

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS**  
**Departamento de Física de Materiales**



**PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE  
NANOPARTÍCULAS DE ORO.**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**José de la Venta Granda**

Bajo la dirección de los doctores  
Patricia Crespo del Arco  
Miguel Ángel García García-Tuñón

**Madrid, 2009**

• **ISBN:** 978-84-692-7631-0

©José de la Venta Granda, 2009

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

INSTITUTO DE MAGNETISMO APLICADO  
LABORATORIO SALVADOR VELAYOS

# **PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO.**

Memoria presentada por

**JOSÉ DE LA VENTA GRANDA**

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas  
por la Universidad Complutense de Madrid

Directores:

Patricia Crespo del Arco  
Miguel Ángel García García-Tuñón

Madrid, enero de 2009



# **ÍNDICE.**

## **Capítulo 1.**

<b>Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1. Consideraciones generales.	1
1.2. Sistemas nanométricos. Efectos de tamaño y superficie	3
1.3. Nanopartículas de oro.	6
1.4. Magnetismo en metales y nanopartículas de oro	11
1.4.1. Teorema de Bohr- Van Leeuwen.	11
1.4.2. Átomos en un campo magnético.	12
1.4.3. Diamagnetismo atómico	13
1.4.4. Susceptibilidad en metales. Modelo de electrones libres. Paramagnetismo de Pauli y diamagnetismo de Landau.	16
1.4.5. El oro, un metal diamagnético.	22
1.4.6. Efectos de tamaño en nanopartículas magnéticas. Dominios magnéticos y paredes. Superparamagnetismo.	24
1.5. Magnetismo inusual en sistemas nanométricos.	29
1.6. Motivación del trabajo.	30
1.7. Objetivos y resumen del trabajo.	35
1.8. Referencias	39

## **Capítulo 2.**

<b>Técnicas Experimentales.</b>	<b>43</b>
2.1. Introducción.	43
2.2. Difracción de Rayos X (XRD).	44
2.3. Absorbancia y reflectancia.	47
2.4. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).	48

2.5. Microscopio de fuerzas atómicas (AFM).	49
2.6. Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS).	56
2.7. Dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS).	60
2.8. Magnetómetro SQUID.	61
2.9. Dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD).	71
2.10. Referencias.	74

### **Capítulo 3.**

#### **Resonancia de plasmones de superficie en nanopartículas de oro. 43**

3.1. Introducción.	77
3.2. Plasmones.	79
3.3. Teoría de Mie.	83
3.4. Modelo de Drude-Sommerfeld.	84
3.5. Efecto del índice de refracción.	89
3.6. Efecto del tamaño de las partículas.	89
3.7. Efecto de la molécula protectora.	94
3.8. Plasmones de superficie en láminas de oro.	107
3.9. Conclusiones.	111
3.10. Referencias.	113

### **Capítulo 4.**

#### **Dependencia del magnetismo con el tamaño en nanopartículas de oro protegidas por dodecanotiol. 117**

4.1. Introducción.	117
4.2. Síntesis y caracterización estructural de NPs de Au protegidas por dodecanotiol.	118

4.3. Estudio de las NPs por AFM y TEM.	122
4.4. Estudio de la absorción óptica.	130
4.5. Estudio del comportamiento magnético.	133
4.6. Influencia de la longitud de la cadena tiol.	143
4.7. Conclusiones	144
4.8. Referencias.	145

## **Capítulo 5.**

### **Magnetismo en nanopartículas de oro protegidas por dodecanotiol en una matriz polimérica. 147**

5.1. Introducción.	147
5.2. Nanopartículas de oro protegidas por dodecanotiol en el seno de un polímero.	149
5.2.1. Preparación de las muestras, caracterización TEM y UV/Vis.	149
5.2.2. Caracterización magnética, SQUID.	153
5.3. Estudio por XMCD Y SANS.	159
5.3.1. Medidas XMCD.	159
5.3.2. Discusión de los resultados XMCD.	162
5.3.3. Medidas SANS.	165
5.4. Anisotropía macroscópica en NPs de Au dispersas en un polímero orientado.	167
5.4.1. Preparación de las muestras, caracterización TEM.	168
5.4.2. Estudio de la absorción óptica.	169
5.4.2. Análisis EXAFS.	172
5.4.3. Comportamiento Magnético.	178
5.5. Conclusiones.	180
5.6. Referencias.	182

<b>Capítulo 6.</b>	
<b>Posible origen del comportamiento de tipo ferromagnético.</b>	<b>185</b>
6.1. Introducción.	185
6.2. Modelo para explicar el comportamiento de tipo ferromagnético.	190
6.3. Conclusiones.	196
6.4. Referencias.	197
<b>Capítulo 7.</b>	
<b>Conclusiones.</b>	<b>199</b>
<b>Lista de publicaciones y contribuciones a congresos.</b>	<b>205</b>
<b>Agradecimientos.</b>	<b>209</b>

# ***CAPÍTULO 1.***

## ***INTRODUCCIÓN.***

### ***1.1. Consideraciones generales.***

La física (griego φύσις (physis), realidad o naturaleza) es la ciencia fundamental sistemática que estudia las propiedades de la naturaleza con ayuda del lenguaje matemático. Es también aquel conocimiento exacto y razonado de alguna cosa o materia, basándose en su estudio por medio del método científico (del griego: -meta = hacia, a lo largo; odos = camino-; y del latín scientia = conocimiento; camino hacia el conocimiento).

El método científico está sustentado por dos pilares fundamentales. El primero de ellos es la reproducibilidad, es decir, la capacidad de repetir un determinado experimento en cualquier lugar y por cualquier persona. Este pilar se basa, esencialmente, en la comunicación y publicidad de los resultados obtenidos. El segundo pilar es la falsabilidad. Es decir, que toda proposición científica tiene que ser susceptible de ser falsada (falsacionismo). Esto implica que se pueden diseñar experimentos que en el caso de dar resultados distintos a los predichos negarían la hipótesis puesta a prueba.

En muchas ocasiones un determinado experimento ha puesto de manifiesto aquello que no se buscaba, y que la Naturaleza parecía querer ocultar. Al entrar a estudiar un sistema con unas propiedades novedosas e inusuales, se debe ser especialmente cuidadoso e intentar no caer en la euforia al encontrar resultados aparentemente maravillosos, ni en el desanimo, al no poder reproducirlos. Se hace entonces más necesario que nunca seguir el método científico, pero manteniendo siempre una mentalidad abierta y positiva hacia los nuevos hallazgos. La ciencia nunca ha dejado, ni dejará de estar en constante evolución.

Aunque no exento todavía de cierta controversia, a estas alturas nos atrevemos a afirmar que se trata un hecho probado: partículas de oro de tamaño nanométrico, cuando están recubiertas por moléculas orgánicas que se enlazan a la superficie a través un enlace de oro-azufre, presentan un comportamiento de tipo ferromagnético. Reproducido por diversos grupos en diferentes lugares, medido por diferentes técnicas, comunicado y publicado ampliamente, el origen del comportamiento observado, así como ciertos experimentos negativos o con resultados dispares deben de servir de motivación para continuar el estudio.

En esta tesis se presentan los resultados para el estudio de este sistema, nanopartículas (NPs) de Au protegidas por dodecanotiol que presentan novedosas propiedades magnéticas. Se relacionan dichas propiedades con las ópticas y las electrónicas. Se analiza también la dependencia del magnetismo con el tamaño de partícula y se recurre a técnicas locales para intentar entender este comportamiento. Por último se ofrece una posible explicación para este comportamiento de tipo ferromagnético inesperado.

En este capítulo introductorio se repasan los efectos de tamaño y superficie que surgen al reducir las dimensiones hasta la escala nanométrica. Se describen las propiedades del oro, tanto del material masivo como cuando se presenta en forma de NPs.

Entendemos que los hechos más importantes y sorprendentes observados experimentalmente son: i) el oro deja de comportarse como diamagnético para presentar un comportamiento de tipo ferromagnético independiente de la temperatura de 5 K a 300 K y ii) a pesar de lo reducido de su tamaño, por debajo de los 15 nm, las muestras no presentan ningún rastro de superparamagnetismo.

Siendo los dos comportamientos que cabría esperar, por una parte del oro, y por otra parte de NPs de tamaño inferior a 15 nm (con comportamiento ferromagnético), nos encontramos con el llamativo resultado de que ninguno de los dos fenómenos aparece cuando las partículas de Au recubiertas con dodecanotiol son suficientemente pequeñas. Se repasa el comportamiento magnético de los materiales. Se estudian en más detalle las dos contribuciones al diamagnetismo: la que proviene de los átomos y la que proviene de los electrones de conducción. Se abordan también los conceptos de pared magnética y superparamagnetismo.

## **1.2. Sistemas nanométricos. Efectos de tamaño y superficie.**

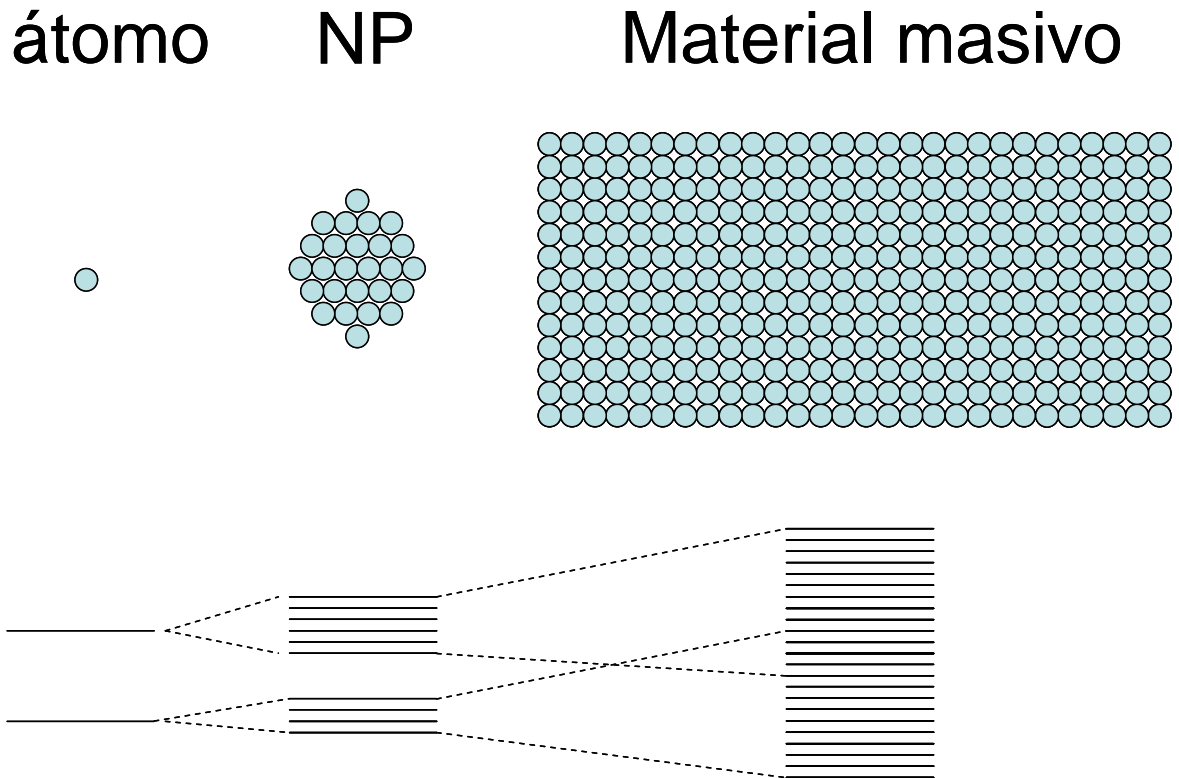
A finales del año 1959, en la reunión anual de la *American Physical Society*, Richard Feynman pronunció un famoso discurso en el Instituto Tecnológico de California, titulado “*There is Plenty of Room at the bottom*”, (algo así como “Abajo hay espacio de sobra”) [1]. En dicho

discurso, de recomendada lectura, se aludía por primera vez a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología.

Desde entonces, y particularmente en los últimos años, ha habido un creciente interés en este campo. De entre todos los sistemas de tamaño nanométrico, uno de los más estudiados desde hace tiempo son las nanopartículas, partículas con tamaños del orden de  $10^{-9}$  metros. El interés reside en que presentan nuevas propiedades físicas [2] y tienen múltiples aplicaciones presentes y futuras, las más interesantes quizás en el campo de la biomedicina [3]. El origen de estas propiedades que presentan las NPs, a veces sorprendentes e inesperadas si las comparamos con el material masivo o *bulk*, es doble: i) la reducción en tamaño, que produce cambios en los niveles electrónicos de las NPs y ii) el incremento de los átomos de superficie respecto a los de volumen.

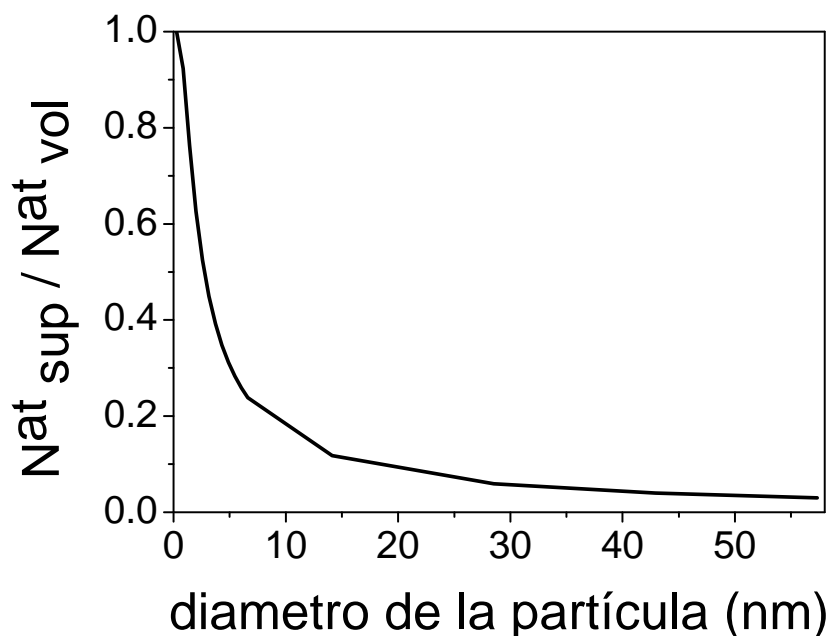
Se puede hacer una descripción de cómo cambian las propiedades físicas de los materiales al reducir el tamaño si nos fijamos en los niveles electrónicos de una partícula metálica. Como es sabido, la distancia entre los estados de energía contiguos aumenta de manera inversa a como lo hace el volumen de las partículas. Por lo tanto, el espectro continuo de bandas que refleja la situación del material masivo, cambia hacia un conjunto de estados discretos al disminuir el tamaño hasta llegar al régimen nanométrico, como se ilustra en la figura 1. El espaciado entre estados adyacentes en unidades de energía, se comporta como la inversa de la raíz cúbica de las dimensiones de la partícula. Para partículas de tamaño  $100 \text{ \AA}$ , la distancia entre niveles de energía es típicamente de  $1 \text{ K}$  ( $0.086 \text{ eV}$ ) [2]. El hecho de que el espectro se vuelva discreto lleva a profundas modificaciones en aquellas propiedades físicas que dependen de los electrones, como son las propiedades ópticas, magnéticas o de conducción. En particular, la densidad de estados en el nivel de Fermi, el parámetro que gobierna

este tipo de propiedades, esta fuertemente influenciado por la nanoescala.



**Figura 1.** Evolución de los estados electrónicos, desde el átomo aislado hasta el *bulk*.

Una de las características más destacables de las nanoestructuras, es la gran fracción de átomos que están presentes en su superficie. La figura 2 muestra la fracción de átomos de superficie respecto a los átomos de todo el volumen en función del tamaño de la partícula, para NPs con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y una distancia interatómica de 2.88 Å. Cuando el tamaño de las partículas disminuye, hay un incremento enorme en la fracción de átomos superficiales. Por lo tanto, en partículas de pocos nm los efectos de superficie adquieren mucha importancia.



**Figura 2.** Número de átomos de superficie respecto al número total de átomos, para NPs de Au con estructura FCC y distancia interatómica 0.288 nm.

Estos átomos localizados en la superficie tienen diferentes características que los de volumen, al tener menos coordinación y estar expuestos al medio. Además, las propiedades de los átomos de superficie se pueden modificar y ajustar mediante enlaces con otras especies moleculares que pueden alterar la estructura electrónica del material y por tanto todas las propiedades físicas que dependen de estos estados electrónicos. Por lo tanto, cuando los átomos superficiales representan una fracción no despreciable frente al total del material, las propiedades de este último se pueden ver drásticamente modificadas.

### ***1.3. Nanopartículas de oro.***

El oro, símbolo químico Au (del latín aurum) es el elemento número 79, situado en el grupo 11, de la tabla periódica de los elementos. Es un metal precioso, conocido desde la prehistoria. Su

extracción comenzó en el quinto milenio a. C. cerca de Varna (Bulgaria). Símbolo de riqueza, siempre ha ejercido un efecto atractivo sobre el ser humano. Debido a su relativa rareza, comenzó a usarse como moneda de cambio y como referencia en las transacciones monetarias internacionales.

Utilizado en joyería, industria y electrónica, es un metal de transición, brillante. De color amarillo en su estado masivo, al disminuir sus dimensiones puede ser de color negro, rubí o morado. Es blando, de hecho es el metal más dúctil y maleable, por lo que se alea con otros metales para endurecerlo. Buen conductor de la electricidad y del calor. Tiene una alta resistencia a la alteración química por parte del calor, la humedad y la mayoría de los agentes corrosivos.

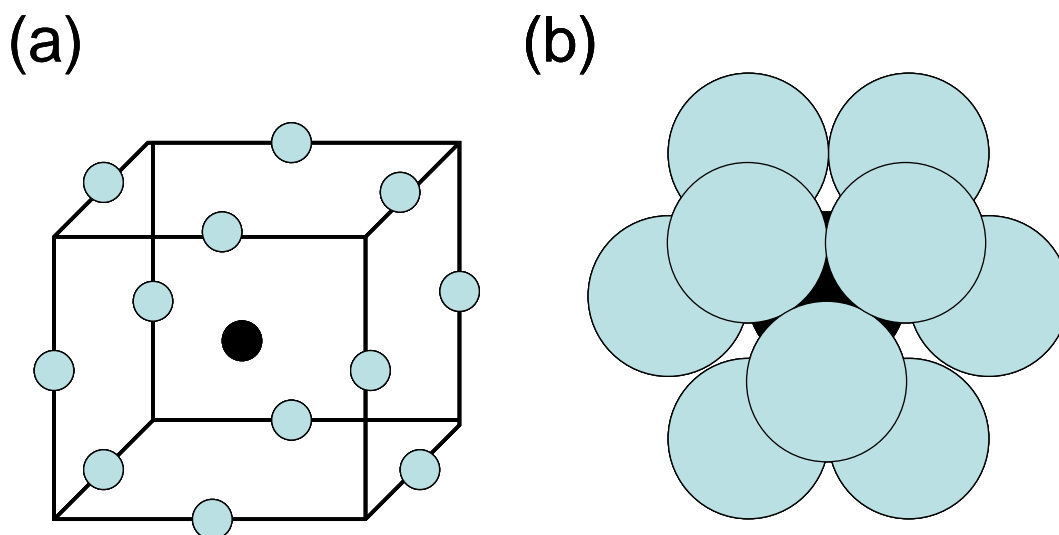
Su peso atómico es 196.966569. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC), con un parámetro de red de 407.82 pm. El radio medio de los átomos es 135 pm. La distancia Au-Au es 0.288 nm. La configuración electrónica de átomo de oro es  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ . Es un metal diamagnético, con una susceptibilidad de  $\chi = -1.4 \times 10^{-7}$  emu/g·Oe [4,5].

Coloides de oro, disoluciones conteniendo partículas de Au en pequeñas dimensiones, se han utilizado desde la antigüedad para colorear vidrios y cerámicas, aplicaciones que se continúan utilizando hasta el día de hoy. El término coloide, del francés *colle*, se acuñó en 1861. Antes, en 1857, Faraday en un conocido trabajo [6], halló la forma de obtener disoluciones de oro coloidal mediante la reducción de una fase acuosa de cloroaúrico ( $\text{AuCl}_4^-$ ) usando fósforo en  $\text{CS}_2$ , un sistema dos fases.

En la última década han surgiendo muchos trabajos sobre nanopartículas de oro [7]. Presentan múltiples aplicaciones en

biosensores de ADN, diagnóstico de enfermedades y genética [8,9], catálisis [10] y óptica no lineal [11]. El desarrollo de diferentes métodos de síntesis química, sobre todo a partir de los trabajos de fabricación de NPs de Au protegidas por dodecanotiol de Brust *et al* [12], permiten obtener de forma relativamente sencilla muestras de NPs con tamaños bien definidos.

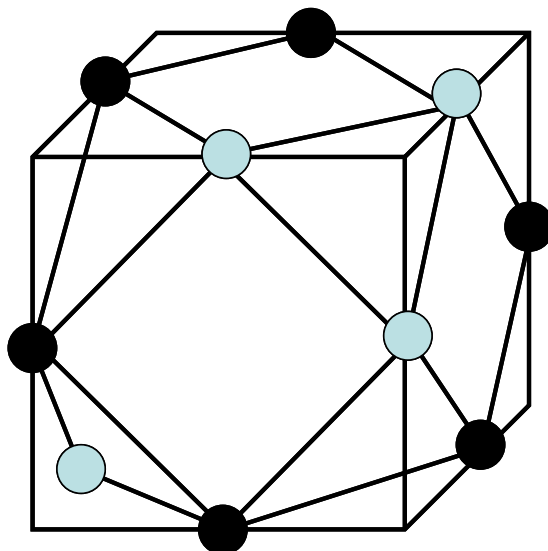
Como hemos visto, el oro presenta una estructura FCC. En dicha red, un átomo tiene 12 vecinos más próximos. La figura 3 muestra dos visiones diferentes de estos 12 vecinos rodeando al átomo central (en color oscuro), un total de 13 átomos.



**Figura 3.** (a) Celda unidad FCC mostrando los 12 vecinos más próximos alrededor del átomo oscuro. (b) Visión diferente de la misma estructura, con seis átomos alrededor del átomo central, tres encima y tres debajo (no visibles). Adaptado de [13].

Estos 13 átomos constituyen teóricamente la nanopartícula más pequeña para una red FCC. La figura 4 muestra un poliedro de 14 lados, llamado cuboctaedro, generado al conectar los átomos mediante

superficies planas. Posee 6 caras cuadradas y 8 formadas por triángulos equiláteros.



**Figura 4.** (a) Poliedro de 14 lados, cuboctaedro, que surge al conectar los átomos por superficies planas en una celda unidad FCC. Adaptado de [13].

Los tres átomos de color claro en la parte superior derecha, se corresponden con los tres átomos en la capa superior de la figura 3b. Los seis siguientes en color oscuro, corresponden a los seis que rodean al átomo central. El último visible, de color claro, sería uno de los tres vecinos situados en el plano inferior.

Si sumamos otros 42 átomos alrededor de esta NP de 13, se obtiene una NP de 55 átomos que mantiene la misma forma. Partículas más grandes, pero manteniendo la forma cuboctaédrica, se forman para un número de partículas  $N = 1, 13, 55, 147, 309, 561, \dots$ , llamados números mágicos estructurales.

Para  $n$  capas, el número de átomos en NPs con estructura FCC viene dado por [13]:

$$N = \frac{1}{3} [10n^3 - 15n^2 + 11n - 3] \quad (1)$$

Y el número de átomos que está en la superficie es:

$$N_{\text{sup}} = 10n^2 - 20n + 12 \quad (2)$$

En la tabla 1 se resume el número de átomos según la capa y el tanto por ciento que se encuentran en superficie.

**Tabla 1.** Número de átomos (números mágicos estructurales), número de átomos en superficie y %, para NPs FCC de Au. Adaptado de [13].

Capa n	diámetro (nm)	Nº Total átomos	Nº átomos en superficie	% átomos en superficie
1	0.288	1	1	100
2	0.864	13	12	92.3
3	1.44	55	42	76.4
4	2.016	147	92	62.6
5	2.592	309	162	52.4
6	3.168	561	252	44.9
7	3.744	923	362	39.2
8	4.32	1415	492	34.8
9	4.896	2057	642	31.2
10	5.472	2869	812	28.3
11	6.048	3871	1002	25.9
12	6.624	5083	1212	23.8
25	14.112	4.90×10 <sup>4</sup>	5762	11.7
50	28.512	4.04×10 <sup>5</sup>	24012	5.9
75	42.912	1.38×10 <sup>6</sup>	54762	4.0
100	57.312	3.28×10 <sup>6</sup>	98012	3.0

Con estos datos, se obtiene una acusada dependencia para la relación del número de átomos de superficie con respecto a los de volumen con el tamaño de la NP, como la mostrada en la figura 2. En particular, por debajo de 15 nm los átomos de superficie superan el 10 % del total y su fracción aumenta rápidamente a medida que se sigue reduciendo el tamaño. Por tanto, para estos tamaños tan pequeños, los átomos de superficie adquieren una gran importancia e incluso llegan a gobernar las propiedades físicas del sistema.

## **1.4. Magnetismo en metales y nanopartículas.**

### **1.4.1. Teorema de Bohr- Van Leeuwen.**

El magnetismo no cooperativo o débil, i. e., dia-, para-, así como el magnetismo colectivo (ferro-, ferri- y antiferromagnetismo), solo puede existir si tenemos en cuenta los efectos de la mecánica cuántica. No pueden ser por tanto explicados usando la mecánica y la electrodinámica clásica [14,15,16].

Brevemente: la definición de  $\mu$  como el momento magnético de un átomo individual, viene dada por:

$$\mu = -\frac{\partial H}{\partial B} \quad (3)$$

Siendo  $H$  el Hamiltoniano clásico y  $B$  el campo magnético externo. El valor medio de  $\langle \mu \rangle$  viene dado por:

$$\langle \mu \rangle = \frac{k_B \cdot T}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial B} \quad (4)$$

Donde  $Z$  es la función de partición clásica,  $K_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Como  $Z$  no depende de la magnitud del campo magnético externo:

$$Z \neq Z(B) \quad (5)$$

Se puede concluir por tanto:

$$\langle \mu \rangle \equiv 0 \quad (6)$$

### 1.4.2. Átomos en un campo magnético.

El Hamiltoniano  $H_0$  de un átomo aislado que posee  $Z$  electrones viene dado por:

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) \quad (7)$$

donde  $p_i^2/2m$  es la energía cinética y  $V_i$  es la energía potencial del electrón  $i$ .

Al aplicar un campo magnético externo  $B$ , la situación se modifica, obteniéndose el Hamiltoniano:

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) + \mu_B (L + gS) \cdot B + \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (B \times r_i)^2 \quad (8)$$

Donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $g$  el factor de espín.

La parte  $H_1$  representa la modificación debido al campo magnético externo y su valor es:

$$H_1 = \mu_B (L + gS) \cdot B + \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (B \times r_i)^2 = H_1^{para} + H_1^{dia} \quad (9)$$

que agrupa a los términos paramagnéticos y diamagnéticos.

### **1.4.3. Diamagnetismo atómico.**

El diamagnetismo es un efecto puramente de inducción. Un campo magnético externo induce dipolos magnéticos que se orientan antiparalelos al campo de excitación, debido a la ley de Lenz. Por tanto, un campo magnético externo induce un momento magnético que se opone a este campo externo.

Todos los materiales presentan un comportamiento de tipo diamagnético, esto es, una débil susceptibilidad magnética negativa. Cuando existen otros fenómenos de mayor magnitud, como el paramagnetismo y el ferromagnetismo, el efecto diamagnético se ve enmascarado y se deja de observar.

Aunque en el marco de la física clásica el magnetismo no puede ser entendido, como explica el teorema de Bohr- Van Leeuwen, se puede acudir a una aproximación de mecánica cuántica para explicar el diamagnetismo atómico aplicando la ley de Lenz.

Para simplificar los cálculos, supongamos que todas las capas electrónicas están llenas. Entonces, tanto el momento angular orbital como el del espín desaparecen:

$$L = S = 0 \quad (10)$$

Y por tanto, el término paramagnético es cero:

$$\mu_B(L + gS) \cdot B = 0 \quad (11)$$

Si además tomamos el campo magnético como paralelo al eje z,

$$B = (0, 0, B) \quad (12)$$

Dado que

$$B \times r_i = B \cdot \begin{pmatrix} -y_i \\ x_i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

Obtenemos

$$(B \times r_i)^2 = B^2(x_i^2 + y_i^2) \quad (14)$$

Por tanto, debido al término diamagnético se produce un desplazamiento del nivel fundamental de energía, cuyo valor es:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_i \langle 0 | x_i^2 + y_i^2 | 0 \rangle \quad (15)$$

Donde  $|0\rangle$  es la función de ondas del estado fundamental. Suponemos que los átomos del estado fundamental con todas las capas electrónicas llenas, presentan funciones de onda con simetría esférica:

$$\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_i^2 \rangle \quad (16)$$

Por tanto, obtenemos:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_i \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (17)$$

Utilizando la energía libre de Helmholtz  $F$ , que viene dada por:

$$F = E - TS \quad (18)$$

Siendo  $S$  la entropía, obtenemos para  $T = 0$ :

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{N}{V} \frac{\partial \Delta E_0}{\partial B} = -\frac{N}{V} \frac{e^2 B}{6m} \sum_i \langle r_i^2 \rangle \quad (19)$$

Siendo  $N$  el número de átomos en un volumen  $V$ . Si asumimos un material lineal y con una permeabilidad relativa  $\mu_r \approx 1$ , obtenemos:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \quad (20)$$

Dado que  $M = \chi H$  y  $B = \mu_0 H$ , podemos escribir:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\mu_0 e^2}{6m} \sum_i \langle r_i^2 \rangle \quad (21)$$

De esta última ecuación se obtiene las siguientes consecuencias:

- La susceptibilidad diamagnética es negativa:  $\chi_{dia} < 0$ .
- Son los átomos de las capas externas los que contribuyen en mayor medida al fenómeno, debido a que  $\chi \propto \langle r_i^2 \rangle$ .

- La dependencia con la temperatura es despreciable.

#### **1.4.4. Susceptibilidad en metales. Modelo de electrones libres. Paramagnetismo de Pauli y diamagnetismo de Landau.**

Los metales poseen electrones de conducción que se encuentran deslocalizados. Para esos electrones, llamados itinerantes, podemos hacer la suposición de que se mueven prácticamente libres en el seno del metal (modelo de electrones libres). Este modelo es sólo una estimación, pero permite ofrecer una descripción plausible de la mayoría de las propiedades.

##### Modelo de electrones libres.

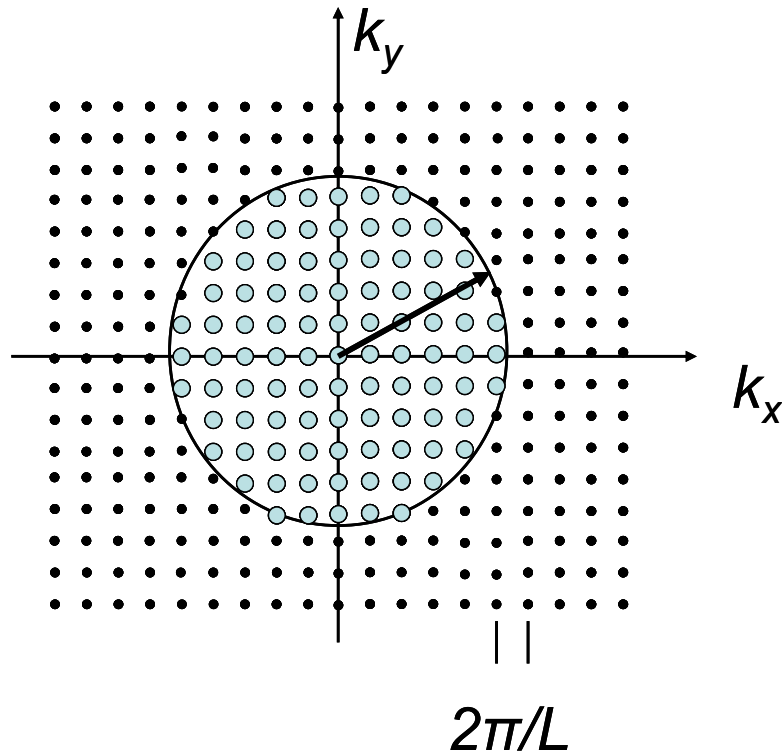
Como hemos dicho, la principal aproximación del modelo consiste en despreciar la red cristalina del metal y considerar que los electrones del volumen se mueven libremente a través del metal.

La descripción de los estados electrónicos se lleva a cabo por medio de ondas en el plano. Cada estado puede ser ocupado por dos electrones, debido al principio de exclusión de Pauli. En el estado fundamental, todos los estados con un vector de ondas  $k$  dentro de la esfera de Fermi,  $|k| \leq k_F$  están ocupados, mientras los estados exteriores están vacíos, figura 5.

La distancia entre diferentes estados en el espacio  $K$  viene dada por  $2\pi/L$  y el volumen es  $V = L^3$ . El número de estados comprendidos entre  $k$  y  $k + dk$  es  $4\pi k^2 dk$ . La densidad de estados (DOS) viene dada por:

$$g(k)dk = 2 \cdot \frac{1}{(2\pi/L)^3} \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{V k^2}{\pi^2} dk \quad (22)$$

El factor 2 es debido a los dos estados de espín por estado electrónico.



**Figura 5.** Representación bidimensional de estados ocupados y desocupados en la esfera de Fermi. La separación entre estados es  $2\pi/L$ . Adaptado [15].

Para  $T = 0$  K, los estados están ocupados hasta valores  $k_F$  con  $N$  electrones:

$$N = \int_0^{k_F} g(k)dk = \frac{V}{\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \quad (23)$$

Por lo tanto obtenemos que:

$$k_F^3 = 3\pi^2 n \quad (24)$$

Siendo  $n = N/V$  el número de electrones por unidad de volumen. Los niveles ocupados con mayor energía, tienen como energía cinética la energía de Fermi:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \quad (25)$$

Esto da como resultado:

$$k_F^3 = \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E_F^{3/2} \quad (26)$$

La DOS en función de la energía, se puede expresar como:

$$n = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E_F^{3/2} \quad (27)$$

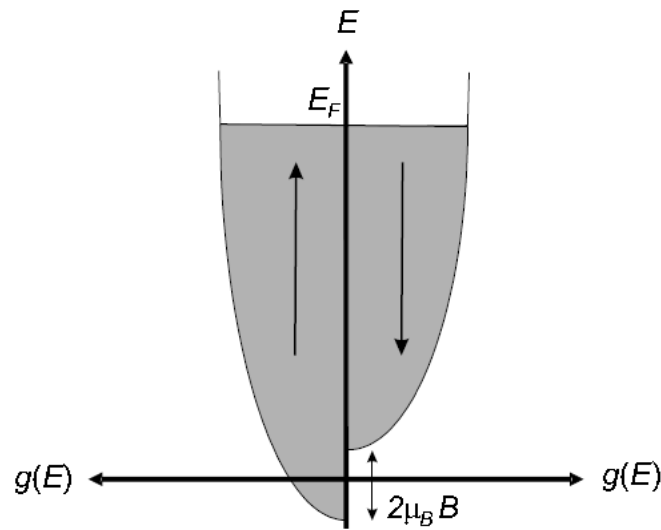
Por tanto

$$g(E_F) = \left. \frac{dn}{dE} \right|_{E=E_F} = \frac{3n}{2E_F} = \frac{m_e k_F}{\pi^2 \hbar^2} \quad (28)$$

### Paramagnetismo de Pauli.

En los materiales está permitida la doble ocupación de cada estado en el espacio  $k$ , debido a los dos posibles estados de espín, esto es *espín up* o *espín down*. Si aplicamos un campo magnético externo  $B$ , se produce un aumento o una disminución de la energía electrónica de valor  $\pm g\mu_B B m_s$ , dependiendo del espín, donde  $m_s$  es el número cuántico de espín. Este efecto produce una susceptibilidad paramagnética en el gas de electrones, el paramagnetismo de Pauli.

Si despreciamos el momento orbital (gracia al bloqueo del momento magnético orbital en metales) y tomamos  $T = 0$  K, obtenemos  $g = 2$ . El campo magnético externo, produce un desplazamiento de las dos subbandas de espín de valor  $2g\mu_B B m_s \approx 2\mu_B B$ , como se representa en la figura 6.



**Figura 6.** Densidad de estados con *espín up* y *down*. Al aplicar un campo, se produce un desplazamiento de subbandas  $2\mu_B B$ . Adaptado [15].

Si admitimos que  $g\mu_B B$  es un valor pequeño de energía, esto conduce a un pequeño desplazamiento de las bandas. El incremento del número de electrones por unidad de volumen con *espín up* es:

$$n_{\uparrow} = \frac{1}{2} g(E_F) \mu_B B \quad (29)$$

Y la disminución del número de electrones por unidad de volumen con *espín down* es:

$$-n_{\downarrow} = \frac{1}{2} g(E_F) \mu_B B \quad (30)$$

La imanación es entonces:

$$M = \mu_B (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = g(E_F) \mu_B^2 B \quad (31)$$

Y la susceptibilidad paramagnética de Pauli:

$$\chi_{Pauli} = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) = \frac{3n\mu_0 \mu_B^2}{2E_F} \quad (32)$$

Que como se aprecia es independiente de la temperatura. Los valores típicos para esta susceptibilidad son  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$ .

Existe otro paramagnetismo que surge a nivel atómico, el paramagnetismo de Curie dependiente de la temperatura a través de la ley:

$$\chi_{Curie} = \frac{ng\mu_0 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B T} \quad (33)$$

A temperatura ambiente la  $\chi_{Curie}$  resultante es del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$ . El porque el paramagnetismo de Pauli no depende de la temperatura mientras que el de los átomos es proporcional a la inversa de la temperatura se puede entender de la siguiente manera [16]. Para el caso del paramagnetismo atómico, todos los iones orientan su espín en presencia de un campo magnético externo y la temperatura tiende a desordenarlos, dando como resultado es una dependencia de la susceptibilidad con  $1/T$ . En el caso de los electrones de un metal, el principio de exclusión de Pauli solamente permite reorientar su espín a aquellos electrones que disten del nivel de Fermi menos de  $\mu_B B \approx K_B T$  esta dependencia con  $T$  cancela la anterior dependencia con  $1/T$ .

Diamagnetismo en electrones de conducción.

En la anterior discusión hemos considerado sólo el efecto paramagnético que surgen del acople del espín de los electrones con el campo aplicado  $H$ . Existe también un efecto diamagnético que surge de la interacción del campo con el movimiento orbital de los electrones. Para bajas temperaturas, campos altos y metales con alta pureza, existe una dependencia oscilatoria de  $M$  con  $H$ , el efecto De Hass- Van Alphen [17], utilizado para el estudio de la superficie de Fermi. En los materiales corrientes esta dependencia oscilatoria no es perceptible. Sin embargo, la dependencia de  $M$  con  $B$  no se hace cero, por lo que existe una imanación antiparalela a  $H$ , conocida como el diamagnetismo de Landau [18], que es debida al movimiento de los electrones inducido por el campo. Para los electrones libres, es posible demostrar que:

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3} \chi_{Pauli} \quad (34)$$

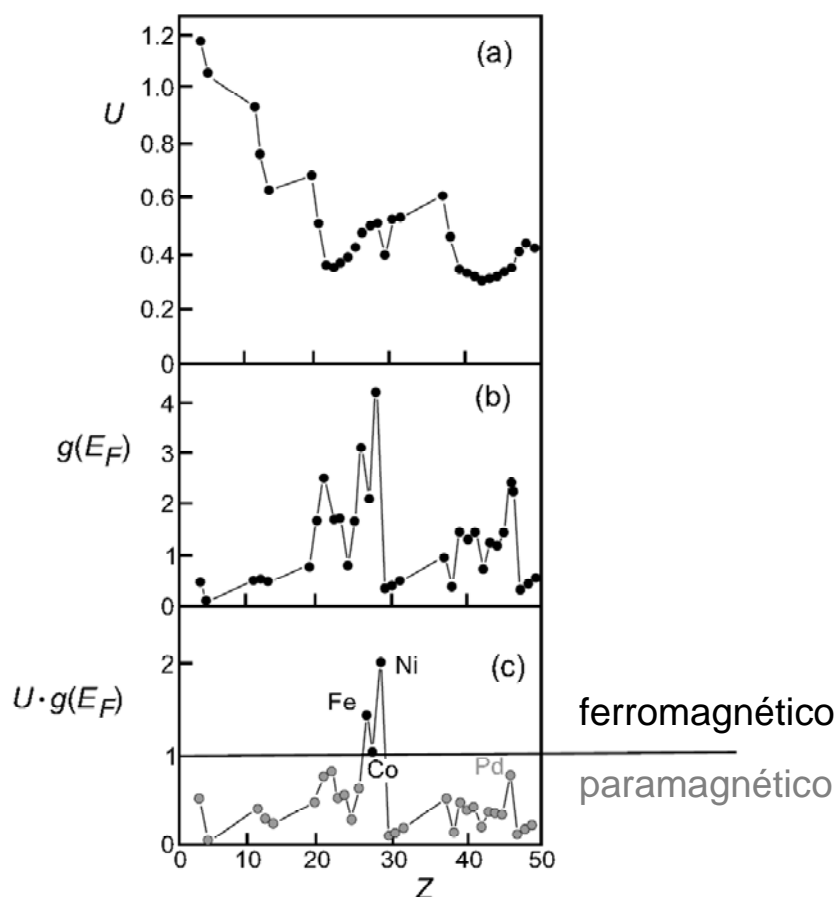
Magnetismo cooperativo. Criterio de Stoner.

En ciertos materiales, puede ser energéticamente favorable que se produzca un desplazamiento espontáneo de las subbandas con *espín up* y *espín down* sin aplicar un campo magnético externo [15]. Dicha situación se produce cuando se satisface el criterio de Stoner:

$$U \cdot g(E_F) \geq 1 \quad (35)$$

Donde  $U$  es el parámetro de Stoner. Aquellos materiales que cumplan esta desigualdad serán ferromagnéticos. En la figura 7 se representan los valores de  $U$ ,  $g(E_F)$  y  $U \cdot g(E_F)$  para los 50 primeros elementos. Vemos directamente que solo el Fe, Co y Ni cumplen el

criterio de Stoner, debido principalmente al alto valor para la densidad de estados al nivel de Fermi. Es también destacable el valor del Pd, muy próximo a cumplir el criterio y por tanto a comportarse como un metal ferromagnético.

