, S_{L^n})$) está definido en un arreglo canónico mediante la integral

$$A(x) = \frac{1}{Z} \int e^{\left[\frac{-E(x)}{K_B T}\right]} A(x) dx \quad (2.7)$$

donde

$$Z = \int e^{\left[\frac{-E(x)}{K_B T}\right]} dx \quad (2.8)$$

en este caso el factor de Boltzmann,

$$p(x) = \frac{1}{Z} e^{\left[\frac{-E(x)}{K_B T}\right]} \quad (2.9)$$

juega el papel de la densidad de probabilidad, que describe el peso estadístico con que la configuración x ocurre en equilibrio térmico. La ecuación (2.7), da la descripción exacta de la distribución de probabilidades $p(x)$. Aún para un sistema con un número relativamente pequeños de espines, el número de configuraciones posibles es tan grande que es computacionalmente muy costoso calcular promedios sobre todas ellas.

2.9.1 Muestreo de Importancia

Es necesario que todas las configuraciones del subconjunto de puntos del espacio de configuraciones del muestreo seleccionado, x_l aporten la mayor contribución a la suma, estas son las llamadas contribuciones de importancia. Para esto hace falta desarrollar una técnica de muestreo de configuraciones de importancia.

Supongamos que se considera un proceso donde los puntos del espacio de configuraciones x_l han sido seleccionados de acuerdo a alguna función de probabilidad $P(x_l)$. Al escoger este conjunto el promedio térmico será:

$$\bar{A}(x) = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N A(x_l) \quad (2.10)$$

Los valores de $A(x_l)$ de la ecuación 2.10 son escogidos con una probabilidad $P(x_l)$.

La idea de escoger estados sucesivos, unos de otros, con la finalidad de construir un proceso de Markov, donde cada estado x_{l+1} es construido a partir de uno anterior x_l , mediante la aplicación de una probabilidad de transición $W(x_l \rightarrow x_{l+1})$. Es posible escoger una probabilidad de transición W , de forma tal que en el límite cuando $N \rightarrow \infty$ la función de distribución generada por el proceso de Markov tienda a la distribución de equilibrio

$$P_i(x_l) = \frac{1}{Z} e^{\left(\frac{-E(x_l)}{K_B T}\right)} \quad (2.11)$$

Una condición suficiente es imponer el principio de balance detallado

$$P_i(x_l)W(x_l \rightarrow x_{l+1}) = P_i(x_{l+1})W(x_l \rightarrow x_l) \quad (2.12)$$

Esta ecuación indica que el cociente entre la transición de probabilidades para "mover" $x_l \rightarrow x_{l+1}$ (y $x_{l+1} \rightarrow x_l$) depende solamente de la variación de energía $\delta E = E(x_{l+1}) - E(x_l)$

$$W = \frac{W(x_l \rightarrow x_{l+1})}{W(x_{l+1} \rightarrow x_l)} = \frac{-\delta E}{K_B T} \quad (2.13)$$

Algunas definiciones comunes de $W(x_l \rightarrow x_{l+1})$ son:

$$W(x_l \rightarrow x_l) = \begin{cases} \frac{1}{2\tau_s} [1 - \tanh(\frac{\delta E}{2K_B T})] & \text{si } \delta E > 0 \\ \frac{1}{\tau_s} \frac{\exp(-\frac{\delta E}{K_B T})}{1 + \exp(-\frac{\delta E}{K_B T})} & 0 \end{cases} \quad (2.14)$$

$$W(x_l \rightarrow x_l) = \begin{cases} \frac{1}{\tau_s} (\frac{\delta - E}{K_B T}) & \text{si } \delta E > 0 \\ \frac{1}{\tau_s} & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (2.15)$$

donde τ_s se define como un paso de Monte Carlo (*MCS*). Siempre que se pueda verificar que (2.14 y 2.15) satisfacen a 2.13 se puede mostrar que una secuencia de estados $x_l \rightarrow x_l \rightarrow x_l$ generado con ayuda de (2.15 y 2.13), tiene la característica de que su distribución de probabilidades $P(x_l)$ converge hacia la distribución de equilibrio $P(x_l)$.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo describimos la metodología empleada en este trabajo. Empezamos explicando el modelo implementado, luego el diseño de software y finalmente la estrategia para el cálculo de la temperatura crítica y el campo coercitivo.

3.1 Modelo

En este trabajo hemos utilizado el modelo de Ising modificado al añadir una expresión para el campo externo (h_{ext}) aplicado. El Hamiltoniano modificado de Ising para el sistema considerado es:

$$H = -J\left[\sum_i^{as} S_i S_{NN}^s + \sum_i^{av} S_i S_{NN}^v\right] - K_s \sum_i^{as} S_i^2 - K_v \sum_i^{av} S_i^2 - h_{ext}\left[\sum_i^{as} S_i + \sum_i^{av} S_i\right] \quad (3.1)$$

donde J representa la energía de interacción de intercambio a primeros vecinos, K_s la anisotropía de superficie, K_v la anisotropía de volumen, h_{ext} el campo magnético externo aplicado, \sum_i^{as} las sumas sobre los átomos en superficie, \sum_i^{av} la suma sobre los átomos en volumen y S_{NN}^s y S_{NN}^v representan la suma de los primeros vecinos del espín S_i en superficie y en volumen respectivamente.

Dado que los estados de los espines son ± 1 , los términos de anisotropía superficial y volumétrica en este caso, se convierten en constantes (ya que $S_i^2 = 1$) de traslación de energía, por lo que se decidió estudiar solo los efectos de interacción de intercambio a primeros vecinos, los cuales están fuertemente afectados por los efectos de átomos en superficie, volumen y el campo externo aplicado. Finalmente, el Hamiltoniano con el cual trabajamos es:

$$H = -J\left[\sum_i^{as} S_i S_{NN}^s + \sum_i^{av} S_i S_{NN}^v\right] - h_{ext}\left[\sum_i^{as} S_i + \sum_i^{av} S_i\right] \quad (3.2)$$

Aunque en las ecuaciones 3.1 y 3.2, colocamos un sólo subíndice, hemos implementado una red cúbica (ver figura 3.1) con condiciones de bordes finitas, donde el número de

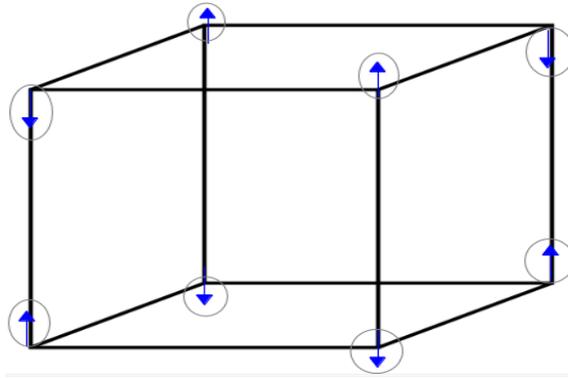


Figura 3.1: Representación de la celda unitaria.

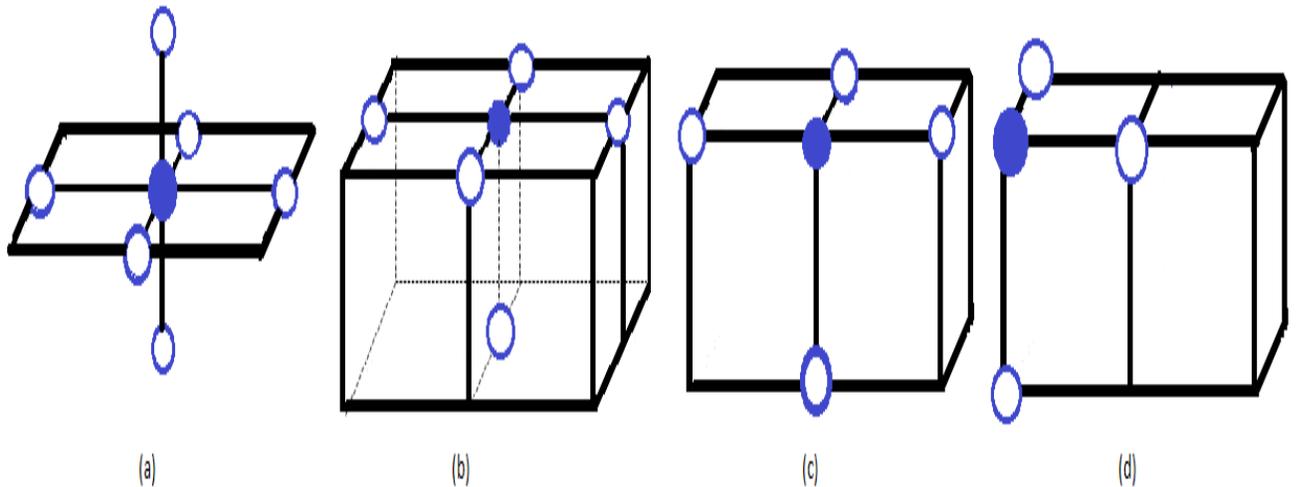


Figura 3.2: Números de vecinos para partículas (a) dentro del volumen 6 vecinos, en superficie: (b) 5 vecinos, (c) 4 vecinos y (d) 3 vecinos.

vecinos depende fuertemente de la posición del espín en la red. Para los espines que se encuentran dentro del volumen, el número de vecinos es seis, como se muestra en la figura 3.2 (a), sin embargo, para los espines que se disponen en la superficie existe tres casos: cuando los espines se encuentran sobre la cara de la red, el número de vecinos es cinco (Figura 3.2 (b)), en los casos donde los espines están en los bordes del cubo, poseen cuatro vecinos (Figura 3.2 (c)) y cuando están en las esquinas de la red, el número de vecinos es tres (Figura 3.2 (d)).