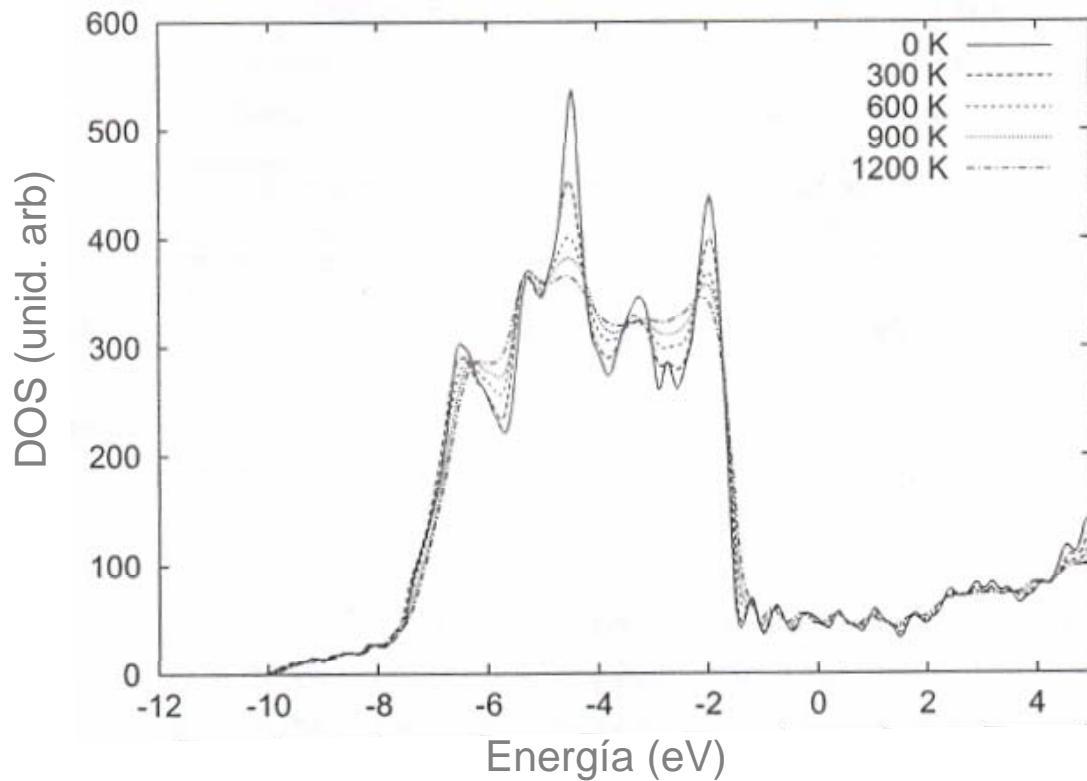


**Figura 7.** Valores para: (a) el parámetro de Stoner  $U$ , (b) la densidad de estados al nivel de Fermi  $g(E_F)$  y (c) el producto de ambos  $U \cdot g(E_F)$ , en función del número atómico  $Z$  para los primeros 50 elementos. Adaptado [15].

#### 1.4.5. El oro, un metal diamagnético.

Como es bien conocido, el oro en su estado masivo es un metal diamagnético [4]. La configuración electrónica de átomo de oro es  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ .

La figura 8 muestra el diagrama de la DOS del oro calculado para diferentes temperaturas.



**Figura 8.** Densidad electrónica de estados para el oro a diferentes temperaturas. Adaptado de [19].

La banda  $5d$  del oro está nominalmente llena, pero medidas de espectroscopía XANES han revelado una pequeña cantidad de huecos itinerantes en la banda  $5d$  debido a la hibridación de los niveles  $s-p-d$  [20]. Cálculos de la estructura electrónica, indican que esta banda  $d$  se encuentra unos 2 eV por debajo del nivel de Fermi. La densidad de estados en el nivel de Fermi es muy baja  $N(E_F) = 0,29 \text{ eV}^{-1} \text{ atom}^{-1}$  [19] y se encuentra muy lejos de satisfacer el criterio de Stoner para el ferromagnetismo. Por lo tanto, el débil paramagnetismo de la banda  $5d$  se ve superado por el diamagnetismo de Landau y el de los átomos y

entonces el oro masivo se comporta como un metal diamagnético, con una susceptibilidad de  $\chi = -1.4 \times 10^{-7} \text{ emu/g} \cdot \text{Oe}$ .

#### **1.4.6. Efectos de tamaño en nanopartículas magnéticas. Dominios magnéticos y paredes. Superparamagnetismo.**

Al reducir el tamaño de partículas ferromagnéticas hasta la escala nanométrica, se llega a alcanzar el régimen de monodominio, esto es, las partículas poseen un único dominio magnético. La imanación de estas partículas puede fluctuar fácilmente debido a la energía térmica, dándose el fenómeno llamado superparamagnetismo.

##### Dominios magnéticos y paredes.

Los dominios magnéticos con distinta orientación, zonas de los materiales en cada una de las cuales los espines están alineados en la misma dirección, disminuyen la energía libre magnetostática asociada con una partícula uniformemente imanada a lo largo de la dirección de fácil imanación. Este término de energía puede expresarse como  $(1/2)\mu_0 N M_s^2 V$ , donde  $N$  es el factor de desimanación a lo largo del eje fácil,  $M_s$  la imanación de saturación y  $V$  es el volumen de la partícula. Si consideramos una pared de un dominio separando dos dominios con imanaciones en sentidos opuestos a lo largo del mismo eje, la energía magnetostática se reduciría a la mitad. Sin embargo, la pared del dominio contiene dos términos más que contribuyen a la energía, debidos al canje y a la anisotropía.

Tomemos  $\gamma$  como la suma de estos dos términos de energía por unidad de área de la pared. Entonces, la energía total de la pared es  $\gamma \cdot S$ , donde  $S$  es el área total de la pared. El incremento de energía  $\Delta$ , al formarse los dominios y, por consiguiente, la pared es:

$$\Delta = \gamma \cdot S - \frac{1}{4} \mu_0 N M_s^2 V \quad (35)$$

Por tanto, la formación de un dominio será energéticamente favorable cuando  $\Delta$  sea negativo.

Para

$$\left( \frac{S}{V} \right) < \frac{\mu_0 N M_s^2}{4\gamma} \quad (36)$$

la formación de dominios no es favorable y por tanto las partículas son monodominio. Para cada material y dependiendo de su geometría, existe un tamaño límite:

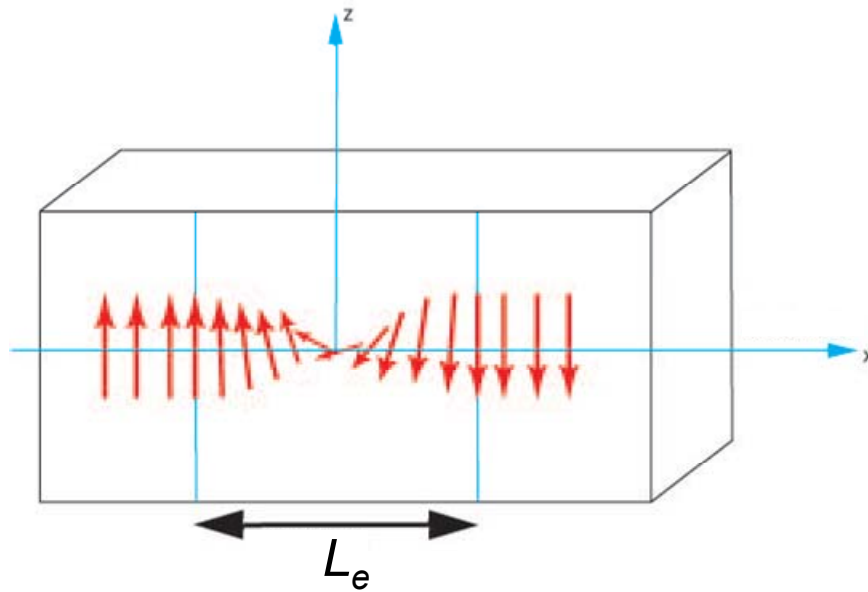
$$L_D \approx \frac{4\gamma}{\mu_0 N M_s^2} \quad (37)$$

Obviamente para  $L \approx L_D$  la partícula será monodominio. Los valores típicos de  $L_D$  son del orden de 1 nm.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que las paredes magnéticas no son una función delta, sino que tienen cierta anchura, figura 9.

La anchura de una pared es del orden de la longitud de correlación de canje, es decir del orden de algunos nm. Normalmente, esta longitud se toma como:

$$L_e = \left( \frac{A}{K} \right)^{1/2} \quad (38)$$



**Figura 9.** Esquema de una pared de dominio magnético, con anchura  $L_e$ .

Donde  $A$  es la constante de canje y  $K$  la constante de anisotropía. Valores de  $L_e$  para diferentes materiales ferromagnéticos son 18 nm para el Fe, 5 nm para el Ni y Co, 1.3 nm para el NdFeB y 1.2 nm para el SmCo<sub>5</sub> [21].

Es obvio que las NPs con un tamaño menor que  $L_e$  o  $L_D$  no tienen el volumen requerido para presentar pared de dominio o estructura de dominios, respectivamente.

Por tanto, si el material es ferromagnético y la partícula es del tamaño de unos pocos nm, no presentará paredes de dominio magnético y por tanto será monodominio. En estos casos, la dirección de su imanación  $M$  depende del campo magnético externo  $H$  y de la anisotropía  $K$ .

### Superparamagnetismo.

Una de las principales características de las NPs de los elementos que son ferromagnéticos en su estado masivo, es la aparición del

superparamagnetismo, caracterizado por la ausencia de campo coercitivo y remanencia.

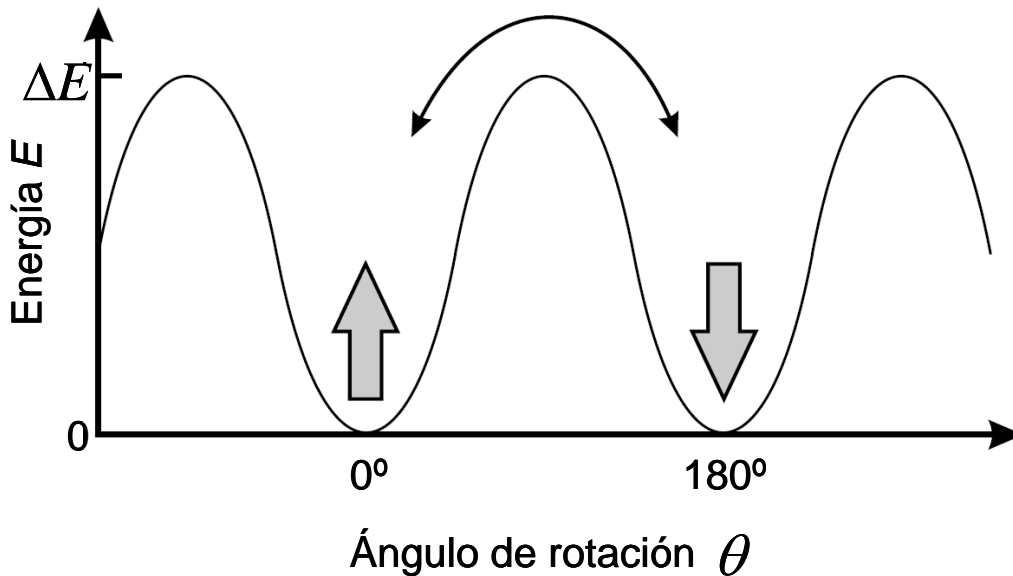
Supongamos que  $M$  solo puede rotar en un eje uniaxial determinado. Debido a la anisotropía magnetocristalina, la densidad de energía  $E_{crist}$  depende del ángulo de rotación  $\theta$  y es característica para una dirección de  $M$ . La diferencia entre el valor máximo y mínimo de la densidad de energía vale  $\Delta E_{crist}$ . La diferencia de energía es  $\Delta E = V \cdot \Delta E_{crist}$ , donde  $V$  es el volumen de la partícula. Si esta energía es muy grande en comparación con la energía térmica  $k_B T$ , se pueden ignorar las excitaciones térmicas para tiempos de medida razonables. Entonces las curvas de imanación estáticas se pueden obtener simplemente minimizando la densidad de energía a cada campo  $H$ , resultando en histéresis, debido a que en ciertos rangos del campo hay dos o más mínimos.

Sin embargo, si la diferencia de energías  $\Delta E$  es muy pequeña, en comparación con  $k_B T$ , la excitación térmica provoca cambios continuos en la orientación de la imanación para cada partícula, figura 10.

En condiciones intermedias, cuando ambas magnitudes  $\Delta E$  y  $k_B T$  son comparables, los cambios en la orientación de la imanación ocurren en tiempos comparables al tiempo de medida. Las fluctuaciones muestran un periodo de:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E / k_B T} \quad (39)$$

Siendo  $\Delta E$  la diferencia en energías entre dos estados con imanación opuesta y  $\tau_0$  un tiempo característico de precesión de momentos magnéticos (del orden de  $10^{-10}$  s).



**Figura 10.** Asumiendo un único eje de anisotropía, el mínimo de energía se alcanza para estados con imanación opuesta. El cambio entre estados sólo puede ocurrir si la energía de la barrera  $\Delta E$  es superada por las excitaciones térmicas, es decir  $k_B T > \Delta E$ . Por debajo de la temperatura de bloqueo cada estado de imanación es estable. Adaptado [15].

Existe una temperatura crítica  $T_B$ , llamada temperatura de bloqueo, por debajo de la cual se pueden despreciar las fluctuaciones térmicas. Por debajo de  $T_B$  los espines, y por tanto la imanación, están bloqueados. El campo coercitivo coincide con el campo de anisotropía y nos encontramos en la región de comportamiento monodominio, en que el campo coercitivo depende únicamente de la anisotropía de la partícula.

Por encima de esta temperatura la energía térmica vence fácilmente la barrera de energía de la anisotropía y la imanación del conjunto de partículas sigue la ley de Langevin, de forma análoga a como lo hacen los átomos paramagnéticos, con la salvedad de que en este caso los portadores del momento magnético son partículas, del

orden de miles de magnetones de Bohr. A este comportamiento a alta temperatura se le denomina superparamagnetismo y se caracteriza por la desaparición de la histéresis (no hay campo coercitivo ni remanencia), que en definitiva es sólo un efecto de cinética lenta respecto al tiempo de medida.

### **1.5. Magnetismo inusual en sistemas nanométricos.**

La presencia de histéresis al estudiar la dependencia de la imanación con el campo magnético que aparece en materiales ferro- y ferrimagnéticos está basado en tres hechos [22]: i) la existencia de momentos magnéticos portados por electrones; ii) las interacciones de canje (que tienden a mantener dichos momentos paralelos) y iii) la anisotropía magnética (que da una orientación preferente a los momentos magnéticos). La contribución de estos tres elementos da lugar al ferromagnetismo: los momentos magnéticos están orientados de manera estable incluso en ausencia de campos magnéticos, dando lugar a una imanación macroscópica diferente de cero. La principal limitación para observar ferromagnetismo en los materiales es debida a las interacciones de canje. Muchos elementos de la tabla periódica tienen momentos magnéticos y la anisotropía siempre está presente en las estructuras cristalinas pero solo unos pocos elementos presentan una interacción de canje lo suficientemente fuerte como para provocar la aparición de orden magnético. Por lo tanto, el magnetismo está limitado a unos pocos metales de transición, tierras raras y sus aleaciones.

Mientras estas ideas son válidas para el *bulk*, la situación es diferente en la nanoescala, donde como hemos visto las propiedades de

los materiales se modifican tanto por efectos de tamaño como de superficie, y surgen nuevas propiedades físicas.

Se han observado en los últimos años algunos resultados muy sorprendentes relacionados con las propiedades magnéticas de nanoestructuras y superficies. Por ejemplo en grafito irradiado con protones [23] y óxidos dieléctricos [24]. Se han publicado múltiples estudios sobre NPs de diferentes materiales, que en su estado masivo no presentan un comportamiento ferromagnético, pero al reducir la escala muestran un comportamiento magnético. Como ejemplo NPs de Pd [25], Ag [26,27], Cu [27], Au [27,28], todo tipo de óxidos [29] e incluso superconductores [30]. Quizás el hallazgo más sorprendente relacionado con estos efectos de superficie a escala nanométrica, sea el de Gambardella *et al* [31], que mostraron la aparición de una anisotropía magnética gigante que bloquea los momentos magnéticos de átomos individuales de Co depositados en superficies de Pt.

No debe de obviarse que en la mayoría de estos casos, estamos tratando con sistemas que presentan imanaciones muy bajas, señales del orden de  $10^{-4}$  emu, por lo cual se debe ser especialmente cuidadoso en la preparación y manipulación de muestras durante la medida, para evitar posibles fuentes de error [32] que puedan llevar a resultados engañosos.

## **1.6. Motivación del trabajo.**

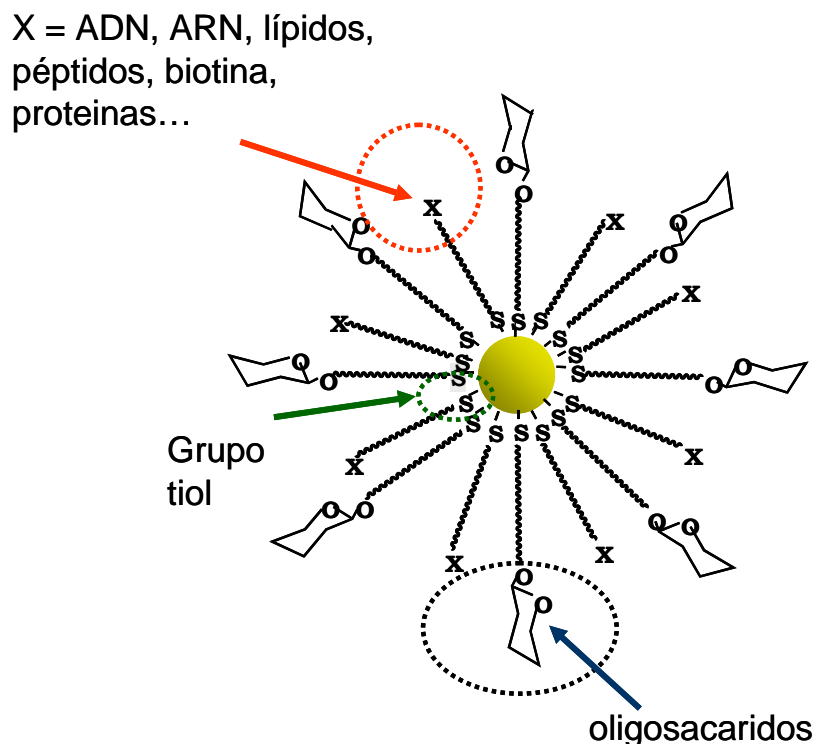
Las NPs magnéticas presentan múltiples aplicaciones biomédicas [3,33,34,35] tanto *in vitro* (separación magnética) como *in vivo* (Resonancia Magnética de Imagen MRI, tratamiento por hipertermia de células malignas y en administración sitio-específica de fármacos). Las partículas deben de ser suficientemente pequeñas como para circular

por el torrente sanguíneo y los sistemas capilares sin obstruirlos. También es imprescindible que sean estables, tengan una alta imanación y un recubrimiento que los haga biocompatibles. Otra condición necesaria es la posibilidad de funcionalizar la superficie. Esto es etiquetar a las superficies, para lo cual se adhieren ciertos compuestos químicos o biológicos que tiene afinidad a enlazarse a ciertos objetivos específicos (células, genes, tejidos tumorales...).

Tradicionalmente, para estas aplicaciones biomédicas se han utilizado NPs formadas por un núcleo de óxido de hierro (magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o magemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con un recubrimiento biocompatible (por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ) para evitar el contacto del núcleo metálico con los fluidos biológicos que podrían disolver la partículas.

El oro, como metal noble, apenas reacciona con el medio que le rodea. Presenta una gran capacidad de funcionalización con agentes químicos o biológicos a través de los fuertes enlaces que forma con el grupo tiol, figura 11.

Con estas premisas, en colaboración con el el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla- CSIC- Sevilla (Prof. Asunción Fernández) y el Grupo de Carbohidratos – Lab. de Gliconanotecnología- CSIC- Sevilla (Prof. Soledad Penadés) y se comenzó a estudiar en el la posibilidad de utilizar Glyconanoparticulas (NPs funcionalizadas con azucres antigénicos) magnéticas de AuFe como una alternativa a las tradicionales NPs de óxidos de hierro [36]. Además, el oro presenta la propiedad de ser detectable ópticamente. El hecho de combinar la sencilla detección óptica con el magnetismo conduciría a obtener un material multifuncional.

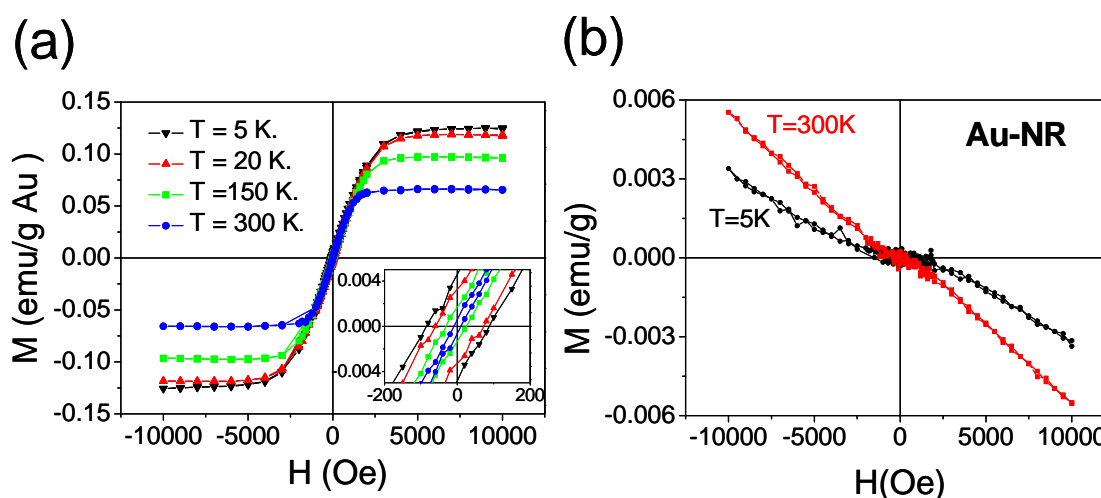


**Figura 11.** Esquema de una NP de Au funcionalizada con diferentes agentes a través de grupos tiol [36].

Utilizando muestras de control, compuestas por oro sin metales de transición ferromagnéticos, se observó un sorprendente comportamiento de tipo ferromagnético en NPs de Au [37] protegidas con dodecanotiol, a pesar del comportamiento diamagnético del oro y de las cadenas de tiol por separado. Como vemos en la figura 12, NPs de Au protegidas por dodecanotiol de 1.4 nm de tamaño mostraron un comportamiento de tipo ferromagnético, con histéresis hasta temperatura ambiente. Los campos coercitivos varían entre los 80 y 20 Oe, sin mostrar superparamagnetismo. Por otra parte, NPs estabilizadas por medio de surfactante (sales de tetraalquilamonio) eran diamagnéticas, al igual que el oro masivo.

El efecto es reproducible y se ha estudiado en otras moléculas que presentan también un enlace Au-S, como la maltosa y la tiopronina

[38,39]. El origen del comportamiento de tipo ferromagnético todavía no está bien entendido. Donde surge un mayor problema es en la reproducibilidad de las magnitudes medidas. En sistemas de características similares, láminas delgadas de Au recubiertas con alcanotioles, también se ha observado un comportamiento de tipo ferromagnético [40].



**Figura 12.** Curvas de imanación a diferentes temperaturas para NPs de Au protegida por (a) dodecanotiol y (b) sales de tetraalquilamonio, Au-NR. [37]

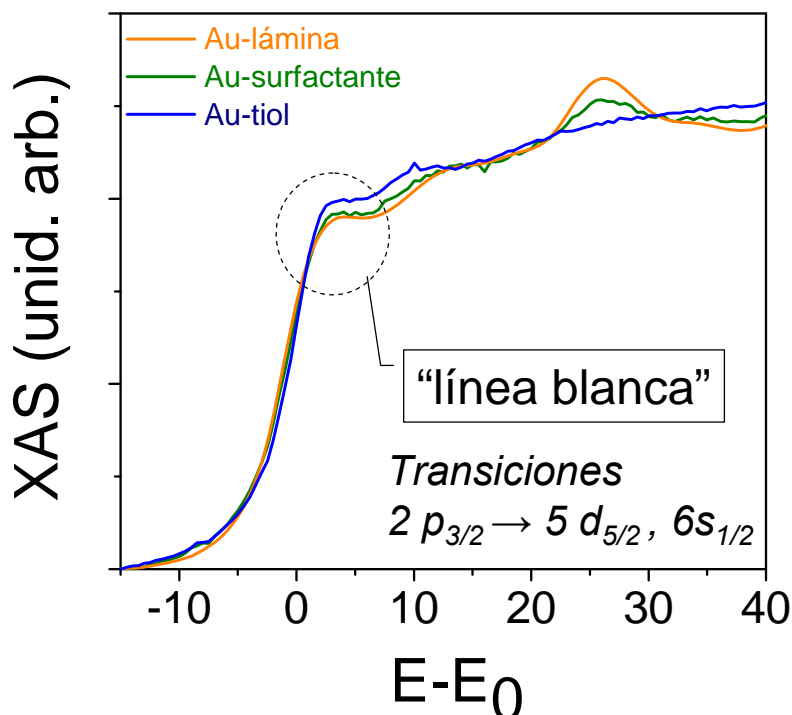
Efectos parecidos se han observado en otros sistemas nanométricos. Estudios previos en el Instituto de Magnetismo en NPs de Pd, mostraron un comportamiento ferromagnético [25]. Como hemos visto anteriormente, el Pd es un metal paramagnético, muy cercano a cumplir el criterio de Stoner, figura 7. La falta de simetría y la formación de fronteras de grano, producen un incremento local de la densidad de estados del Pd y por tanto se satisface el criterio de Stoner. El origen parece ser un efecto de tamaño y no depende de la molécula protectora. Por el contrario, como es bien conocido, el oro es diamagnético y está lejos de presentar un comportamiento para- o ferromagnético. El origen debe ser diferente al caso del Pd y parece estar relacionado con la interacción entre el Au y molécula protectora.

Para el caso del Au, la estructura electrónica de las NPs se ven drásticamente modificada por la interacción de la molécula protectora. En contra de los cálculos iniciales [41], según los cuales las moléculas de alcanotiol solamente pasivan las NPs, se halló teóricamente que el recubrimiento con alcanotioles tenía un efecto mayor sobre las propiedades electrónicas del Au [42]. Experimentalmente, en un trabajo precedente, Zhang y Sham mostraron que la molécula protectora inducía cambio en la configuración electrónica de las NPs de Au [43,44]. Encontraron que cuando están protegidas con moléculas que interaccionan débilmente con el oro, como es el caso de aminas o grupos alcohol, las NPs de Au ganan electrones  $d$ . Por el contrario, las NPs de Au pierden electrones  $d$  cuando están recubiertas con dodecanotioles que interaccionan fuertemente con los átomos de oro de la superficie de las partículas.

La transferencia de carga se confirmó mediante medidas de *X-ray Absorption Near Edge Estructure* (XANES) sobre el borde L3 del oro, figura 13. La primera resonancia, se conoce como línea blanca (*white line*) y surge de las transiciones dipolares entre niveles  $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}$ ,  $6s_{1/2}$ , está relacionada con la densidad de estados vacíos  $d$  o huecos  $d$  [44]. El área por debajo de la línea blanca permite el estudio de las redistribuciones de carga en el nivel  $d$ . La figura 13 muestra el espectro XANES del borde L3 para los dos tipos de NPs descritos anteriormente así como para el oro masivo.

Aunque los orbitales  $5d$  del oro están nominalmente llenos, se puede observar una pequeña línea blanca debido a la hibridación  $s-p-d$ . El incremento en la línea blanca para las NPs de Au protegidas con dodecanotiol indica una transferencia de carga del Au al S situado al final del grupo tiol. Sin embargo la transferencia de carga está ausente para el caso de las NPs de Au protegidas por la sal de tetraalquilamonio. Por lo tanto el comportamiento de tipo ferromagnético parece estar

relacionado con los huecos en el orbital  $5d$  generados en las NPs de Au a través del enlace Au-S.



**Figura 13.** Espectros XANES para el oro *bulk* y NPs de Au protegidas por dodecanotiol y sales de tetraalquilamonio [37].

### 1.7. Objetivos y resumen del trabajo.

Esta tesis se centra en el estudio de las propiedades magnéticas de NPs de Au protegidas por dodecanotiol. A lo largo de los diferentes capítulos se aborda su relación con las propiedades ópticas y electrónicas. También pretende estudiar la importancia del recubrimiento de dodecanotioles en la absorción óptica de las NPs, más acusada en NPs de Au protegidas por dodecanotiol, en contraste con otras moléculas protectoras. Con objeto de estudiar la influencia del tamaño en las características magnéticas de NPs de Au recubiertas por

dodecanotiol, se sintetizan partículas por métodos químicos con diferentes diámetros para estudiar la evolución con el magnetismo.

Al entrar en contacto con el grupo del Profesor Giacomo Ruggeri de la Universidad de Pisa, observamos que dichas NPs, cuando se encuentran dispersas en un polímero, ganan estabilidad. El estudio magnético y óptico de este sistema compuesto por las NPs de Au protegidas por dodecanotiol y embebidas en una matriz polimérica se inicia para confirmar que las propiedades mostradas en muestras en polvo se mantenían al cambiar radicalmente el entorno. La principal ventaja de dichas muestras, a parte de la mencionada estabilidad, es la facilidad en manipulación de muestras. Se trata también de investigar si muestras embebidas en un polímero sometido a tracción muestra anisotropía en las propiedades ópticas y magnéticas.

Para intentar arrojar luz sobre el origen del magnetismo se recurre a técnicas locales, como la radiación sincrotrón y la difracción de neutrones. Por último, con todos los datos experimentales anteriormente expuestos en mente y con objeto de explicar este sorprendente comportamiento de tipo ferromagnético, se aborda una posible explicación del fenómeno a partir de los resultados experimentales.

A continuación se presenta un breve resumen del desarrollo del trabajo:

## *Capítulo 2.*

A lo largo de este capítulo se describen las diferentes técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de la NPs estudiadas en esta tesis. Se presta especial atención a las técnicas de magnetometría SQUID y al dicroísmo circular magnético de rayos X

(XMCD) que es una magnetometría extremadamente sensible y de crucial importancia al estudiar la imanación de muestras de tamaño nanométrico en elementos no magnéticos en el estado masivo.

### Capítulo 3.

En un primer paso se estudia la relación entre las propiedades ópticas de las NPs con diferentes tipos de recubrimientos (dodecanotiol, maltosa y sales de tetralquilamonio). Más concretamente nos centraremos en la absorción óptica debida a la resonancia de los plasmones de superficie, *surface plasmon resonance* (SPR). Veremos como la influencia de la molécula protectora resulta crucial en dicha banda de absorción. Se aborda la interrelación entre propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas y la intensidad del enlace entre molécula protectora y las NPs de Au. Se formula una nueva ecuación para estudiar la absorción óptica, que concuerda con los resultados experimentales observados. Por último, se propone un modelo núcleo/corteza para explicar los cambios observados en la SPR.

### Capítulo 4.

Una vez confirmado experimentalmente que las NPs de Au protegidas por dodecanotiol presentan las propiedades magnéticas más interesantes, centraremos el estudio en dichas muestras. El tamaño de las partículas se muestra como un parámetro crítico en la evolución del comportamiento de tipo ferromagnético, que desaparece para NPs de 15 nm de diámetro. Se sintetizan muestras con diferentes tamaños, caracterizándolas estructural, óptica y magnéticamente. Se confirma que el modelo núcleo/corteza propuesto para explicar las propiedades de absorción óptica, es también válido para explicar la evolución del magnetismo con el tamaño.

*Capítulo 5.*

Se ha observado que las NPs de Au protegidas con dodecanotiol, a pesar de ser bastante estables, al cabo de unos meses presentan fenómenos de aglomeración [45]. Al introducir las partículas en una matriz polimérica [46], las NPs se vuelven mucho más estables, conservando sus propiedades intactas a lo largo de periodos extensos. Además, la manipulación de las muestras es mucho más sencilla al tenerlas dispersas en una película polimérica, que permite asimismo inducir anisotropía al estirar el polímero en determinadas direcciones. Se estudian las propiedades ópticas y magnéticas de NPs de Au protegidas por dodecanotiol en una matriz de polietileno, con el objetivo de comprobar que dichas características se conservan a pesar del cambio en el entorno. Se recurre a medidas locales, utilizando radiación sincrotrón y neutrones polarizados. Medidas de dicroísmo magnético circular de rayos x, técnica que permite hallar la imanación inducida en elementos específicos, confirman que el oro presenta una polarización magnética y ayudarán a aclarar el origen de este magnetismo. Por último se estudia posibles efectos de anisotropía tanto óptica como magnética en muestras orientadas macroscópicamente a lo largo de ciertas direcciones.

*Capítulo 6.*

El origen del sorprendente comportamiento de tipo ferromagnético de las NPs de Au recubiertas con dodecanotiol se aborda en este capítulo. La creación de momentos magnéticos en la superficie de la NP debido al enlace Au-S y la anisotropía creada en la superficie, se proponen como causas de las propiedades observadas. Se discuten los resultados obtenidos con los hallados por otros autores en sistemas similares.

---

## 1.8. Referencias.

---

- [1]. R. P. Feynman. "There's Plenty of Room at the Bottom. An invitation to open up a new field of physics". *Engineering and Science* **23:5**, 22 (1960).
- [2]. W. P. Halperin. "Quantum size effects in metal particles". *Rev. Mod. Phys.* **58**, 533 (1986).
- [3]. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones y J. Dobson. "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R167-R181. (2003).
- [4]. <http://www.webelements.com/gold/>.
- [5]. E. Vogt. "Magnetism and Metallurgy". Academic Press, New York, (1969).
- [6]. M. Faraday. "Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light". *Philos. Trans.* **147**, 145 (1857).
- [7]. M. C. Daniel y D. Astruc. "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology". *Chem. Rev.* **104**, 293 (2004).
- [8]. A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. Peng, T. E. Wislon, C. J. Loweth, M. P. Bruchez y P. G. Schultz. "Organization of Nanocrystal Molecules Using DNA". *Nature* **382**, 609 (1996).
- [9]. J. J. Storhoff y C. A. Mirkin. "Programmed Materials Synthesis with DNA". *Chem. Rev.* **99**, 1849 (1999).
- [10]. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano y N. Yamada. "Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far below 0 °C". *Chem. Lett.* 405-406 (1987).
- [11]. H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi y K. Hirao. "Ultrafast Dynamics of Nonequilibrium Electrons in a Gold Nanoparticle System". *Phys. Rev. B* **57**, 11334 (1998).
- [12]. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. Schiffrin y R. Whyman. "Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System". *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 801 (1994).
- [13]. C. P. Poole y F. J. Owens. "Introduction to Nanotechnology". Wiley-Interscience, New Jersey, (2003).
- [14]. K. H. J. Buschow y F. R. De Boer. "Physics of Magnetism and Magnetic Materials". Kluwer Academia Publishers, New York (2003).

- [15]. M. Getzlaff. *“Fundamentals of Magnetism”*. Springer-Verlag, Berlin (2008).
- [16]. Antonio Hernando y Juan M. Rojo. *“Física de los materiales magnéticos”*. Síntesis, Madrid (2001).
- [17]. N. W. Ashcroft y N. D. Mermin. *“Solid State Physics”*. Saunders College, Philadelphia (1976).
- [18]. L. D. Landau. *“Paramagnetism of metals”*. *Z. Physik* **64**, 629 (1930). Traducción al inglés *“Collected Papers of L. D. Landau”*. Pergamon Press, Oxford (1965).
- [19]. D. A. Papaconstantopoulos. *“Handbook of Band Structure of Elemental Solids”*. Plenum Press, New York (1986).
- [20]. I Coulthard, S. Degen, Y. -J. Zhu y T. K. Sham. *“Gold Nanocluster Reductively Deposited on Porous Silicon: Morphology and Electronic Structures”*. *Can. J. Chem.* **76**, 1707 (1998).
- [21]. A. Hernando, P. Crespo y M. A. García. *“Metallic Magnetic Nanoparticles”*. *Sci. World J.* **5**, 972 (2005).
- [22]. S. Chikazumi. *“Physics of Ferromagnetism”*. Clarendon, Oxford, ed. 2, (1997).
- [23]. P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.-H. Han y T. Butz. *“Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite”*. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227201 (2003).
- [24]. M. Venkatesan, C. B Fitzgerald y J. M. D. Coey. *“Thin films: Unexpected magnetism in a dielectric oxide”*. *Nature* **430**, 630 (2004).
- [25]. B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litrán, J. C. Sánchez López, C. López Cartes, A. Fernandez, J. Ramírez, J. González Calbet y M. Vallet. *“Ferromagnetism in fcc Twinned 2.4 nm Size Pd Nanoparticles”*. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237203 (2003).
- [26]. L. Suber, D. Fiorani, G. Scavia, P. Imperatori y W.R. Plunkett. *“Permanent Magnetism in Dithiol-Capped Silver Nanoparticles”*. *Chem. Mater.*, **19**, 1509 (2007).
- [27]. J. S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J. D. Cashion, N. Kawamura, H. Ohsawa, I. Gil de Muro, K. Suzuki, F. Plazaola y T. Rojo. *“Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles: Localization of the Magnetism by Element Selective Techniques”*. *Nano Letters* **8**, 661 (2008).

- 
- [28]. Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, y H. Hori. “*Direct Observation of Ferromagnetic Spin Polarization in Gold Nanoparticles*”. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116801 (2004).
- [29]. A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh y C. N. R. Rao. “*Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides*”. *Phys. Rev. B* **74**, 161306(R) (2006).
- [30]. Shipra, A. Gomathi, A. Sundaresan y C. N. R. Rao. “*Room-temperature ferromagnetism in nanoparticles of superconducting materials*”. *Solid State Comm.* **142**, 685 (2007).
- [31]. P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone y H. Brune. “*Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles*”. *Science* **300**, 1130 (2003).
- [32]. M. A. García, E. Fernández Pinel, J. de la Venta, A. Quesada, V. Bouzas, J. F. Fernández, J. J. Romero, M. S. Martín González y J. L. Costa-Krämer. “*Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism*”. *J. Appl Phys.* **105**, 013925 (2009).
- [33]. P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño y C. J Serna. “*The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 182 (2003).
- [34]. An-Hui Lu, E. L. Salabas y Ferdi Schüth “*Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*”. *Ang. Chem.* **46**, 1222 (2007)
- [35]. C. C. Berry y G. C. Adam. “*Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 198 (2003).
- [36]. S. Penadés, M. Martín-Lomas y J. Rojo. “*Nanoparticles 2000*”. N° PCT/GB01/04633, WO 02/32404 A2.
- [37]. P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, y A. Fernández. “*Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Thiol-Capped Gold Nanoparticles*”. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 087204 (2004).
- [38]. E. Guerrero, M. A. Muñoz-Marquez, M. A. García, P. Crespo, E. Fernández Pinel, A. Hernando y A. Fernández. “*Surface plasmon resonance and*

- magnetism of thiol-capped gold nanoparticles*". *Nanotechnology* **19**, 175701 (2008).
- [39]. P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, M. Multigner, D. Alcántara, J. M. de la Fuente, S. Penadés y A. Hernando. "Fe Impurities Weaken the Ferromagnetic Behavior in Au Nanoparticles". *Phys. Rev. Lett.* **97**, 117203 (2006).
- [40]. I. Carmeli, G. Leitun, R. Naaman, S. Reich y Z. Vager. "Magnetism induced by the organization of self-assembled monolayers". *J. Chem. Phys.* **18**, 10372 (2003).
- [41]. H. Häkkinen, R. N. Barnett y U. Landman. "Structure of Passivated  $Au_{38}(SCH_3)_{24}$  Nanocrystal". *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3264 (1999)
- [42]. I. L. Garzón, C. Rovira, K. Michaelian, M. R. Beltrán, P. Ordejón, J. Junquera, D. Sánchez-Portal, E. Artacho y J. M. Soler. "Do Thiols Merely Passivate Gold Nanoclusters?". *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5250 (2000)
- [43]. P. Zhang y T. K. Sham. "Tuning the electronic behaviour of Au nanoparticles with capping molecules". *Appl. Phys. Lett.* **81**, 736 (2002).
- [44]. P. Zhang y T. K. Sham. "X-Ray Studies of the Structure and Electronic Behavior of Alkanethiolate-Capped Gold Nanoparticles: The Interplay of Size and Surface Effects". *Phys. Rev. Lett.* **90**, 245502 (2003).
- [45]. C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell y D. J. Schiffrin. "Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters". *Nature* **396**, 444 (1998).
- [46]. A. Pucci, N. Tirelli, E. A. Willneff, S. L. M. Schroeder, F. Galembecke y G. Ruggeri. "Evidence and use of metal-chromophore interactions: luminescence dichroism of terthiophene-coated gold nanoparticles in polyethylene oriented films". *J. Mater. Chem.* **14**, 3495 (2004).

## ***CAPÍTULO 2.***

### ***TÉCNICAS EXPERIMENTALES.***

#### ***2.1. Introducción.***

La física es ante todo una ciencia experimental, basada en el método científico. Sir Francis Bacon, allá por el año 1600, definió el método científico de la siguiente manera [1]:

1. Observación: Observar es aplicar atentamente los sentidos a un objeto o a un fenómeno, para estudiarlos tal como se presentan en realidad.
2. Inducción: La acción y efecto de extraer, a partir de determinadas observaciones o experiencias particulares, el principio particular de cada una de ellas.
3. Hipótesis: Planteamiento mediante la observación siguiendo las normas establecidas por el método científico.
4. Probar la hipótesis por experimentación.
5. Demostración o refutación (antítesis) de la hipótesis.
6. Tesis o teoría científica (conclusiones).

El desarrollo de diferentes técnicas de observación, medida y experimentación, cada vez más sofisticadas, ha ayudado a ampliar esta

definición. Ya no sólo dependemos de nuestros sentidos para observar la realidad. Somos capaces de ver partículas subatómicas o galaxias alejadas a millones de años luz. La química y la física evolucionan rápidamente, ofreciendo la posibilidad de sintetizar y fabricar nuevos sistemas y realizar experimentos antes impensables. Gracias al avance científico-tecnológico podemos recurrir a múltiples y complejas técnicas para experimentar, observar e incluso, lo que es más destacable, manipular y modificar las propiedades de ciertos sistemas.

A lo largo de este capítulo se hace un repaso de las principales técnicas experimentales utilizadas en este trabajo. Se presta especial atención a las técnicas de caracterización magnética, ya que al medir unas señales magnéticas muy bajas se hace necesario tener especial cuidado con la manipulación y medida de las muestras.

## **2.2. Difracción de Rayos X (XRD).**

La estructura cristalina de los sólidos puede sondearse a través de la dispersión elástica de una radiación electromagnética que se hace incidir sobre el material, por ejemplo rayos X. Esta radiación se verá difractada siempre y cuando el cambio de dirección de su vector de onda coincida con un vector de la red recíproca del sólido. Así, es posible reconstruir la estructura periódica del material rastreando los máximos de difracción de la radiación incidente. Esta condición de difracción, conocida como Ley de Bragg [2], puede expresarse para un determinado vector de la red recíproca y una determinada longitud de onda de la radiación como:

$$2 d_{(hkl)} \text{sen } \Theta = n \lambda \quad (1)$$

donde:  $d_{(hkl)}$  es la distancia que separa la familia de planos del sólido definidos por el vector  $(h \ k \ l)$  de la red recíproca;  $\Theta$  es el ángulo que forma el vector de onda de la radiación incidente con la normal a los planos en cuestión;  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente; y  $n$  es el orden de difracción de la familia de planos  $(h \ k \ l)$ .

Cuando un haz incide sobre un cristal infinito con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, los haces difractados por los distintos planos sufren una interferencia destructiva. Esto quiere decir que para todo haz difractado existe siempre otro plano del cristal que difracta un haz opuesto en fase con aquel. Como consecuencia del tamaño finito del cristal, para un haz que incide sobre una familia de planos de un cristal con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, la radiación reflejada a posiciones angulares vecinas a la posición exacta no se anula; entonces, en lugar de tener una línea de difracción tenemos un pico de difracción. La anchura a mitad de altura del pico de difracción puede ser relacionada con el tamaño del dominio de coherencia o tamaño de dominio cristalino,  $D$ , aplicando la expresión conocida como fórmula de Scherrer [3].

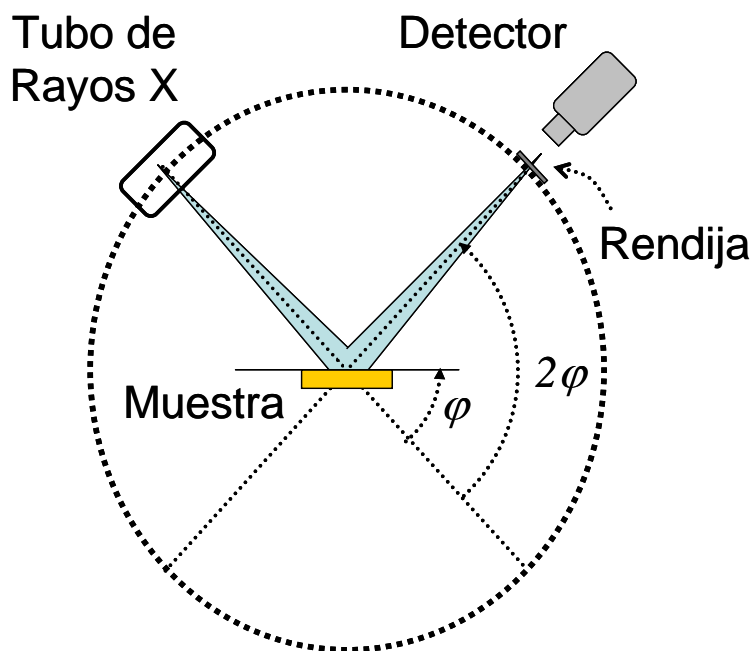
$$D = \frac{K\lambda}{2\Delta\theta \cos\theta} \quad (2)$$

Donde  $2\Delta\theta$  es la anchura a mitad del máximo de difracción para un ángulo  $\theta$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $K$  es una constante que varía entre valores  $0.89 < K < 1$ .

Estructuralmente los materiales masivos tienen unas longitudes de coherencia cristalina del orden de unidades de nanómetros. Sin embargo para las partículas estudiadas en este trabajo, de tamaño inferior a 15 nm, asumir que existe una estructura cristalina y simetría

traslacional, que es esencial para aplicar la formula de Scherrer es a menudo erróneo.

Los difractogramas presentados se han medido utilizando un difractómetro de polvo SIEMENS D-5000 con monocromador de grafito para la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Durante la medida, el tubo emisor de rayos X permanece fijo mientras que el portamuestras y el detector pueden girar según distintas secuencias programadas en el dispositivo. La secuencia habitual consiste en el giro simultáneo del portamuestras un ángulo  $\varphi$  y del detector un ángulo  $2\varphi$ , figura 1. En esta configuración, la radiación monocromática incide sobre la muestra policristalina, produciéndose difracción cuando uno de los cristales del material contiene planos que satisfacen la condición de Bragg, ecuación (1), para el ángulo  $\varphi$ . Debido a la configuración del aparato, los únicos planos cristalinos capaces de producir difracción del haz de rayos X son aquellos paralelos al portamuestras.



**Figura 1.** Trayectorias del haz de rayos X en las configuración  $\varphi/2\varphi$ .

### 2.3. Absorbancia y reflectancia.

Las medidas de absorbancia (y transmitancia) son complementarias a las de luminiscencia. En este tipo de medidas se hace pasar un haz de luz a través de una muestra y posteriormente se analiza que parte de ella ha sido absorbida. Normalmente los espectrofotómetros funcionan con un sistema de doble haz: uno de ellos incide sobre la muestra mientras que el segundo llega a un detector sin atravesar ningún cuerpo. Posteriormente se comparan las intensidades de ambos haces con lo que se puede calcular la cantidad de luz absorbida o reflejada por la muestra. Con este sistema se evitan posibles errores debidos a la inestabilidad de la lámpara o a su respuesta espectral. Lógicamente, las medidas de absorbancia no pueden realizarse sobre muestras opacas, por lo que las NPs se disolvieron en tolueno para realizar la medida.

La absorción ( $A$ ) de un material se define como el cociente entre la intensidad de la luz que incide sobre el mismo  $I_0$  y la luz que absorbe  $I_{abs}$ . La absorción está relacionada con el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) según la ecuación:

$$A = \frac{I_{abs}}{I_0} = 1 - e^{-\alpha \cdot d} \quad (3)$$

donde  $d$  es el espesor de la muestra. De la anterior ecuación se deduce que el perfil del espectro de absorción de una muestra dependerá de su espesor. Por ello, para caracterizar un material se utiliza habitualmente el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), cuyo perfil no depende del espesor. De esta forma se pueden comparar curvas de absorción correspondientes a muestras con distinto espesor.

Las medidas de la reflectancia, como veremos, se llevaron a cabo sobre láminas de oro. Las medidas de reflectancia de un material facilitan información sobre la superficie de la muestra (rugosidad, índice de refracción, etc.). También pueden ser útiles en la medida de espesores de recubrimientos [4]. La luz reflejada (R), la absorbida (A) y la transmitida (T) por un sistema están relacionadas según la ecuación:  $I=R+A+T$ , siendo I la luz incidente. En materiales opacos,  $T = 0$ , por lo que midiendo la luz reflejada R obtenemos de manera directa la absorbida A.

Las medidas de absorción de este trabajo se tomaron con un espectrofotómetro de doble haz *Shimazu 3100*. El sistema incorpora una esfera integradora que permite medir la luz reflejada especularmente o bien de forma difusa.

## **2.4. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).**

El microscopio electrónico de transmisión (TEM), permite la observación directa, sobre una superficie fluorescente, de la imagen formada por los electrones que atraviesan una fina capa del material objeto de estudio. Posee una fuente emisora de electrones y una serie de lentes encargadas de focalizar el haz sobre la muestra [5].

Una vez que el haz ha atravesado el material, pasa por una serie de lentes magnéticas encargadas de ampliar y enfocar la imagen de la muestra sobre una placa fluorescente, sensible a los electrones. También dispone de una apertura variable de objetivo y otra de difracción. La apertura de objetivo aumenta el contraste de la imagen en la pantalla, al detener los electrones que atraviesan la muestra. La apertura de difracción está situada en un plano focal intermedio de la columna del microscopio y permite seleccionar al área determinada de

la muestra sobre la cual se pretende realizar la difracción. Todo el sistema se encuentra en vacío ( $5 \times 10^{-6}$  torr) para evitar la dispersión de los electrones.

Es una de las técnicas más poderosas para estudiar cristalografía, defectos, y en general, la estructura de prácticamente cualquier material, con resolución atómica. En este trabajo se ha utilizado como técnica de caracterización para conocer y estudiar la distribución de tamaños y la forma de los materiales nanoestructurados estudiados.

Las imágenes TEM a campo claro para las diferentes muestras fueron tomadas con dos microscopios electrónicos: un *JEOL 2000 FX*, con tensión de aceleración de 200 kV para las NPs en polvo y otro *Carl Zeiss CEM-902* para las NPs dispersas en el polímero. Para el análisis de imágenes se utilizó el software *Image Tool 3.00* [6].

## **2.5. Microscopio de fuerzas atómicas (AFM).**

El microscopio de fuerzas atómicas (AFM), *Atomic Force Microscope*, pertenece a la familia de los microscopios de escaneo con punta, en inglés *Scanning Probe Microscopes* (SPMs), que superan la resolución de los microscopios ópticos y evitan los efectos destructivos de otros métodos de alta resolución basados en haces de electrones. En los SPMs la muestra es escaneada por un sensor con la ayuda de piezoeléctricos. Son una familia de instrumentos utilizados para estudiar propiedades de las superficies de los materiales desde el nivel atómico hasta las micras.

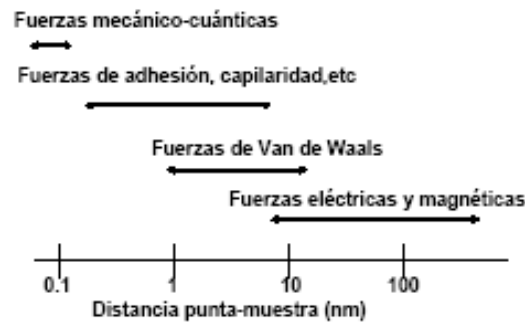
El microscopio de fuerzas (SFM) fue inventado en el año 1986 por Binnig, Quate y Gerber [7] y es un desarrollo del Microscopio de Efecto

Túnel (STM). En contraste con el STM, que detecta la corriente túnel, los SFM detectan fuerzas entre una sonda y la muestra. Dependiendo del carácter de las fuerzas interactuantes, los SFM se diversifican en fuerzas atómicas (AFM), fuerzas magnéticas (MF), fuerzas electrostáticas (EFM), etc.

La sonda es una punta afilada, de un par de micras de largo y frecuentemente con menos de 100 Å de diámetro. La punta se localiza en el extremo de un *cantilever* de entre 100 y 200 μm de longitud. Las fuerzas entre la punta y la superficie causan la deformación elástica del *cantilever*. Un detector mide la deflexión del *cantilever* cuando la punta escanea la muestra, o cuando la muestra es escaneada bajo la punta. La medida de las deflexiones del *cantilever* permite generar con ordenador un mapa de topografía de la superficie. Hay diferentes sensores de desplazamiento basados en interferometría óptica, deflexión de haz o medidas de capacidad.

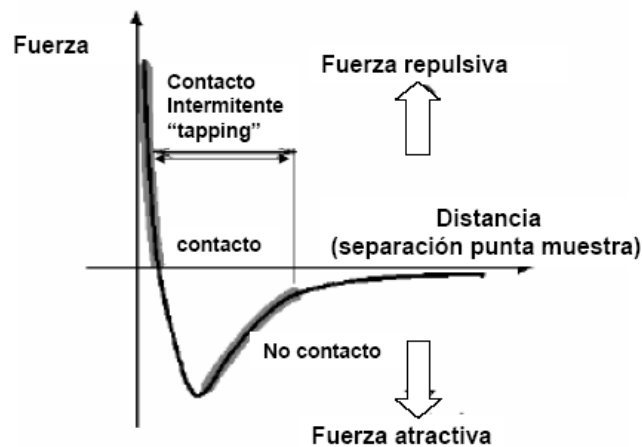
Uno de los principales propósitos de los microscopios de fuerzas es estudiar las superficies de materiales aislantes, semiconductores así como conductores eléctricos. La interacción entre la punta y la muestra debe ser medida con precisión.

Muchas son las fuerzas que pueden contribuir a la deflexión del *cantilever*. En la figura 2 se representan las fuerzas predominantes en función de la distancia punta-muestra. Si la punta está cercana a la superficie la imagen será predominantemente topográfica. A medida que nos alejamos de la superficie otros efectos, magnéticos o eléctricos se hacen visibles.



**Figura 2.** Interacciones predominantes en función de la distancia punta-muestra.

La fuerza más comúnmente asociada con el microscopio de fuerza atómica es la fuerza de Van der Waals [8]. La dependencia de la fuerza de van der Waals con la distancia se muestra en la figura 3.



**Figura 3.** Fuerza interatómica frente a distancia. Adaptado de [8].

Se puede trabajar en tres rangos de distancias marcados en la figura 3: a) el rango de contacto, donde la punta se mantiene a menos de unos pocos Å de la superficie y la fuerza entre el *cantilever* y la muestra es repulsiva, b) el rango de no contacto, donde la punta se mantiene en el orden de decenas a centenas de Å de la superficie y la

fuerza interatómica entre el *cantilever* y la muestra es atractiva y c) contacto intermitente o *tapping*, intermedio entre los dos anteriores.

Modo contacto.

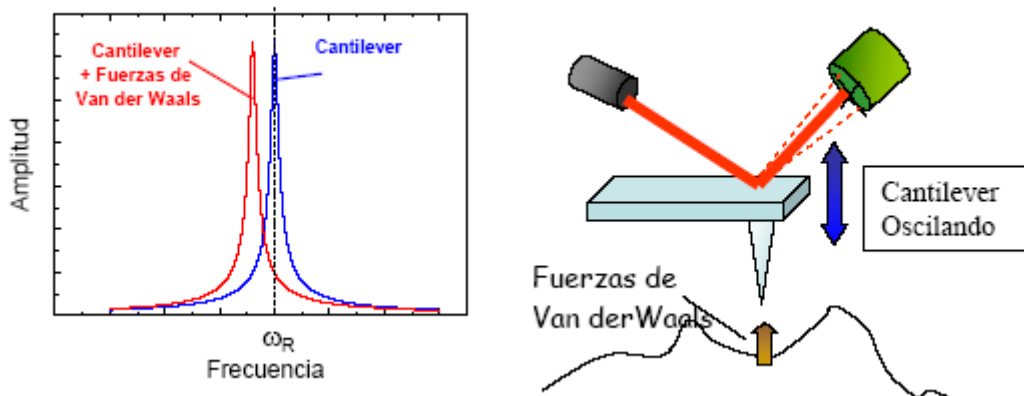
En el modo contacto, la punta del AFM está en contacto físico con la muestra. La punta está unida al extremo de un *cantilever* que tiene una pequeña constante elástica, menor que la constante elástica efectiva que mantiene los átomos de la superficie unidos al resto del material. Cuando la punta barre la superficie, la fuerza de contacto causa la flexión del *cantilever* para acomodarse a los cambios de la topografía. Por lo tanto, la topografía de la muestra deforma el *cantilever*.

Modo no contacto (NC-AFM).

En el modo no contacto el *cantilever* está vibrando cerca de la superficie de la muestra. La distancia entre la punta y la muestra es del orden de decenas a centenas de Å.

El modo no contacto tiene la ventaja de proporcionar medidas de la topografía de la muestra con poco o ningún contacto entre la punta y la muestra. La fuerza total entre punta y muestra en este modo es muy pequeña, del orden de  $10^{-12}$  N. Esto es una ventaja a la hora de caracterizar muestras blandas o elásticas. Otra ventaja es que la punta y la muestra no sufren la degradación que ocurre en el modo contacto. Los *cantilevers* usados en NC deben ser más rígidos que los usados en contacto ya que *cantilevers* elásticos podrían entrar en contacto con la muestra al deformarse en exceso. La poca fuerza y la rigidez del *cantilever* hacen que la señal sea muy pequeña y por tanto difícil de medir. Por lo tanto se debe utilizar un sistema de detección sensitivo para NC-AFM.

En el modo NC, el *cantilever* oscila cerca de su frecuencia de resonancia con una amplitud que va desde unas pocas decenas hasta centenas de Å. El sistema formado por el *cantilever* y la punta se comporta como un oscilador que tendrá su frecuencia de resonancia. El sistema se hace oscilar a la frecuencia de resonancia con una amplitud baja mediante un piezoeléctrico. La amplitud de la oscilación se mide con el detector. En la cercanía de la muestra, las fuerzas de Van der Waals se suman a la del oscilador con lo que se desplaza la curva de resonancia, como se explica en la figura 4. Esto hace que disminuya la amplitud de oscilación, lo que nos permite conocer la distancia a la muestra.



**Figura 4.** Desplazamiento de la frecuencia de resonancia debido a las fuerzas de Van der Waals.

En el modo NC-AFM, el sistema controla la frecuencia de resonancia o la amplitud de la vibración del *cantilever* y la mantiene constante con la ayuda de un sistema de retroalimentación que mueve el escáner arriba y abajo. Manteniendo la frecuencia de resonancia o la amplitud constante, el sistema también mantiene la distancia media entre punta y muestra constante, lo que ofrece información acerca de su topografía.

Modo tapping.

El modo *tapping* es similar al modo NC-AFM, excepto en que en la vibración del *cantilever* la punta se lleva tan cerca de la muestra que al final de su viaje llega a golpearla. El modo *tapping* se indica en la figura 3 como contacto intermitente. Como en el caso del modo NC-AFM, para el modo *tapping* la amplitud de oscilación del *cantilever* cambia en respuesta a la distancia punta muestra.

El modo *tapping* es menos dañino que el modo contacto, ya que se eliminan las fuerzas laterales (fricción o arrastre) entre la punta y la muestra. En general, el modo *tapping* es más efectivo que el NC-AFM para obtener imágenes de zonas amplias que pueden tener grandes saltos en la topografía.

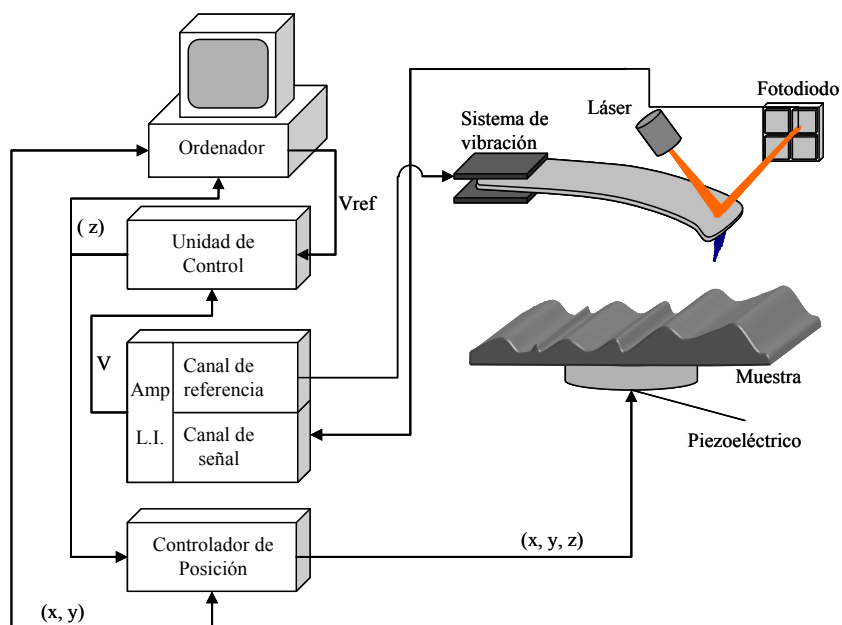
Equipo utilizado.

El AFM empleado en este trabajo ha sido un *Standard Cervantes AFM microscope* de Nanotec. El equipo posee una cabeza de AFM por reflexión que está fija, un tubo piezoeléctrico que se encarga del movimiento de la muestra, un amplificador síncrono con generador de frecuencias, un DSP (*Digital System Processor*) que hace de unidad de control y un ordenador personal dotado del programa de adquisición y tratamiento de imágenes (WS×M) [9]. Las puntas utilizadas para AFM fueron *cantilevers* rectangulares de SiN de la marca Olympus con puntas piramidales y frecuencia de resonancia de 77 kHz.

La cabeza de AFM por reflexión consta de un diodo láser, un sistema óptico, un soporte para la punta con el sistema transductor, el sistema de barrido y un fotodiodo dividido en cuatro sectores. El sistema transductor es una cerámica piezoeléctrica, de forma que la punta se pega sobre esta y se excita empleando el generador de

frecuencias. Además, el equipo posee un microscopio óptico con cámara CCD (*charge-coupled device*) para localizar la punta sobre la muestra.

Se ha trabajado en modo dinámico, que incluye al modo no contacto y al *tapping*. En este modo, el *cantilever* se somete a un movimiento vibratorio que sirve de señal de referencia en el amplificador *lock-in* y se mide la señal de salida del sistema de fotodiodos. Ambas señales se comparan en el amplificador *lock-in*, detectándose los cambios en amplitud y en fase de la vibración del *cantilever*. La figura 5 muestra un esquema del proceso de medida en modo dinámico. El cambio en amplitud o en fase de la señal proveniente del sistema de fotodiodos sirve de realimentación al piezoeléctrico que varía la elevación de la muestra respecto de la punta hasta que la amplitud de la señal del *cantilever* recobre la amplitud de referencia. Por tanto el voltaje aplicado al piezoeléctrico informa acerca de la topografía de la muestra.



**Figura 5.** Esquema de los modos de medida del microscopio de fuerza atómica en modo dinámico.

## **2.6. Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS).**

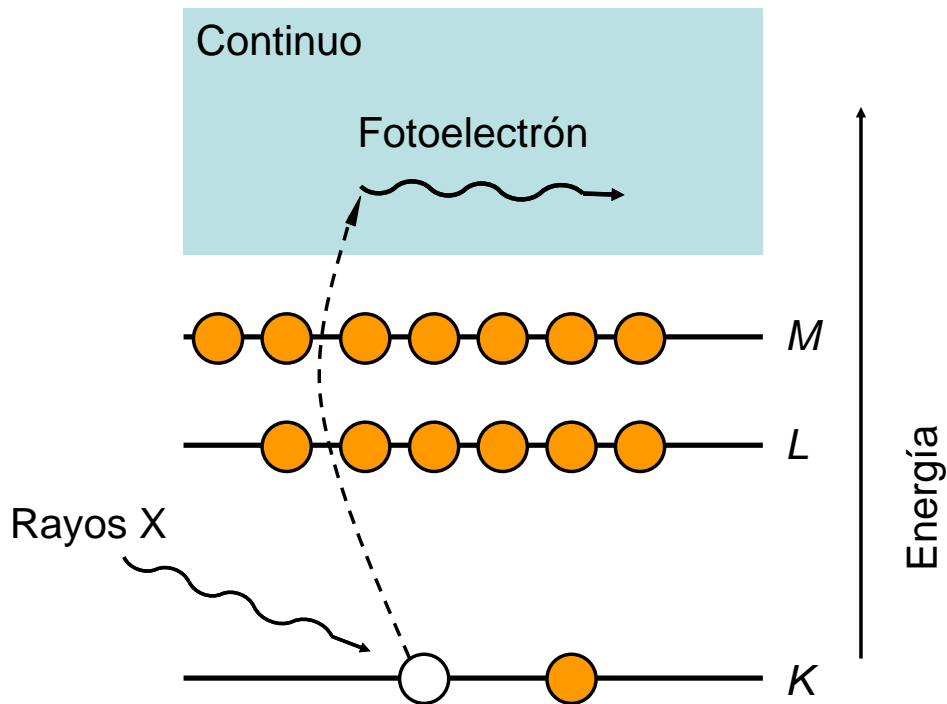
La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS), se basa en como los rayos X son absorbidos por un átomo a energías cercanas y por encima de las energías de enlace de los niveles electrónicos internos de dicho átomo. Las medidas de XAS son relativamente sencillas gracias al desarrollo de los sincrotrones, que proporcionan una fuente de rayos X intensa y con una energía ajustable dentro de un amplio rango [10]. La principal ventaja es que es una técnica sensible a cada elemento, es decir, permite discernir las señales provenientes de cada tipo de átomo. Este hecho permite caracterizar elementos minoritarios o trazas de elementos diluidos.

Cuando los rayos X inciden sobre una muestra, la radiación electromagnética interactúa con los electrones de los átomos. Se producen entonces diversos procesos como dispersión o absorción. Para el caso de rayos X duros, con energías del orden de decenas de KeV, dominan los efectos fotoeléctricos, en los cuales se emite un fotoelectrón al continuo desde un nivel atómico interno, excitado por la radiación incidente absorbida, figura 6.

Si incide un haz paralelo de rayos X monocromático de intensidad  $I_0$  sobre una muestra de espesor  $t$ , la intensidad transmitida  $I$  se reduce de acuerdo a la ley de Beer:

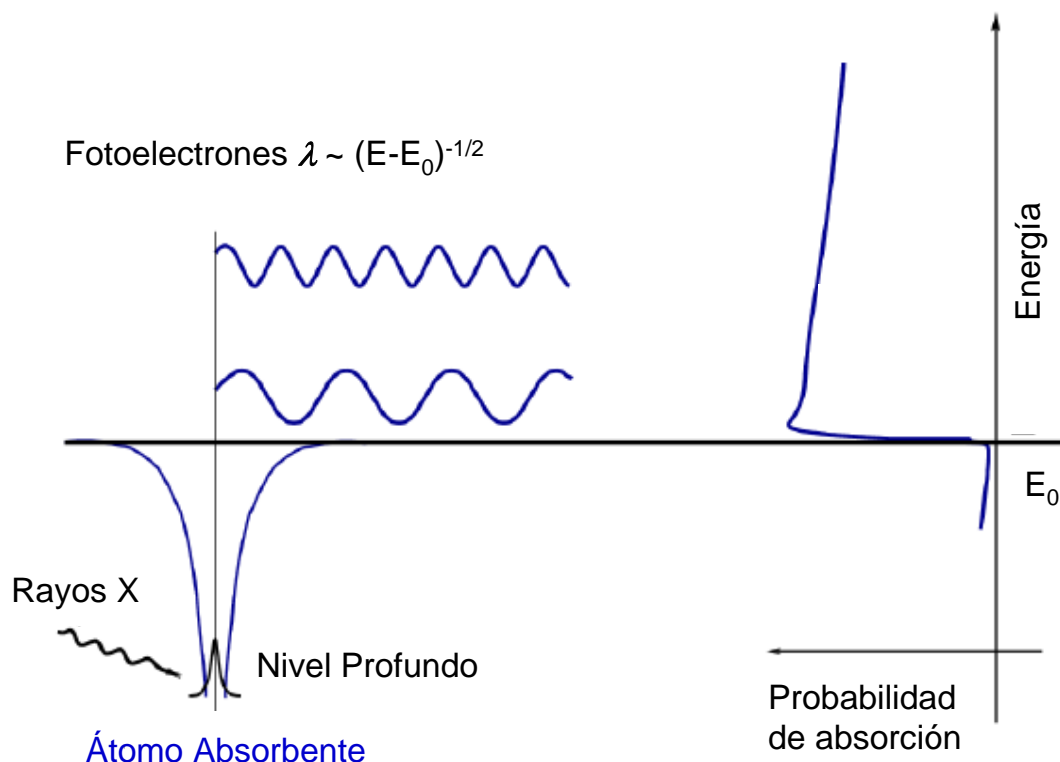
$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (4)$$

Donde  $\mu$  es el coeficiente de absorción, que depende de la energía del haz de rayos X y del material (a través de su número atómico  $Z$ , número másico  $A$  y de su densidad).



**Figura 6.** Efecto fotoeléctrico, en el que se absorben rayos X y un electrón de un nivel profundo se emite fuera del átomo.

A ciertas energías, debido al carácter discreto de los niveles electrónicos, la absorción se incrementa drásticamente y da lugar a los bordes de absorción. Estos bordes ocurren cuando la energía de los fotones incidentes,  $E$ , es suficiente como para causar la excitación del átomo absorbente hasta el continuo, produciendo un fotoelectrón. En este proceso, el nivel interno,  $E_0$ , se destruye y se crea un fotoelectrón que viaja como una onda cuya longitud de onda es proporcional a  $(E - E_0)^{-1/2}$ , figura 7.

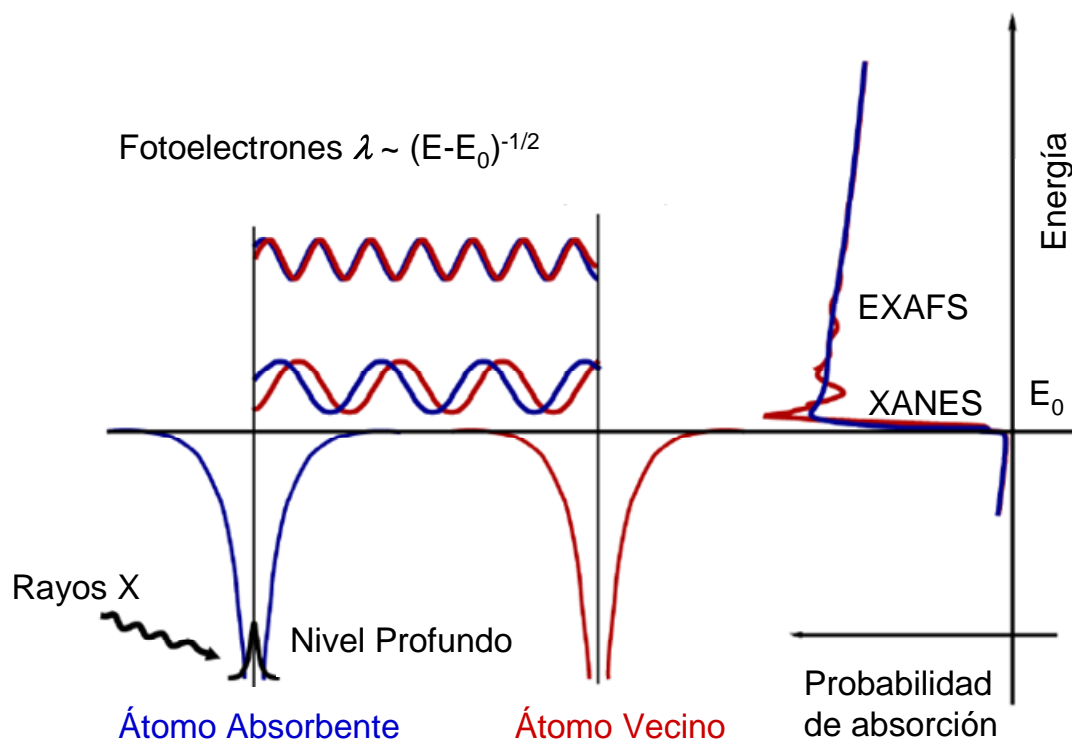


**Figura 7.** Esquema del proceso de absorción de rayos X. Cuando la energía del haz incidente de rayos X ( $E$ ) es similar a la del nivel energético ( $E_0$ ), la absorción tiene aumento brusco. Adaptado de [10].

El espectro de absorción de rayos X se divide principalmente en dos zonas, señalizadas en la figura 8:

- La zona llamada Estructura Cerca del Borde de Absorción de rayos X (XANES), del inglés *X-Ray Absorption Near-Edge Structure*. En la región XANES, cercana al borde de absorción, las transiciones ocurren desde niveles atómicos profundos a niveles del continuo. Debido a la alta probabilidad de esta transición, se produce un enorme aumento en la probabilidad de absorción, figura 7. Este régimen es muy sensible al estado de oxidación, a la coordinación química del átomo absorbente y ofrecen información sobre la estructura electrónica del átomo.

• La zona llamada Espectroscopía de Absorción de Estructura Fina de rayos X Extendida, (EXAFS) *Extended X-Ray Absorption Near Fine Structure Spectroscopy*. Es la parte oscilatoria del espectro a energías mayores que la del borde de absorción, producida por la dispersión de los fotoelectrones con los átomos vecinos. El fotoelectrón dispersado puede volver hacia el átomo absorbente, modulando la amplitud de la longitud de onda del fotoelectrón. Se producen también ondas retrodispersadas que dan lugar a fenómenos de interferencia. Todo esto causa una modulación del coeficiente de absorción,  $\mu(E)$ , figura 8. La información obtenida en esta zona del espectro es utilizada para determinar distancias interatómicas, número de coordinación o identificar vecinos del átomo absorbente.



**Figura 8.** Las oscilaciones en la absorción ocurren porque el fotoelectrón se puede dispersar en átomos vecinos, volviendo al átomo absorbente y produciendo fenómenos de interferencia. Adaptado de [10]

Las medidas de XANES y EXAFS, llevadas a cabo sobre el borde L3 del oro (transiciones dipolares electrónicas  $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}$ ,  $6s_{1/2}$ ), presentadas fueron realizadas en el *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), línea BM25 SpLine y en el *Advanced Photon Source* (APS) del *Argonne National Laboratory*, en la línea 4-ID-D.

## **2.7. Dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS).**

La dispersión de neutrones a bajo ángulo, en inglés *Small Angle Neutron Scattering* (SANS), es una técnica bien conocida para obtener información acerca de la morfología y de la imanación de partículas nanométricas [11,12].

La principal ventaja de utilizar neutrones en el análisis de materiales es que no tienen carga eléctrica, por lo que son muy penetrantes y son dispersados por los núcleos, pero sí poseen momento magnético y espín, por lo tanto son sensibles a campos magnéticos atómicos. Dado que el rango de longitudes de onda de los neutrones se puede ajustar entre 0.05 nm y 20 nm, la técnica es adecuada para estudiar propiedades magnéticas de NPs.

En experimentos SANS con neutrones no polarizados, la señal que proviene de la dispersión magnética es de una intensidad muy baja en comparación con otras contribuciones a la dispersión. En cambio, si se utilizan neutrones polarizados, se produce un aumento significativo de la señal proveniente de contribuciones magnéticas de la muestra, lo que permite su caracterización magnética.

La dispersión elástica de neutrones con longitud de onda  $\lambda$  para un ángulo  $2\theta$  está asociada a una transferencia de momento  $Q$  :

$$Q = 4\pi \cdot \text{sen}\theta / \lambda \quad (5)$$

La intensidad absoluta SANS para una dispersión de N partículas por unidad de volumen en el seno de una matriz uniforme viene dada por [11]:

$$I \propto N \cdot F^2(Q) \cdot S(Q) \quad (6)$$

donde  $F(Q)$  es el factor de forma relacionado con la forma de las partículas y  $S(Q)$  es el factor de estructura que describe las interacciones entre partículas. Para el caso de neutrones con el espín polarizado por un campo magnético externo, la intensidad SANS depende de varios fenómenos de dispersión [12], lo que permite determinar el contraste magnético respecto al nuclear.

Las medias SANS fueron llevadas a cabo en el *Intense Pulsed Neutron Source*, del *Argonne National Laboratory*.

## **2.8. Magnetómetro SQUID.**

Los SQUIDs, dispositivos superconductores de interferencia cuántica, acrónimo inglés para *Superconducting Quantum Interference Devices*, fueron inventados en 1962, cuando B. D. Josephson desarrolló la unión Josephson [13]. Hay dos tipos de SQUID: DC y RF (o AC). Los SQUIDs RF solo tienen una unión Josephson, mientras que los SQUIDs DC tienen dos o más. Esto los hace más difíciles y caros de producir, pero también mucho más sensibles.

El principio básico está estrechamente ligado a la cuantización del flujo magnético. Este es el fenómeno por el cual los estados

favorecidos para un anillo superconductor son aquellos en los que el valor del flujo es un múltiplo de cierto cuanto de flujo. El mecanismo de medida se basa en la detección de los cambios del flujo magnético. Estos cambios se pueden utilizar para medir cualquier propiedad física relacionada con el flujo (campo magnético, corriente, voltaje, susceptibilidad magnética, etc.).

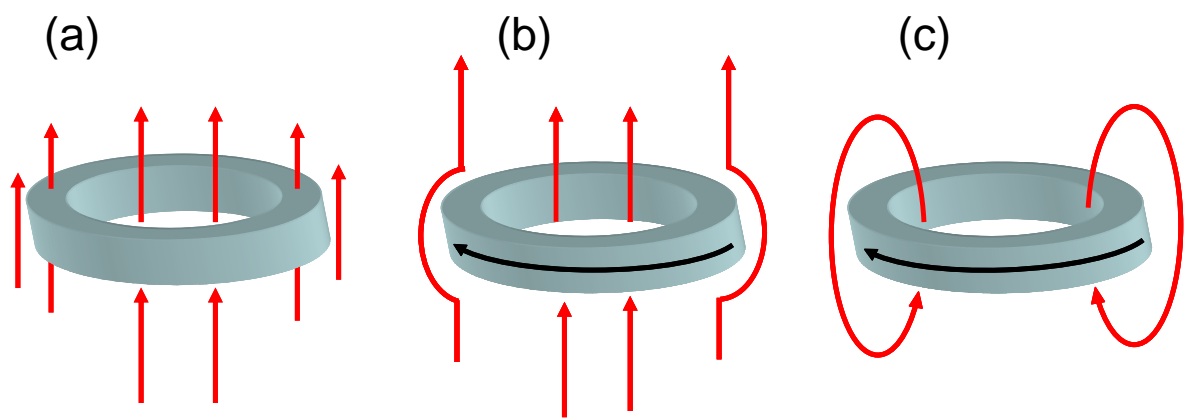
Antes de discutir con más detalle el proceso de medida recordamos algunas propiedades de interés del estado superconductor y de las uniones Josephson.

### Estado superconductor: el efecto Meissner y el Fluxoide

En un material superconductor, al hacer la transición desde su estado normal a su estado superconductor, su resistencia se hace cero y su comportamiento magnético cambia. El material se encontrará en estado superconductor siempre que una corriente eléctrica que circule por él no disipe energía (a esta corriente se la llama corriente superconductora). El estado superconductor de un material se mantiene dentro de ciertos límites de campo magnético externo, de temperatura y de corriente eléctrica que circule por él. La máxima corriente que mantiene el estado superconductor se llama corriente crítica.

El llamado efecto Meissner [14], es aquel por el cual un material expulsa las líneas de campo magnético de su interior. Este efecto da lugar a la cuantización del flujo magnético, fenómeno predicho por London en 1950 [15] y observado experimentalmente en 1961 [16]. Supongamos un anillo fabricado de un material superconductor al que se le aplica un campo magnético por encima de su temperatura crítica,  $T_c$ . En estas condiciones, el campo penetra en el interior del material superconductor, figura 9 a. Si con el mismo campo magnético aplicado

bajamos la temperatura por debajo de  $T_c$ , el campo magnético será expulsado del interior del material superconductor mediante una corriente eléctrica que aparecerá inmediatamente en la superficie de anillo, figura 9 b. Si se elimina completamente el campo magnético externo, quedará campo magnético atrapado en el orificio del anillo debido a las corrientes que quedan en la superficie, figura 9 c. Como el anillo tiene resistencia eléctrica cero las corrientes persistirán indefinidamente.



**Figura 9.** Anillo superconductor sometido a un campo magnético: (a) Por encima de  $T_c$  y (b) Por debajo de  $T_c$ . (c) Después de quitar el campo externo.

La principal característica de este flujo magnético que ha quedado atrapado en el anillo es que no puede variar de forma continua, está cuantizado en múltiplos de una unidad fundamental, el fluxón,  $\Phi_0$ :

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb} \quad (7)$$

Por tanto un anillo superconductor repelerá cualquier flujo magnético que intente atravesarlo mediante la inducción (Ley de Lenz) de la corriente eléctrica necesaria para contrarrestar el campo magnético externo. Asimismo, si existe un flujo magnético en el interior

del anillo superconductor, este se encontrará cuantizado en unidades llamadas fluxones.

### Uniones Josephson

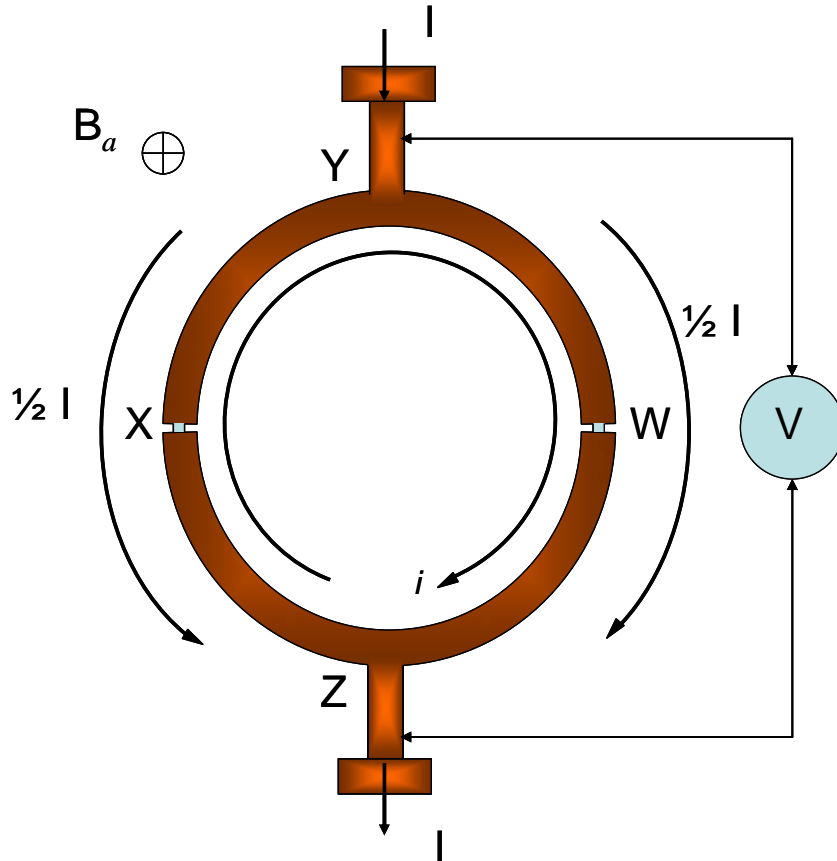
Una unión Josephson es cualquier material resistivo colocado entre dos superconductores lo suficientemente delgado (menor de  $10^{-5}$  cm) como para permitir el flujo túnel de la corriente superconductor entre ambos materiales, manteniendo así el estado superconductor.

Josephson demostró en 1962 [13] que por efecto túnel podían atravesar esta unión pares de Cooper de una parte de la unión a la otra. Los pares de Cooper son pares de electrones predichos en la teoría BCS de superconductividad y que serían el equivalente a las cuantos elementales que describen otras propiedades de los materiales, como puedan ser los fonones o los magnones. La unión Josephson, aunque no destruye el estado superconductor, reduce el valor de la corriente crítica del material superconductor adyacente. Así, un anillo superconductor con una o varias uniones Josephson, tiene una corriente crítica más pequeña que un anillo superconductor completo. Una corriente que atraviesa una unión Josephson por efecto túnel tiene siempre un cambio de fase.

### Dispositivo SQUID.

El elemento central del dispositivo es un anillo superconductor con una o dos uniones Josephson débiles. Como ejemplo, la figura 10 muestra un anillo con dos uniones débiles en los puntos W y X, cuyas corrientes críticas  $i_c$ , son mucho menores que la del anillo principal. Esto produce una densidad de corriente muy pequeña, haciendo que el momento de los pares de electrones sea pequeño. Por lo tanto, la

longitud de onda es grande, lo que lleva a diferencias de fase pequeñas en todo el anillo.



**Figura 10.** Esquema simple de un SQUID compuesto por un anillo superconductor y dos uniones débiles, adaptado de [17].