Los valores de los parámetros del Hamiltoniano usados, son: espín, $S_{ijk} = 1$ (estados del espín ± 1), energía de interacción de intercambio a primeros vecinos, $J = 1$, constantes de anisotropía, $K_v = K_s = 0$, constante de Boltzmann, $K_B = 1$ y permeabilidad magnética, $\mu_0 = 1$.

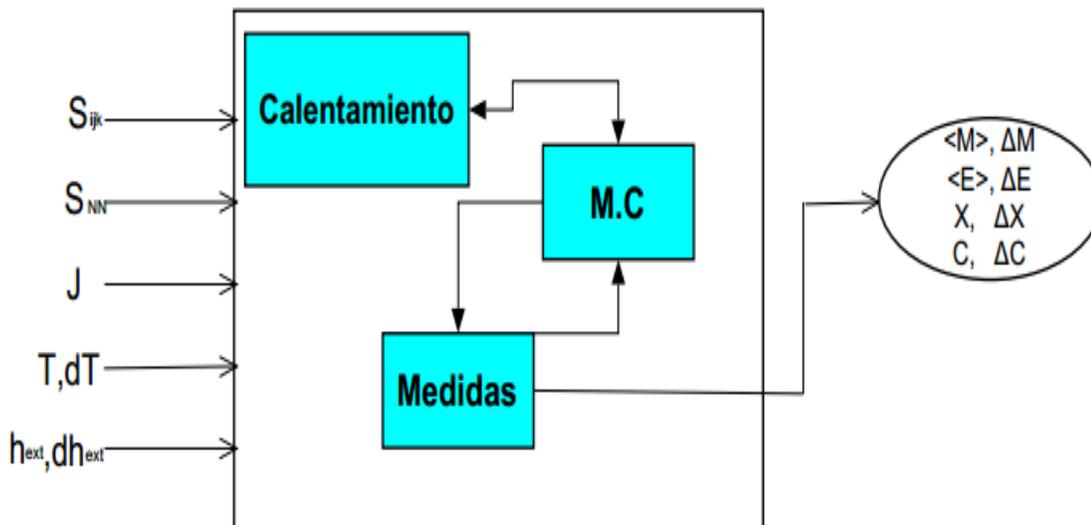


Figura 3.3: Diagrama del programa diseñado para el cálculo de los valores termodinámicos.

3.2 Diseño del Software

El software fue desarrollado en Python IDLE 3.2.3, para simular una nanopartícula ferromagnética a partir del Hamiltoniano de Ising modificado (ec.(3.2)), determinamos los autovalores, así como los parámetros termodinámicos mostrado en la figura 3.3. Este código está dividido a grosso modo, en tres módulos, como se muestra en la parte central de la figura 3.3.

- 1. **Módulo de Calentamiento:** En este módulo se toman los datos de entrada y se prepara al sistema en la configuración adecuada, de acuerdo a las condiciones iniciales de temperatura y campo externo definidas. Estos valores no son considerados en el cálculo de valores medios.
- **Módulo de Monte Carlo:** Aquí se determinan las diferentes configuraciones de mayor probabilidad del sistema, para cada valor de temperatura y campo externo definidos. El número de configuraciones estudiados es proporcional al número de pasos de Monte Carlo, los cuales, a su vez, fueron divididos en bloques (BL) con la finalidad de descorrelacionar las medidas y realizar los cálculos de promedios y errores. En este módulo, hemos implementado el algoritmo de Metrópolis, con barridos secuenciales en la red.
- **Módulo de Medidas:** Luego de hacer evolucionar el sistema a la configuración de equilibrio para los valores de T y h_{ext} específicos y mediante el módulo de Monte Carlo, se calculan los valores promedios de las cantidades termodinámicas, con sus respectivos errores:

Magnetización:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{BL} \sum_m^{BL} S_m \quad (3.3)$$

Susceptibilidad:

$$\langle \chi \rangle = \frac{1}{K_B T} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (3.4)$$

Energía:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{BL} \sum_m^{BL} H_m \quad (3.5)$$

Calor Específico:

$$\langle C \rangle = \frac{1}{K_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (3.6)$$

En general, los valores promedios (O), pueden ser determinados con:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{BL} \sum_{m=1}^{BL} O_m \quad (3.7)$$

y los errores asociados a cada promedio, como:

$$\langle \Delta O \rangle = \sqrt{\frac{(\langle O^2 \rangle - \langle O \rangle^2)}{(BL - 1)}} \quad (3.8)$$

El número de pasos de Monte Carlo (MCS) para el calentamiento fue de $MCS = 10^2$ y para las medidas $MCS = 10^6$. Las medidas fueron descorrelacionadas en 10 bloques (BL).

3.3 Determinación de la Energía del estado Base ($\lim_{T \rightarrow 0} E \rightarrow E_0$)

Se hizo un análisis teórico de la energía del estado base para los diferentes tamaños del sistema estudiados. En estos cálculos consideramos $h_{ext} = 0$ y $T \rightarrow 0$:

1. La energía del estado base fue determinada como:

$$E_0 = E_s + E_v \quad (3.9)$$

donde E_v es la energía debido a los átomos en el volumen y E_s es la energía de los átomos en la superficie.

2. Así mismo, la energía de un espín dentro del volumen, viene dada por:

$$E_v = -J_{NN} \sum_{ijk} S_{ijk} S_{NN} \quad (3.10)$$

En el lím $T \rightarrow 0$, todos los espines están orientados en la misma dirección, por lo tanto, $S_{NN} =$ puede tomar valores de +6 o -6, indistintamente, dependiendo de si los espines se orientan en dirección positiva o negativa. En el caso de que se hayan orientado en dirección positiva:

$$E_v = -6J_{NN} \sum_{ijk} S_{ijk} \quad (3.11)$$

3. Por otro lado, para un espín que se encuentra ubicado en la superficie, como se ha indicado anteriormente, existen tres tipos de asociaciones, de acuerdo al número de vecinos del espín, por lo tanto, podemos describir a E_s como:

$$E_s = E_{s5} + E_{s4} + E_{s3} \quad (3.12)$$

donde el sub-índice si indica el número de primeros vecinos (S_{NN}) del ijk -ésimo espín (S_{ijk}^{xv} , con $xv =$ número de vecinos, como se muestra en la figura 3.2):

$$E_{s5} = -5J_{NN} \sum_{ijk} S_{ijk}^{5v} \quad (3.13)$$

$$E_{s4} = -4J_{NN} \sum_{ijk} S_{ijk}^{4v} \quad (3.14)$$

$$E_{s3} = -3J_{NN} \sum_{ijk} S_{ijk}^{3v} \quad (3.15)$$

En todos los casos, las sumas van sobre todos los espines de la red que poseen el número de vecinos indicados por el superíndice, asumiendo que el estado de los espines es positivo. El número de espines en volumen y superficie, dependen del valor de los lados del cubo (L_x, L_y y L_z) y de la dimensión en que se esté trabajando.

3.4 Temperatura Crítica (T_c)

Para determinar la temperatura crítica (T_c) del sistema, para cada uno de los valores estudiados, se utilizaron las curvas de susceptibilidad magnética, en cuyo caso se hizo un ajuste del tipo polinomial de orden dos a los datos distintos de cero (ver figura 3.4) del lado izquierdo de la curva:

$$X_{IZ} = 58317442862,36x^{15,5} \quad (3.16)$$

y luego a los del lado derecho:

$$X_D = 0,7452055682x^{-1,48} \quad (3.17)$$

Utilizando las ecuaciones (3.16 y 3.17) se calculó la temperatura a la cual ambas ecuaciones de hacían iguales y ese valor lo tomamos como $T_c = 0,22$, donde hemos usado el diferencial de temperatura, dT , como el error máximo asociado a la temperatura crítica ($dT_c = dT$).

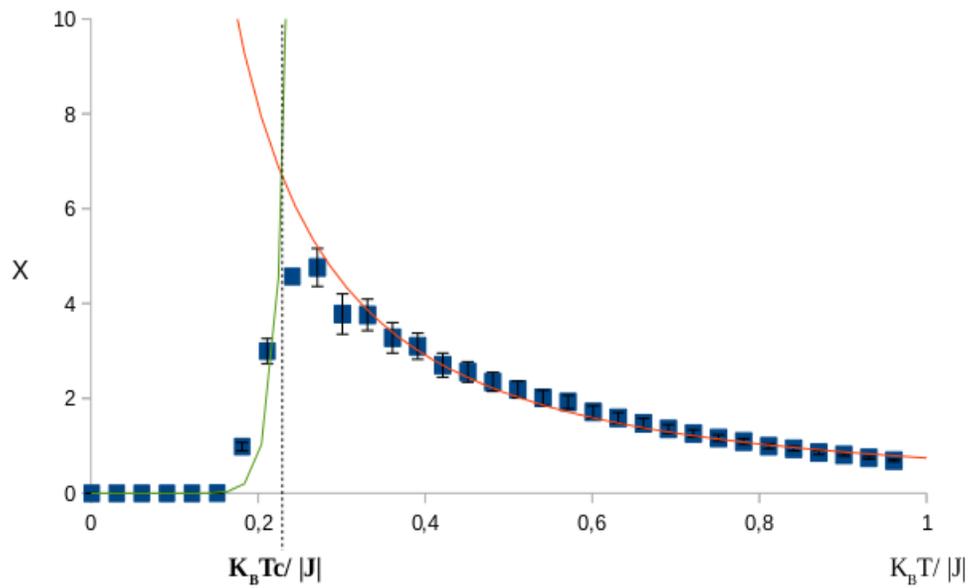


Figura 3.4: Determinación de la temperatura crítica (T_c), en la curva de susceptibilidad obtenida para $L^3 = 8^3$. Cuando $X_D = X_{IZ}$, $T = T_c$.