Si se aplica un campo magnético  $B_a$ , perpendicular al plano del anillo, se produce una diferencia de fase en la onda del par de electrones a lo largo del camino XYW y el WZX. También se induce una pequeña corriente alrededor del anillo por el efecto Meissner, produciéndose una diferencia de fase en las uniones débiles. Normalmente la corriente inducida podría ser suficiente para cancelar el flujo en el interior del anillo, pero la corriente crítica en las uniones débiles no lo permite.

El cambio de fase producido por el campo magnético aplicado es igual a [18]:

$$\Delta\phi_B = 2\pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0} \quad (8)$$

Donde  $\Phi_a$  es el flujo producido en el anillo por el campo magnético.

La condición cuántica de que el cambio de fase debido a la configuración geométrica del anillo sea  $2\pi n$ , debe conservarse también en las diferencias de fase producidas en las uniones débiles incluso por pequeñas corrientes. Sin embargo,  $\Delta\phi_B$  puede no ser necesariamente igual a un múltiplo de  $2\pi$ .

Por lo tanto, para compensar y asegurar que la diferencia de fase total sea la apropiada, se induce una segunda corriente que circula por anillo, que produce un desfase de  $2\Delta\phi_i$ .

Tenemos por tanto dos diferencias de fase que producen un desfase total que debe de cumplir:

$$\Delta\phi_B + 2\Delta\phi_i = 2\pi \cdot n \quad (9)$$

La intensidad de corriente total que se genera en el anillo,  $i$ , depende de forma sinusoidal de la diferencia de fase de la forma:

$$i = i_c \text{sen}\Delta\phi_i \quad (10)$$

Donde  $i_c$  es la corriente crítica del superconductor.

La diferencia de fase debido a la corriente puede añadirse o sustraerse a la producida por el campo magnético aplicado. Energéticamente es más favorable que se reste: de esta manera tenemos una pequeña corriente en sentido anti-horario  $i^-$ .

Si sustituimos en la ecuación 9 los valores de las ecuaciones 8 y 10, el valor de la corriente que circula  $i^-$  es:

$$|i^-| = i_c \operatorname{sen} \pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0} \quad (11)$$

A medida que el flujo en el anillo se incrementa de 0 a  $1/2 \Phi_0$  la corriente aumenta hasta el máximo,  $i_c$ . Cuando el flujo es mayor que  $1/2 \Phi_0$  el sistema es más favorable energéticamente para una corriente circulando en sentido horario  $i^+$ , disminuyendo entonces su valor hasta 0 cuando el flujo alcanza el valor  $\Phi_0$ . Como consecuencia, las oscilaciones de la corriente inducida en el anillo dependen directamente de la variación del flujo magnético y tiene un periodo igual a un fluxón. La detección de esta corriente permite usar el SQUID como un magnetómetro. Si aplicamos una corriente externa al anillo superconductor, podemos medir el voltaje a ambos lados del anillo. El número de oscilaciones en el voltaje del anillo permite determinar de manera directa el número de unidades de fluxones en el cual ha variado el campo magnético externo.

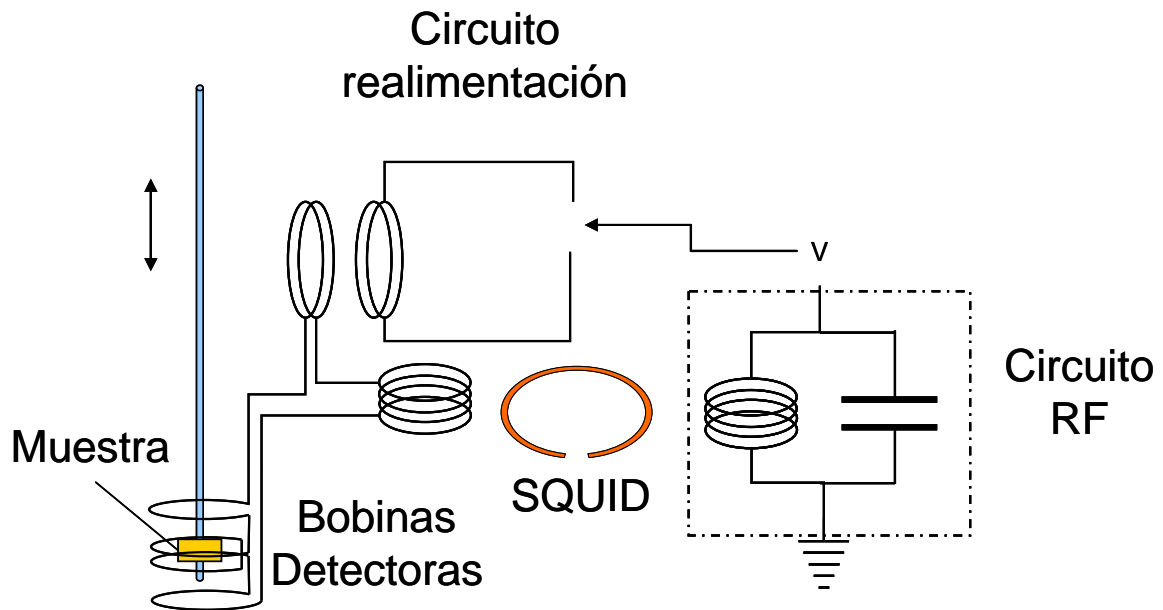
#### Magnetómetro RF SQUID.

Este equipo realiza la medida de momento magnético mediante técnicas inductivas. La muestra se hace pasar a través de unas bobinas secundarias en las que se induce una corriente cuyo valor depende de la magnitud del momento magnético de la muestra. En este dispositivo

las bobinas secundarias se acoplan inductivamente a un anillo de material superconductor cerrado mediante una unión Josephson (este anillo se denomina SQUID). El flujo magnético generado por las bobinas en la zona de acoplamiento bien fluirá a través del SQUID o bien será repelido por él, dependiendo del estado en que se encuentre: conductor normal o superconductor, respectivamente. A su vez, el sensor que detecta la transmisión o repulsión del flujo consiste en un circuito LC, también acoplado inductivamente con el SQUID, por el que circula una corriente a una frecuencia próxima a la de resonancia. La caída de potencial del circuito LC va a depender del estado (conductor o superconductor) del SQUID a través de la inductancia mutua entre ambos circuitos. Es esta caída de potencial la que en último término, permite obtener una medida del momento magnético que ha provocado el flujo de corriente. La figura 11 muestra un esquema del sistema de detección de un magnetómetro RF SQUID.

La amplitud de corriente que circula por el circuito RF se ajusta de tal modo que la corriente inducida en el SQUID supere su corriente crítica para el máximo de corriente RF. Con esto se consigue que el SQUID sufra transiciones de estado conductor a superconductor en cada ciclo RF y, por tanto, que la impedancia del circuito RF cambie también. El flujo que atraviesa el SQUID en su estado conductor se cuantiza al pasar a su estado superconductor. Toda vez que el movimiento de una muestra induce un flujo adicional en el entorno del SQUID, éste cambia de fase superconductor-conductor para valores diferentes de la corriente RF, lo que ocasiona una variación adicional de la impedancia RF. De esta forma, se observa que la caída de potencial,  $V$ , figura 11, es sensible al flujo inducido por la muestra en el entorno del SQUID. Dado que este flujo se cuantiza cada vez que el SQUID recobra su estado superconductor,  $V$  es capaz de detectar fluxones individualmente. El magnetómetro dispone de un sistema de realimentación negativa que utiliza la señal de voltaje del circuito RF

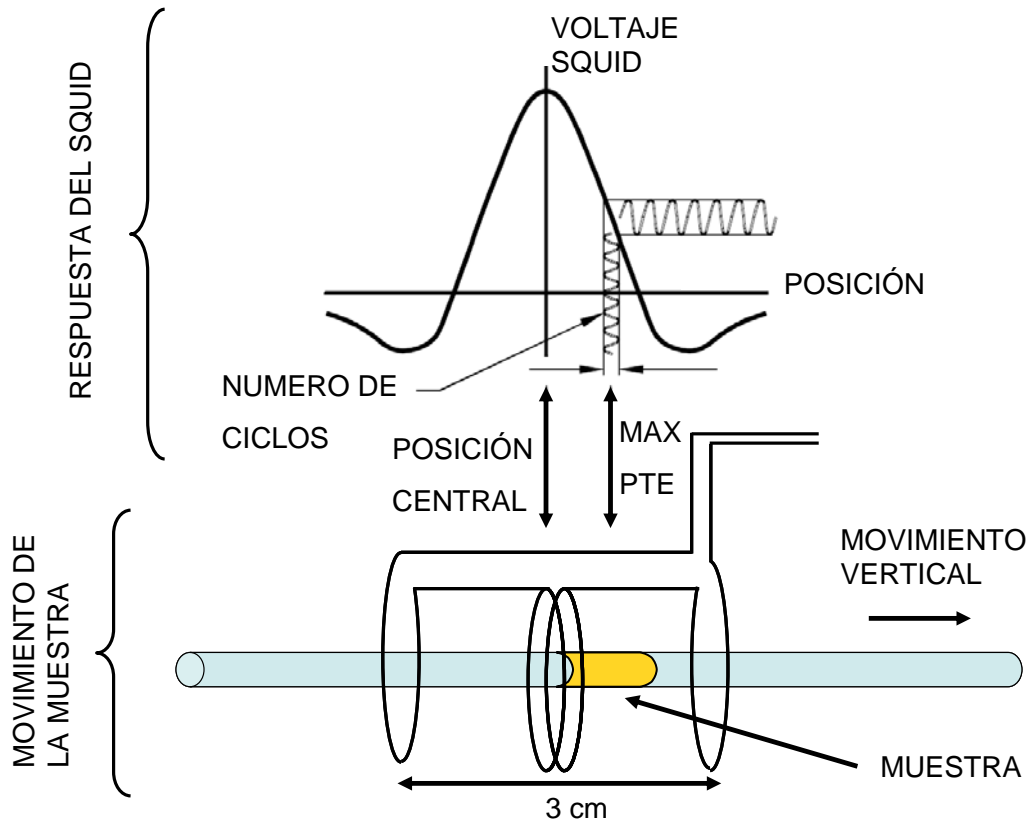
para compensar el flujo adicional debido al movimiento de la muestra, figura 11. Es la magnitud de la corriente que se hace pasar por el circuito de realimentación la que proporciona finalmente una medida del flujo creado por la muestra.



**Figura 11.** Esquema del proceso de medida del magnetómetro SQUID.

El equipo empleado es un magnetómetro SQUID de *Quantum Design*, modelo MPMS. Permite realizar medidas a temperatura que varían desde 1.7 K a 400 K. El campo magnético está generado por una bobina superconductor que crea un campo máximo de 5.5 T. La sensibilidad en momento magnético es del orden de  $10^{-7}$  emu. El sistema de detección consta de cuatro espiras de hilo superconductor conectadas en serie-oposición dos a dos a lo largo de una longitud de 3 cm. La muestra se mueve hacia arriba y abajo a través de estas cuatro espiras gracias a un mecanismo transportador. La amplitud de movimiento de la muestra es de 5 cm. Mientras el portamuestras se desplaza por las bobinas, se mide la respuesta del SQUID al momento magnético de la muestra. El sistema MPMS utiliza un ajuste por

mínimos cuadrado para ajustar la respuesta del voltaje a la de un dipolo ideal, para determinar la posición de la muestra y su respuesta magnética, figura 12.



**Figura 12.** Esquema de la respuesta del SQUID al movimiento del portamuestras. La curva representa el ajuste a un dipolo ideal moviéndose a lo largo de las bobinas del SQUID.

Por tanto para que el ajuste sea lo más correcto posible, se hace necesario que el portamuestras sea isótropo y que el tramo inicial y final del barrido sea idéntico. Normalmente se utilizan pajitas de plástico en las que se introduce la muestra dentro de una cápsula de gelatina y comprimida con algodón.

Este montaje es válido al tratar con muestras con una señal magnética elevada o cuando tenemos una masa suficientemente grande. Sin embargo, al tratar con señales magnéticas muy pequeñas de sistemas que presentan un magnetismo inusual y tener solamente algunos miligramos de muestra, toda esta manipulación puede dar lugar a fuentes de error [19]. Para las medidas de esta memoria se ha utilizado una varilla de cuarzo de alta pureza e isotrópica, a la que se adhiere una cinta de Kapton®. Este portamuestras se midió previamente en todos los casos. Posteriormente se coloca la muestra en el Kapton® y se repite la medida en las mismas condiciones. Restando ambas medidas, se obtiene la respuesta magnética de la muestra.

Se ha estudiado la variación de la imanación con el campo magnético aplicado ( $M$  vs.  $H$ ) a diferentes temperaturas. También se han realizado medidas de la evolución térmica de imanación ( $M$  vs.  $T$ ). Estas últimas medidas se realizaron en condiciones *Zero Field Cool* (ZFC), esto es, enfriando la muestra hasta 5 K sin campo aplicado. A continuación se somete la muestra al campo deseado (500 Oe) y se mide la variación de la imanación de la muestra al aumentar la temperatura hasta 300 K.

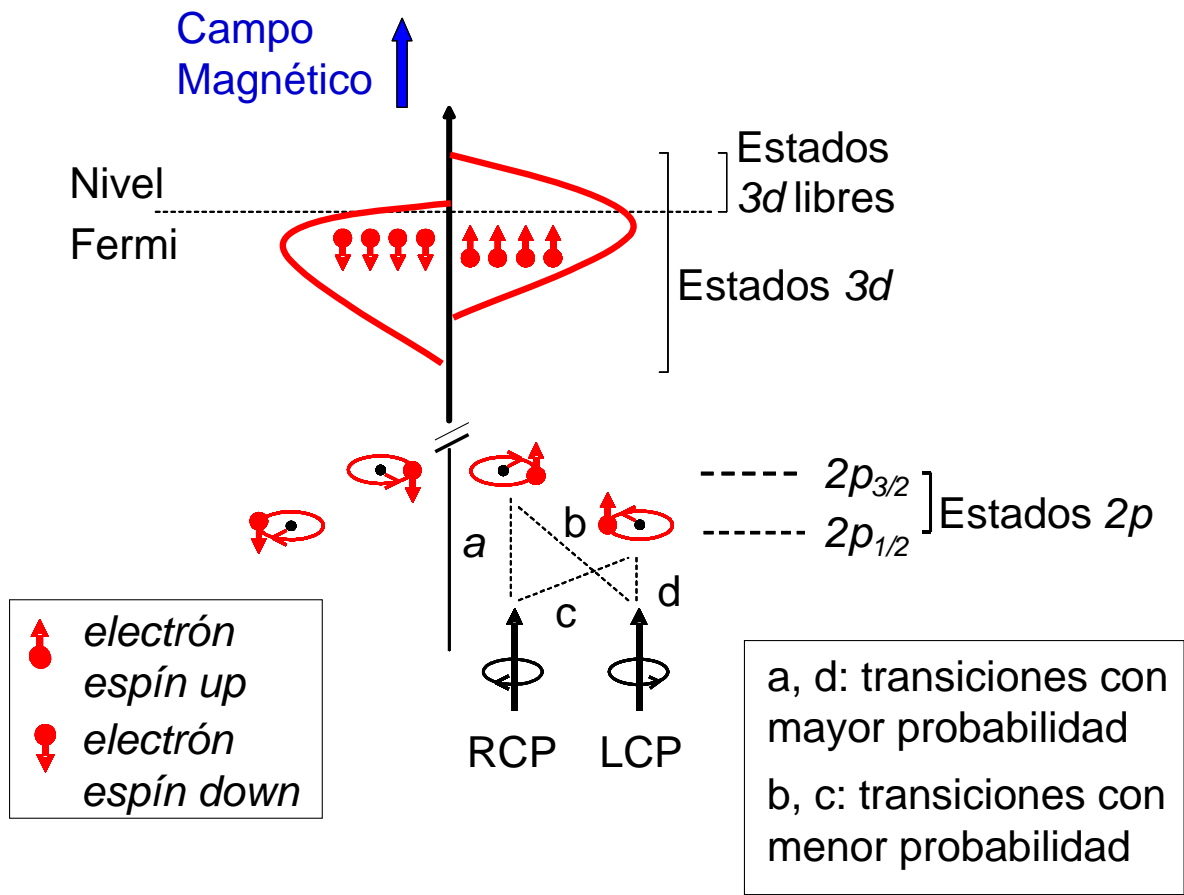
## **2.9. Dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD).**

El dicroísmo circular magnético de rayos X, en inglés *X-Ray Magnetic Circular Dichroism* (XMCD), es la diferencia entre dos espectros XAS, tomados aplicando un campo magnético, uno con luz polarizada circularmente a derechas (RCP) y otra a izquierdas (LCP) [20,21]. La mayor ventaja de esta técnica es su sensibilidad a cada elemento, lo que permite caracterizar magnéticamente elementos específicos y hallar momentos magnéticos de elementos minoritarios o diluidos en una

matriz. Como la medida XAS se lleva a cabo para energías correspondientes al borde de absorción de un elemento específico, solo se observa la contribución particular de dicho elemento. Esta característica es particularmente interesante al tratar con NPs, ya que permite separar la contribución de otros elementos o de posibles impurezas a la imanación total.

En la figura 15, se explica como surge el efecto del XMCD. Para un material magnético en presencia de un campo externo, las bandas *espín up* y *espín down* no están igualmente pobladas. Para un campo aplicado en la dirección *up*, habrá estados vacíos en la banda *3d* con *espín up*. En este caso, y debido a la conservación del *espín*, solo electrones *2p* con *espín up* pueden ser excitados a estados *3d*. Cuando el movimiento orbital de los electrones *2d* va en el mismo sentido que la polarización del haz de rayos X incidente, la probabilidad de transición es mayor. Cuando los dos movimientos van en direcciones opuestas, la probabilidad de transición es menor.

Por tanto el efecto se basa en que la absorción de los rayos X por el material va a ser dependiente de la polarización de la luz y de los momentos de espín y orbital de los electrones. Midiendo la absorción de la muestra para ambas polarizaciones circulares (izquierda o derecha) y restando ambos espectros se obtiene la señal XMCD. Es entonces posible calcular el momento magnético de un electrón por medio de las llamadas reglas de suma. Esta técnica permite además separar las componentes de espín y orbital al momento magnético.



**Figura 15.** Esquema del efecto XMCD, por el cual se favorecen ciertas transiciones al incidir con luz circularmente polarizada [22].

Las medidas de XMCD en el borde L3 del oro fueron llevadas a cabo en el *Advanced Photon Source* (APS) del *Argonne National Laboratory*, en la línea 4-ID-D [23].

## 2.10. Referencias.

---

- [1]. [http://es.wikipedia.org/wiki/Francis\\_Bacon](http://es.wikipedia.org/wiki/Francis_Bacon).
- [2]. C. Kittel. *“Introduction to Solid State Physics”*. John Wiley & Sons, Inc. New York (1996).
- [3]. A. Guinier. *“Theorie et Technique de la Radiocristallographie”*. Ed. Dunod, París (1964).
- [4]. H. Raether. *“Surface Plasmons”*. Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [5] R. González, R. Pareja y C. Ballesteros. *“Microscopía Electrónica”*. Eudema Universidad, Madrid (1991).
- [6]. <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>.
- [7]. G. Binnig, C. F. Quate y C. Gerber. *“Atomic Force Microscope”*. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [8]. R. Howland y L. Benatar. *“A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy”*. Park Scientific Instrument (1997).
- [9]. I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero y A. M. Baro. *“WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology”*. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
- [10]. M. Newville. *“Fundamentals of XAFS”*. [http://cars9.uchicago.edu/xafs/xas\\_fun/](http://cars9.uchicago.edu/xafs/xas_fun/) (2004).
- [11]. I. Bergentia, A. Deriua, L. Savinib, E. Bonettib, F. Spizzoc y H. Hoellid. *“Small angle polarised neutron scattering investigation of magnetic nanoparticles”*. *J. Magn. Magn. Mater.* **60–63**, 262 (2003).
- [12]. A. Wiedenmann. *“Small-angle neutron scattering investigations of magnetic nanostructures using polarized neutrons”*. *J. Appl. Cryst.* **33**, 428 (2000).
- [13]. B. D. Josephson. *“Possible new effects in superconductive tunnelling”*. *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962).
- [14]. W. Meissner y R. Ochsenfeld. *“Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit”*. *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [15]. F. London. *“Superfluids”*. John Wiley & Sons, New York (1950).
- [16]. B. S. Deaver y W. M. Fairbank. *“Experimental Evidence for Quantized Flux in Superconducting Cylinders”*. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 43 - 46 (1961).
- [17]. <http://www.cmp.liv.ac.uk/frink/thesis/thesis/node47.html#fig:squid>

- [18]. A. C. Rose-Innes y E. H. Rhoderick. *“Introduction to Superconductivity”*. Pergamon Press, Oxford (1978).
- [19]. M. A. Garcia, E. Fernandez Pinel, J. de la Venta, A. Quesada, V. Bouzas, J. F. Fernández, J. J. Romero, M. S. Martín González y J. L. Costa-Krämer. *“Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism”*. *J. Appl. Phys.* **105**, 013925 (2009).
- [20]. T. Funk, A. Deb, S. J. George, H. Wang y S. P. Cramer. *“X-ray magnetic circular dichroism: a high energy probe of magnetic properties”*. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 3 (2005).
- [21]. J. Stöhr. *“Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy”*. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 470 (1999).
- [22]. <http://srs.dl.ac.uk>.
- [23]. J. W. Freeland, J. C. Lang, G. Srajer, R. Winarski, D. Shu y D. M. Mills. *“A Unique Polarized X-ray Facility at the Advanced Photon Source”*. *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1408 (2002).



## **CAPÍTULO 3.**

# **RESONANCIA DE PLASMONES DE SUPERFICIE EN NANOPARTÍCULAS DE ORO.**

### **3.1. Introducción.**

La resonancia de los plasmones de superficie, *surface plasmon resonance* (SPR) es la propiedad óptica más destacable de las NPs metálicas [1,2]. Consiste en una oscilación colectiva de los electrones en el seno del material cuando son excitados con luz. Además del interés fundamental en el entendimiento de las interacciones físicas a escala nanométrica, la SPR está en la base de muchas aplicaciones tecnológicas. La SPR es muy sensible a cambios en la superficie del metal, en particular a cambios en la función dieléctrica del medio, por lo que se puede usar para la detección de moléculas adsorbidas en la superficie. Aparecen así algunas de las aplicaciones, como son los *chips* de análisis de ADN y los dispositivos identificadores de proteínas [3,4].

La SPR en NPs metálicas produce una banda de absorción en el espectro, debido a la resonancia de las oscilaciones como veremos más adelante. Esta absorción varía desde el infrarrojo hasta el ultravioleta,

dependiendo del material, del tamaño de las partículas, del índice de refracción del medio y de las moléculas que recubren a las NPs. La SPR es particularmente intensa en NPs de metales nobles con tamaños entre 5 y 40 nm así como en láminas delgadas con espesores en torno a los 50 nm. Además, para estos metales nobles la frecuencia de resonancia cae en la parte visible del espectro.

En este capítulo se repasa en primer lugar el concepto de plasmón y las teorías que explican el fenómeno de absorción debido a la SPR.

A continuación y ya centrados en las NPs de Au, se estudia el efecto del tamaño y del índice de refracción en la banda de absorción.

Posteriormente se muestra la relación entre el amortiguamiento producido en la SPR y la intensidad del enlace entre el Au y la molécula protectora en NPs de Au. Para ello se analizan tres muestras de NPs de Au protegidas por diferentes moléculas, cada una de las cuales tiene una interacción diferente con los átomos de Au de la superficie.

Hasta ahora, la influencia del recubrimiento se ha incluido como una modificación fenomenológica en la constante de dispersión o *scattering*. Lo que hemos comprobado es que el parámetro al que afecta principalmente el enlace superficial entre los átomos de Au y los de la molécula protectora es el tamaño efectivo de la NP, entendiendo como tal el volumen donde los electrones de conducción pueden oscilar libremente. Asimismo, se ha propuesto una nueva expresión para el amortiguamiento producido por la interacción entre dichos átomos.

Los resultados experimentales en NPs de Au con diferentes recubrimientos concuerdan satisfactoriamente con la expresión propuesta para el amortiguamiento. De acuerdo a este modelo, las

gráficas de resonancia ofrecen un importante conocimiento del área afectado por la intensidad del enlace. Además existe un paralelismo entre las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de las NPs de Au recubiertas con diferentes moléculas, relacionadas con la intensidad del enlace en la superficie de las partículas. Finalmente se extiende el estudio desde las NPs hacia láminas de Au en función del espesor y del recubrimiento.

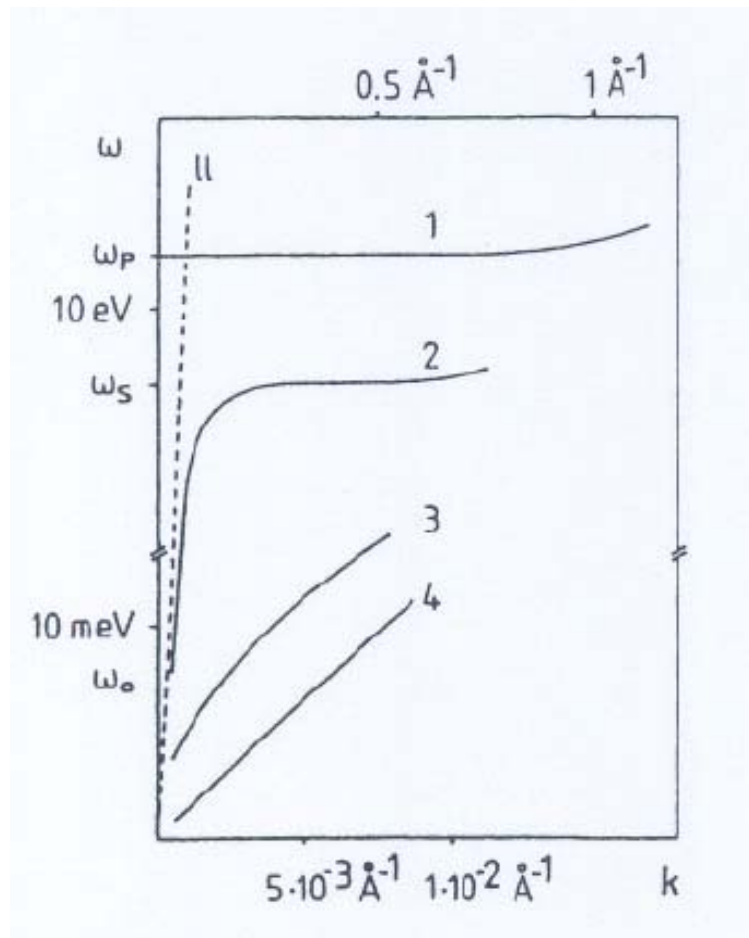
### **3.2. Plasmones.**

Muchas de las propiedades electrónicas fundamentales del estado sólido pueden ser descritas con éxito haciendo la analogía con un modelo de electrones individuales moviéndose en una red periódica de átomos. Otra aproximación diferente para estudiar las propiedades del estado sólido, empieza con el concepto del plasma: los electrones libres de un metal tratados como un líquido de electrones con una alta densidad, del orden de  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ , ignorando en una primera aproximación la red. Desde este punto de vista, las fluctuaciones de la densidad lineal, oscilaciones del plasma, se propagarán a través del volumen del metal. El cuanto de esa oscilación, los plasmones de volumen, tienen una energía  $\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{4\pi n e^2 / m_0}$ , donde  $\omega_p$  es la frecuencia de oscilación y  $n$  es la densidad electrónica, del orden de 10 eV.

En el caso de las superficies, el problema se complica debido a las condiciones de frontera. En este caso, la onda que se propaga a lo largo de la superficie de un metal, se denomina plasmón superficial.

La teoría de Maxwell muestra que las ondas electromagnéticas superficiales se pueden propagar a lo largo de superficies o películas metálicas con un espectro de frecuencias bastante ancho desde,  $\omega = 0$

hasta  $\omega = \omega_p / \sqrt{2}$  dependiendo del vector de ondas  $k$ . Su relación de dispersión  $\omega(k)$  cae a la derecha de la línea de la luz, figura 1, lo que significa que los plasmones de superficie tienen un vector de ondas mayor que la luz para la misma energía  $\hbar\omega$ , propagándose a lo largo de la superficie.



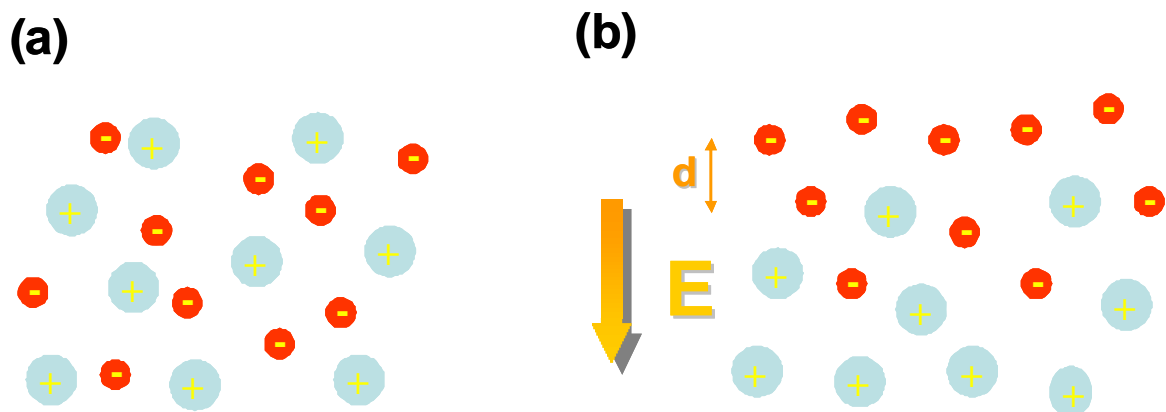
**Figura 1.** Esquema de la dispersión de los plasmones en un sólido. (1) Plasmones de volumen, (2) plasmones de superficie, (3) plasmones en un gas de electrones bidimensional, (4) plasmones en un sistema unidimensional. La escala superior es válida para (1) y (2), la escala inferior lo es para (3) y (4). *ll* es línea de luz. Adaptado [5]

Por lo tanto, se llaman plasmones de superficie no radiativos, que describen fluctuaciones de la densidad electrónica superficial. Sus

campos electromagnéticos decaen exponencialmente con la distancia perpendicular a la superficie y tiene su máximo en dicha superficie, como es característico en las ondas superficiales.

La excitación de esos plasmones de superficie por la luz se denota como resonancia de plasmones de superficie, en inglés *surface plasmon resonance* (SPR) para superficies planas o estructuras metálicas de tamaño nanométrico. Por tanto, la SPR consiste en una oscilación colectiva de los electrones de conducción dentro de las NPs.

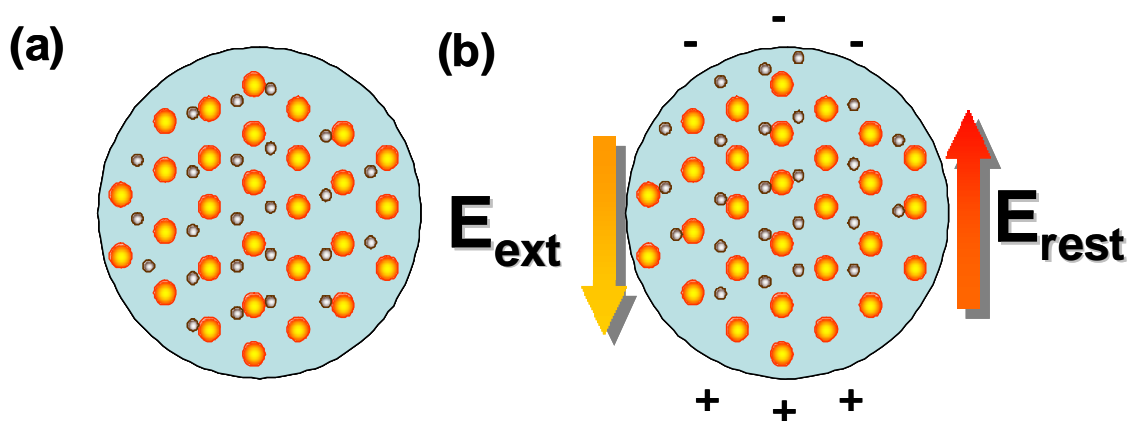
Al aplicar un campo electromagnético sobre un material metálico, los electrones no ligados, es decir, los electrones de conducción, se desplazan de su posición de equilibrio una distancia  $d$ . Aparece entonces una fuerza recuperadora, que tiende a restaurar el equilibrio, proporcional a esa distancia, como se muestra en la figura 2. Este sistema se comporta como un oscilador, aunque dichas oscilaciones quedan ampliamente absorbidas por el material masivo.



**Figura 2.** Esquema del desplazamiento de los electrones de conducción de un metal al aplicar un campo electromagnético externo  $E$ . El desplazamiento origina una fuerza restauradora, proporcional al desplazamiento  $F \propto d$ .

Para el caso de NPs, la situación es diferente, ya que se produce una acumulación de carga en la superficie de las mismas. Si aplicamos

un campo electromagnético externo, figura 3, el exceso de carga producido en la superficie de las NPs debido al movimiento de los electrones actúa como fuerza restauradora, mientras el movimiento está amortiguado no sólo por interacciones con los núcleos atómicos si no también con la superficie de la NP. Si se mantiene aplicado el campo electromagnético externo, el sistema se comporta como un oscilador amortiguado, caracterizado por una frecuencia de resonancia  $\omega_p$  que para la mayor parte de los metales de transición cae en la región Ultravioleta-Visible (UV-Vis) del espectro [1,6].



**Figura 3.** Esquema de una nanopartícula en situación de equilibrio (a) y de no equilibrio (b) al aplicar un campo electromagnético externo  $E_{ext}$ . El campo produce un desplazamiento de las cargas electrónicas, que se acumulan en la superficie de la partícula y producen un campo electromagnético que tiende a restaurar el equilibrio  $E_{rest}$ .

Cuando el tamaño de la partícula es suficientemente pequeño, el efecto de la superficie se hace más importante y el recorrido libre medio de los electrones se ve modificado por los choques con las paredes de la partícula, lo que aumenta el amortiguamiento de las oscilaciones plasmónicas. Incluso en NPs con tamaños inferiores a 1 nm, la banda

de absorción no aparece en los espectros. La teoría de Mie estudia las propiedades de la SPR.

### **3.3. Teoría de Mie.**

La teoría de Mie fue desarrollada a principios del siglo pasado con el objeto de estudiar y calcular la absorción y dispersión o *scattering* de luz por NPs metálicas en el seno de una matriz dieléctrica [1,7,8].

La teoría se basa en tres hipótesis:

1.- La energía de la luz incidente es la misma que la de la dispersada.

2.- Principio de linealidad: se supone que la luz absorbida por N partículas, es N veces la dispersada por una de ellas.

3.- Las NPs son esféricas y homogéneas. Con estas hipótesis se pueden resolver las ecuaciones de Maxwell y permite expresar la función dieléctrica como  $\varepsilon(\omega, R)$ . Sin esta suposición las ecuaciones propuestas por Mie no se pueden resolver analíticamente.

La mayor desviación respecto a esta teoría, ocurre cuando se forman aglomerados de partículas o la forma de estas no es esférica. Sin embargo, las NPs estudiadas en esta tesis, preparadas mediante síntesis química, tienen un tamaño aproximadamente esférico y una distribución de tamaños bastante homogénea. Al mismo tiempo, la molécula protectora impide su aglomeración.

En su teoría, Mie supuso la función dieléctrica independiente del tamaño de la partícula y no consideró el movimiento de los electrones dentro de la misma, es decir una dependencia del tipo  $\varepsilon(\omega)$ . Esta suposición puede valer para partículas con tamaños superiores a los

100 nm de radio, en los que la constante dieléctrica es la misma que la del material masivo. Sin embargo para NPs pequeñas, con un diámetro inferior a 100 nm (como son las estudiadas en este trabajo), la dependencia de la función dieléctrica con el radio es bastante acusada, esto es una función de tipo  $\varepsilon(\omega, R)$ . Es decir, Mie solo tuvo en cuenta el problema de la interacción onda-materia, sin tener en cuenta el movimiento de los electrones dentro de la partícula. Para tener en cuenta el movimiento de estos electrones dentro de la partícula, debemos tener en cuenta el modelo de Drude-Sommerfeld.

### **3.4. Modelo de Drude-Sommerfeld.**

Este modelo explica con éxito las propiedades térmicas, eléctricas y ópticas de los materiales basándose en el movimiento de los electrones [9]. En dicho modelo, se asume que la materia consiste en electrones libres (de conducción) y electrones ligados. En el caso de los conductores, el número de electrones libres es muy grande. Los electrones libres pueden ser tratados como un gas ideal, en el cual todos se mueven con la misma velocidad. Se basa en las siguientes hipótesis:

- Primera: los electrones de conducción se tratan como un gas ideal clásico.
- Segunda: entre dos eventos de dispersión o *scattering*, los electrones se mueven libremente, es decir, no hay interacciones con los iones metálicos. Aproximación de electrones libres.
- No hay interacción entre electrones. Aproximación de electrones independientes.

- Debido al *scattering* elástico por los defectos de red y fonones (aproximación de núcleo duro), los electrones se mueven con velocidad constante.

Tomando en consideración estas hipótesis se puede dar una expresión para la función dieléctrica de la forma:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega\gamma} \quad (1)$$

donde  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma del metal y  $\gamma$  es la constante de amortiguamiento de las oscilaciones plasmónicas, que depende de la sustancia metálica considerada. Cuando el radio de la partícula es del mismo orden de magnitud que la amplitud de las oscilaciones, el recorrido libre medio de los electrones se ve modificado por los choques con las paredes de la partícula. Entonces aumenta el amortiguamiento de las oscilaciones plasmónicas. En concreto, la dependencia de la constante de amortiguamiento con el radio de las partículas  $R$  se da habitualmente de la forma:

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{v_F}{R} \quad (2)$$

Donde  $\gamma_0$  corresponde al valor de la constante de amortiguamiento para el material masivo y  $v_F$  la velocidad de Fermi del metal, de forma que la ecuación (1) pasa a ser:

$$\varepsilon(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega(\gamma_0 + \frac{v_F}{R})} \quad (3)$$

En los metales nobles, hay una parte de la constante dieléctrica debida a las transiciones interbanda. Estas transiciones son particularmente importantes para el Au. Este hecho, hace que el comportamiento se aleje del modelo propuesto por Drude. El cálculo de dicha contribución es bastante complicado. Para simplificarlo, se ha propuesto un método sencillo para calcular  $\varepsilon(\omega, R)$  a partir de la contribución del material masivo. Se supone en una primera aproximación, que la contribución de las transiciones interbanda,  $\chi_{\text{int}}$ , es independiente del tamaño de las partículas. Esta aproximación no es válida para partículas que tengan un radio inferior a 0.5 nm. En todas las NPs analizadas en este capítulo nos encontramos siempre con el caso  $R > 0.5$  nm. De este modo tenemos:

$$\varepsilon(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega(\gamma_0 + \frac{V_F}{R})} + \chi_{\text{int}} \quad (4)$$

Para el caso del material masivo ( $R \rightarrow \infty$ ), tenemos

$$\varepsilon_{\text{mas}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega\gamma_0} + \chi_{\text{int}} \quad (5)$$

Los valores de  $\varepsilon_{\text{mas}}(\omega, R)$  se pueden determinar experimentalmente. Si despejamos  $\chi_{\text{int}}$  en esta última ecuación y lo sustituimos en la ecuación (4), obtenemos la expresión definitiva que es:

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon_{\text{mas}}(\omega) + \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega\gamma_0} - \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega(\gamma_0 + \frac{V_F}{R})} \quad (6)$$

Para calcular el coeficiente de absorción de acuerdo con la teoría de Mie, se ha utilizado el programa de BASIC llamado TEORIAMIE.BAS [10]. En el programa se introducen los parámetros del cálculo (radio de las NPs y la constante dieléctrica del medio), y el programa calcula la función dieléctrica de la partícula de acuerdo con la ecuación (6). Para ello se utilizan los datos de la constante dieléctrica del metal. Posteriormente el programa utiliza esta función para hallar el coeficiente de absorción del material. El coeficiente de absorción del material se describe matemáticamente por una serie, que corresponde al desarrollo multipolar de la carga de las partículas. Su expresión es:

$$\alpha = \rho \sigma_{abs} (7)$$

donde  $\rho$  es la densidad de partículas en el material y  $\sigma_{abs}$  la sección eficaz de absorción del material dada por:

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{dis} (8)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}[a_L + b_L] (9)$$

$$\sigma_{dis} = \frac{2\pi}{\lambda} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) (10)$$

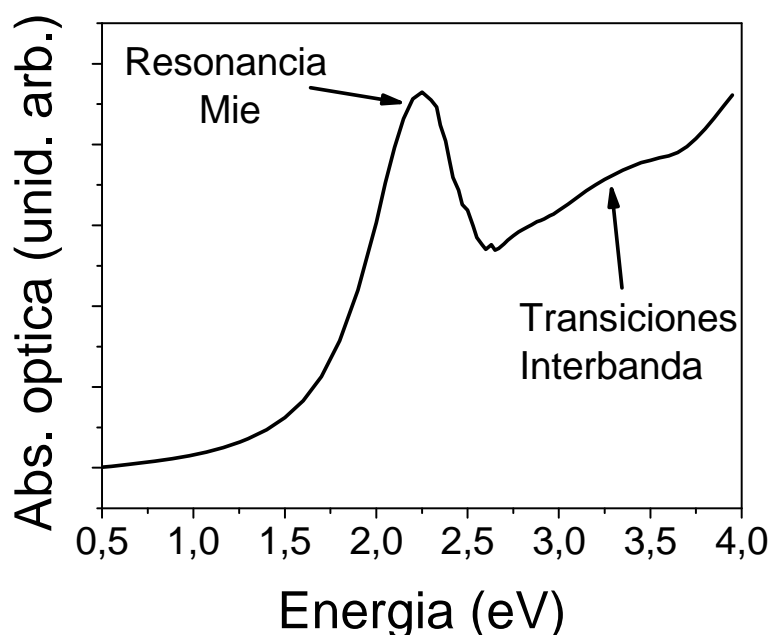
donde  $k$  es el número de onda de la radiación incidente  $k=2\pi/\lambda$ , y  $a_L$  y  $b_L$  son los llamados *coeficientes de Mie* [10].

Además de los parámetros indicados, el programa permite elegir el número de términos de la serie (ecuaciones 9 y 10) que se desean utilizar en el cálculo. Así, se puede determinar la contribución de cada

uno de ellos al resultado final y establecer los límites de validez de las distintas aproximaciones.

Las NPs, al ser eléctricamente neutras, el término monopolar es nulo y es el término bipolar el que gobierna el comportamiento óptico para NPs pequeñas.

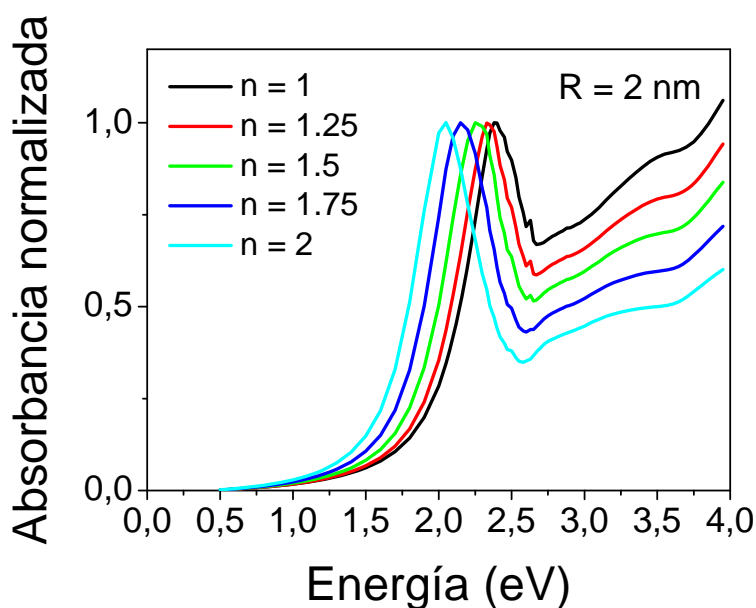
Como se ha comentado anteriormente, una parte de la constante dieléctrica se debe a transiciones interbanda. Estas transiciones son particularmente importantes para NPs de Au. Esta transición aparece en el espectro en torno a los 3 eV y produce un cambio en la forma de la curva de absorción, haciéndola asimétrica, ver figura 4. Para partículas de Au con radios inferiores a 1.5 nm, el máximo de absorción se desplaza hacia mayores valores de energía y la pendiente del espectro se hace más pronunciada que para otras partículas metálicas.



**Figura 4.** Espectro de absorción calculado con el programa TEORMIE.BAS para NPs de Au de  $R = 1.5$  nm y  $n = 1.5$ . Pueden apreciarse las dos contribuciones, la resonancia Mie y las transiciones interbanda, que tienden a hacer el espectro asimétrico.

### 3.5. Efecto del índice de refracción.

Como puede apreciarse en la figura 5, el efecto del aumento del índice de refracción en el espectro de absorción se traduce en: i) un desplazamiento hacia menores energías al aumentar dicho índice y ii) el espectro se simetriza. También, la anchura de la banda de absorción disminuye al aumentar  $n$ , aunque este ensanchamiento es poco importante. Esto es debido a que el desplazamiento hacia menores energías hace que la contribución de las transiciones interbanda sea menor, contribución que como hemos visto tiende a ensanchar la banda.

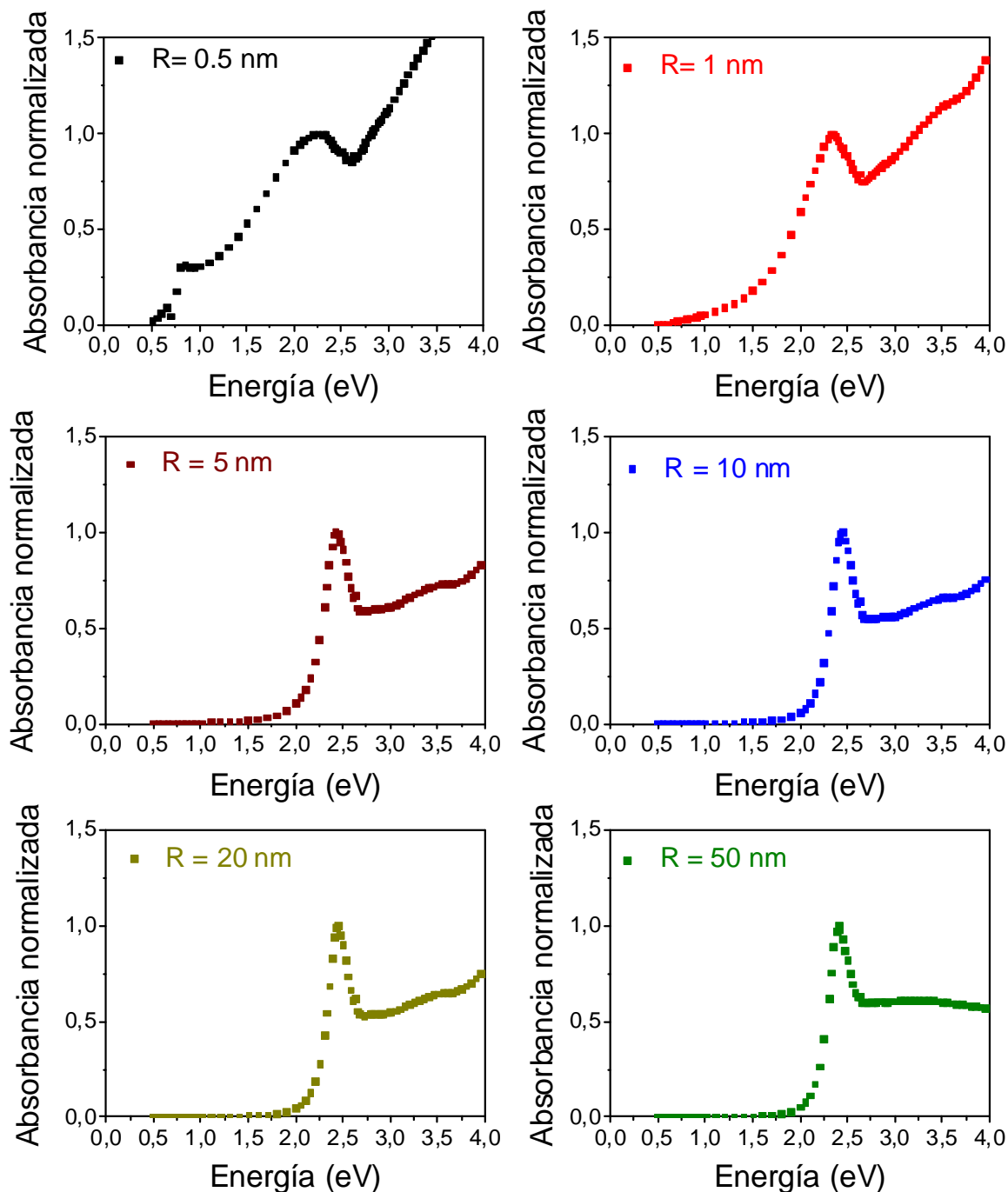


**Figura 5.** Espectro de absorción normalizado para NPs de Au de  $R = 2$  nm en función del índice de refracción de la matriz.

### 3.6. Efecto del tamaño de las partículas.

Mediante el programa TEORMIE.BAS [10] se han calculado los espectros de absorción de NPs de Au con radios comprendidos entre los

0.5 nm y los 50 nm, en un medio con índice de refracción  $n = 1$ . Estas gráficas se muestran en la figura 6.

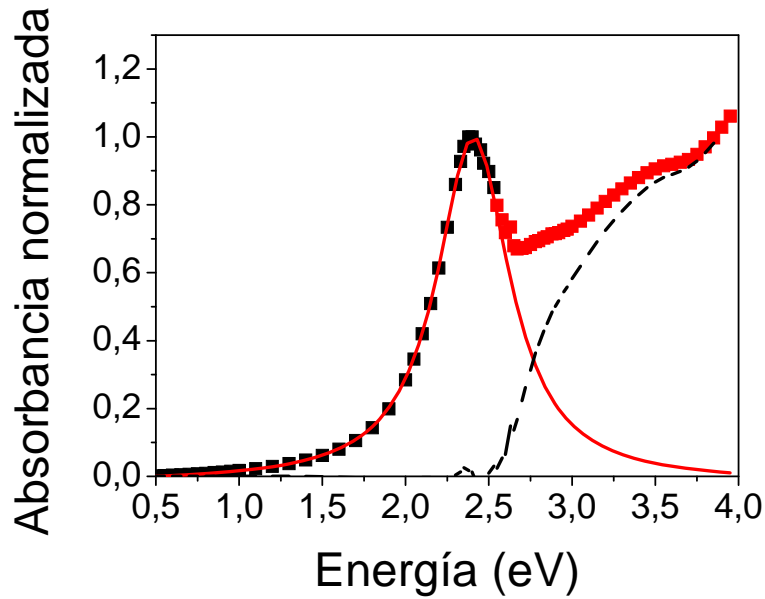


**Figura 6.** Espectro de absorción normalizado para NPs de Au con radios comprendidos entre los 0.5 nm y 50 nm, calculados con el programa TEORMIE.BAS para un índice de refracción  $n = 1$ .

Puede observarse que el ancho de la banda de absorción es el parámetro al que más afecta el tamaño. La disminución en el radio de las NPs produce un ensanchamiento en el espectro. La posición del máximo no tiene una dependencia explícita con el tamaño. Aumenta en el intervalo 0.5-10 nm, mientras que para tamaños mayores comienza a disminuir.

Para el Au, el borde de absorción debido a las transiciones interbanda se encuentra en torno a 2.4 eV, por lo que se solapa parcialmente con la banda de absorción Mie, dando lugar a una banda asimétrica, como se observa en las figura 6. Esto produce dos efectos: el máximo de energías queda desplazado hacia mayores energías y la pendiente del espectro de absorción por encima de los 3 eV se hace muy pronunciada.

No resulta entonces fácil dar un valor para el ancho de la banda de absorción, *full width at half maximum* (FWHM)  $\Gamma$ , (parámetro clave en el estudio de las propiedades de las NPs), ya que como hemos visto las transiciones interbanda se solapan con la resonancia Mie. En la figura 4 se apreciaba la contribución de la resonancia Mie y la de las transiciones interbanda. La figura 7 representa como se realiza el ajuste a una función lorentziana. Dicho ajuste se hace tomando únicamente los puntos en color negro, es decir tomando solo en cuenta la resonancia Mie y despreciando la contribución de las transiciones interbanda (puntos de color rojo). Por lo tanto, para las curvas analizadas en este trabajo, se realiza el ajuste a una curva lorentziana, tomando la rama izquierda del espectro de absorción. De esta manera obtenemos la contribución debida a la resonancia Mie y el ancho de banda que utilizaremos para la estimación del tamaño de las NPs.



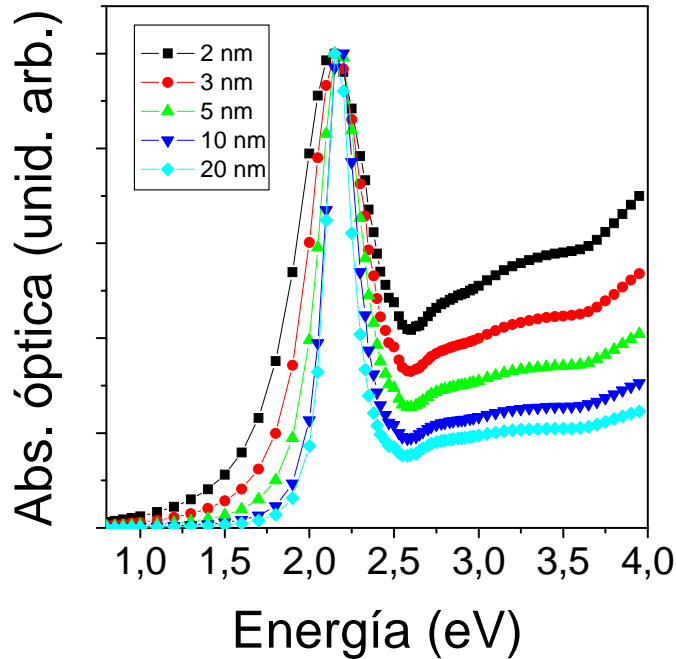
**Figura 7.** Espectro de absorción normalizado para NPs de Au con un radio  $R = 2\text{nm}$  y un índice de refracción  $n = 1$ . Se han separado las contribuciones de la resonancia de Mie (línea roja continua) y la de las transiciones interbanda (línea negra discontinua).

Como hemos visto, las NPs presentan una banda de absorción en la región UV-Vis del espectro. Como la constante de amortiguamiento (ecuación 2) depende fuertemente del tamaño de la partícula [1,2,11], la forma de la SPR también. Dentro del marco de la teoría de Mie, esto es asumiendo NPs esféricas y dispersadas, el FWHM de la SPR viene dado por la expresión [1,2]:

$$\Gamma = \Gamma_0 + A \frac{v_F}{R} \quad (11)$$

Donde  $A$  es una constante que incluye los detalles de los procesos de dispersión o *scattering*,  $v_F$  es la velocidad de Fermi y  $R$  es el radio de la partícula.

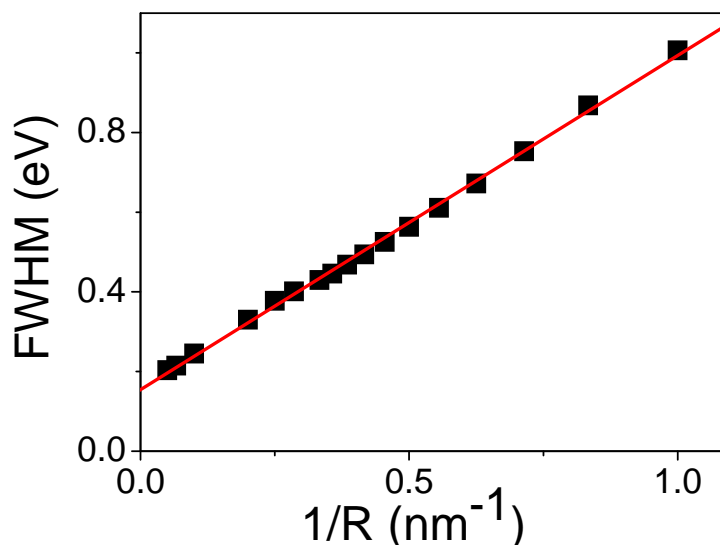
La figura 8 muestra el espectro de absorción de la SPR para diferentes tamaños de partícula, calculados siguiendo la teoría de Mie.



**Figura 8.** Espectro de absorción óptica para NPs de Au en un medio con índice de refracción  $n = 1.78$ , calculado de acuerdo a la teoría de de Mie, para diferentes tamaños,  $R = 2 \text{ nm}$  (■),  $3 \text{ nm}$  (●),  $5 \text{ nm}$  (▲),  $10 \text{ nm}$  (▼) y  $20 \text{ nm}$  (◆).

Podemos observar como una disminución en el tamaño de la partícula, produce un incremento en el ancho de la banda de absorción. Esto es debido a que en NPs más pequeñas, la fracción de átomos de superficie es mayor. Esto produce un mayor amortiguamiento de los electrones de conducción, lo que implica un ensanchamiento en el espectro de absorción.

La Figura 9 muestra el FWHM para NPs de Au, calculados de acuerdo a la teoría de Mie, usando una constante dieléctrica dada en [2] y el ajuste siguiendo la ecuación (11).



**Figura 9.** FWHM de la SPR en función de la inversa del radio de la partícula y ajuste respecto a la ecuación 11.

Como se puede observar, el valor de  $\Gamma$  sigue la ecuación (11) hasta un tamaño  $R \sim 25$  nm ( $1/R = 0.04$ ). Los valores exactos de la constante  $A$  difieren ligeramente de unos autores a otros, pero son siempre inferiores a 1 y principalmente entre 0.8 y 0.9 (en unidades  $\hbar$ ).

### ***3.7. Efecto de la molécula protectora.***

Una característica intrínseca de las NPs es la gran fracción de átomos localizados en la superficie que pueden ser modificados cuando la partícula se recubre con diferentes elementos químicos. Por lo tanto, el agente protector puede alterar significativamente las propiedades de toda la partícula. Como ejemplo de fuerte interacción entre las NPs y el agente protector son las NPs de Au recubiertas por alcanotioles. Se ha demostrado que los enlaces Au-S inducen cambios en la configuración electrónica de las NPs, incrementando la densidad de huecos en el nivel  $5d$  del Au [12,13,14,15,16,17,18].

Como consecuencia de estos cambios en la configuración electrónica, las propiedades físicas de las NPs también varían significativamente, siendo lo más llamativo el comportamiento de tipo ferromagnético en NPs de Au recubiertas con dodecanotiol, a pesar del comportamiento diamagnético del Au masivo [14]. Este fenómeno se estudiará en más detalle en los siguientes capítulos. En este apartado, se estudia experimentalmente el efecto de la molécula protectora en la banda SPR de NPs de Au, con el objetivo de clarificar la influencia del agente protector en la configuración electrónica de las NPs y por lo tanto, en sus propiedades físicas.

El procedimiento de preparación de las muestras de NPs de Au protegidas con dodecanotiol, está basado en el método de Brust [19], descrito con mas detalle el siguiente capítulo. Las NPs de Au recubiertas con maltosa, se prepararon usando como molécula protectora un *malto-neoglycoconjugate* [20]. En este caso, los *clusters* metálicos están al mismo tiempo protegidos y funcionalizados con la molécula orgánica. Por último, también fueron preparadas NPs de Au protegidas por sales de tetraalquilamonio [21] ( $R_4N^+X^-$ ), una molécula protectora que tiene una interacción dipolar débil con el metal. En este caso, la muestra fue obtenida con bromuro de tetraoctilamonio como molécula surfactante.

En cualquier análisis de resonancias de plasmones de superficie de NPs de Au, hay que tener siempre presente los posibles efectos de agregación de partículas. Análisis con microscopia electrónica de transmisión (TEM) de las muestras estudiadas, mostraron que no existía tal agregación [14]. Además, es bien conocido que la agregación de NPs produce un desplazamiento de la posición de la resonancia hacia energías más bajas (hacia la parte roja e infrarroja del espectro). En las bandas de absorción estudiadas aquí, la resonancia está localizada en la posición que corresponde a NPs bien dispersas.

También se ha medido la absorción óptica en la parte roja e infrarroja del espectro y no se encontró ninguna señal en esta región, por lo que podemos descartar efectos de agregación de partículas en las muestras estudiadas.

Como se observa ampliamente en la literatura, las NPs de Au protegidas por alcanotioles, presentan una SPR claramente más ancha que aquella correspondiente a NPs sin recubrir o con otras moléculas protectoras con menor interacción [2]. Este hecho que está asociado con un amortiguamiento extra debido a la interacción de los electrones de conducción con los átomos de S [22]. En algunos casos, el recubrimiento con alcanotioles incluso puede producir la ausencia de banda de absorción de plasmones de superficie en el espectro [13,14]. El mecanismo responsable de estos cambios en las propiedades ópticas de NPs de Au protegidas por alcanotioles no está claro. Asimismo, existe cierta controversia acerca del carácter metálico o aislante de las NPs de Au recubiertas con alcanotioles cuando su tamaño es inferior a los 2 nm [22,23].

Hay dos explicaciones para los cambios introducidos en la SPR de las NPs de Au por el enlace con el S: la reducción en la densidad de electrones en la NPs y el incremento de la amortiguación debido a la localización de carga en la superficie de la NP.

En un trabajo reciente [23], Lica *et al* proponían que los cambios en la banda de absorción de plasmones en NPs de Au recubiertas con alcanotioles se deben a la transferencia de carga de los electrones  $5d$  de los átomos de superficie del Au a los  $3p$  del S situados al final de la cadena tiol. Sus medidas experimentales de SPR se podrían ajustar en base al modelo *jellium*, si asumimos que cada enlace Au-S reduce la carga de la NP en un electrón. Sin embargo numerosos experimentos de EXAFS en NPs de Au protegidas por alcanotiol, han demostrado que la

transferencia de carga del Au al azufre es de 0.04 electrón por átomo [13,14]. Aunque los cálculos reproducen bien los resultados experimentales, los parámetros utilizados no tienen un significado físico y por lo tanto, los cambios en la SPR no pueden ser achacados únicamente a la disminución en la densidad electrónica.

El otro argumento propuesto para explicar los cambios inducidos en la SPR por el recubrimiento de alcanotioles, es la localización de la carga en el enlace Au-S. Este enlace, tipo covalente, bloquea los electrones de la superficie de la partícula, esto es aquellos que participan en el enlace con el azufre. La carga localizada tendrá una interacción electrostática con los electrones de conducción de la NP, produciendo un amortiguamiento extra en la oscilación de los electrones (llamado amortiguamiento químico de intercara o *chemical interface damping*) y por lo tanto, aumentando la anchura de la banda de SPR [2,13,14]. Estudios teóricos recientes, mostraron que la interacción de pequeñas NPs protegidas por dodecanotiol es bastante complicado y no está completamente entendido [15,18]. De este modo, se utilizan modelos fenomenológicos simples para estudiar la SPR de NPs de Au recubiertas con alcanotioles. Dentro del marco de estos modelos, el FWHM de la SPR viene dado por la expresión [2,23]:

$$\Gamma = \Gamma_0 + A^* \frac{v_F}{R} \quad (12)$$

Donde  $A^*$  es un parámetro fenomenológico. Aunque  $A^*$  no tiene un significado físico claro, valores grandes de  $A^*$  están asociados con un fuerte *chemical interface damping*. Así, para NPs de Au protegidas con dodecanotiol, los valores típicos de  $A^*$  están comprendidos entre 1 y 1.2.

Siguiendo esta última ecuación y la ecuación (11), la región donde los electrones pueden oscilar libremente está reducida en un factor  $A/A^*$ , debido al *chemical interface damping*. Esto significa que la disminución en esta región es proporcional al tamaño de la partícula. Sin embargo, considerando que la distribución de carga en la intercara Au-S viene determinada por los átomos presentes en dicha intercara y la naturaleza del enlace, esta región donde la carga está localizada, debería ser independiente del radio de la partícula. No tendría sentido suponer que la región donde la carga está localizada en la superficie tiene una anchura  $r$ , que aumentaría ligeramente con el tamaño de la partícula. Además la ausencia de banda de absorción en pequeñas partículas significaría un valor de  $A^* \rightarrow \infty$ .

Por lo tanto, nosotros proponemos que el valor para el ancho a mitad de máximo, FWHM, de la SPR debería venir dado por una expresión como [24]:

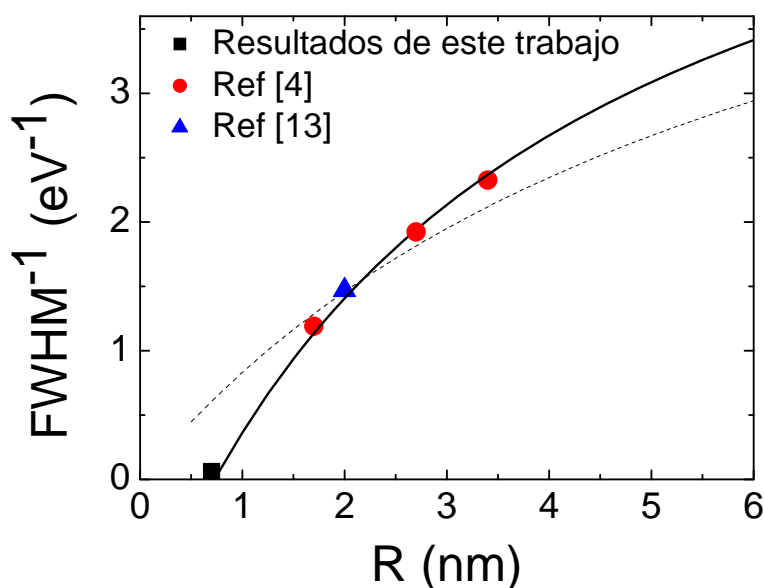
$$\Gamma = \Gamma_0 + A \frac{v_F}{(R - r)} \quad (13)$$

Donde  $r$  es independiente del tamaño de la partícula y  $A$  es la misma constante que para el caso de NPs de Au sin ningún recubrimiento.

De esta última expresión, se espera que el amortiguamiento químico sea más importante para pequeñas NPs, en particular para aquellas con valores de  $r$  próximos a  $R$ , ya que en este tipo de partículas el segundo término de la ecuación (13) aumenta muy rápidamente. De hecho, esta ecuación puede explicar los resultados experimentales de NPs pequeñas. En este sentido, se ha encontrado por muchos autores [14], que NPs de Au protegidas con dodecanotiol con un tamaño de 1.5 nm no presentan banda de absorción, lo que se entiende como un

amortiguamiento infinito. Si seguimos la ecuación (12), como hemos indicado anteriormente, este amortiguamiento infinito significaría también un valor infinito de  $A^*$ , lo que es difícil de comprender, mientras que para partículas de mayor tamaño, su valor sería próximo a 1. Por el contrario, de acuerdo a la ecuación propuesta (13), la ausencia de banda de absorción debería corresponder a un valor de  $r = R$ . Este valor de  $r$  también puede explicar los cambios en la SPR que se ha observado en NPs mayores.

La figura 10 muestra los resultados experimentales de la FWHM de la banda de absorción de plasmones de NPs de Au protegidas por dodecanotiol, en función del tamaño de partícula, medido por TEM. Los resultados se han tomado de la literatura y del presente trabajo.



**Figura 10.** FWHM para la banda de SPR para NPs de Au protegidas por dodecanotiol. Los símbolos corresponden a los valores experimentales, tomados de las referencias [4,13] y de nuestro trabajo, como viene indicado en el gráfico. La línea discontinua corresponde al mejor ajuste, usando la ecuación (12) con un valor de  $A^* = 1.04$ . La línea sólida muestra el ajuste a la ecuación (13) con  $r = 0.7$  nm y  $A = 0.8$ .

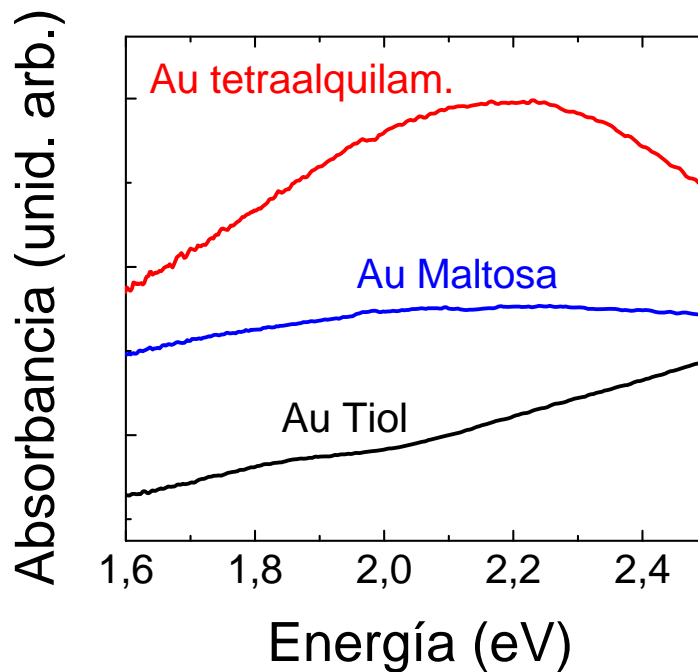
La línea discontinua corresponde al mejor ajuste a la ecuación (12) que puede explicar los resultados obtenidos para partículas con tamaños superiores a los 2 nm (tomando un valor  $A^* = 1.04$ ). Sin embargo, para partículas más pequeñas, los resultados experimentales se desvían del ajuste y no pueden explicar la ausencia de SPR para partículas de tamaño menor a 2 nm. Por el contrario, la línea sólida, que muestra el ajuste a la ecuación (13), permite ajustar todos los datos experimentales para NPs de diferente tamaño con un único valor de  $r = 0.7$  nm (debido a la naturaleza del enlace) y  $A = 0.8$ , que es valor para NPs sin recubrimiento.

El parámetro  $r$  tiene un significado físico claro: es la anchura de la corona esférica donde los electrones no pueden oscilar debido a la interacción con los agentes protectores, llamada *blocking shell*, y por lo tanto, ofrece una información que permite estimar la intensidad de la interacción entre esas moléculas y los átomos de la superficie de las NPs. Por lo tanto, la SPR puede ser usada para analizar esta interacción. Analizando la curva de SPR en términos de la teoría de Mie, obtenemos información del tamaño de la región donde los electrones pueden oscilar libremente ( $R-r$ ), mientras las medidas de TEM, ofrecen información sobre el tamaño de las NPs ( $R$ ). Comparando ambos valores, podemos obtener fácilmente la anchura de la *blocking shell* ( $r$ ), que como se ha explicado, es una medida de la intensidad de la interacción entre las NPs de Au y el agente protector.

Usando este modelo, se analizaron NPs de Au de similares tamaños, en torno a los 1.5 nm de diámetro, recubiertas con diferentes especies químicas. La figura 11 muestra los resultados experimentales obtenidos.

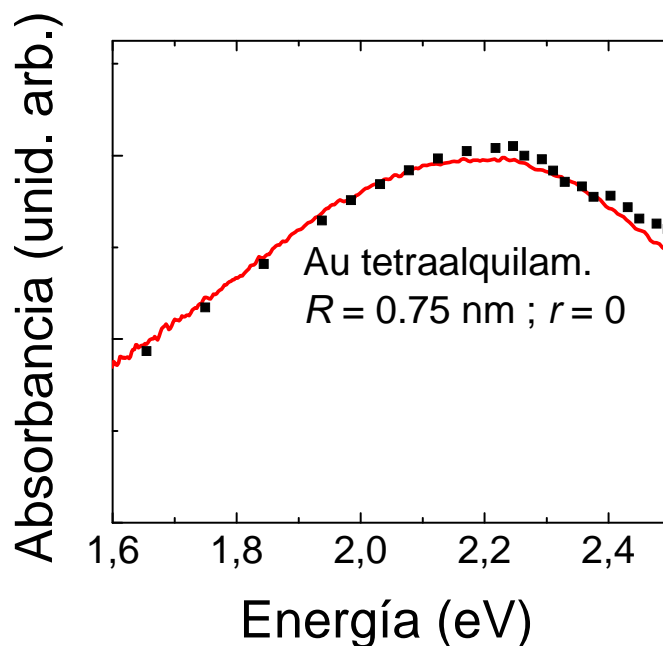
Se observa que las partículas protegidas con dodecanotiol carecen de banda de absorción, mientras las recubiertas con maltosa poseen

una banda claramente ensanchada. Finalmente las recubiertas con surfactante presentan una banda de absorción prácticamente similar al Au masivo.



**Figura 11.** Espectro de absorción óptica para NPs de Au protegidas por diferentes moléculas.

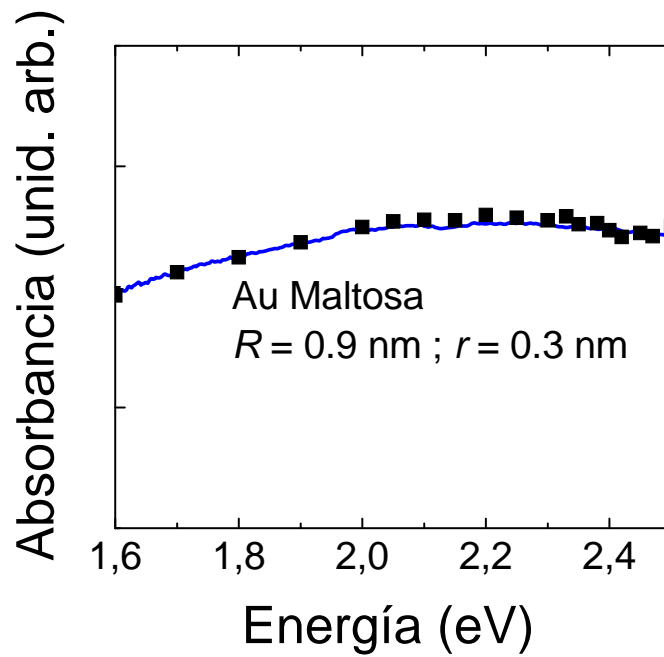
Para NPs protegidas con tetraalquilamonio que tiene una interacción débil con la NP, la banda de absorción de la SPR puede ser ajustada a la teoría de Mie, tomando un tamaño  $R = 0.7$  nm, ver figura 12, que corresponde al mismo valor encontrado en las medidas TEM [14], confirmando que la molécula protectora, simplemente protege las NPs, sin modificar su estructura electrónica ( $r = 0$ ).



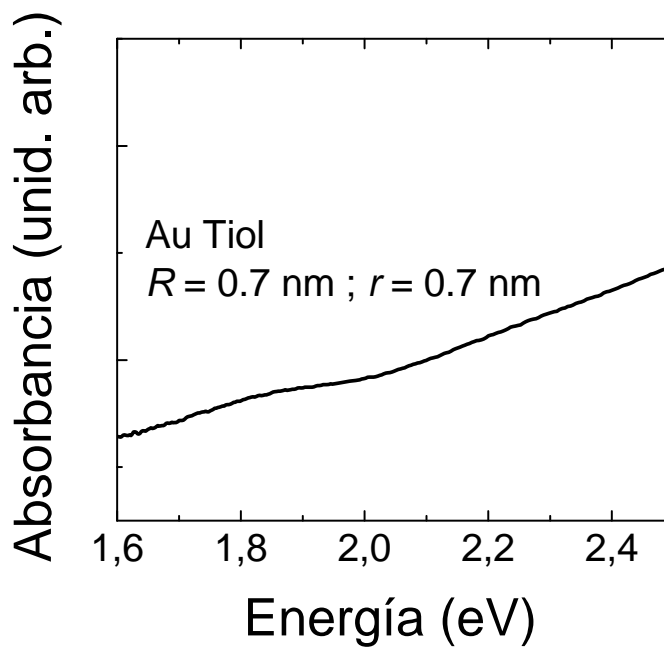
**Figura 12.** La línea sólida corresponde a las medidas experimentales, mientras los símbolos muestran el mejor ajuste de acuerdo a la teoría de Mie, tomando como valores de  $r = 0$  nm.

Para el caso de las NPs de Au recubiertas con maltosa como molécula protectora (que tiene una intensidad de interacción Au-S intermedia), con un tamaño  $R = 0.9$  nm medido por TEM [25], la banda de SPR se ajusta a la ecuación (13) si suponemos que el tamaño de las partículas es  $R = 0.6$  nm (esto es, tomando como anchura de la *blocking shell*  $r = 0.3$  nm), ver figura 13.

Por último, para las NPs de Au protegidas por dodecanotiol, que presentan una fuerte interacción Au-S, las medidas TEM indicaban un tamaño  $R = 0.7$  nm y la ausencia de banda de SPR es entendida como  $R = r$  (por lo tanto  $r = 0.7$  nm), ver figura 14.



**Figura 13.** La línea sólida corresponde a las medidas experimentales, mientras los símbolos muestran el mejor ajuste de acuerdo a la teoría de Mie, tomando como valores de  $r = 0.3$  nm.



**Figura 14.** La línea sólida corresponde a las medidas experimentales. La ausencia completa de banda de absorción se asocia con un valor  $r = 0.7$  nm.

Aunque en ambos casos, NPs de Au recubiertas con maltosa y con dodecanotiol, los átomos de la superficie del Au están enlazados a átomos de azufre, cálculos recientes indican que la interacción Au-S en la superficie de la NP depende del entorno del átomo de azufre [18], explicando de este modo los diferentes resultados obtenidos para ambas muestras.

Es interesante observar el paralelismo entre los cambios en las propiedades ópticas, la modificación de la configuración electrónica y las propiedades magnéticas de NPs de Au (que serán analizadas en mayor profundidad en los siguientes capítulos), en función de la interacción con el agente protector [14].

Mediante el estudio de medidas XANES se puede obtener información acerca de propiedades electrónicas y de la densidad electrónica de los diversos niveles. La primera resonancia en el se conoce como línea blanca y surge de las transiciones dipolares de niveles  $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}$ ,  $6s_{1/2}$  que está relacionada con la densidad de huecos en la banda  $5d$  del Au. El área bajo la línea blanca permite estudiar redistribuciones de carga.

Medidas de XANES demostraron que las NPs de Au protegidas por tetraalquilammonio, sufrían una contracción de la red periódica debido al efecto de la reducción de tamaño [12]. Asimismo tenían un incremento en las interacciones electrónica  $d-d$  y la misma densidad de electrones  $5d$  respecto al Au masivo. Estas NPs tenían un comportamiento diamagnético, al igual que el Au masivo [14].

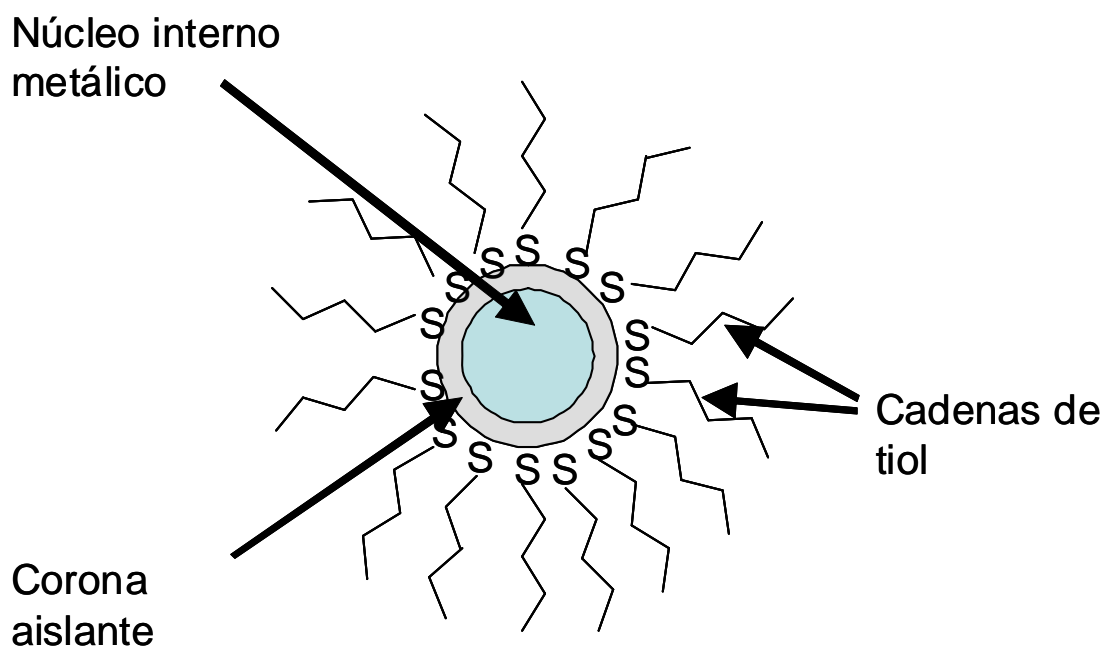
Las NPs recubiertas por dodecanotiol, presentaban un incremento en la línea blanca. Este incremento está asociado con un incremento importante en la densidad de electrones  $5d$  respecto al Au masivo, debido a la transferencia de carga desde los niveles Au ( $5d$ ) al S ( $3p$ ).

Estas NPs exhibían un comportamiento tipo ferromagnético hasta temperatura ambiente [14]. Finalmente, las partículas protegidas por maltosa, presentaban una ligera disminución en la densidad de electrones  $5d$  con respecto al Au masivo, mientras que las medidas magnéticas indicaron un débil ferromagnetismo [26]. En la tabla 1 se resumen las propiedades ópticas, magnéticas y electrónicas de las NPs de Au recubiertas con los tres tipos de moléculas.

**Tabla 1.** Relación entre las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de NPs de Au con diferentes moléculas protectoras.

<b>Muestras</b>	<b>Propiedades ópticas (SPR). <i>r</i> estimado</b>	<b>Propiedades electrónicas (XANES)</b>	<b>Propiedades magnéticas</b>
<b>Au-NR</b> <b>NPs estabilizadas con un surfactante</b> (bromuro de tetraoctilamonio) <b>Interacción débil</b>	Banda de absorción como el Au masivo. $r = 0$	Misma densidad de $e^- 5d$ que el Au <i>bulk</i>	Diamagnetismo
<b>Au-Tiol</b> <b>NPs protegidas con grupos tiol (-SH)</b> <b>Interacción fuerte</b>	Ausencia de banda de absorción $r = 0.7$ nm	Importante disminución en la densidad de $e^- 5d$ del respecto al Au <i>bulk</i>	Comportamiento de tipo ferromagnético
<b>Au-Maltosa</b> <b>NPs protegidas con grupos tiol (-SH)</b> <b>Interacción media</b>	Banda de absorción $r = 0.3$ nm	Disminución densidad de $e^- 5d$ respecto al Au <i>bulk</i>	Débil Comportamiento de tipo ferromagnético

El modelo propuesto, además de concordar con los datos experimentales, puede explicar también la controversia sobre el carácter metálico o aislante de las NPs de Au protegidas por alcanotioles. Para NPs con tamaños inferiores a 2 nm, muchos autores han observado un comportamiento en las NPs donde la carga electrónica está localizada [14,27,28], mientras otros estudios han demostrado la presencia de electrones libres [23]. De acuerdo a nuestro modelo, ver figura 15, las partículas tienen dos zonas diferenciadas. Una corona esférica exterior, donde los electrones estarían localizados, debido al enlace Au-S, y por lo tanto tiene un comportamiento aislante. El tamaño de esta corona, como hemos visto, es de 0.7 nm para NPs de Au protegidas por dodecanotiol. El núcleo interno de la partícula, tendría un comportamiento metálico, ya que los electrones pueden moverse libremente. De este modo, NPs con radios superiores a 1 nm, presentaran un comportamiento metálico y la banda de absorción está siempre presente, debido a las propiedades del núcleo de la partícula, donde los electrones pueden oscilar. Sin embargo, para NPs con radios inferiores a 0.7 nm, la corona aislante rellena todo el volumen de la NP, por lo tanto toda la carga está ligada, la banda de absorción de plasmones está ausente y las NPs presentan un carácter aislante. En el límite entre estos dos tamaños, ligeros cambios en los métodos de preparación, y por lo tanto en la interacción Au-S, pueden determinar el comportamiento en el cual está la NP y por lo tanto, el hecho de que sus propiedades sean metálicas o aislantes. Estudios recientes, mostraron que los alcanotioles se pueden enlazar no solo a los átomos externos de la partícula sino también a átomos internos de Au, incrementando de este modo la anchura de la *blocking shell* [14]. Este hecho puede explicar los resultados contradictorios obtenidos por diferentes autores cuando las NPs tienen un tamaño de este orden.



**Figura 15.** Esquema de una NP de Au recubierta por dodecanotiol, compuesta por un núcleo metálico y con una corona exterior donde la carga está localizada y los electrones no pueden oscilar libremente.

### **3.8. Plasmones de superficie en láminas de oro.**

El estudio realizado sobre las propiedades de los plasmones de superficie en NPs de Au, se ha extendido al caso de láminas delgadas de Au. Como ocurre en el caso de NPs, la fracción de átomos de superficie para el caso de las superficies aumenta considerablemente respecto al material masivo. Esto unido a la pérdida de simetría y a la posibilidad de que estos átomos de superficie formen enlaces con otras especies químicas, conlleva la aparición de diferentes propiedades físicas a las del material *bulk*.