3.3 Dependencia del Campo Coercitivo

Para determinar la dependencia del campo coercitivo (H_c) con respecto a la variación del tamaño del sistema, lo cual se traduce en aumentos o disminuciones del número de dominios magnéticos, hemos determinado las curvas de histéresis para los diferentes tamaño de la red estudiada (L^3 de 2^3 a 32^3). En cada uno de los casos, usando una $T < T_c$ ($K_B T / |J| = 0,2$), determinamos de las curvas de histéresis. De allí calculamos los valores de h_{ext} para los cuales se obtenía una magnetización nula ($M = 0$), lo cual se conoce como campo coercitivo (H_c).

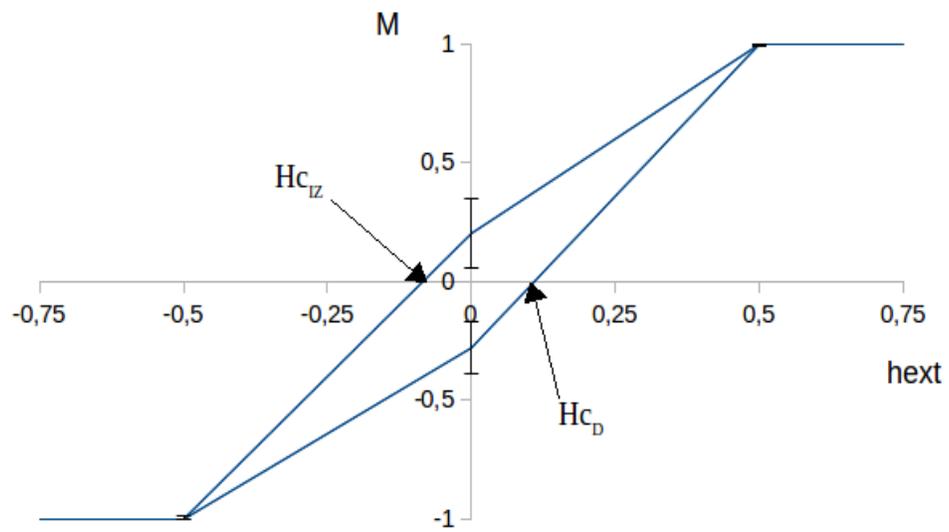


Figura 3.5: Curva de histéresis obtenida para $L^3 = 8^3$, indicando los valores a derecha (H_{c_D}) e izquierda ($H_{c_{IZ}}$) del campo externo para el cual para $M = 0$ (campo coercitivo).

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos al estudiar, numéricamente, una nanopartícula ferromagnética, usando el modelo de Ising modificado (ecuación 3.2). Primero mostraremos los cálculos realizados para determinar la energía del estado base del sistema, para los diferentes tamaños analizados. Luego presentaremos los resultados de las cantidades termodinámicas obtenidos con el método Monte Carlo. Finalmente explicaremos las curvas de temperatura crítica (T_c) y campo coercitivo (H_c) en función del número de espines en la red, que hemos obtenido.

4.1 Energía del Estado Base

A continuación presentamos los cálculos de las energías del sistema en estado base de una nanopartícula ferromagnética cúbica, para estos cálculos usaremos las ecuaciones 3.10, 3.13, 3.14 y 3.15, mostradas en el capítulo anterior.

Los resultados de la variación de la energía en volumen (E_v) y superficie (E_s) por unidad de partícula, a medida que aumenta el tamaño de la red, se muestran en el cuadro 4.1. En este cuadro podemos observar que al aumentar el tamaño de la red, el número de espines contenidos en volumen crece significativamente con respecto a los espines en superficie, lo cual trae una consecuencia directa sobre los valores de energía para cada tipo de espín. Haciendo un análisis por separado de los 3 tipos de espines en superficie, se puede inferir, que el efecto de superficie se debe principalmente a los espines en las caras (con 5 vecinos), aún cuando todos los espines en superficie contribuyen al valor de energía resultante.

La energía del estado base (E_0) del sistema para diferentes tamaños, así como las relaciones E_s/E_v y S_s/S_v , se muestran en el cuadro 4.2. En estos resultados podemos observar que para una red entre 8 y 10 espines por lado, el sistema se encuentra en el límite en que los efectos de superficie son importante ($S_s/S_v \approx 1$) o comienzan a dejar de serlo. Aunque la energía del estado base (E_0) aumenta constantemente, el cociente entre energías (E_s/E_v) se comporta de forma similar a S_s/S_v , evidenciándose así los efectos de superficie sobre la energía del sistema.

Cuadro 4.1: Energía de los espines contenidos en el volumen (E_v) y Energía de los espines en la superficie (E_s), para un creciente número de espines en red.

Tamaño	S_v (S_{NN})	$E_v/ J $	S_{S5} ($S_{NN} = 5$)	$E_{s5}/ J $	S_{S4} ($S_{NN} = 4$)	$E_{s4}/ J $	S_{S3} ($S_{NN} = 3$)	$E_{s3}/ J $
2^3	0	0	0	0	0	0	8	-1,5000
4^3	8	-0,37	24	-0,93	24	-0,75	8	-0,1875
6^3	64	-0,88	96	-1,11	48	-0,44	8	-0,0555
8^3	216	-1,26	216	-1,05	72	-0,28	8	-0,0234
10^3	512	-1,53	384	-0,96	96	-0,19	8	-0,0120
12^3	1000	-1,73	600	-0,86	120	-0,13	8	-0,0069
14^3	1728	-1,88	864	-0,78	144	-0,10	8	-0,0043
16^3	2744	-2,00	1176	-0,71	168	-0,08	8	-0,0029
18^3	4096	-2,10	1536	-0,65	192	-0,06	8	-0,0020
20^3	5832	-2,18	1944	-0,60	216	-0,05	8	-0,0015
24^3	10648	-2,31	2904	-0,52	264	-0,03	8	-0,0008
32^3	32768	-2,47	5400	-0,41	360	-0,02	8	-0,0003

Cuadro 4.2: Efectos de superficie en la energía del sistema.

Tamaño	S_s/S_v	$E_0/ J $	E_s/E_v
2^3	∞	-1,5	∞
4^3	7	-2,25	5
6^3	2,37	-2,50	1,81
8^3	1,37	-2,62	1,07
10^3	0,97	-2,70	0,75
12^3	0,72	-2,75	0,58
14^3	0,58	-2,78	0,47
16^3	0,49	-2,81	0,39
18^3	0,42	-2,83	0,34
20^3	0,37	-2,85	0,30
24^3	0,29	-2,87	0,24
32^3	0,21	2,90	0,17

4.2 Termodinámica del Sistema a Campo Cero

Hicimos un estudio, con el Método de Monte Carlo, del parámetro de orden (M), así como de la energía y de sus funciones respuestas, susceptibilidad magnética (χ) y capacidad calorífica (C), para diferentes tamaños de una nanopartícula ferromagnética cúbica (de 2 a 32 espines por lado), a medida que la temperatura del sistema aumenta (ver figura 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4).

Podemos observar que las fluctuaciones encontradas en las curvas de magnetización (fig 4.1), son mucho más significativas para el sistema con $L = 2$ y $L = 8$ espines por lado. Éstas fluctuaciones son debidas básicamente a los espines de superficie, ya que para 2 espines por lado, la relación $S_s/S_v = \infty$, lo que implica que hay mucho más átomos en la superficie que en el volumen. Al estudiar nanopartículas cuya relación S_s/S_v es aproximadamente igual a 1, como es el caso de 8 espines por lado, encontramos que las fluctuaciones disminuyen en comparación al caso de 2 espines por lado. En la figura 4.1, se observa que a medida que aumenta el número de espines, el orden magnético decae a una temperatura cada vez menor (ver figura 4.1 (a) y 4.1 (d)).

En la figura 4.2 se muestran las curvas de susceptibilidad en función de la temperatura, para cuatro diferentes tamaños de la red estudiada. En ellas se puede observar la transición del sistema de un estado de orden a bajas temperaturas, a desorden a temperaturas mayores. El ancho de las curvas representa una transición del sistema en un rango mayor o menor de temperatura, como se muestra en la secuencia de curvas. Los máximos de estas curvas podrían ser mucho mayores a los que se observan, en este caso no podemos apreciarlo, debido a la resolución en dT , usada.

En las curvas de energía mostradas en la figura 4.3, podemos observar un aumento suave de la energía. Así mismo, pudimos corroborar que la energía del sistema en estado base, por unidad de espín ($E/|J|$), coincide con los valores obtenidos analíticamente (ver cuadro 4.2). La transición de orden a desorden del sistema no corresponde con un cambio brusco en la curva de energía, sin embargo ese cambio de pendiente viene evidenciado en las curvas de capacidad calorífica.

Un aspecto que es de nuestro particular interés es el comportamiento de la capacidad calorífica (C) del sistema, específicamente la altura de los máximos de la C . Aunque las curvas mostradas en la figura 4.4 no tienen la resolución más adecuada para obtener la altura de los máximos de C , podemos apreciar, que el máximo de C es de mayor valor para nanopartículas que presentan monodominios que para los de multidominios, lo cual coincide con los resultados que se han encontrado experimentalmente [19]. Sin embargo, para que estos resultados sean concluyentes es necesario hacer un conjunto de pruebas, que serán propuestos en un futuro Trabajo Especial de Grado de Maestría.

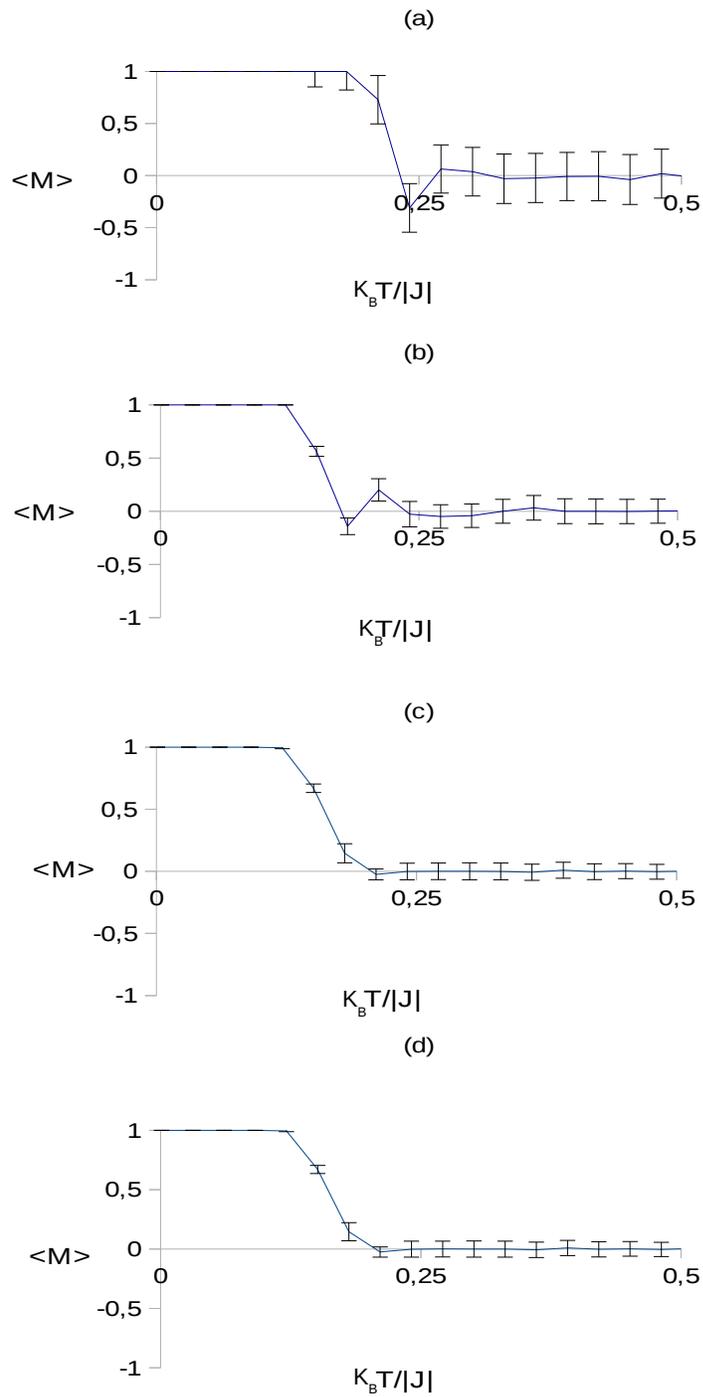


Figura 4.1: Curva de magnetización en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 2^3$, (b) $L^3 = 8^3$, (c) $L^3 = 24^3$ y (d) $L^3 = 32^3$. En todos los casos usamos $h_{ext} = 0$ y $MCS = 10^6$.

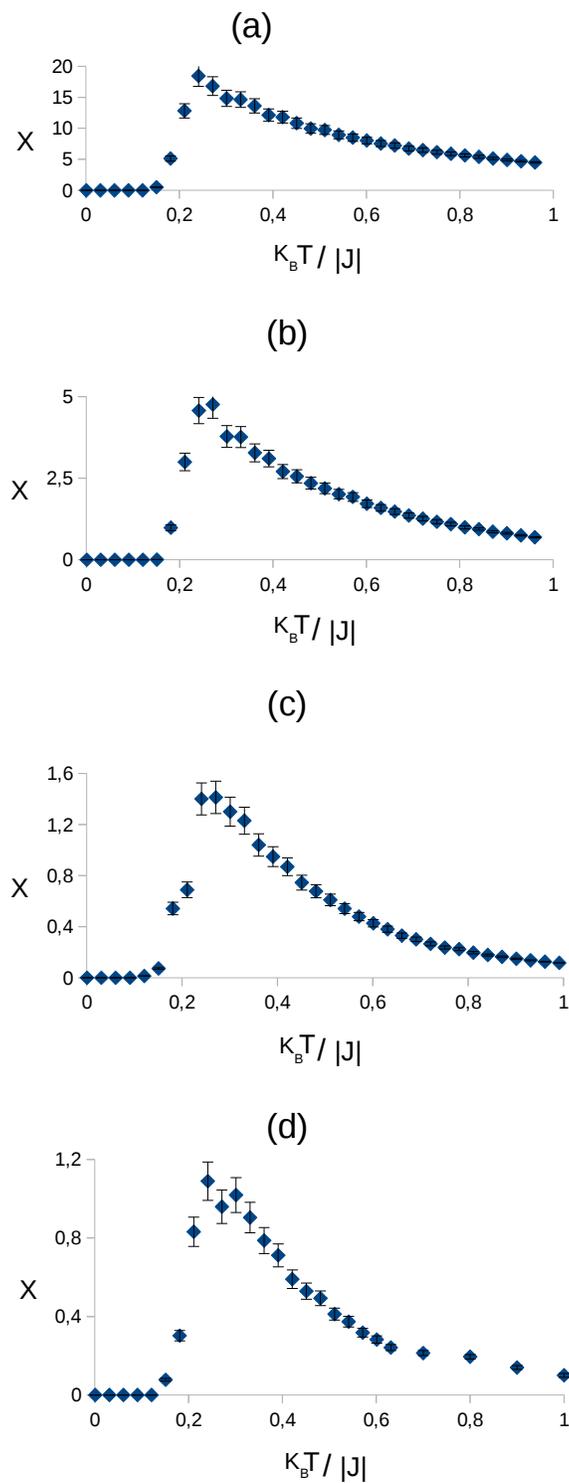


Figura 4.2: Curva de susceptibilidad magnética en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 2^3$, (b) $L^3 = 8^3$, (c) $L^3 = 24^3$ y (d) $L^3 = 32^3$. En todos los casos usamos $h_{ext} = 0$ y $MCS = 10^6$.