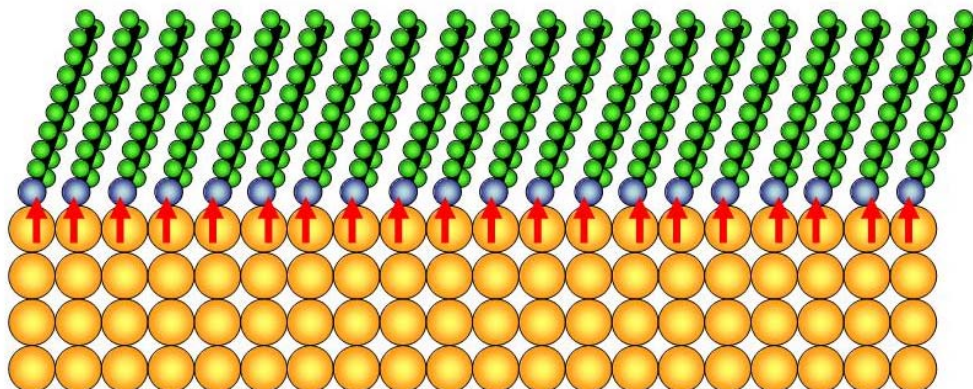
Como para el caso de las NPs, hemos estudiado la absorción de plasmones de superficie para el caso de láminas delgadas de Au. Las características del plasmón-polaritón de superficie, dependen

fuertemente de las especies químicas adsorbidas en la intercara metal-aire. Es interesante indicar que un creciente número de biosensores están siendo desarrollados, basándose en esta dependencia [29].

Las medidas de SPR en láminas de Au han sido llevadas a cabo en la configuración Kretschmann-Raether [5], tanto en superficies de Au limpias como en otras recubiertas con dodecanotiol. Las láminas delgadas se han crecido mediante evaporación térmica en vacío, sobre sustratos de borosilicato. Para asegurar que las láminas son planas a nivel atómico, las muestras fueron tratadas mediante *flame annealing*, es decir puestas hasta tres veces bajo una llama de soplete durante unos 15 segundos. Esto asegura la formación de terrazas monoatómicas del orden de nanómetros.

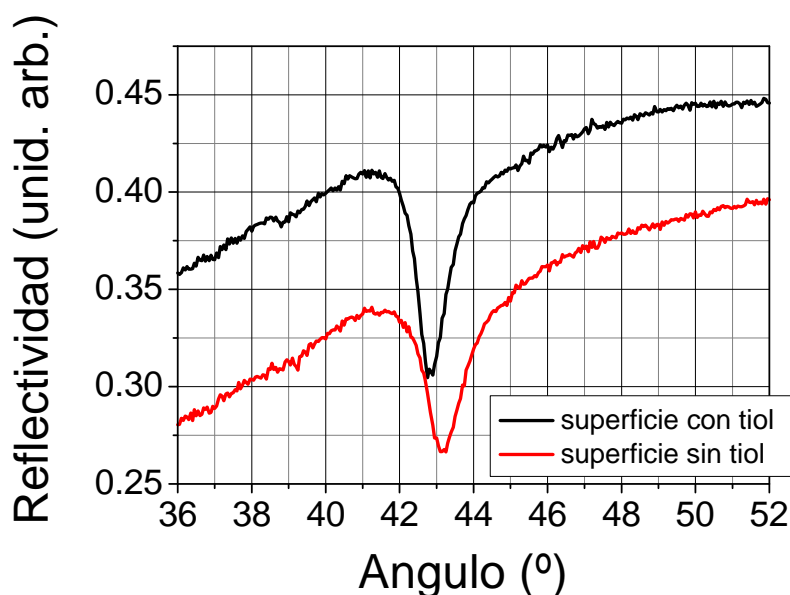
La adsorción de moléculas de alcanotioles sobre el Au, *tiolización*, se llevo a cabo siguiendo los procedimientos descritos en la literatura [30]. Brevemente: las láminas de Au se sumergieron durante unas 15 horas en una solución 3 mM de 1-dodecanotiol en etanol. En un primer paso se produce la adsorción de moléculas por medio del enlace Au-S y posteriormente su autoordenación, lo que lleva a la formación de una *self-assembled monolayer* (SAM). Posteriormente la muestra se aclara con agua destilada y se seca bajo un flujo de N<sub>2</sub>. La figura 16, muestra un esquema de una SAM.

Para llevar a cabo las medidas de reflectividad, las láminas se colocaron en un prisma acoplado ópticamente con el adecuado *index matching liquid*. La dependencia angular de la reflectividad se midió utilizando un láser de He-Ne p-polarizado.



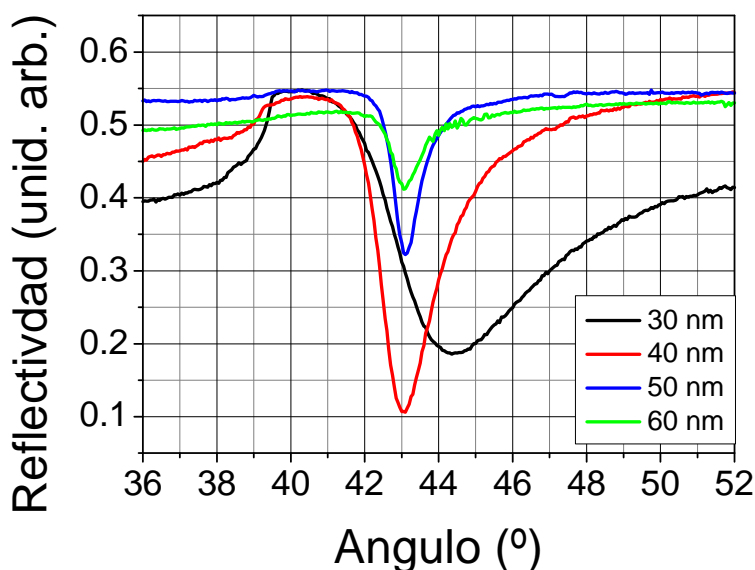
**Figura 16.** Esquema de una *self assembled monolayer* formada por las moléculas de alcanotiol enlazadas a los átomos de superficie del Au.

La figura 17 muestra las reflectividades medidas en una lámina de Au, antes y después de la *tiolización*. La excitación de los plasmones de superficie por la luz produce su absorción y una profunda disminución de la reflectividad. Se observa claramente que la presencia de dodecanotioles desplaza el máximo de reflectancia hacia valores más altos y la banda se ensancha. Modelos teóricos, basados en las ecuaciones de reflectividad de Fresnel para un sistema de N-capas, predicen que el efecto de los alcanotioles es simplemente introducir una capa con un índice de refracción diferente sobre la superficie de Au. De esta manera, la banda SPR debería desplazarse en la dirección observada, pero con menor magnitud y sin el incremento en la anchura observado experimentalmente [31]. Por lo tanto, podemos suponer que la capa de alcanotioles no es solamente una capa inerte sobre la superficie, si no que interacciona con la lámina de Au modificando de alguna manera sus propiedades electrónicas.



**Figura 17.** Medidas de reflectancia de la resonancia de plasmones de superficie en una lamina de Au limpia (curva superior) que posteriormente fue *tiolizada* (curva inferior). Se observa un desplazamiento en el ángulo de extinción y un ensanchamiento del pico.

Con el objeto de analizar esta hipótesis, hemos medido la dependencia de de SPR con el espesor de la película de Au, sin ningún recubrimiento. Los resultados, que se muestran en la figura 18 muestran claramente que para las láminas más finas, el pico de la resonancia de los plasmones de superficie, se desplaza hacia valores más altos y la banda se ensancha. Estos resultados sugieren que como para el caso de las NPs, el enlace del azufre del grupo tiol, puede bloquear parcialmente las oscilaciones del plasma de la lámina de Au cerca de la interfase, por lo tanto reduciendo la anchura efectiva de la lámina, como ocurría para el caso de las NPs descrito anteriormente.



**Figura 18.** Medidas de reflectancia de la resonancia de plasmones de superficie en láminas de Au limpias con diferentes espesores, desde los 30 nm hasta los 60 nm.

### 3.9. Conclusiones.

En conclusión, se ha propuesto un modelo para describir los efectos en las propiedades de la SPR de las moléculas que interaccionan fuertemente con las partículas. El agente protector localiza la carga en una corona esférica situada en la superficie de la NP. El tamaño de esta corona depende de la intensidad de la interacción entre los átomos de la partícula y los de la molécula que la recubre. Mientras, el núcleo de la NP conserva las propiedades metálicas. El modelo no utiliza parámetros fenomenológicos, si no otros con un significado físico claro, como son la anchura de la corona donde la carga está localizada y los electrones no pueden oscilar libremente. La expresión propuesta para la banda de absorción, puede conciliar los resultados aparentemente contradictorios hallados por diferentes autores en este tipo de materiales. El modelo ha sido testado con resultados experimentales, obtenidos tanto en este trabajo como otros hallados en la bibliografía, mostrando un excelente

acuerdo. Del mismo modo ha resultado satisfactorio tanto cambiando el tamaño de las partículas como cambiando la molécula protectora, demostrando que las propiedades de las partículas pueden ser modificadas no solo mediante la disminución del tamaño, si no también por la molécula protectora y la fuerza de la interacción entre el Au y el agente protector. Se han interrelacionado las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de NPs de Au en función de la interacción con las moléculas protectoras.

Por último se ha extendido el estudio hacia las láminas de Au recubiertas por dodecanotiol, obteniéndose de nuevo una modificación en la absorción óptica debida a la interacción de átomos de Au y S, que provoca la localización de las cargas electrónicas superficiales.

### 3.10. Referencias.

---

- [1]. U. Kreibig y M. Völlmer. “*Optical Properties of Metal Clusters*”. Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [2]. H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig y M. Völlmer. “*Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping*”. *Phys. Rev. B* **48**, 18178 (1993).
- [3]. W. Fritzsche y T. A. Taton. “*Metal nanoparticles as labels for heterogeneous, chip-based DNA detection*”. *Nanotechnology* **14**, R63 (2003).
- [4]. M. C. Daniel y D. Astruc. “*Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology*”. *Chem. Rev.* **104**, 293 (2004).
- [5]. H. Raether. “*Surface Plasmons*”. Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [6]. J. A. Creighton y D. G. Eadon. “*Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements*”. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 3881 (1991).
- [7]. H. C. Hulst. “*Light scattering by small particles*”. Willey, New York (1957).
- [8]. G. Mie. “*Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*”. *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
- [9]. N. W. Ashcroft y N. D. Mermin. “*Solid State Physics*”. Saunders Collage, Philadelphia (1976).
- [10]. M. A. García. “*Aplicación de espectroscopías ópticas al estudio de recubrimientos sol-gel y cerámicas tenaces*”. Tesis Doctoral, Madrid (1999).
- [11]. M. A. Garcia, S.E. Paje y J. Llopis. “*A simple model for evaluating the optical absorption spectrum from small Au-colloids in sol-gel Films*”. *Chem. Phys. Lett.* **315**, 313 (1999).
- [12]. P. Zhang y T. K. Sham. “*Tuning the electronic behaviour of Au nanoparticles with capping molecules*”. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 736 (2002).
- [13]. P. Zhang y T. K. Sham. “*X-Ray Studies of the Structure and Electronic Behavior of Alkanethiolate-Capped Gold Nanoparticles: The Interplay of Size and Surface Effects*”. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 245502 (2003).
- [14]. P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés y A. Fernández. “*Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Thiol-Capped Gold Nanoparticles*”. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 087204 (2004).

- [15]. H. Häkkinen, R. N. Barnett y U. Landman. “*Electronic Structure of Passivated Au<sub>38</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>24</sub> Nanocrystal*”. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3264 (1999).
- [16]. S. Pal, M.K. Sanyal, N. S. John y G. U. Kulkarni. “*Formation of a rectifier with gold nanoclusters: X-ray reflectivity and atomic force microscopy measurements*”. *Phys. Rev. B* **71**, 121404(R) (2005).
- [17]. D. Krügger, H. Fuchs, R. Rosseau, D. Marx y M. Parrinello. “*Interaction of short-chain alkane thiols and thiolates with small gold clusters: Adsorption structures and energetics*”. *J. Chem. Phys.* **115**, 4776 (2001).
- [18]. C. Majumder, T. M. Briere, H. Mizuseki y Y. Kawazoe. “*Structural investigation of thiophene thiol adsorption on Au nanoclusters: Influence of back bonds*”. *J. Chem. Phys.* **117**, 2819 (2002).
- [19]. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. Schiffrin y R. Whyman. “*Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System*”. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 801, (1994).
- [20]. A. G. Barrientos, J. M. de la Fuente, T. C. Rojas, A. Fernández y S. Penadés. “*Gold Glyconanoparticles: Synthetic Polyvalent Ligands Mimicking Glycocalyx-Like Surfaces as Tools for Glycobiological Studies*”. *Chem. Eur. J.* **9**, 1909 (2003).
- [21]. M. T. Reetz y M. Maase. “*Redox-Controlled Size-Selective Fabrication of Nanostructured Transition Metal Colloids*”. *Adv. Mater.* **11**, 773 (1999).
- [22]. J. Zheng, C. Zhang y R. M. Dickson. “*Highly Fluorescent, Water-Soluble, Size-Tunable Gold Quantum Dots*”. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 077402 (2004).
- [23]. G. C. Lica, B. S. Zelakiewicz, M. Constatinescu y Y. Tong. “*Charge Dependence of Surface Plasma Resonance on 2 nm Octanethiol-Protected Au Nanoparticles: Evidence of a Free-Electron System*”. *J. Phys. Chem. B* **108**, 19896 (2004).
- [24]. M. A. Garcia, J. de la Venta, P. Crespo, J. Llopis, S. Penadés, A. Fernández y A. Hernando. “*Surface plasmon resonance of capped Au nanoparticles*”. *Phys. Rev. B* **72**, 241403(R) (2005).
- [25]. P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, M. Multigner, D. Alcántara, J. M. de la Fuente, S. Penadés y A. Hernando. “*Fe Impurities Weaken the Ferromagnetic Behavior in Au Nanoparticles*”. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 117203 (2006).

- [26]. J. M. de la Fuente, D. Alcántara, P. Eaton, P. Crespo, T. C. Rojas, A. Fernández, A. Hernando y S. Penadés. “*Gold and Gold-Iron Oxide Magnetic Glyconanoparticles: Synthesis, Characterization and Magnetic Properties*” *J. Phys. Chem. B* **110**, 13021 (2006).
- [27]. D. G. Duff, A. Baiker y P. P. Edwards. “*A new hydrosol of gold clusters*”. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 96 (1993).
- [28]. M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar y R. L. Whetten. “*Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules*”. *J. Phys. Chem B* **101**, 3706 (1997).
- [29]. J. Homola. “*Surface Plasmon Resonance Based Sensors. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, Vol 4*”. Springer-Verlag, Berlin (2006).
- [30]. C. Tromas, P. Eaton, J. Mimault, J. Rojo y S. Penadés. “*Structural Characterization of Self-Assembled Monolayers of Neoglycoconjugates Using Atomic Force Microscopy*”. *Langmuir* **21**, 6142-6144, (2005).
- [31]. M. Yamamoto. “*Surface Plasmon Resonance (SPR) Theory: Tutorial*”. *Review of Polarography* **48**, 209 (2002).



## ***CAPÍTULO 4.***

# ***DEPENDENCIA DEL MAGNETISMO CON EL TAMAÑO EN NANOPARTÍCULAS DE ORO PROTEGIDAS POR DODECANOTIOL.***

### ***4.1. Introducción.***

En el capítulo anterior hemos propuesto un modelo *core/shell* para explicar el comportamiento de la banda de absorción de plasmones de superficie. Para confirmar este modelo y ver la influencia que pueda tener en el comportamiento magnético, en este capítulo se estudia el efecto del tamaño en las propiedades magnéticas de las NPs de Au recubiertas con dodecanotiol, ya observado en NPs de 1.4 nm [1]. Hemos visto en la introducción como la fracción de átomos de superficie crece al disminuir el tamaño de partícula. De este modo, para NPs pequeñas, la importancia de la corona esférica es mayor y por tanto las propiedades que dependan de esta zona se deben ver alteradas en mayor medida.

El comportamiento de tipo ferromagnético es fuertemente dependiente del tamaño. Veremos como NPs de Au de 15 nm recubiertas por dodecanotiol exhiben el esperado comportamiento diamagnético, mientras las de menor tamaño presentan el sorprendente comportamiento de tipo ferromagnético con histéresis hasta temperatura ambiente y sin ningún indicio de superparamagnetismo.

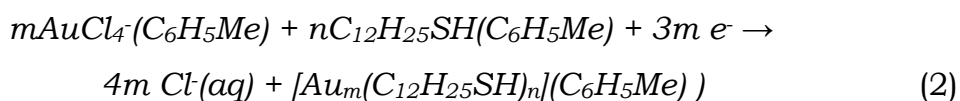
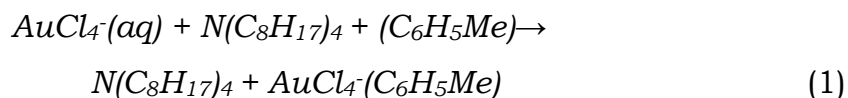
En primer lugar se describe el proceso de síntesis química de las partículas. Se caracterizan estructuralmente por XRD, AFM y TEM. Posteriormente se muestran los resultados de la caracterización óptica y magnética, dando como resultado más importante la dependencia del magnetismo con el tamaño, que disminuye hasta hacerse inapreciable para partículas de 15 nm. Este hecho confirma el modelo de núcleo-corteza ya propuesto en el capítulo anterior para explicar el comportamiento de la absorción óptica.

## **4.2. Síntesis y caracterización estructural de NPs de Au protegidas por dodecanotiol.**

La síntesis química de las NPs metálicas consiste en la reducción de la sal metálica precursora en fase líquida (para liberar iones Au que tienden a aglomerarse) en presencia del agente protector que, debido a la formación de enlaces o mediante interacciones electrostáticas, aísla a los *clusters* metálicos, impidiendo así su crecimiento.

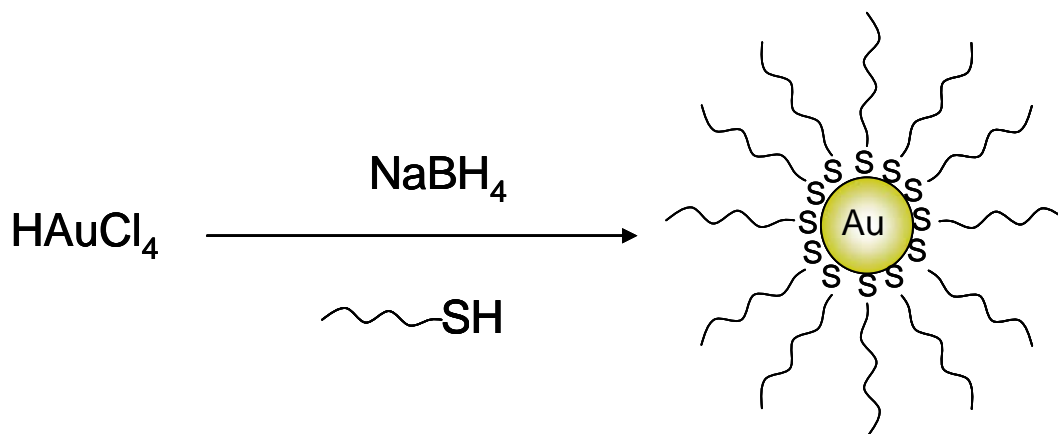
Las NPs de Au recubiertas con dodecanotiol, se han sintetizado siguiendo el método de Brust [2]. Según este método, una sal metálica de oro, ácido tetracloroaurico (III) ( $\text{HAuCl}_4$ ), en disolución acuosa se transfiere a un medio orgánico, tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ ). Para ello se utiliza un agente de transferencia de fase, el bromuro de tetraoctilamonio TOAB [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}(\text{Br})$  ó  $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4$ ]. Una vez separada esta fase orgánica se

añade el agente protector, en nuestro caso dodecanotiol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ ) ó  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ . Finalmente, la sal metálica se reduce añadiendo borohidruro sódico ( $\text{NaBH}_4$ ) en disolución acuosa. Las ecuaciones de la reacción química son las siguientes.



A continuación se explica la síntesis con más detalle: a una disolución de TOAB, 80 mM en 80 ml de tolueno, se le añaden 30 ml de una solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$ , 30 mM, bajo una agitación vigorosa, ecuación (1). El color amarillo, característico de la disolución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$ , cambia rápidamente a un color anaranjado, a medida que el  $\text{HAuCl}_4$  se transfiere a la fase orgánica. Pasados unos minutos, cuando se ha completado la reacción de transferencia de fase, se separa la fase orgánica de la acuosa y a la primera se le añade la cantidad deseada de dodecanotiol. Se continúa agitando la disolución, que cambia de color hacia un amarillo muy claro, casi incoloro después de 5 minutos. Pasado este tiempo se añade el reductor,  $\text{NaBH}_4$  en solución acuosa, 25 ml 0.4 M, ecuación (2). La reducción de la sal de oro se produce bruscamente, cambiando el color hacia un tono muy oscuro, casi negro. La fase orgánica se vuelve a separar y se evapora hasta 10 ml en un rotavapor y se mezcla con 400 ml de etanol. La mezcla se guarda en un congelador al menos 4 horas. En este paso prácticamente todas las NPs se depositan el fondo del recipiente. Finalmente se filtra y se lava con etanol para eliminar al máximo restos orgánicos. El producto resultante, es fácilmente soluble en disolventes orgánicos apolares, como el tolueno. Esto nos permite disolver fácilmente las partículas, para tenerlas en fase líquida de nuevo.

La figura 1 muestra el esquema de una NP de Au recubierta con dodecanotiol, sintetizada mediante el método de Brust.



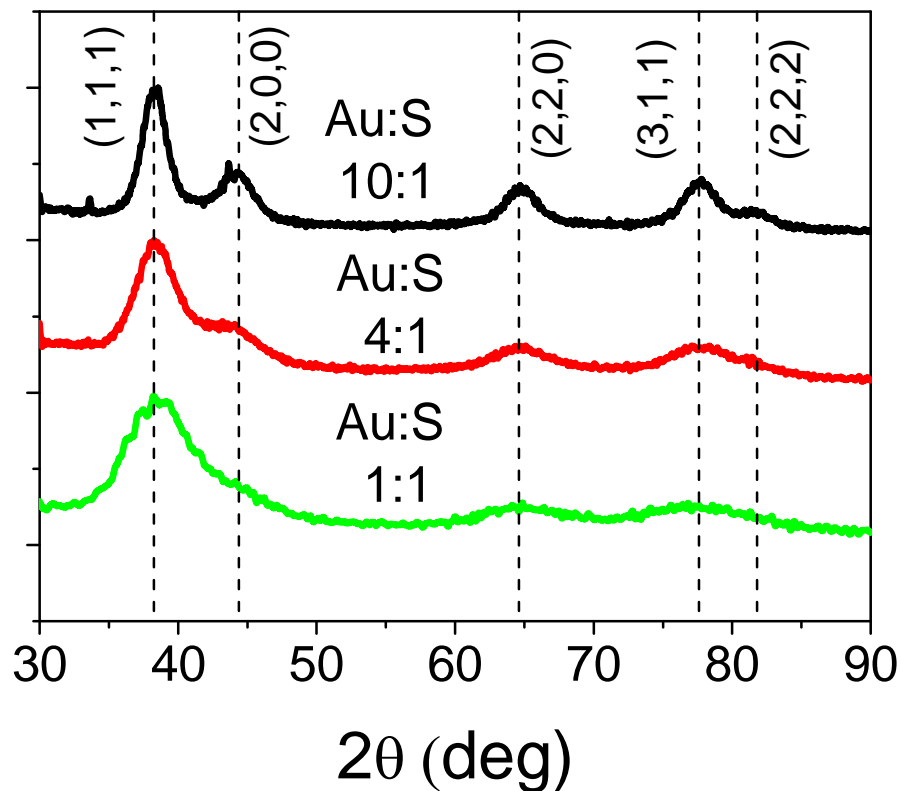
**Figura 1.** Esquema de una nanopartícula de Au recubierta con dodecanotiol.

Son muchos los factores que afectan a la cinética de la reacción química. El tamaño de las partículas, está controlado principalmente por la relación molar de la sal metálica respecto al grupo tiol  $\text{AuCl}_4^-$  : RSH (Au:S en adelante). Otros factores que afectan son la temperatura y el ritmo de aporte del reductor [3,4]. El incremento en la cantidad de dodecanotiol produce una disminución del tamaño de las NPs, ya que los *clusters* metálicos se ven rápidamente recubiertos por el exceso de dodecanotiol presente en la reacción y que impide que continúe el crecimiento de las partículas. Por otra parte, cuanto más rápido se incorpore el reductor a la reacción, la distribución de tamaños de NPs será más estrecha. Por lo tanto, actuando sobre estos parámetros, podemos conseguir un buen control sobre el tamaño de las NPs.

Hemos sintetizado tres conjuntos de NPs, con relaciones molares Au:S, 10:1, 4:1 y 1:1, a temperatura ambiente y añadiendo el reductor gota a gota en unos 30 segundos. Las muestras con más cantidad de oro, presentan una textura de tipo polvo y exhiben el brillo característico del oro metálico en algunas zonas. Por el contrario, las

muestras con mayor proporción de dodecanotiol, son oscuras, prácticamente negras y su textura es como una cera o un betún.

En un primer paso, las NPs se caracterizan mediante XRD. La figura 2 muestra los difractogramas para las tres muestras analizadas. Como puede apreciarse, las NPs de Au presentan una estructura FCC, al igual que el oro masivo. Todos los máximos corresponden a planos cristalinos, como se indica en la figura. Se aprecia claramente un ensanchamiento en los máximos de difracción cuando disminuye la relación molar Au:S, confirmando que hay una disminución en el tamaño de las partículas.



**Figura 2.** Difractogramas de rayos X para las tres series de NPs con diferente relación molar Au:S. Las líneas discontinuas representan los máximos correspondientes a la estructura FCC del oro.

Para partículas de estas dimensiones tan pequeñas, asumir que existe una estructura cristalina y simetría traslacional, que es esencial para aplicar la fórmula de Scherrer, es a menudo erróneo [5]. Además, la obtención de un tamaño medio del cristal (o del dominio coherente de difracción), no ofrece ninguna información acerca de la distribución de tamaño de las NPs. Por lo tanto hay que acudir a técnicas de microscopía para obtener el tamaño de partícula y su distribución de tamaños.

Utilizando la ley de Scherrer (ecuación 2, capítulo 2), si podemos hacer una estimación del valor mínimo del tamaño medio del cristal. Aplicando la ecuación obtenemos valores  $(2.4 \pm 1)$  nm,  $(4.2 \pm 1)$  nm y  $(9.7 \pm 1)$  nm, para las partículas con relación molar Au:S 1:1, 4:1 y 10:1, respectivamente.

### **4.3. Estudio de las NPs por AFM y TEM.**

La disminución en tamaño, a medida que la cantidad de dodecanotiol se incrementa, se ha confirmado por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Mientras la caracterización de las NPs mediante TEM es relativamente sencilla, su estudio con un AFM estándar no es trivial, ya el tamaño de las NPs es cercano al límite de resolución de dicho instrumento. Las condiciones deben de ser por tanto óptimas y se describen a continuación.

Las imágenes de AFM sobre mica se han tomado con un microscopio *Standard Cervantes AFM microscope* de Nanotec, como el descrito en el capítulo 2. Los *cantilevers* utilizados son de forma rectangular, de SiN Olympus, con puntas piramidales y frecuencia de

resonancia de 77 kHz. Las imágenes se han analizado con el programa WSxM [6].

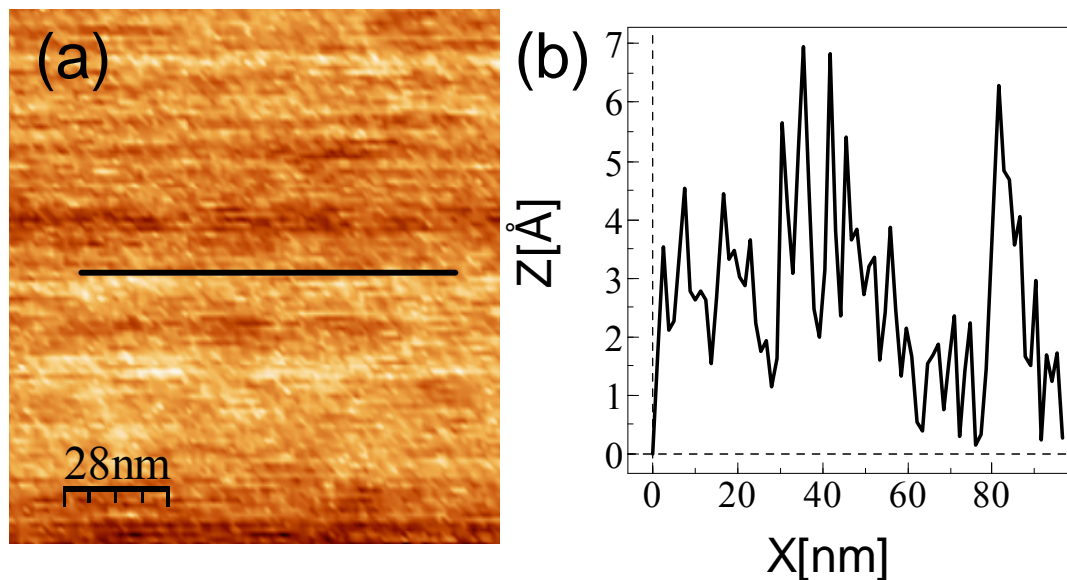
Para observar NPs con un microscopio AFM debemos alcanzar dos condiciones. La primera, la rugosidad del sustrato debe ser aproximadamente un orden de magnitud inferior que el tamaño de la partícula; para nuestro caso esto es  $\sim 0.4$  nm. La segunda es que la resolución de la medida sea de este mismo orden de magnitud.

Es posible utilizar varios sustratos para obtener imágenes de NPs: mica, grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), cuarzo u otros [7]. En nuestro caso, se utiliza mica comercial como sustrato. Es fácil obtener superficies muy planas de mica, con terrazas atómicas del orden de nanómetros, mediante exfoliación. Dichas superficies se degradan fácilmente en unos pocos días cuando se trabaja al aire, debido a la humedad del ambiente y a la acumulación de suciedad sobre la superficie. Por tanto, las superficies utilizadas se obtienen a partir de exfoliar una lámina de mica inmediatamente antes del depósito de la muestra y la medida.

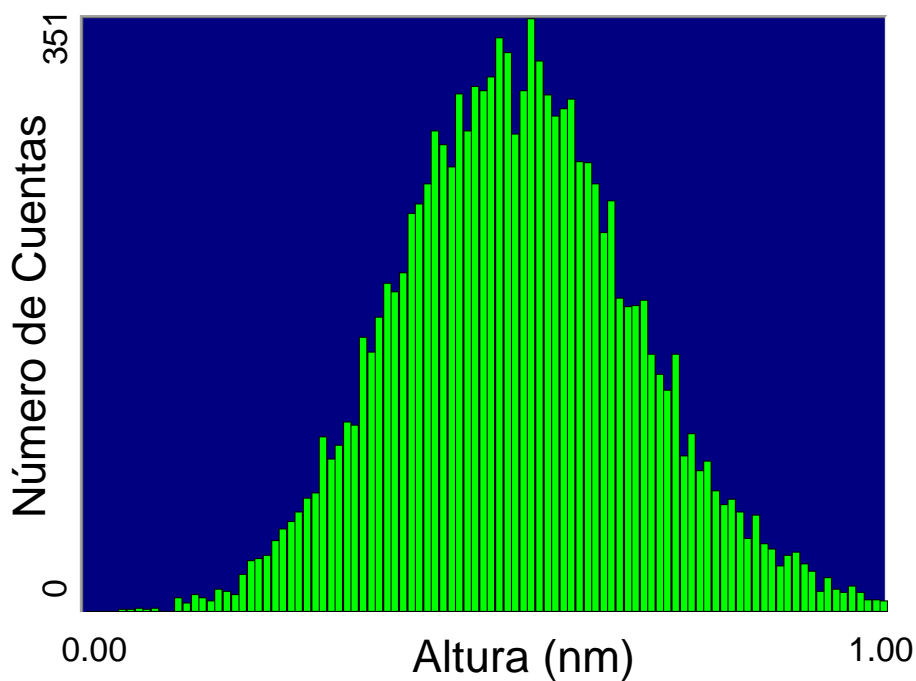
La exfoliación se lleva a cabo simplemente pegando un trozo de cinta adhesiva sobre una cara de la lámina de mica y retirándola con un movimiento firme. La figura 3 muestra una imagen de un sustrato de mica después de ser exfoliado, mostrando una rugosidad de aproximadamente 0.4 nm en 100 nm de distancia, suficientemente pequeña como para observar NPs de unos pocos nm de tamaño.

Si empleamos la herramienta del programa WSxM que permite hacer un análisis de la rugosidad de la muestra, figura 4, obtenemos para el sustrato de mica exfoliada una altura media de 0.53 nm y una rugosidad media de 0.12 nm. Estos valores confirman que el sustrato

tiene una rugosidad que es un orden de magnitud inferior al de la NPs que deseamos medir.



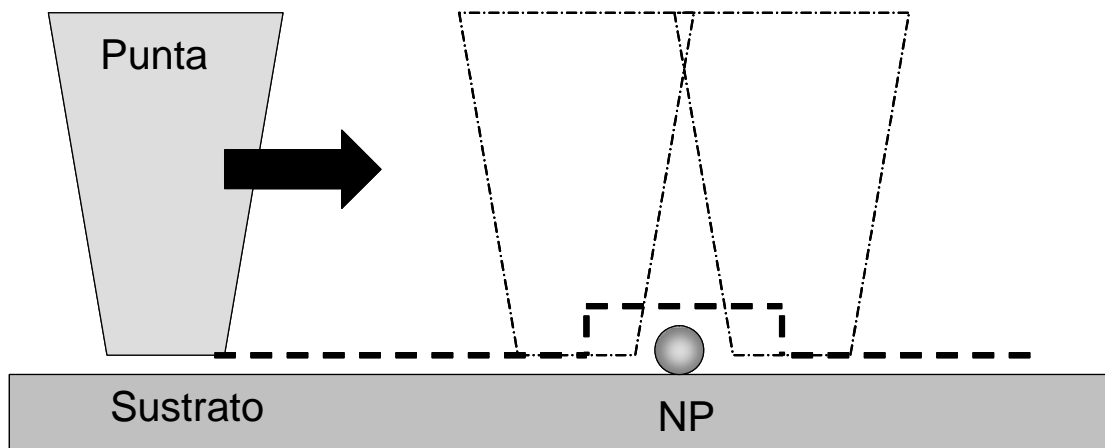
**Figura 3.** (a) Imagen AFM de un sustrato de mica, recién exfoliado. (b) Perfil a lo largo de la línea indicada en (a).



**Figura 4.** Análisis de la rugosidad del sustrato de mica exfoliado.

La resolución de las medidas con AFM se puede incrementar maximizando la relación señal respecto al ruido (S/N). Las imágenes se toman en el llamado modo *tapping*, descrito en el capítulo 2, que mide las modificaciones de la amplitud (o de la fase) de oscilación debido a las interacciones punta-muestra. Trabajamos a amplitud constante: el sistema mueve el *cantilever* arriba y abajo para mantener constante la amplitud de oscilación. Este movimiento vertical, necesario para mantener la amplitud de oscilación constante mientras se escanea la muestra, reproduce su topografía. El modo contacto no es adecuado para trabajar en estos sistemas, ya que las NPs no están fuertemente unidas al sustrato. La masa de la punta es varios ordenes de magnitud mayor que las NPs, por lo que la fuerza lateral podría mover las NPs a lo largo de la superficie [8,9].

Es conveniente aclarar que toda la información del tamaño de las NPs a partir de AFM se debe obtener de las curvas de altura, y no de la anchura, debido al efecto de convolución punta-muestra: las puntas tienen cierta anchura en su extremo, que puede ser del orden de decenas de nanómetros, figura 5.



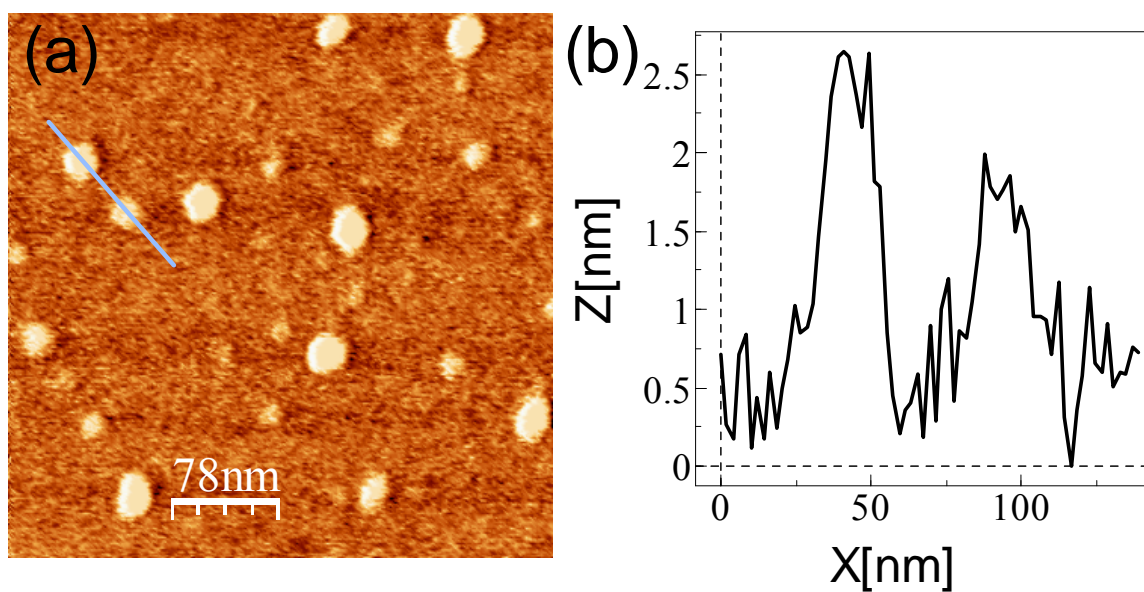
**Figura 5.** Perfil del desplazamiento de una punta de AFM sobre una NP al escanear un sustrato. La anchura medida es mayor que el tamaño de la NP, mientras la altura es igual al diámetro de la NP.

Como se aprecia en la figura 5, el perfil del desplazamiento lateral cuando se escanea una NP será al menos igual a la anchura de la punta, que es claramente mayor que el tamaño de la partícula. Por el contrario, la altura máxima que alcanza la punta sí se ajusta bastante bien al tamaño de la partícula. Por lo tanto, toda la información debe obtenerse de la altura y no de la anchura de los perfiles de desplazamiento.

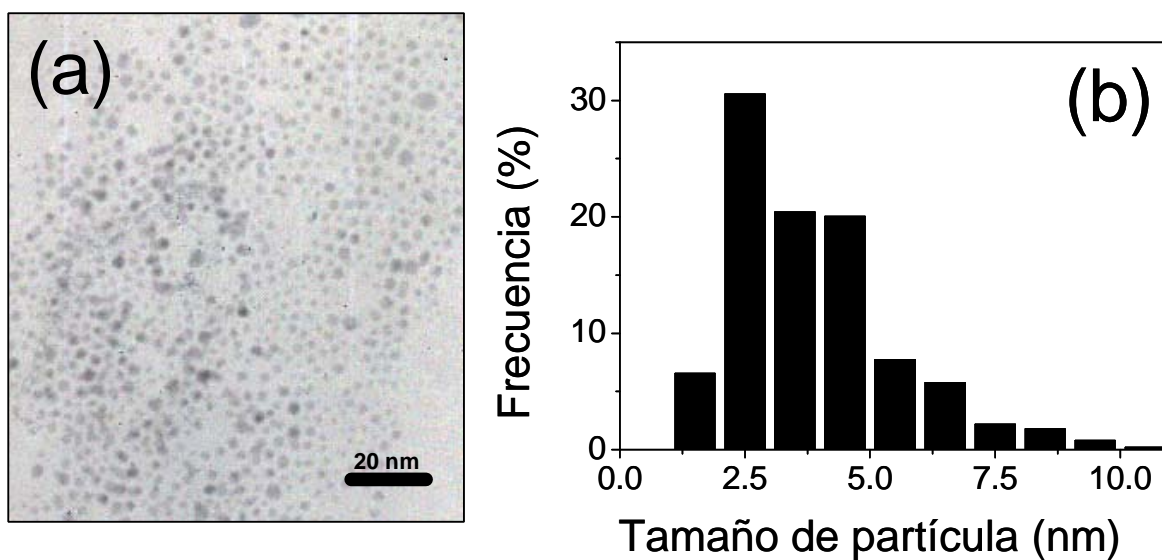
Para observar las partículas individualmente, deben estar dispersas en disolventes apropiados. De nuevo el efecto de convolución punta-muestra debe tenerse en cuenta. Si las NPs están fuertemente agregadas o la distancia entre partículas es pequeña, la punta de AFM no puede discriminar partículas individuales. Para dispersar apropiadamente las partículas, aproximadamente 1 mg de la muestra conteniendo las NPs de Au se disuelve en 50 ml de tolueno. La solución debe ser prácticamente incolora para tener una dispersión suficiente de partículas y evitar su agregación, hecho que dificultaría extremadamente su visualización. Las disoluciones conteniendo las partículas se someten a agitación mediante ultrasonidos al menos durante 5 minutos. Inmediatamente después, una o dos gotas de la disolución se depositan sobre la mica exfoliada y se evaporaron bajo un ligero flujo de N<sub>2</sub>.

La figura 6 muestra la imagen de AFM de las NPs con relación molar Au:S 1:1 y el perfil de altura, indicando un tamaño de 2.5 nm.

Este tamaño está de acuerdo con la caracterización TEM para este mismo conjunto de NPs, con un tamaño medio de 2.5 nm, figura 7. Estos tamaños son similares al obtenido a partir de los difractogramas de rayos X.



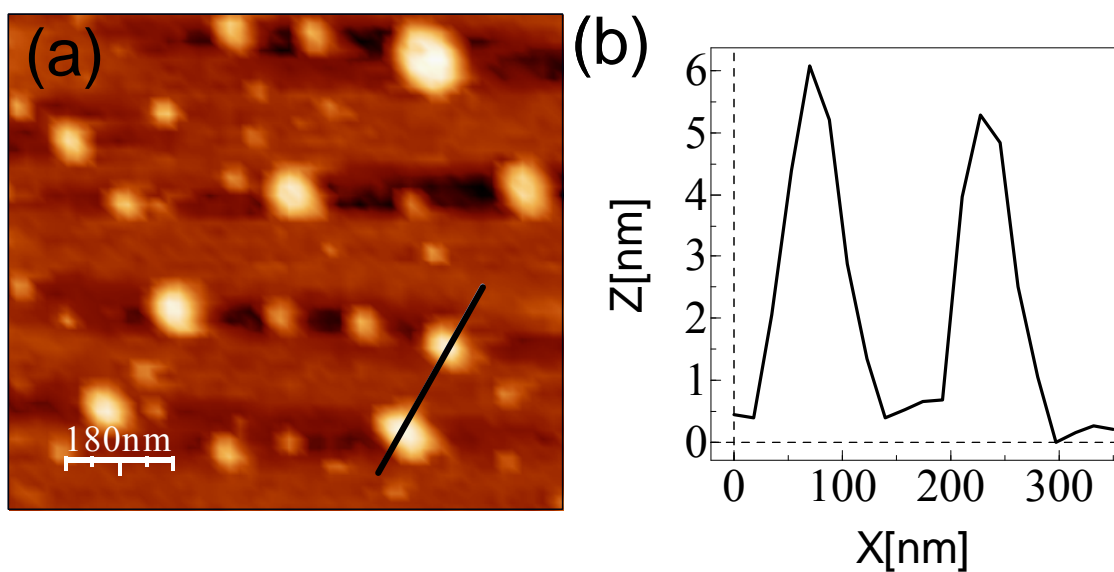
**Figura 6.** (a) Imagen de AFM para la muestra de NPs de Au con relación molar 1:1. (b) Perfil de tamaño a lo largo de la línea indicada en (a).