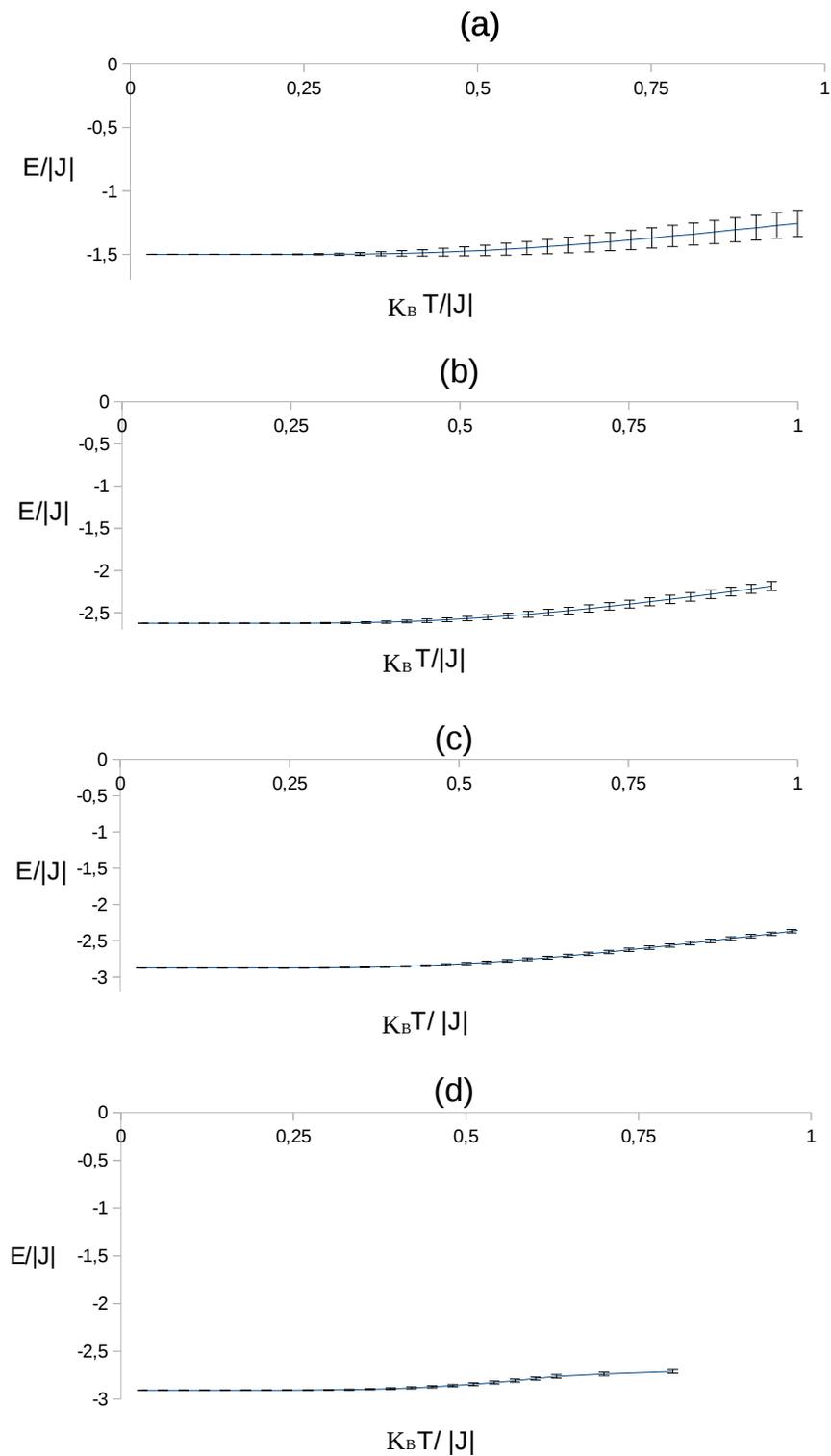


Figura 4.3: Energía por unidad de espín en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 2^3$, (b) $L^3 = 8^3$, (c) $L^3 = 24^3$ y (d) $L^3 = 32^3$. En todos los casos usamos $h_{ext} = 0$ y $MCS = 10^6$.

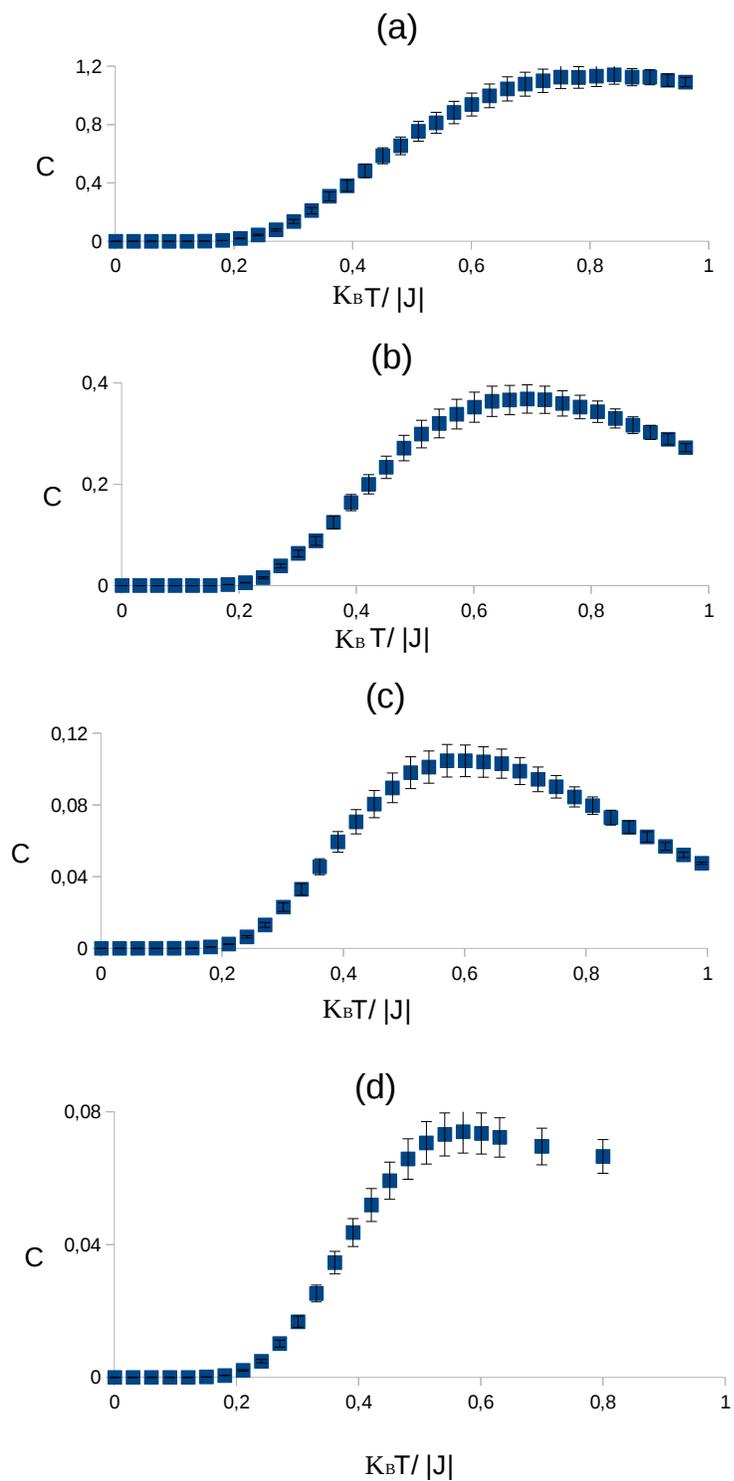


Figura 4.4: Curva de la Capacidad Calorífica en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 2^3$, (b) $L^3 = 8^3$, (c) $L^3 = 24^3$ y (d) $L^3 = 32^3$. En todos los casos usamos $h_{ext} = 0$ y $MCS = 10^6$.

4.3 Variación de la Temperatura Crítica

Para el sistema de una nanopartícula ferromagnética cúbica que hemos estado estudiando, hemos analizado la variación de la temperatura crítica (T_c) con respecto al aumento del tamaño de la red (L^3). Conforme aumenta el número de espines por lado (L) en el sistema, como se muestra en la figura 4.5, el valor de $K_B T_c / |J|$ cambia hasta alcanzar un valor constante. La curva obtenida en este análisis nos sugiere que la T_c disminuye de forma casi lineal cuando aumenta el número de espines en la red, hasta un cierto tamaño a partir del cual la disminución de T_c es menos abrupta, llegando a un valor a partir del cual T_c es independiente del tamaño del sistema ($K_B T_c / |J| \approx 0,21$).

En el rango de $L = 6$ espines por lado y $L = 16$ espines por lado, el valor de T_c no es del todo lineal, lo cual asumimos que se debe a los efectos de superficie propios del sistema. A medida que el sistema crece, los efectos de superficie se hacen menos importantes obteniéndose que la temperatura del sistema converge a un valor constante, el cual es característico en un sistema macroscópico.

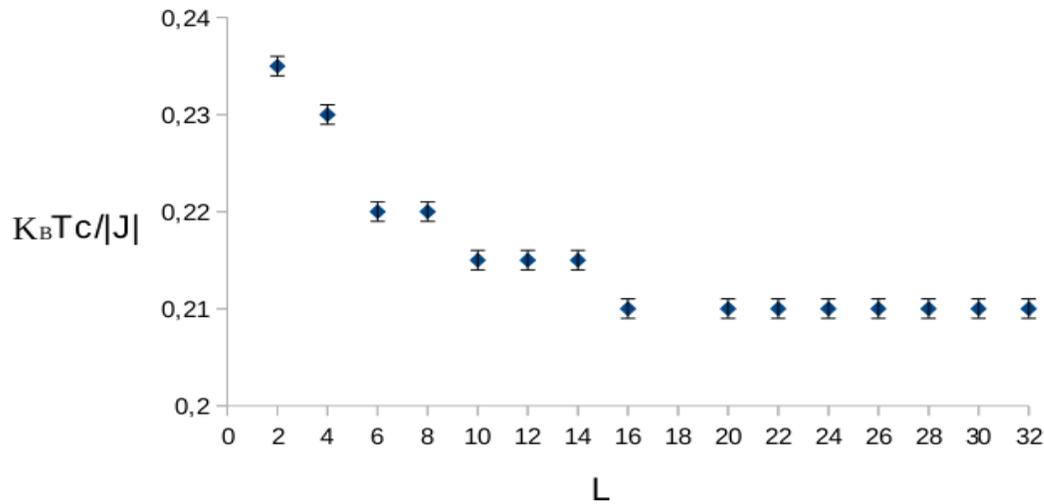


Figura 4.5: Temperatura crítica en función del número de espines por lado (L), de una nanopartícula ferromagnética cúbica.

4.4 Campo Coercitivo

Como ya se ha mencionado, el campo coercitivo (H_c) es uno de los parámetros más estudiados en la actualidad, debido a sus múltiples y cada vez más sofisticadas aplicaciones, así como por la física asociada a este fenómeno. Con la finalidad de estudiar el comportamiento del campo coercitivo con respecto a la relación con el aumento del número de espines en una nanopartícula ferromagnética, hemos determinado las curvas de histéresis para cada tamaño de red estudiado.

En la figura 4.6, mostramos algunos ejemplos (para 2, 8, 24 y 32 espines por lado (L)), donde podemos observar que el ancho de la curva de histéresis varía de un tamaño de red a otro. En estas curvas también se observa que la magnetización remanente cambia y no siempre es simétrica en ambos sentidos, lo cual es natural y puede ocurrir en diferentes materiales ferromagnéticos. Así mismo, la saturación de M ocurre a valores diferentes de temperatura para cada tamaño de la red, pero dentro del margen de error (dT).

A partir de las curvas de histéresis se determinaron los valores de campo externo (h_{ext}) para los cuales la magnetización es nula ($M = 0$), determinando así el valor de campo coercitivo. En los casos en que el número de espines por lado es menor a 8, para valores de h_{ext} positivo y 10 para valores de h_{ext} negativo, está asociado la acción de un monodominio, ya que el número de espines es muy pequeño. Para valores de $L = 8$ (para $h_{ext} > 0$ y 10 para $h_{ext} < 0$), se puede observar (ver figura 4.7) que el valor del campo coercitivo es máximo, esto significa que efectivamente hemos encontrado el rango de monodominio de la nanopartícula en $L \leq 8$ para $h_{ext} > 0$ y en $L \leq 10$ para $h_{ext} < 0$, así como la región de multidominios para $L > 8$ (ó $L > 10$).

En nuestro modelo no fue posible obtener superparamagnetismo, sin embargo, este es un tema que queda abierto para futuros trabajos.

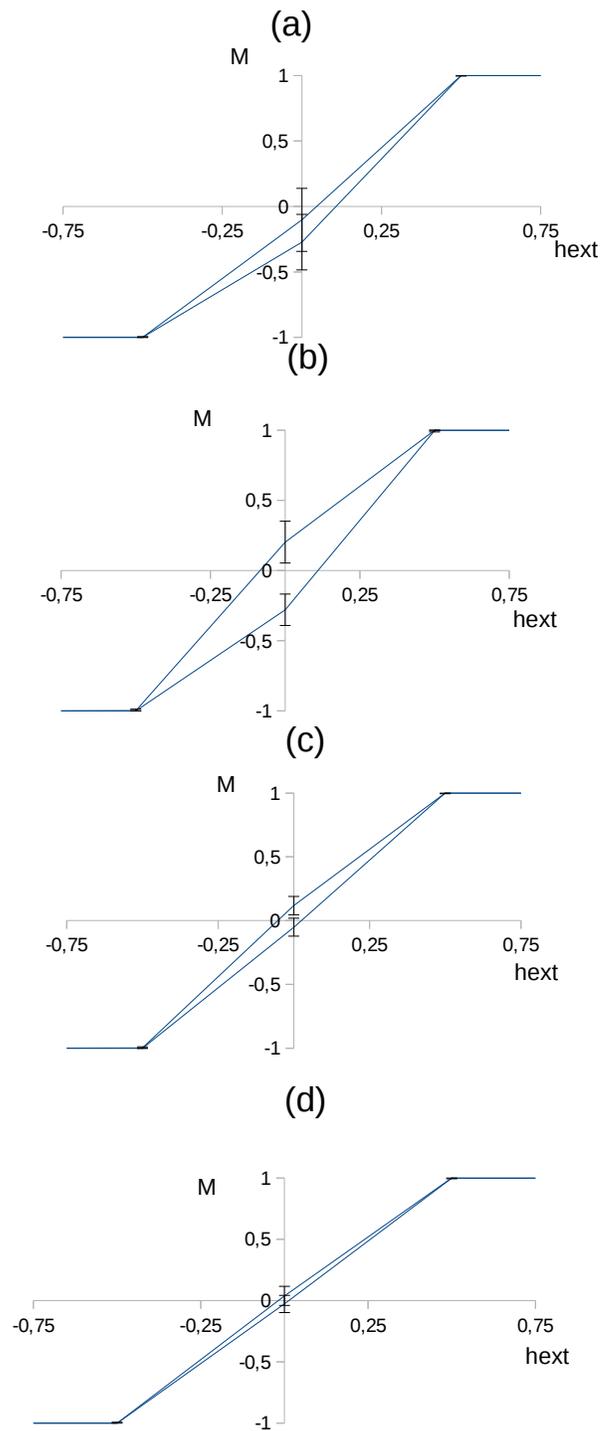


Figura 4.6: Curva de histéresis para una nanopartícula ferromagnética cúbica de tamaño (a) $L^3=2^3$, (b) $L^3=8^3$, (c) $L^3=24^3$ y (d) $L^3=32^3$. Usando $K_B T_c/|J| = 0,2$ y $MCS=10^6$.

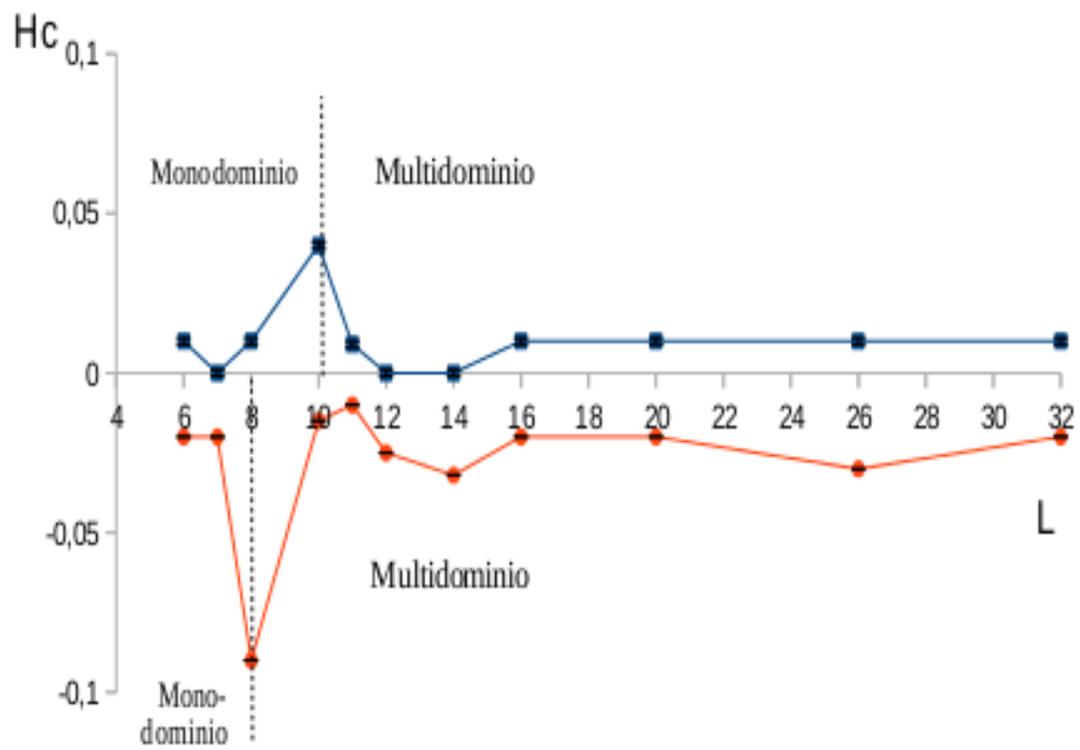


Figura 4.7: Campo coercitivo en función del número de espines por lado (L) de la nanopartícula cúbica.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo, hemos realizado una simulación numérica, mediante el método de Monte Carlo, de una nanopartícula ferromagnética cúbica. Hemos usado el modelo de Ising modificado con interacción de intercambio a primeros vecinos (J) y le hemos añadido un término de campo externo (h_{ext}), los estados de los espines son $S = \pm 1$. Estudiamos las variaciones de la temperatura crítica (T_c) y las cantidades termodinámicas, así como el comportamiento del campo coercitivo, pudiendo concluir:

1. Encontramos que el valor de la energía del estado base del sistema, calculado analíticamente para los diferentes tamaños de la nanopartícula estudiada está condicionada a los efectos de superficie ($S_s/S_v > 1$), lo cual es posible observar cuando estudiamos la relación de energía entre E_v/E_s , sin embargo, en el valor de energía mínima total no se aprecia dicho efecto.
 2. Los resultados numéricos y analíticos de la energía del estado base del sistema coincidieron satisfactoriamente en todas las pruebas.
 3. Tal y como se ha observado experimentalmente, numéricamente hemos obtenido que la altura de los máximos de la capacidad calorífica de las nanopartículas es mayor para tamaños más pequeños de este sistema, lo cual sugiere que al disminuir el tamaño de un sistema hasta obtener monodominios la capacidad calorífica aumenta significativamente. Esto puede ser aprovechado en tratamientos médicos.
 4. A diferencia de los efectos de tamaño finito que se presentan en bulk, donde la curva de T_c aumenta a medida que el tamaño del sistema aumenta hasta un valor a partir del cual se hace independiente del tamaño del sistema, hemos encontrado que para aumentos en el tamaño de la nanopartícula que hemos simulado, el valor de T_c disminuye hasta hacerse constante. Los resultados muestran, que para este modelo, a partir de un número de espines por lado mayor a 16 ($S_s/S_v < 1$), el T_c se hace independiente del tamaño de la nanopartícula.
 5. Un resultado importante, que valida aún más el modelo, es la definición de las zonas de monodominios y multidominios magnéticos encontradas a partir de las curvas de campo coercitivo. Los tamaños de red que caracterizan la transición entre estas
-

zonas coinciden con un número de espines en superficie del orden de los espines en volumen.