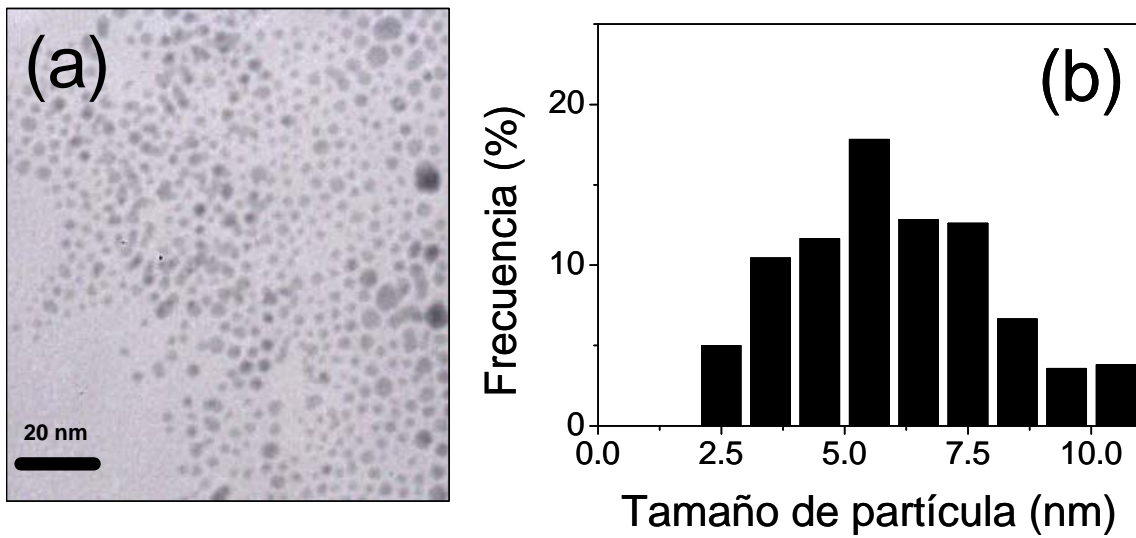
**Figura 7.** (a) Imagen de TEM a campo claro para las muestras Au:S 1:1. (b) Distribución de tamaños de partículas.

Para el caso de partículas con relación molar Au:S 4:1, se espera un mayor tamaño que para las muestras anteriores. Efectivamente, esto se confirma de nuevo con microscopía AFM y TEM. El tamaño es de aproximadamente unos 6 nm, figuras 8 y 9, algo mayor que el hallado a partir de los datos XRD.

Podemos destacar en este punto que la información sobre el tamaño de las partículas obtenida por AFM a partir de las curvas de altura es bastante fiable, ya que los tamaños concuerdan con los obtenidos por una técnica más directa como es el TEM. Desde un punto de vista absolutamente práctico, el hecho de tener a nuestra entera disposición un microscopio AFM nos ha llevado en muchas ocasiones a obtener la información con esta técnica, sin tener que recurrir a servicios externos para obtener los datos necesarios.

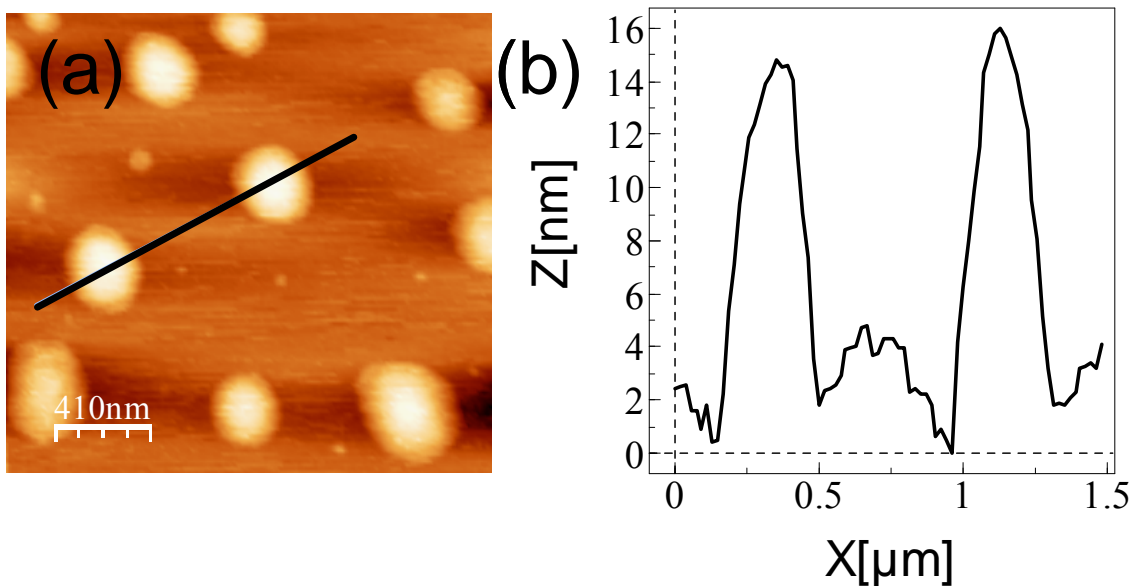


**Figura 8.** (a) Imagen de AFM para la muestra de NPs de Au con relación molar Au:S de 4:1. (b) Perfil de tamaño a lo largo de la línea indicada en (a).



**Figura 9.** (a) Imagen de TEM a campo claro para las muestras Au:S 4:1. (b) Distribución de tamaños de partículas.

Finalmente, figura 10, las NPs más grandes son las que tienen una relación molar Au:S de 10:1, obteniéndose valores de unos 15 nm, mayor que el obtenido a partir de XRD.

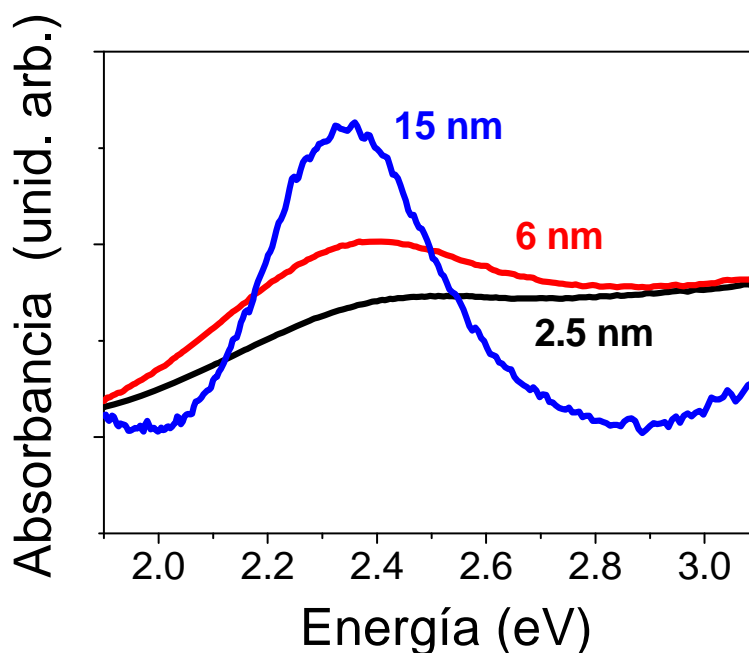


**Figura 10.** (a) Imagen de AFM para la muestra de NPs de Au con relación molar Au:S de 10:1. (b) Perfil de tamaño a lo largo de la línea indicada en (a).

#### 4.4. Estudio de la absorción óptica.

A continuación se analiza la absorción óptica de los tres conjuntos de partículas. Como se explicó en el anterior capítulo la resonancia de plasmones de superficie (SPR) es la propiedad óptica más destacable de las NPs metálicas [10,11,12]. La banda de absorción depende del tamaño de las partículas y también de la interacción con la molécula protectora [13].

La figura 11 muestra el espectro de absorción óptica para las NPs de 2.5 nm, 6 nm y 15 nm. La banda de absorción está centrada en 2.38 eV, unos 520 nm en longitud de onda.

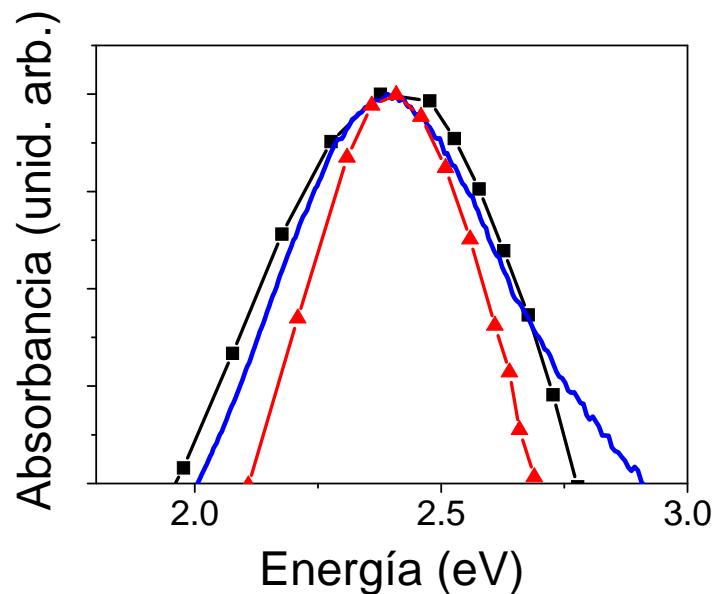


**Figura 11.** Banda de absorción óptica para NPs de Au protegidas con dodecanotiol con tamaños de 15 nm, 6 nm y 2.5 nm.

La disminución del tamaño va acompañada, como era de esperar, de un ensanchamiento en la banda de absorción. De hecho, como hemos visto, para partículas de Au de 1.5 nm recubiertas con

dodecanotiol, la banda de absorción desaparece completamente [1,13]. Las NPs de 2.5 nm presentan una banda claramente más ancha que las de 6nm. Las NPs de 15 nm muestran la banda de absorción más estrecha.

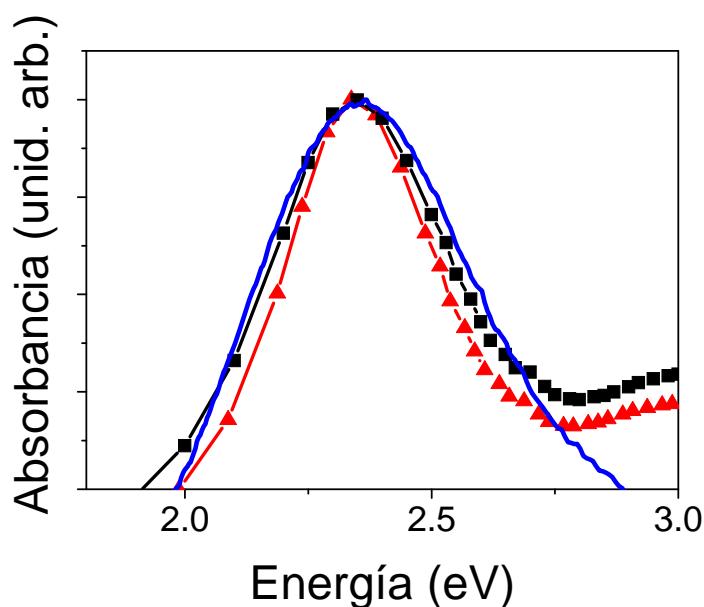
El efecto de la molécula protectora en la banda de absorción se estudió en el capítulo anterior. La figura 12 muestra la absorción experimental, después de una corrección lineal del fondo y los cálculos teóricos siguiendo la teoría de Mie para las NPs de 2.5 nm. El mejor ajuste entre experimento y teoría se alcanza de nuevo si consideramos que el tamaño efectivo de la partícula, esto es la región donde los electrones pueden oscilar libremente se ve reducida por efecto de la molécula de dodecanotiol. Si consideramos las partículas de 1.3 nm de diámetro en lugar de los 2.5 nm reales el acuerdo entre experimento y teoría es casi total.



**Figura 12.** Banda de absorción experimental (línea azul) para NPs de Au de 2.5 nm protegidas por dodecanotiol después de una corrección lineal y banda de absorción calculada de acuerdo a la teoría de Mie para NPs con tamaños (—■—) 1.3 nm y (—▲—) 2.5 nm.

Para las partículas de 6nm, figura 13, los datos experimentales coinciden con los calculados si tomamos como tamaño de las partículas 4.6 nm.

Estos resultados se explican siguiendo el modelo ya expuesto en el capítulo 3. Las NPs de Au protegidas por dodecanotiol poseen una capa externa en la que la carga está localizada y los electrones no pueden oscilar. Esto produce una disminución en el volumen donde los electrones oscilan libremente, que se puede determinar analizando la SPR. Se estimó que el tamaño de esta región era de unos 0.7 nm [13]. Este valor está de acuerdo con los hallados en estos ajustes. Una reducción de 1.4 nm del tamaño efectivo para NPs de 6nm (esto es 0.7 nm de corona esférica). Para las partículas más pequeñas, la disminución de tamaño va desde los 2.5 nm reales a los 1.3 nm efectivos para los electrones (0.6 de tamaño para la corona esférica).

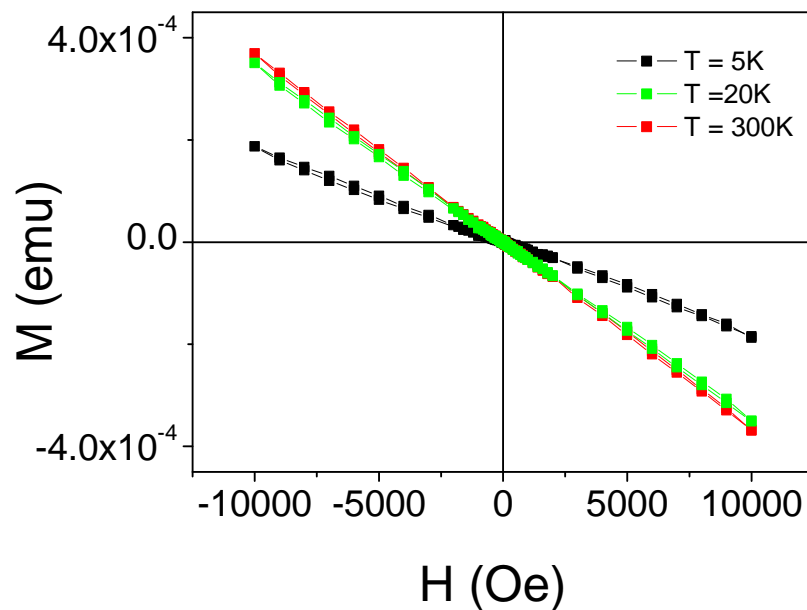


**Figura 13.** Banda de absorción experimental (línea azul) para NPs de Au de 6 nm protegidas por dodecanotiol después de una corrección lineal y banda de absorción calculada de acuerdo a la teoría de Mie para NPs con tamaños (—■—) 4.6 nm y (—▲—) 6 nm.

#### 4.5. Estudio del comportamiento magnético.

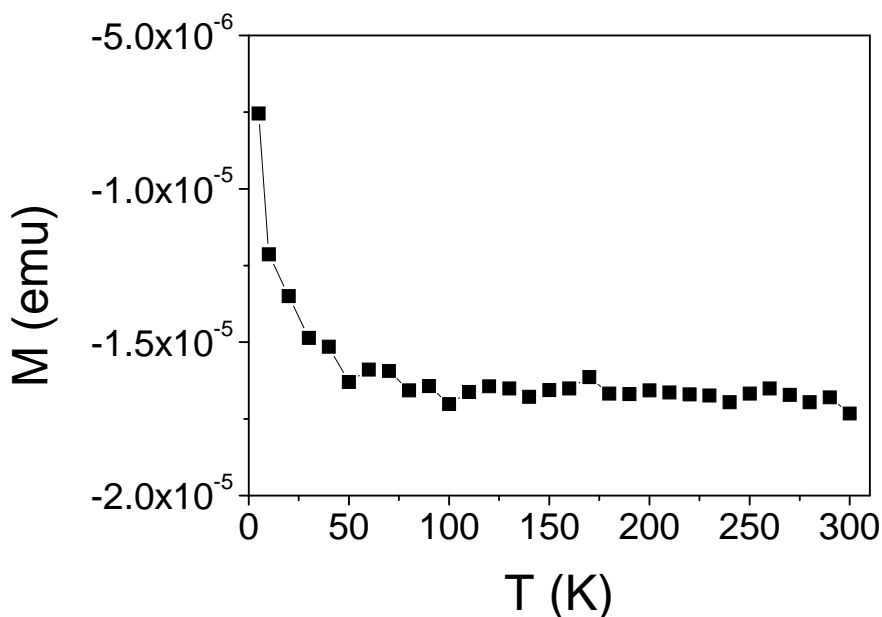
La caracterización magnética de las diferentes muestras se ha llevado a cabo mediante un magnetómetro SQUID como el descrito en el capítulo 2.

El portamuestras, descrito en el capítulo 2, compuesto por una varilla de cuarzo con una cinta autoadhesiva de Kapton®, se ha medido previamente en todos los casos, obteniéndose una respuesta diamagnética a todas temperaturas, figura 14.



**Figura 14.** Medidas M vs. H para el Kapton® a diferentes temperaturas.

La diferente pendiente diamagnética para 5 K respecto al resto de temperaturas y la evolución de la imanación con la temperatura, figura 15, sugiere la presencia de impurezas paramagnéticas, presentes en la cinta de Kapton®. Dichas impurezas son intrínsecas del material y aparecen en todas las medidas del portamuestras.

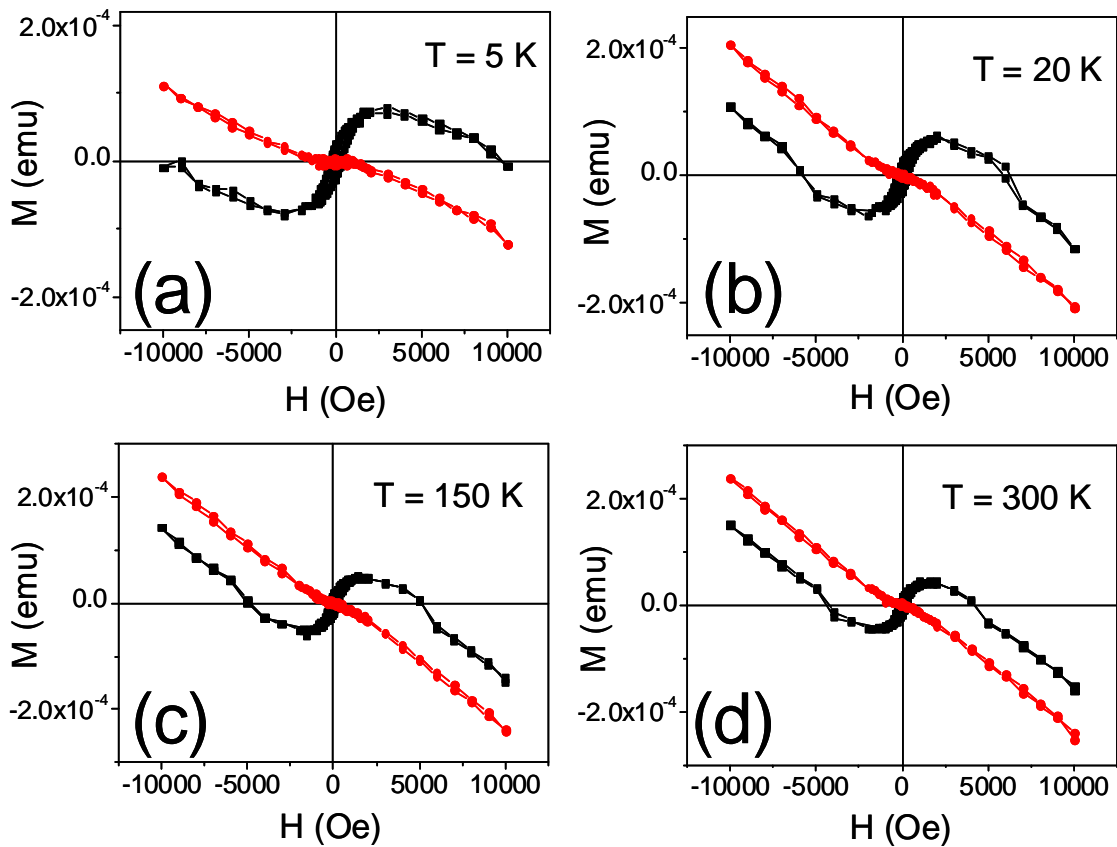


**Figura 15.** M vs. T bajo un campo de 500 Oe, para la cinta de Kapton®.

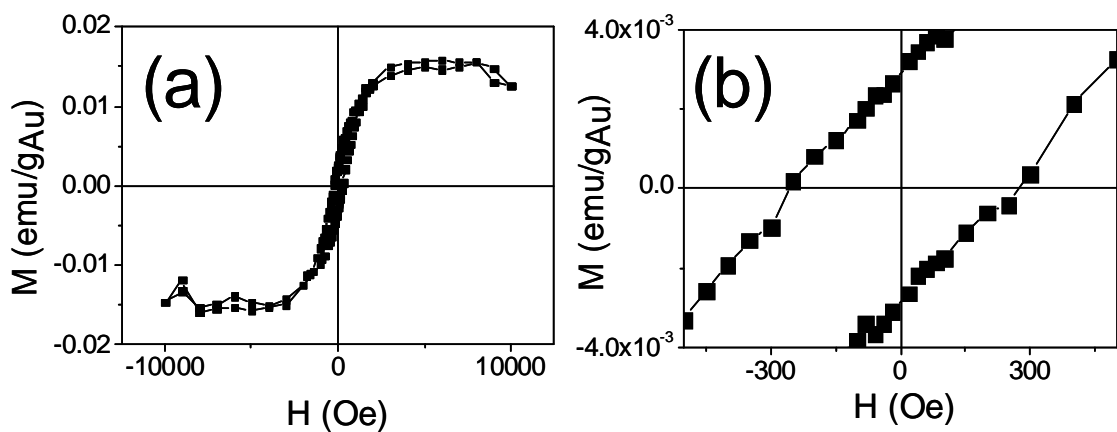
Una vez caracterizado el portamuestras, se adhiere la muestra a la cinta de Kapton® y se repite la medida. Restando ambas medidas obtenemos de manera muy fiable la componente de la imanación proveniente de la muestra.

La figura 16 muestra tanto las medidas de imanación frente a campo aplicado para las NPs de 2.5 nm como para el portamuestras, a diferentes temperaturas.

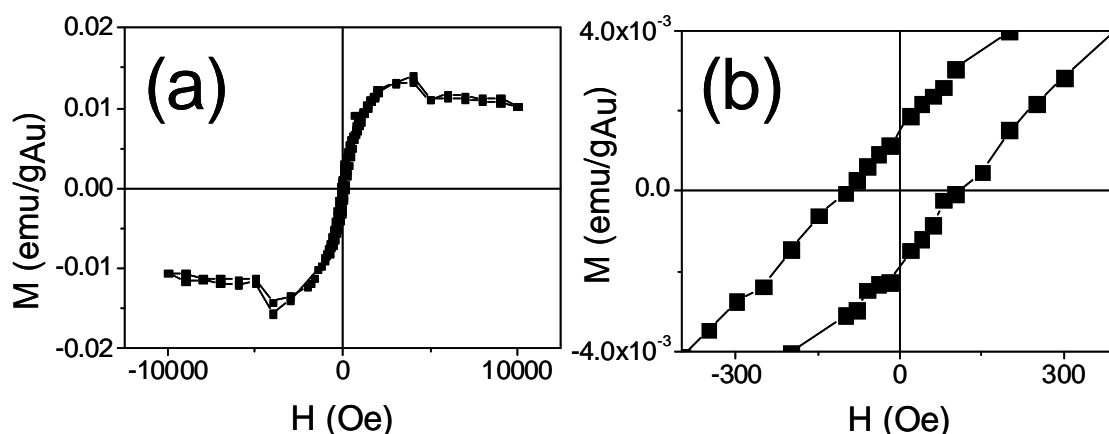
Está claro que la señal diamagnética proviene del portamuestras. De hecho, si sustraemos esta señal y normalizamos a la cantidad de oro, obtenemos solamente la contribución proveniente de las NPs de oro. En las figuras 17 y 18 se muestran los ciclos de histéresis a temperaturas de 5 K y de 300 K.



**Figura 16.** Curvas  $M$  vs.  $H$  para las NPs de Au protegidas con dodecanotiol con tamaño 2.5 nm (—■—) y la correspondiente al portamuestras (—●—), a diferentes temperaturas.



**Figura 17.** (a) Curva de imanación a 5 K para las NPs de Au de 2.5 nm. (b) Detalle de la parte central mostrando el campo coercitivo.

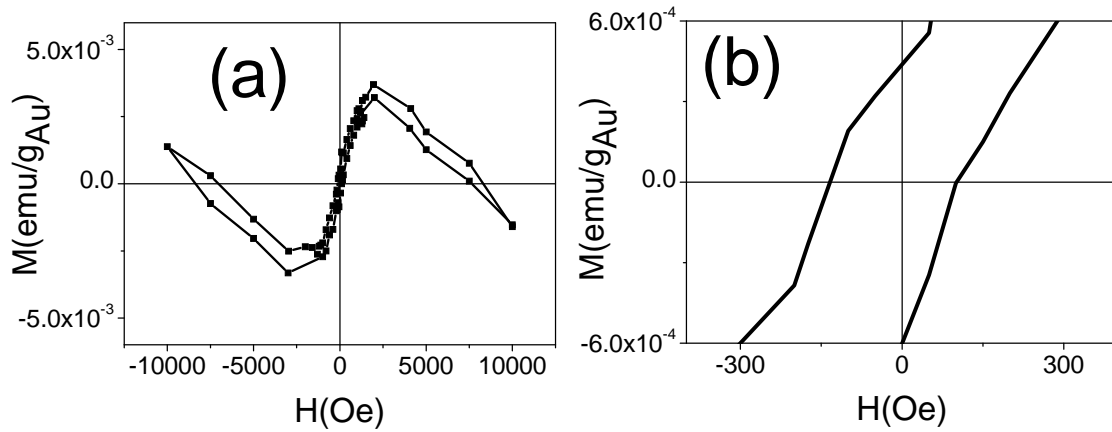


**Figura 18.** (a) Curva de imanación frente a campo a 300 K para las NPs de Au de 2.5 nm. (b) Detalle de la parte central mostrando el campo coercitivo.

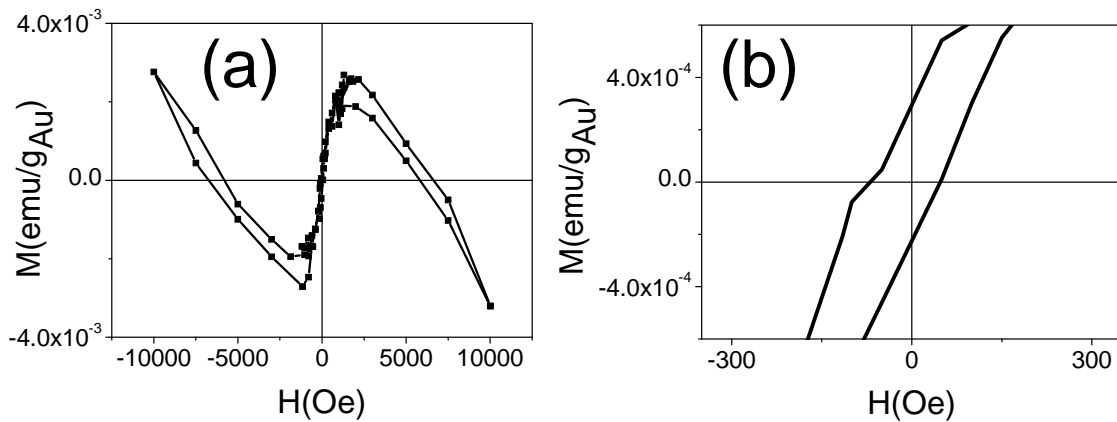
Las curvas son similares para todo el rango de temperaturas estudiado y presentan un campo coercitivo de unos 300 Oe a 5 K y 150 Oe a temperatura ambiente. Esto es una clara indicación de que las NPs, a pesar de su reducido tamaño, 2.5 nm, no presentan ningún indicio de comportamiento superparamagnético. El valor para la imanación de saturación es aproximadamente  $0.015 \text{ emu/gAu}$ , i. e.,  $5.3 \cdot 10^{-4} \mu_B / \text{átomo de Au}$ .

El sorprendente comportamiento de tipo ferromagnético observado en las NPs de Au recubiertas con dodecanotiol es fuertemente dependiente del tamaño de las partículas. Como acabamos de ver, NPs de 2.5 nm muestran un comportamiento de tipo ferromagnético, con histéresis hasta temperatura ambiente. Sin embargo, como se aprecia en las figuras 19 y 20, partículas de mayor tamaño, 6 nm, muestran un comportamiento diamagnético para campos magnéticos superiores a 3000 Oe. En la zona central de la curva de imanación, se conserva el comportamiento tipo ferromagnético, observándose de nuevo histéresis a temperatura

ambiente y campos coercitivos que van desde 150 Oe a 5 K hasta los 50 Oe a temperatura ambiente.



**Figura 19.** (a) Curva de imanación a 5 K para las NPs de Au de 6 nm. (b) Detalle de la parte central mostrando el campo coercitivo.

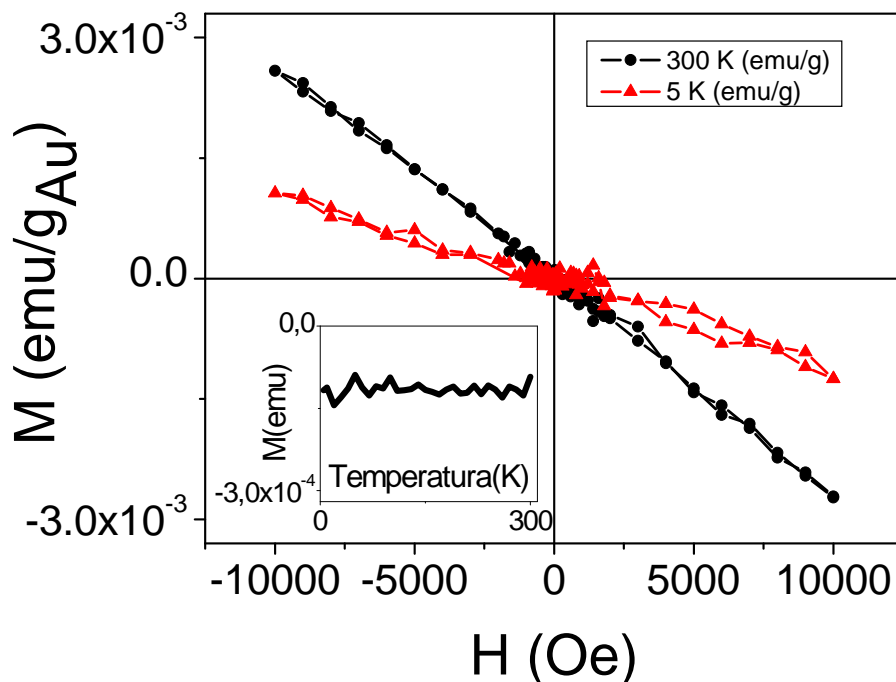


**Figura 20.** (a) Curva de imanación a 300 K para las NPs de Au de 6 nm. (b) Detalle de la parte central mostrando el campo coercitivo.

La componente diamagnética de la curva  $M$  vs.  $H$  presenta una susceptibilidad de  $-5.9 \times 10^{-7} \text{ emu/g}\cdot\text{Oe}$  a 300 K y  $-5.0 \times 10^{-7} \text{ emu/g}\cdot\text{Oe}$  a 5 K. Si restamos esta componente a la curva de imanación, obtenemos unos valores para la imanación de saturación del aproximadamente  $0.004 \text{ emu/gAu}$ , i. e.,  $1.4 \cdot 10^{-4} \mu_B / \text{átomo de Au}$ .

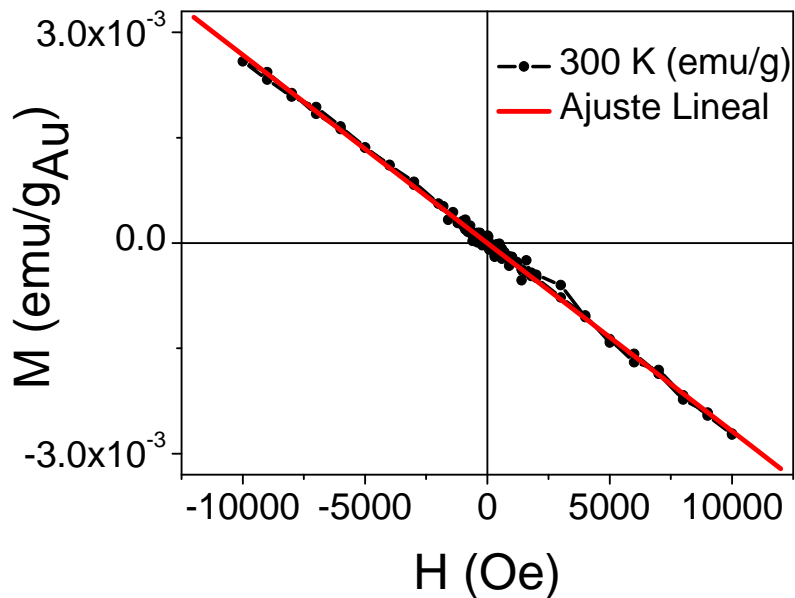
Si consideramos solamente los valores de imanación por átomo de superficie para estas dos muestras con comportamiento de tipo ferromagnético, los valores obtenidos son del mismo orden. Esto es aproximadamente  $6 \cdot 10^{-4} \mu_B$  por átomo superficial de Au para las partículas de 6 nm y  $9 \cdot 10^{-4} \mu_B$  por átomo superficial de Au para las NPs más pequeñas, de 2.5 nm. Los valores no son exactamente iguales debido a que pueden existir otros factores que alteren dicho comportamiento, como la eficiencia de los enlaces Au-S en la superficie de las NPs o la estimación y dispersión de tamaños.

Por otra parte, el comportamiento tipo ferromagnético desaparece para las partículas más grandes. En la figura 21 podemos observar el comportamiento diamagnético, tanto a 5 K como a 300 K para las NPs de Au con un tamaño de 15 nm.



**Figura 21.** Curvas de imanación para las NPs de Au protegidas por dodecanotiol de 15 nm a 5 K ( $-\blacktriangle-$ ) y a 300 K ( $-\bullet-$ ). Detalle  $M$  vs.  $T$  en condiciones ZFC bajo un campo de  $H = 500$  Oe.

En la zona central de la curva de imanación puede existir una componente ferromagnética, pero de magnitud muy pequeña e inapreciable con la resolución disponible. Si realizamos un ajuste lineal para la curva de  $M$  vs.  $H$  a 300 K, figura 22, obtenemos un valor de  $-6.09 \times 10^{-7}$  emu/g·Oe. Este valor es del mismo orden de magnitud que el del oro masivo,  $\chi = -1.4 \times 10^{-7}$  emu/g·Oe, aunque ligeramente superior. El hecho de que no sean iguales se atribuye a una contribución extra al diamagnetismo, proveniente de las cadenas de dodecanotiol enlazadas a la superficie del oro o quizás a restos de dodecanotioles u otros componentes orgánicos involucrados en la reacción de síntesis química.

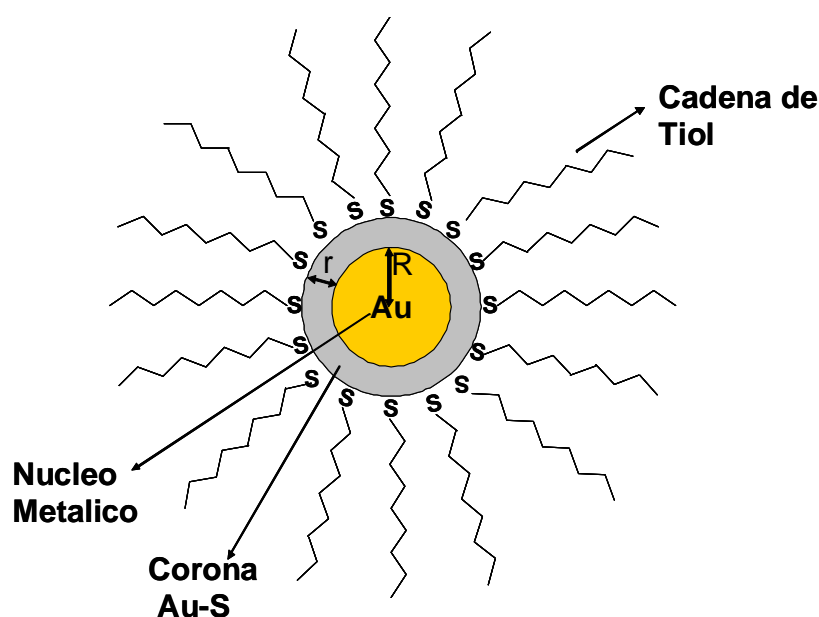


**Figura 22.** Curvas de imanación para las NPs de Au protegidas por dodecanotiol de 15 nm a 300 K (—●—) y ajuste lineal.

Esta dependencia tan acusada del comportamiento magnético con el tamaño de las NPs, confirma la idea que se presentó en el anterior capítulo para explicar el comportamiento de la absorción óptica: las

partículas tienen dos regiones diferentes, un modelo *core/shell*, como se muestra en la figura 23.

Las partículas tienen un núcleo metálico de radio  $R$  y una corona esférica, donde las cadenas de dodecanotiol se enlazan por medio del enlace Au-S. El núcleo interior presentaría un comportamiento diamagnético, similar al oro masivo, mientras que en la capa externa y debido al enlace Au-S surge el comportamiento tipo ferromagnético.



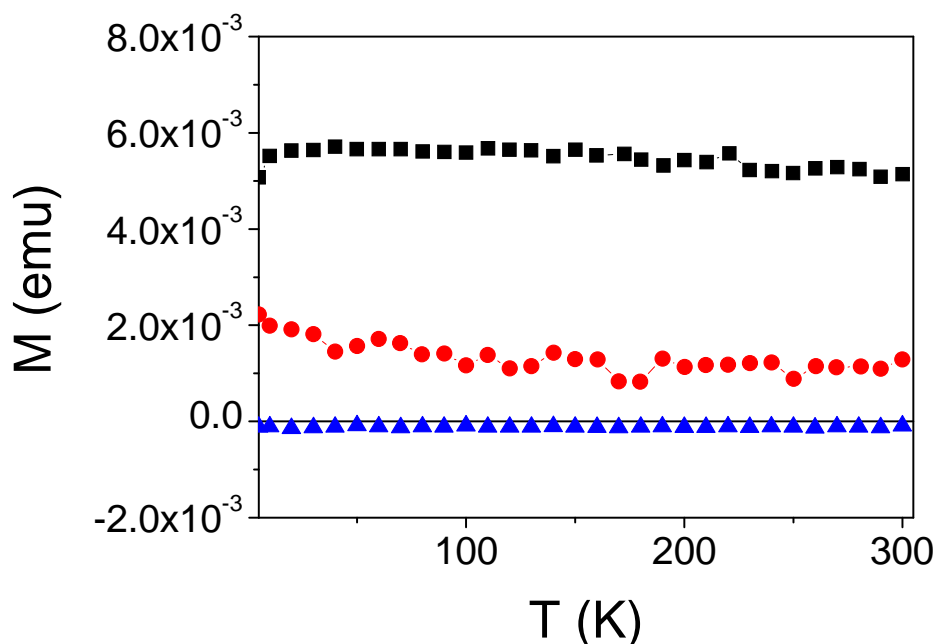
**Figura 23.** Esquema de una NP de oro protegida por dodecanotiol, con dos regiones diferentes.

La combinación de estos dos efectos daría lugar a los diferentes comportamientos magnéticos observados en los tres conjuntos de NPs. Las de mayor tamaño, que tiene aproximadamente 15 nm de diámetro, presentan un comportamiento puramente diamagnético hasta la resolución del equipo. Esto es debido a que la contribución principal es debida al núcleo metálico de las partículas, ya que la fracción de átomos de superficie respecto a los de volumen es pequeña, aproximadamente un 11 % de átomos de superficie.

Por el contrario, en las partículas más pequeñas, los átomos de superficie cobran mayor importancia. Por lo tanto, la corona con los enlaces Au-S va a dominar las propiedades de las NPs. De este modo, para las partículas con 2.5 nm, que tienen un 53 % del total de los átomos localizados en la superficie, la contribución de tipo ferromagnético es la dominante.

En el régimen intermedio, las partículas con 6 nm, con un 26 % de átomos de superficie, ambas contribuciones al magnetismo son comparables, lo que hace que ambas sean visibles, diamagnetismo para campos aplicados altos y comportamiento de tipo ferromagnético para campos bajos.

La dependencia de la imanación con la temperatura para los tres conjuntos de NPs se muestra en la figura 24, bajo un campo aplicado de 500 Oe.



**Figura 24.** M vs. T para las NPs de Au de (■) 2.5 nm, (●) 6 nm y (▲) 15 nm, en condiciones ZFC bajo un campo aplicado de 500 Oe.

Las NPs de 15 nm presentan comportamiento diamagnético, como se observó anteriormente (detalle en figura 21). Como puede apreciarse, para las muestras de 6 nm y 2.5 nm, la respuesta de la imanación con la temperatura es positiva e independiente de la temperatura y permanece estable hasta 300 K. Esto es una indicación de una enorme anisotropía.

Estos resultados son una clara indicación de que este magnetismo no puede ser explicado por la presencia de impurezas magnéticas, que es siempre una cuestión controvertida cuando se trabaja con estos sistemas que presentan unas señales magnéticas bajas. Como es bien sabido, las impurezas magnéticas tienen una imanación que es fuertemente dependiente de la temperatura. Esto es completamente diferente al comportamiento observado en la figura 24. Además, los reactivos utilizados fueron de alta pureza y no presentaban trazas de metales de transición que pudieran explicar el comportamiento magnético observado.

Por otro lado, en estos sistemas de tamaño nanométrico, las impurezas atómicas tendrían un comportamiento paramagnético o superparamagnético si formasen *clusters*, que no se ha apreciado en ninguna de las medidas.