Apéndice A

Curvas de la Magnetización

En este apéndice mostramos las curvas de Magnetización (M) en función de la temperatura (T), con campo externo igual a cero ($h_{ext} = 0$), para tamaños desde $L^3 = 4^3$ hasta $L^3 = 32^3$.

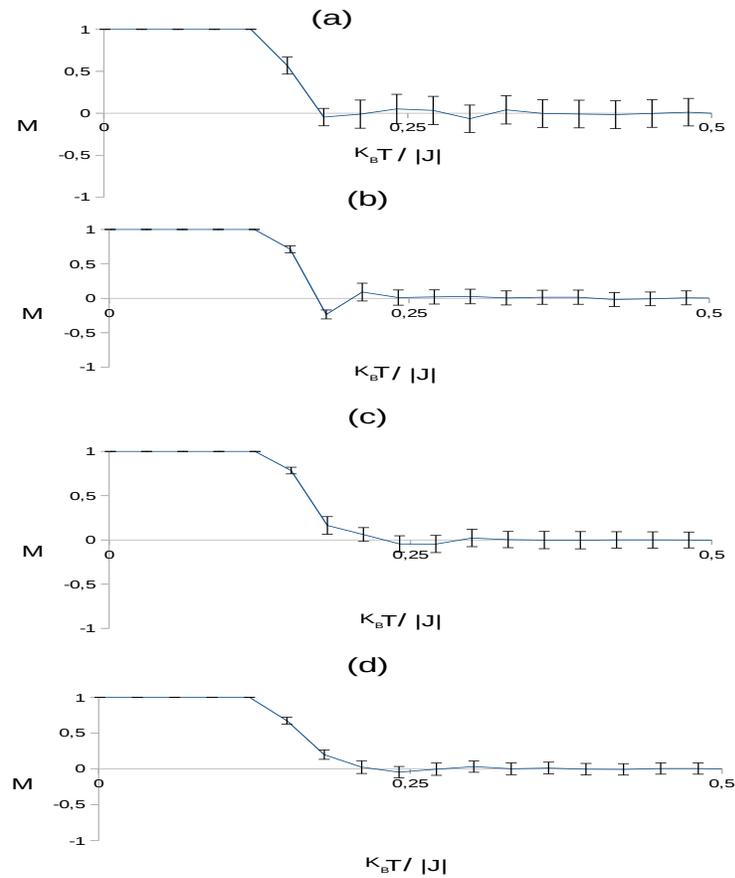


Figura A.1: Curva de magnetización en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 4^3$, (b) $L^3 = 10^3$, (c) $L^3 = 12^3$ y (d) $L^3 = 16^3$.

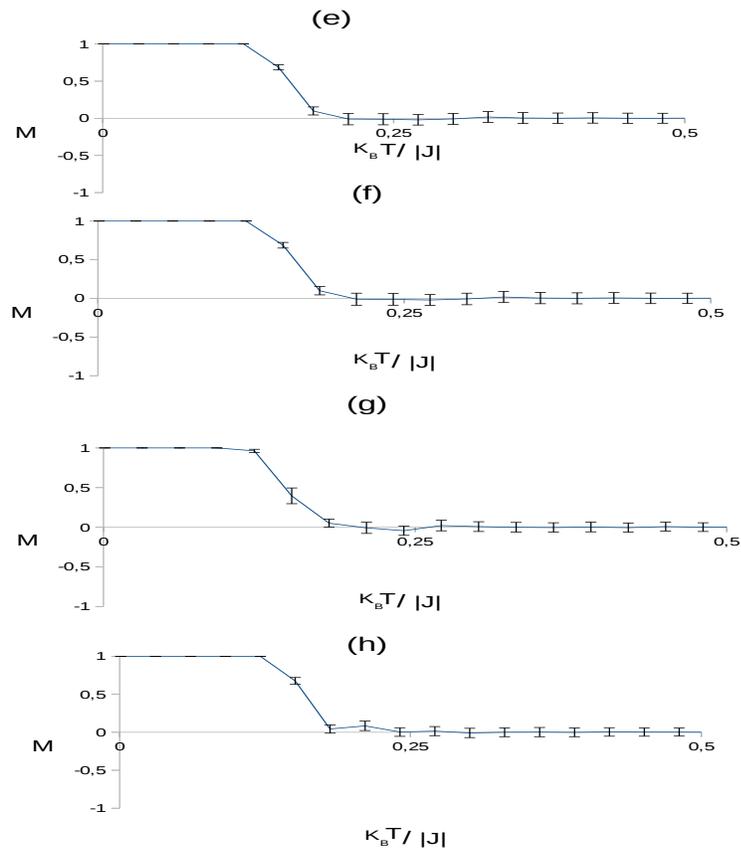


Figura A.2: Curva de magnetización en función de la temperatura adimensional para (e) $L^3=20^3$, f) $L^3=24^3$, (g) $L^3=26^3$ y (h) $L^3=30^3$.

Apéndice B

Curvas de Susceptibilidad Magnética

En este apéndice mostramos las curvas de Susceptibilidad Magnética (χ) en función de la temperatura (T), con campo externo igual a cero ($h_{ext} = 0$), para tamaños desde $L^3 = 4^3$ hasta $L^3 = 32^3$.

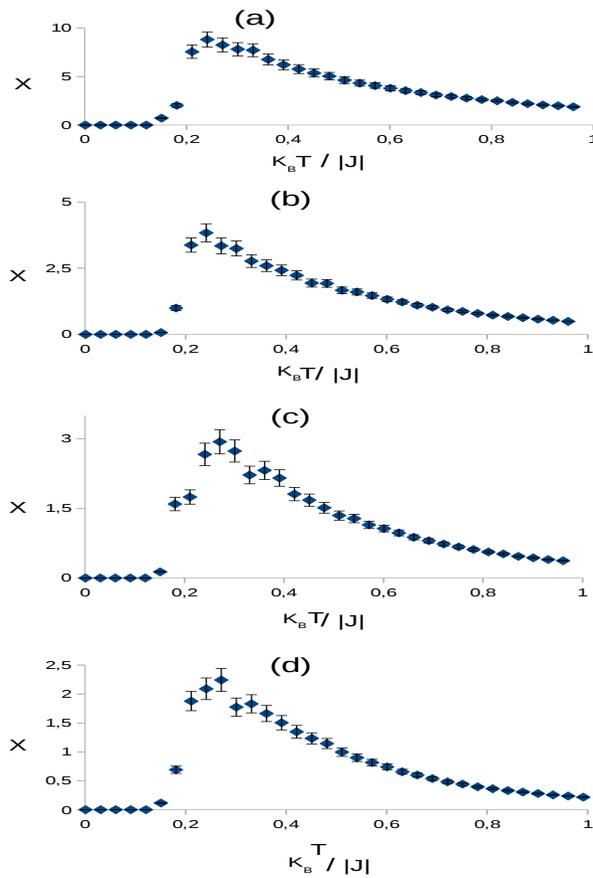


Figura B.1: Curva de susceptibilidad en función de la temperatura adimensional para (a) $L^3 = 4^3$, (b) $L^3 = 10^3$, (c) $L^3 = 12^3$ y (d) $L^3 = 16^3$.

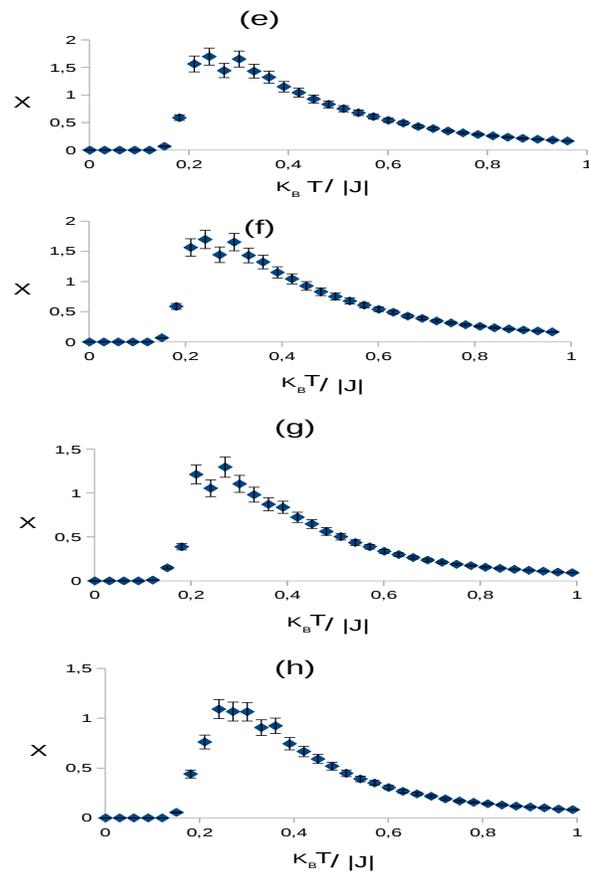


Figura B.2: Curva de susceptibilidad en función de la temperatura adimensional para (e) $L^3 = 20^3$, (f) $L^3 = 24^3$, (g) $L^3 = 26^3$ y (h) $L^3 = 30^3$.

Apéndice C

Curvas de Histéresis

En este apéndice mostramos las Curvas de Histeresis para una nanopartícula ferromagnética cúbica de tamaños desde $L^3 = 4^3$ hasta $L^3 = 32^3$.

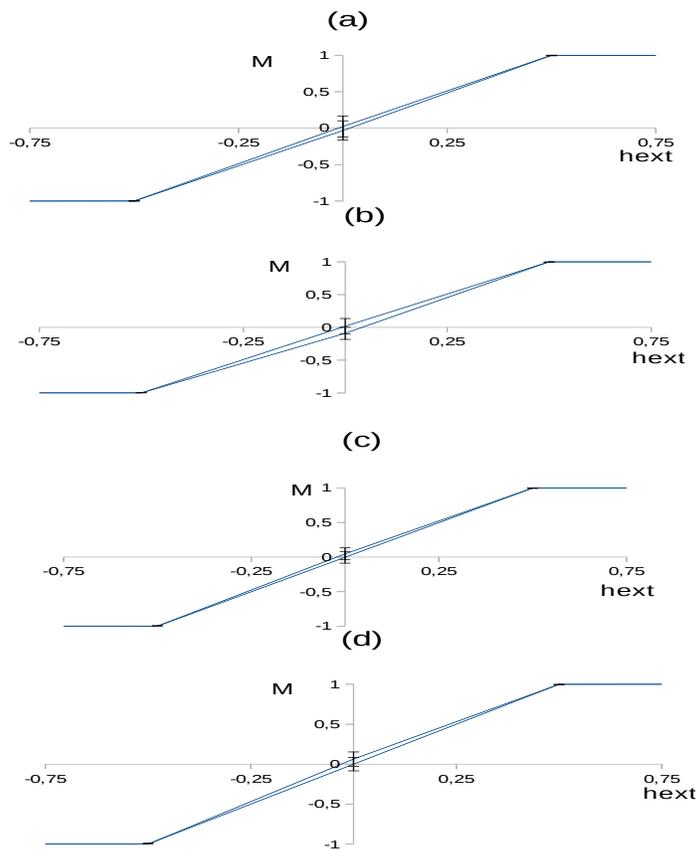


Figura C.1: Curva de histéresis para una nanopartícula ferromagnética cúbica de tamaño (a) $L^3=6^3$, (b) $L^3 =10^3$, (c) $L^3=12^3$ y (d) $L^3=14^3$.

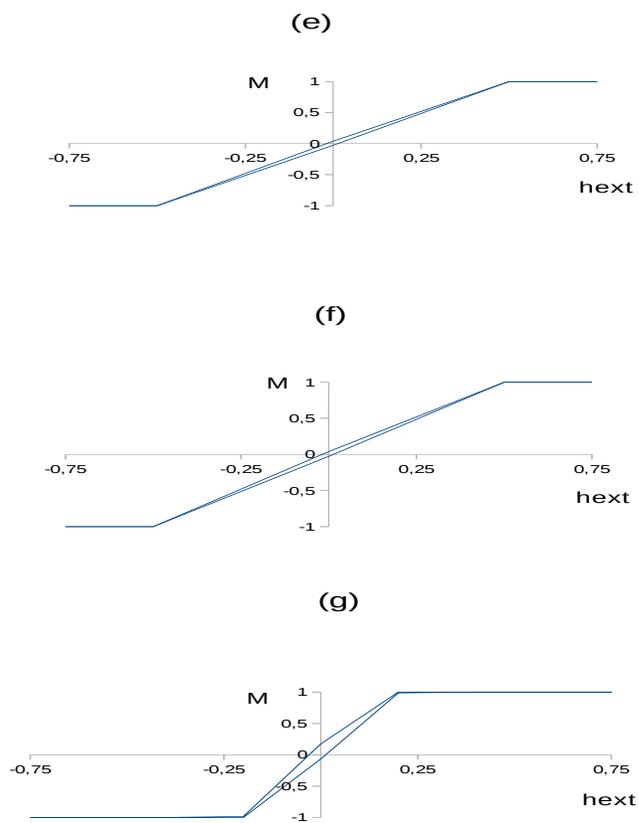


Figura C.2: Curva de histéresis para una nanopartícula ferromagnética cúbica de tamaño (e) $L^3=16^3$, (f) $L^3=20^3$ y (g) $L^3=26^3$.

Bibliografía

- [1] Machin I. and Martínez S. Aplicación de la nanotecnología a la catálisis metálica dispersa: relación entre actividad y estructura del catalizador. *PDVSA/INTEVEP*, pages 74–97, 2013.
 - [2] Daza C. and Rodríguez J. Obtención de nanopartículas semiconductores de nb205. *Revista Colombiana de Materiales*, 5, 2014.
 - [3] Paniago R. López L., Higinio J. and Phannes H. Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in medicine. *Revista ECIPerú*, 10, 2014.
 - [4] Castillo J. Ortega M., Echevarría L. and Fernández A. Sensor de mercurio basado en nanopartículas coloidales de oro. *Seventh LACCEI Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology*, pages 2–5, 2009.
 - [5] Gutiérrez C. Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial. *App. Phys.A*, pages 237–243, 2001.
 - [6] González C. Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbono. *Centro de Ciencia y Tecnología Nanoescalar, Bogotá, D.C., Colombia*, 13, 2008.
 - [7] Grande A. Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: La física actual en lucha contra la enfermedad. *Real Academia Ciencias Exacta Fis. Nat*, pages 321–327, 2007.
 - [8] Ramos M. and Castillo C. Aplicaciones biomédicas de las nanopartículas magnéticas. *Ide@s. CONCYTEG*, 2011.
 - [9] Ponce J. and Torres A. Estudios de propiedades y compatibilidad de mezclas. polipropeno (pp), Ácido poliláctico (pla), mediante extrusión y mezclado físico. 2010.
 - [10] Winkler E. Tobias D. and Zeysler R. Efectos de superficie e interacción de intercambio en nanopartículas magnéticas. *Universidad Nacional del Cuyo, Argentina*, pages 169–179, 2011.
 - [11] Piscioti M. and Luz M. Study on heating process of magnetic nanoparticles with ac fields for hyperthermia treatments. *Universidad Nacional del Cuyo, Argentina*, 2009.
 - [12] Hermann R. Wiedenmann A. Vainio U. Salazar G. Bergstr L. Disch S., Wetter-skog E. and Bruckel Th. Quantitative spatial magnetization distribution in iron oxide nanocubes and nanospheres by polarized small-angle neutron scattering. *New Journal of Physics*, 14, 2012.
-

- [13] Dutz S. Hergt R. and Roder M. Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *Condens Matter*, 20, 2008.
- [14] Zarragoicoechea G. Meyra A. and Kuz V. Simulaciones monte carlo de nanopartículas magnéticas recubiertas con partículas o moléculas dipolares. *IFLYSIB*, 2012.
- [15] Romero H. Efectos superficiales en nanopartículas magnéticas y fenómenos exchange bias. *Universidad de los Andes, Venezuela*, 2009.
- [16] Sanz A. Enoksson P. Schaller V., Wahnström G. and Johansson C. Monte carlo simulation of magnetic multi-core nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 32:1400–1403, 2009.
- [17] Landau D. Brown G. Pierce J. Gai Z. Farnan G. Lee H., Schulthess T. and Shen J. Monte carlo simulations of interacting magnetic nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 91, 2002.
- [18] Iglesias O. and Labarta A. Finite-size and surface effects in maghemite nanoparticles: Monte carlo simulations. *The American Physical Society*, 63, 2001.
- [19] Makridis A. Angelakeris M. Iglesias O. Guardia P. Cabot A. Yedra L. Estradé S. Peiró F. Saghi Z. Midgley P. Conde-Leborán I. Serantes D. Martínez C., Simeonidis K. and Baldomir D. Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. *New Journal of Physics*, 3, 2012.
- [20] Hirst D. Jain S and O' Sullivan J. Gold nanoparticles as novel agents for cancer therapy. *The British Journal of Radiology*, 14, 2012.
- [21] Tsoi K. Hwang D. Sykes E., Dai Q. and Chan W. Qexposure in animal can be visualized in the skin and analyzed via skin biopsy. *Nature Communication*, 5, 2014.
- [22] Mehdaoui B. Carrey J. and Respaud M. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. *Journal of Applied Physics*, 109, 2011.
- [23] Joaquin A. and Sánchez J.. Nanociencia y nanotecnología i. *El lento despertar de la Nanotecnología en España*, 34, 2006.
- [24] Garcia S. Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas. *Universitat de Barcelona, Facultat de Farmàcia, Departament de Fisicoquímica*, 2012.
- [25] Hernando A. Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: La física actual en lucha contra la enfermedad. *Rev. R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat*, 101:321–327, 2007.
- [26] Binder K. and Heermann D. Monte carlo simulation in statistical physics. *Springer Heidelberg Dordrecht London New York*, 5, 2010.
-