Por último, en un trabajo reciente [14], se demostró que, en contra de lo que se esperaría, la presencia de impurezas magnéticas reducen el comportamiento tipo ferromagnético y produce cambios en la dependencia térmica de la imanación, que deja de comportarse como independiente de la temperatura para comenzar a ser dependiente térmicamente.

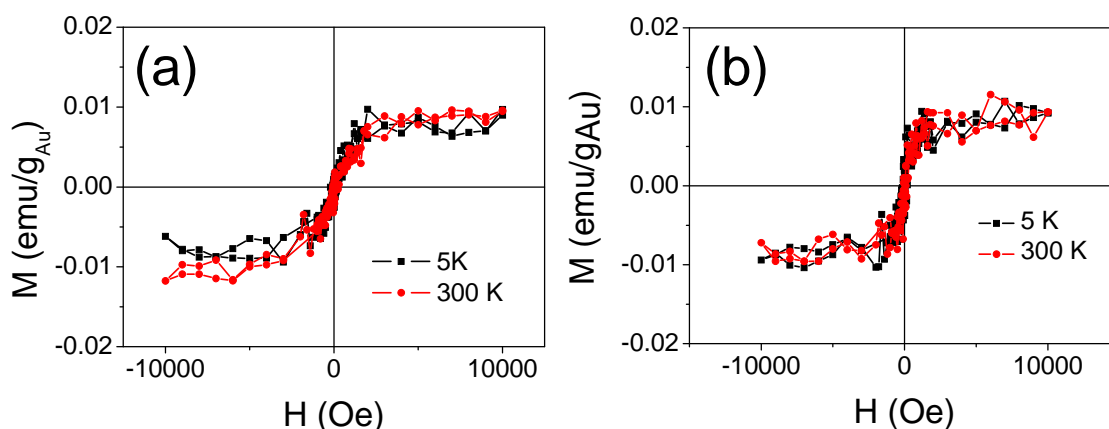
Todos estos hechos, así como medidas de XMCD, que se abordarán en el siguiente capítulo, permiten concluir que el

sorprendente comportamiento tipo ferromagnético no puede ser atribuido a la presencia de impurezas magnéticas.

#### 4.6. Influencia de la longitud de la cadena tiol.

En este apartado se estudia la posible influencia de la longitud de la cadena orgánica que enlaza al oro. Para ello se han sintetizado las partículas siguiendo el método expuesto en el apartado 4.2, con una relación molar Au:S 1:1, pero variando la molécula protectora. Se han utilizado dos moléculas similares al dodecanotiol, pero con un número de carbonos distinto y por tanto una longitud de cadena diferente: el pentadecanotiol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SH}$ ), compuesto por 15 carbonos y el hexanotiol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SH}$ ), compuesto por 6 carbonos.

La caracterización magnética mediante SQUID, no revela diferencias significativas en los valores de imanación para las dos muestras. Las curvas de imanación son de nuevo independientes de la temperatura y asimismo muy similares a las obtenidas para el caso del dodecanotiol, figuras 17 y 18.



**Figura 25.** Curvas de imanación 5 K y 300 K para NPs de Au protegidas por (a) Pentadecanotiol y (b) Hexanotiol.

Este hecho confirma que el origen del comportamiento de tipo ferromagnético observado en estas NPs se origina en los enlaces Au-S, que es el que presentan los tres tipos de moléculas y descarta la influencia de la longitud de la cadena al menos para estas moléculas. Si parece tener influencia en el comportamiento óptico y magnético la geometría de la cadena y el ordenamiento espacial de las cadenas orgánicas [15].

#### **4.7. Conclusiones.**

En resumen, hemos sintetizado NPs de Au protegidas por dodecanotiol con diferentes tamaños. Se ha encontrado un comportamiento de tipo ferromagnético, independiente de la temperatura, sin efectos superparamagnéticos y con gran anisotropía. Este comportamiento es fuertemente dependiente del tamaño, desapareciendo para NPs de 15 nm de diámetro que se comportan de modo diamagnético. Las medidas de absorción óptica junto con la caracterización magnética, nos llevan a confirmar la hipótesis de que las NPs tienen dos regiones diferentes.

Se confirma una geometría *core/shell*, ya propuesta en el capítulo anterior: el comportamiento de tipo ferromagnético se origina en la capa externa de las partículas, mientras que el núcleo mantiene las características diamagnéticas del oro masivo. Cuanto menor es el diámetro de las partículas, mayor es la contribución de la corteza esférica, lo que explica que las partículas que presentan menor imanación son las que tiene menor tamaño.

Por último se ha descartado la longitud de la cadena de alcanotioles como un parámetro crítico en el comportamiento magnético observado.

## 4.8. Referencias.

---

- [1]. P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés y A. Fernández. “Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Thiol-Capped Gold Nanoparticles”. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 087204 (2004).
- [2]. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. Schiffrin y R. Whyman. “Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System”. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 801, (1994).
- [3]. M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans y R. W. Murray. “Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size”. *Langmuir* **14**, 17 (1998).
- [4]. J. M. de la Fuente, D. Alcántara, P. Eaton, P. Crespo, T. C. Rojas, A. Fernández, A. Hernando y S. Penades. “Gold and Gold-Iron Oxide Magnetic Glyconanoparticles: Synthesis, Characterization and Magnetic Properties”. *J. Phys. Chem. B* **110**, 13021 (2006).
- [5]. B. D. Hall, D. Zanchet y D. Ugarte. “Estimating nanoparticle size from diffraction measurements”. *J. Appl. Cryst.* **33**, 1335 (2000).
- [6]. I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero y A. M. Baro. “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology”. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
- [7]. M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer y R. Vogel. “Visualization of Surfactants on Nanostructured Palladium Clusters by a Combination of STM and High-Resolution TEM”. *Science* **267**, 367 (1995).
- [8]. T. Junno, S. Anand, K. Deppert, L. Montelius y L. Samuelson. “Contact mode atomic force microscopy imaging of nanometer-sized particles”. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3295 (1995).
- [9]. T. R Ramachandran, C. Baur, A. Bugacov, A. Madhukar, B. E. Koel, A. Requicha y C. Gazen. “Direct and controlled manipulation of nanometer-sized particles using the non-contact atomic force microscope”. *Nanotechnology* **9**, 237 (1998).

- [10]. U. Kreibig y M. Völlmer. “*Optical Properties of Metal Clusters*”. Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [11]. H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig y M. Völlmer. “*Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping*”. *Phys. Rev. B* **48**, 18178 (1993).
- [12]. J. A. Creighton y D. G. Eadon. “*Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements*”. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 3881 (1991).
- [13]. M. A. Garcia, J. de la Venta, P. Crespo, J. Llopis, S. Penadés, A. Fernández y A. Hernando. “*Surface plasmon resonance of capped Au nanoparticles*”. *Phys. Rev. B* **72**, 241403(R) (2005).
- [14]. P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, M. Multigner, D. Alcántara, J. M. de la Fuente, S. Penadés y A. Hernando. “*Fe Impurities Weaken the Ferromagnetic Behavior in Au Nanoparticles*”. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 117203 (2006).
- [15]. E. Guerrero, M. A. Muñoz-Marquez, M. A. García, P. Crespo, E. Fernández Pinel, A. Hernando y A. Fernández. “*Surface plasmon resonance and magnetism of thiol-capped gold nanoparticles*”. *Nanotechnology* **19**, 175701 (2008).

## ***CAPÍTULO 5.***

# ***MAGNETISMO EN NANOPARTÍCULAS DE ORO PROTEGIDAS POR DODECANOTIOL EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA.***

### ***5.1. Introducción.***

En este capítulo se muestra que es posible inducir magnetismo en un polímero mediante la introducción en su seno de NPs de Au protegidas por dodecanotiol. El sorprendente comportamiento de tipo ferromagnético, observado incluso a temperatura ambiente, que muestran las NPs de Au estudiadas en el capítulo anterior, se mantiene al dispersar dichas partículas en el seno de una matriz polimérica, polietileno (PE).

El comportamiento tipo ferromagnético de NPs de Au protegidas por dodecanotiol, había sido observado en partículas sintetizadas en medio líquido y recuperadas mediante filtración, obteniéndose una muestra con una textura de tipo betún, fácilmente soluble en tolueno.

Para estas NPs “libres”, los momentos magnéticos pueden fluctuar, debido a la rotación de las partículas, impidiendo por lo tanto su uso para aplicaciones que requieren momentos magnéticos permanentes. Además, el continuo movimiento de las NPs imposibilita su aplicación para crear patrones de campos magnéticos estables. Todos estos problemas se pueden superar si las partículas se localizan en una matriz sólida.

Por otra parte, y desde un punto de vista más práctico, como hemos indicado las NPs sintetizadas mediante el método de Brust tienen una textura de tipo cera o betún. Esto hace que su manipulación sea complicada y en muchas ocasiones haya que volver a disolverlas en disolventes orgánicos. El manejo de las muestras es mucho más sencillo al estar depositadas en el polímero, lo que permite trabajar con ellas con mucha mayor comodidad.

Sin embargo, no es trivial suponer que el comportamiento magnético se mantenga cuando las partículas están embebidas en la matriz polimérica. Como hemos visto, este magnetismo surge de la superficie de las partículas y de las características del fuerte enlace Au-S. Por lo tanto, pequeñas modificaciones del entorno podrían alterar significativamente las propiedades magnéticas. Es importante hacer notar que ambos parámetros involucrados en la aparición del magnetismo (tamaño de partículas e interacción entre NPs y moléculas protectoras) dependen fuertemente del método de preparación. Por lo tanto, se requieren métodos de síntesis con un control exacto de estas características de las partículas, así como de la interacción con el medio adyacente.

A pesar de que las NPs de Au están fuertemente protegidas con dodecanotiol, se han observado efectos de agregación con el tiempo [1], que producen un aumento del tamaño de las partículas y un deterioro

de las propiedades magnéticas. Al estar en el seno de una matriz sólida, las partículas están más protegidas frente al medio y no muestran deterioro en periodos largos, lo que origina que las propiedades sean estables con el tiempo.

En un primer apartado se comprueba que las propiedades magnéticas y ópticas de las NPs de Au protegidas por dodecanotiol se mantienen cuando se encuentran embebidas en una matriz polimérica.

En un segundo apartado se recurre a técnicas locales, como es el XMCD y SANS, con el objetivo de obtener una información más detallada para intentar explicar el origen de este comportamiento de tipo ferromagnético observado.

Por último se analizan las muestras cuando el polímero en el que se encuentran dispersas las NPs se somete a una tracción y se estira en una determinada dirección. Se estudia la posible inducción de una anisotropía óptica y magnética debida a dicho estiramiento.

## ***5.2. Nanopartículas de oro protegidas por dodecanotiol en el seno de un polímero.***

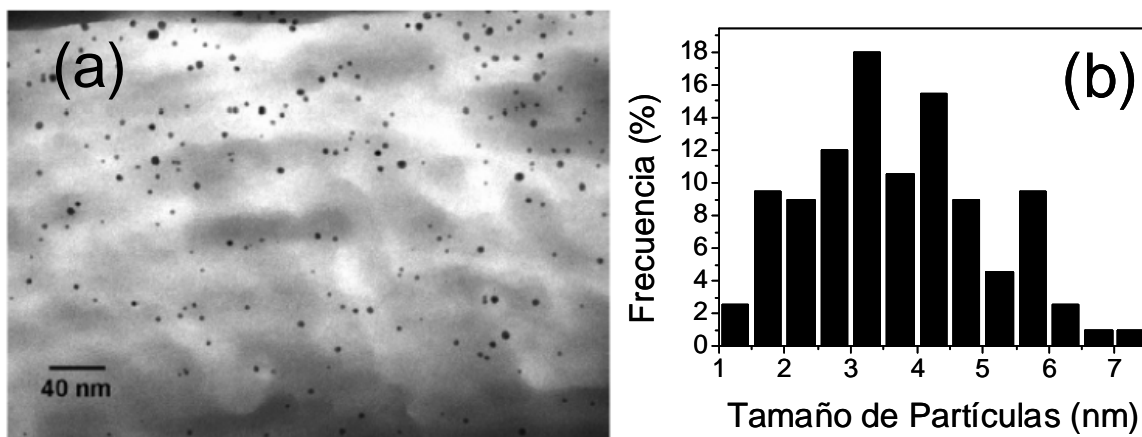
### ***5.2.1. Preparación de las muestras, caracterización TEM y UV/Vis.***

Los nanocomposites poliméricos de oro (en adelante NPs de Au-PE film) se han preparado en dos pasos. En un primer momento se sintetizaron las NPs de Au protegidas por dodecanotiol siguiendo de nuevo el método de Brust [2]. Posteriormente, se ha añadido una solución 4 % en peso de NPs de Au en *p*-xylene a 125°C en polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), de características: Stamyilan UH210, densidad = 0.928 g/cm<sup>3</sup>, elongación de rotura > 450%, punto

de fusión = 133°C, DSM, Holanda). Tras la evaporación del disolvente se obtiene la película polimérica con la NPs de Au en su seno [3].

Para examinar las muestras por TEM el polímero se corta en rectángulos de dimensiones 3 x 2 cm y se introducen en una resina. Posteriormente se deja secar al aire durante 24 horas a 60 °C y por último se corta en finas capas de unos 60 nm.

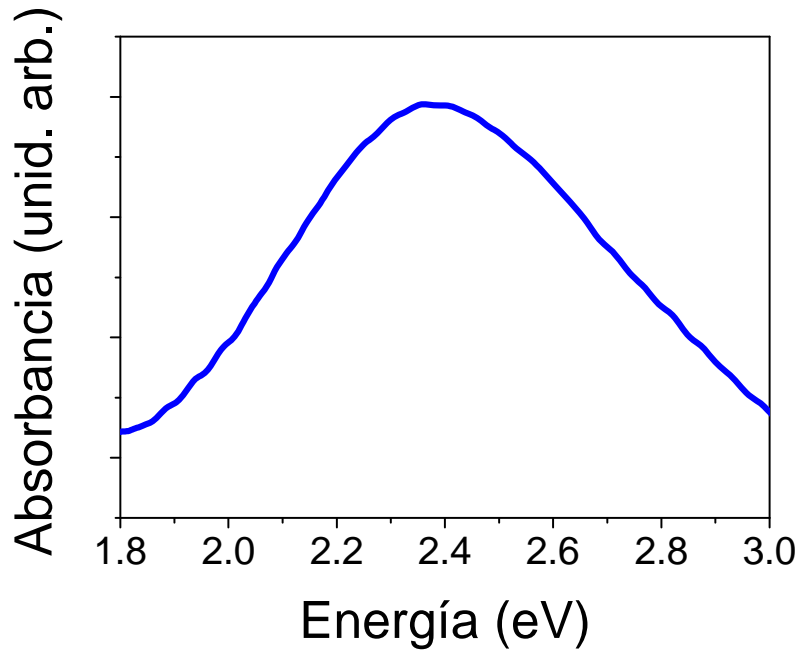
La imagen TEM a campo claro, figura 1, muestra que las NPs presentan una forma esférica bastante regular con un tamaño medio en torno a los 3 - 4 nm. Cabe destacar que las NPs de Au se encuentran bien dispersas en el seno de la matriz polimérica gracias a que la capa protectora de dodecanotiol previene la agregación de las partículas, incluso durante la preparación de la película a altas temperaturas (125°C).



**Figura 1.** (a) Imagen de TEM a campo claro. (b) Distribución de tamaños de NPs de Au-PE film.

A continuación se ha analizado la resonancia de plasmones de superficie (SPR), estudiada en el capítulo 3, que está fuertemente correlacionada con el tamaño de partícula y los cambios en la

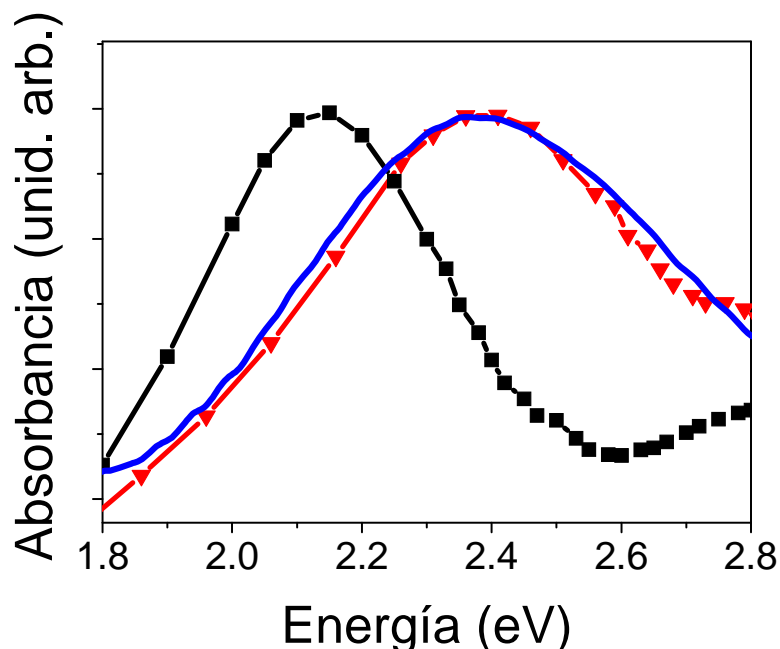
estructura electrónica inducida por la molécula protectora de dodecanotiol. La figura 2 muestra la absorbancia óptica para NPs de Au-PE film.



**Figura 2.** Espectro de absorción óptica de NPs de Au-PE film.

Como hemos comentado en el capítulo 3, al recubrir las partículas con ciertas moléculas, los enlaces creados a lo largo de la superficie de las NPs bloquean las cargas de la región exterior, dando lugar a una corona aislante. Esta aparición de la corona aislante implica una disminución del tamaño efectivo de las partículas, es decir una SPR más ancha y un desplazamiento del máximo, ya que el medio que rodea a las partículas posee ahora un índice de refracción diferente. Por lo tanto, el análisis de la SPR es una herramienta poderosa para analizar las modificaciones de la configuración electrónica debido a efectos de superficie. Como vimos, para el caso del dodecanotiol, el grosor de la corona exterior es de aproximadamente 0.7 nm.

En la figura 3, se muestra de nuevo el espectro experimental y los ajustes según la teoría de Mie.



**Figura 3.** Espectro de absorción de NPs de Au-PE film. La línea azul corresponde con las medidas experimentales. (—■—) Banda de absorción de acuerdo a la teoría de Mie con la distribución de tamaños mostrada en el análisis TEM (figura 1). (—▼—) Espectro de absorción óptica asumiendo una reducción del radio de las partículas de 0.7 nm.

El espectro de absorción óptica calculado para una distribución de partículas como la mostrada en la figura 1, y tomando el índice de refracción del dodecanotiol (1.78) es más estrecho y se encuentra desplazado respecto al experimental. Existe un ajuste casi total entre los datos experimentales y la teoría de Mie, si asumimos que el radio de las NPs es 0.7 nm más pequeño. Esto es, considerar que la región donde los electrones oscilan libremente se reduce en 0.7 nm de radio respecto al tamaño observado por TEM. Este valor es el mismo que el estimado anteriormente para las NPs de Au “libres”, recubiertas con

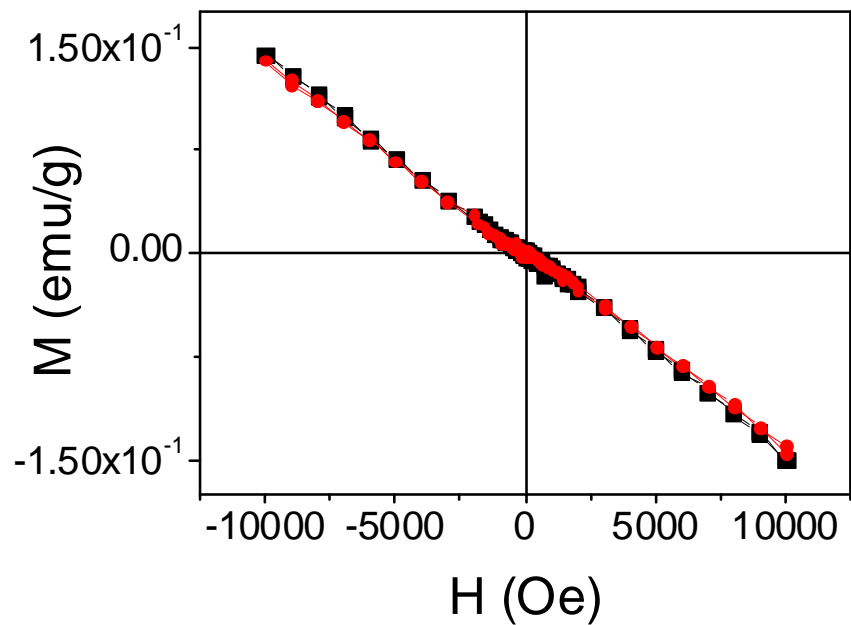
dodecanotiol, indicando que la presencia de la matriz de PE no modifica fuertemente la estructura electrónica de las partículas. Este resultado sugiere que las NPs pueden preservar su comportamiento de tipo ferromagnético cuando se encuentran en la matriz polimérica.

### **5.2.2. Caracterización magnética, SQUID.**

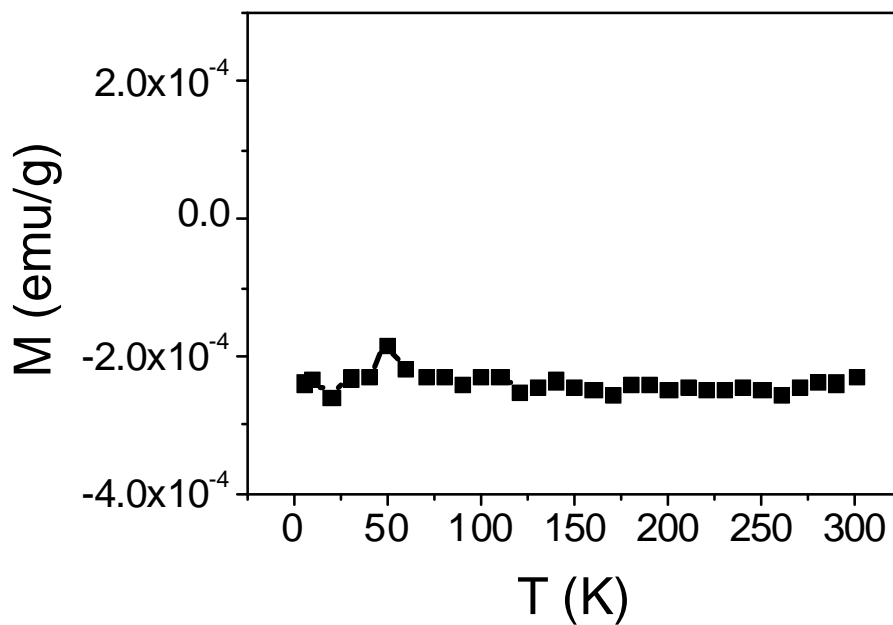
En un primer paso la caracterización magnética de las muestras se ha llevado a cabo con un magnetómetro SQUID. El portamuestras, la cinta de Kapton® enrollada alrededor de la varilla de cuarzo, se ha medido previamente obteniendo de nuevo una señal diamagnética tanto a 300 K como a 5 K. El comportamiento de la imanación frente a la temperatura fue siempre del tipo descrito en el capítulo anterior.

Posteriormente, y como comprobación de que la matriz polimérica no presentaba impurezas de tipo ferromagnético que pudiesen falsear nuestras medidas, se ha medido una muestra de la matriz de PE aislada, sin la presencia de NPs de Au. Se observa el comportamiento diamagnético tanto en las medidas de imanación frente a campo a 5 K y a 300 K, figura 4, como en la dependencia de la imanación con la temperatura, figura 5. No se aprecia en ninguno de los casos la presencia de impurezas que puedan introducir señales erróneas en las medidas.

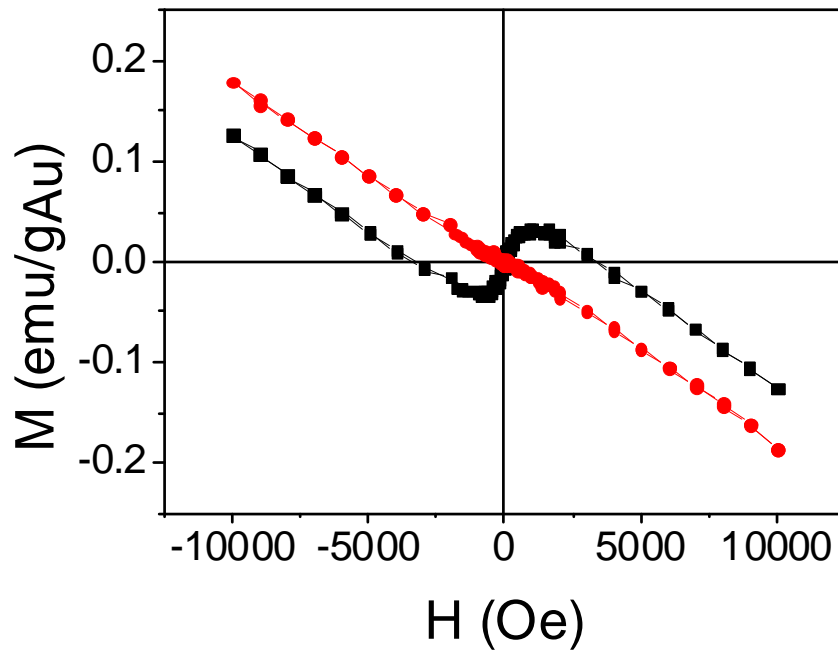
A continuación se ha medido la muestra compuesta por las NPs de Au-PE film. La figura 6 muestra las medidas de imanación frente a campo, a una temperatura de 300 K. Se representan superpuestas tanto la medida para el polímero aislado como para el polímero conteniendo las NPs de Au.



**Figura 4.**  $M$  vs.  $H$  para la matriz de UHMWPE a 300 K (—●—) y a 5 K (—■—)



**Figura 5.**  $M$  vs.  $T$ , para la matriz de UHMWPE bajo un campo aplicado de 500 Oe.

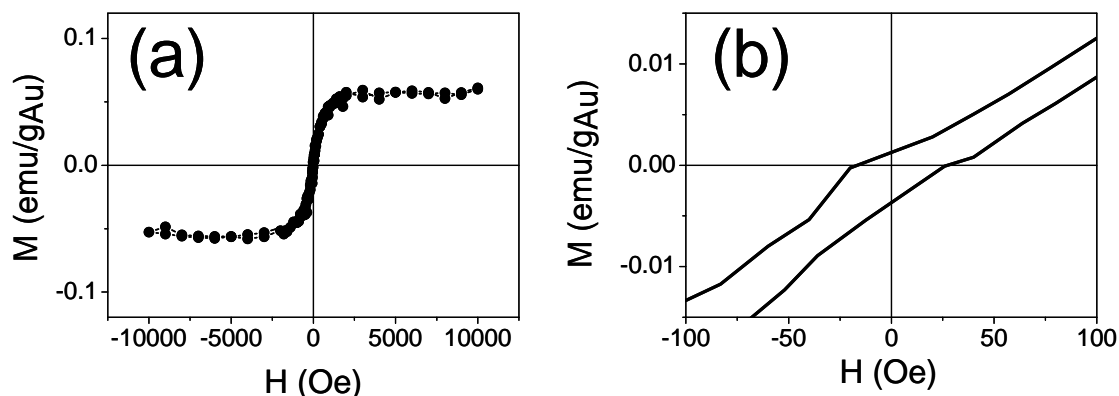


**Figura 6.** M vs. H a 300 K para la matriz de UHMWPE (—●—) y la muestra con la NPs de Au en su seno (—■—).

Parece claro que la contribución diamagnética proviene de la matriz polimérica. Aunque las NPs son solo un 4% del total de la muestra, sus momentos magnéticos son suficientemente grandes como para superar el diamagnetismo de la matriz de PE y del núcleo de las NPs para campos magnéticos por debajo de 4000 Oe.

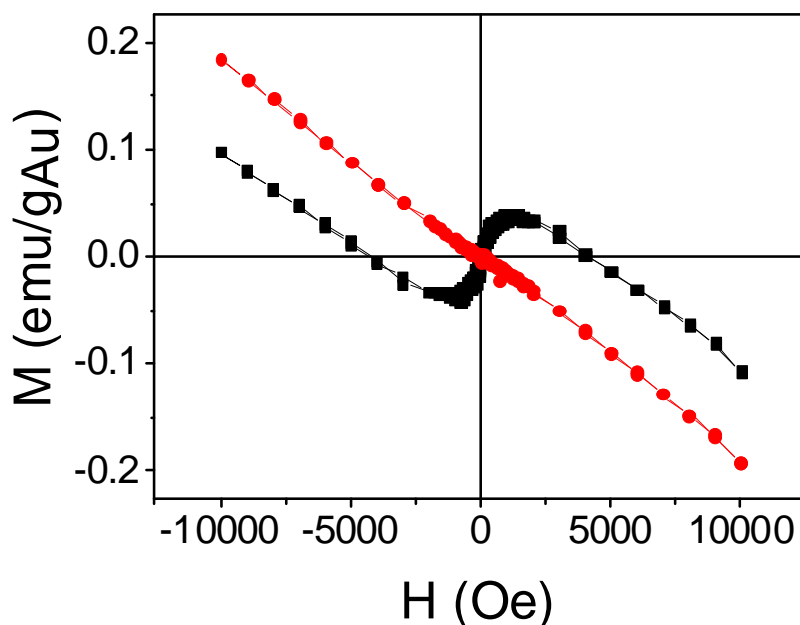
Para obtener solamente la contribución al magnetismo proveniente de las NPs de Au protegidas por dodecanotiol, debemos eliminar esta componente diamagnética del polietileno, figura 7.

El campo coercitivo a 300 K es de aproximadamente unos 20 Oe, confirmando la presencia de histéresis a temperatura ambiente.

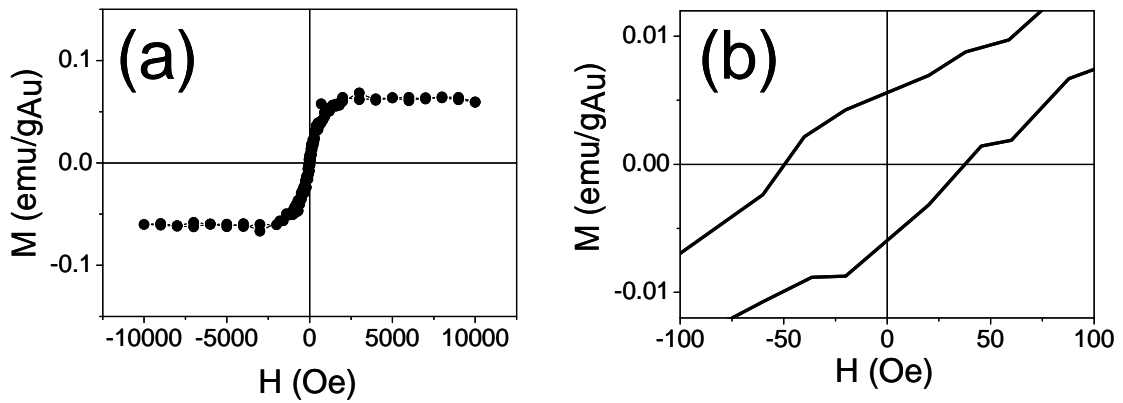


**Figura 7.** (a) Ciclo de histéresis de la muestra a 300 K después de sustraer la componente diamagnética de la matriz polimérica. (b) Detalle central de la curva de imanación, mostrando el campo coercitivo ( $\sim 20$  Oe).

Las medidas de imanación frente a campo se han efectuado también para una temperatura de 5 K, figuras 8 y 9. De nuevo se confirma que la parte diamagnética es debida a la matriz de PE. El campo coercitivo es algo mayor que a temperatura ambiente, aproximadamente unos 50 Oe.

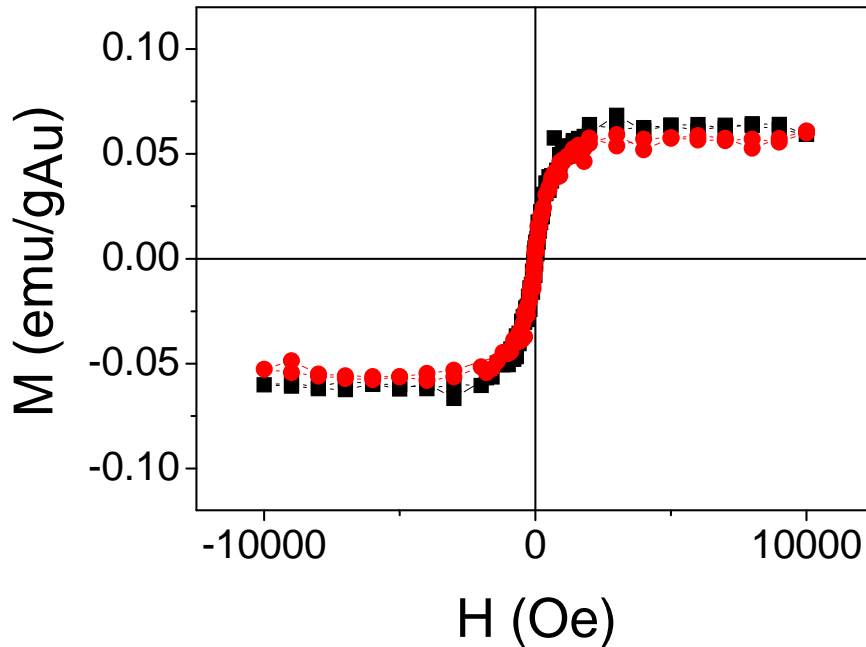


**Figura 8.**  $M$  vs.  $H$  a 5 K para la matriz de UHMWPE ( $\text{---}\bullet\text{---}$ ) y la muestra con la NPs de Au en su seno ( $\text{---}\blacksquare\text{---}$ ).



**Figura 9.** (a) Ciclo de histéresis de la muestra a 5 K después de sustraer la componente diamagnética de la matriz polimérica. (b) Detalle central de la curva de imanación, mostrando el campo coercitivo (~50 Oe).

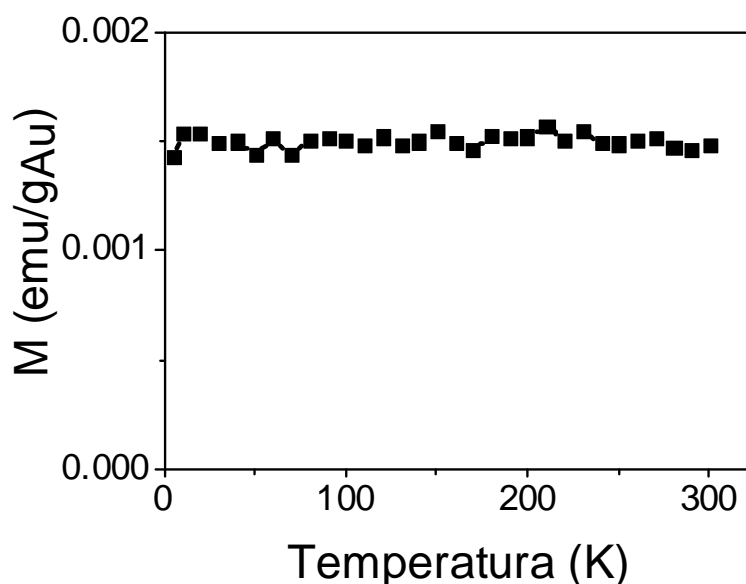
Los ciclos de histéresis tanto a 5 K como a 300 K se representan superpuestos en la figura 10.



**Figura 10.** Ciclos de histéresis para las NPs de Au-PE film a 300 K (—●—) y a 5 K (—■—)

Se observa como las curvas de histéresis son prácticamente idénticas a 5 K y a 300 K, sin mostrar en ningún indicio de comportamiento superparamagnético, a pesar del pequeño tamaño de las partículas, por debajo de 10 nm.

Como último paso de la caracterización con SQUID, se representa la dependencia de la imanación con la temperatura, bajo un campo aplicado de 500 Oe, figura 11.



**Figura 11.** Dependencia térmica de la imanación bajo un campo aplicado de 500 Oe (solamente se muestra la contribución de las NPs de Au).

El comportamiento térmico de la imanación con la temperatura permanece estable desde 5 K hasta 300 K. Esto es una indicación de nuevo de la gran anisotropía que presentan las partículas, que bloquean los momentos magnéticos de tal modo que las fluctuaciones debidas a la energía térmica no los pueden reorientar incluso a temperatura ambiente.

Estos resultados confirman que las propiedades magnéticas inducidas en las NPs de oro recubiertas por dodecanotiol no se modifican cuando están dispersas en una matriz polimérica. Por tanto, el sorprendente magnetismo observado anteriormente en estas NPs se preserva cuando están embebidas en un medio sólido, lo que abre la posibilidad de pensar en futuras aplicaciones que requieran crear conjuntos de NPs en un material sólido.

### **5.3. Estudio por XMCD Y SANS.**

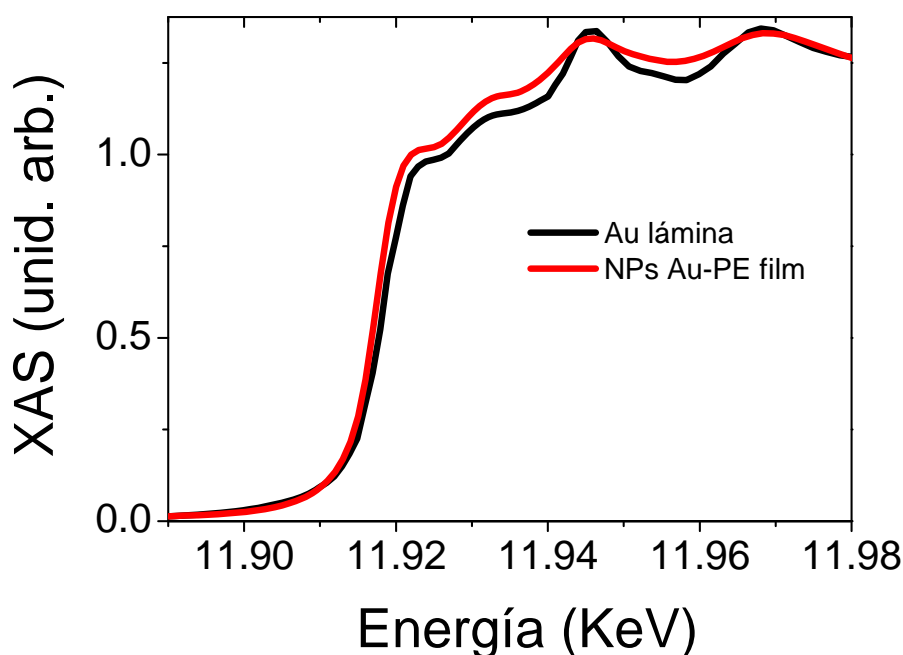
#### **5.3.1. Medidas XMCD.**

Como hemos visto en el capítulo 2 de esta memoria, la técnica XMCD surge de la diferencia de espectros XAS medidos con dos polarizaciones diferentes y bajo un campo magnético aplicado. Por tanto, al llevarse a cabo para energías características de los bordes de absorción de cada elemento, es específica de dicho elemento. Esto quiere decir que la información obtenida permite separar las contribuciones al magnetismo que provienen del elemento deseado (Au en nuestro caso) y por tanto descartar que el origen sea debido a la presencia de impurezas magnéticas.

Las medidas de rayos X se han llevado a cabo en la línea 4-ID-D del *Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory* [4]. Se ha utilizado un espejo focalizador toroidal de Pt para focalizar la porción central del rayo del ondulator ( $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ) a  $120 \times 180 \text{ }\mu\text{m}^2$  de tamaño. Los rayos X circularmente polarizados se generan mediante un cristal retardador de fase de  $54^\circ$  micras de espesor, operando en geometría de transmisión de Bragg [5,6].

La señal XMCD se ha medido modulando la helicidad de los rayos X a 12.7 Hz y detectando la modulación asociada en el coeficiente de absorción con un amplificador *lock-in*, en el modo transmisión.

En la figura 12 se muestran los espectros XAS del borde L3 del oro (correspondiente a transiciones dipolares electrónicas  $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}$ ,  $6s_{1/2}$ ), para una muestra de NPs de Au-PE film y una lámina de oro masivo. La diferencia en los espectros confirma de nuevo la transferencia de carga del Au al S, cuando las moléculas de dodecanotiol están enlazados a la superficie de las partículas, lo que está de acuerdo con resultados previos [7,8].

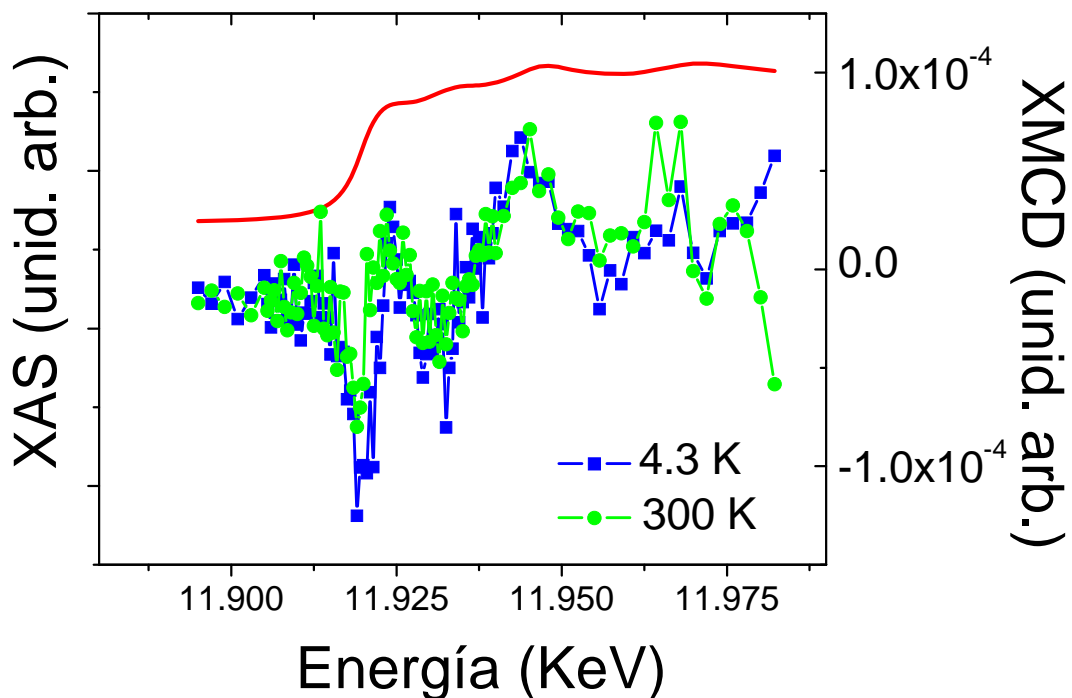


**Figura 12.** Espectro XAS del borde L3 del oro para las NPs de Au-PE film y una lámina de oro masivo.

Las medidas de XMCD también han sido llevadas a cabo en el borde L3 del oro. En la figura 13 se muestra el resultado después de 66 *scans* (33 con el campo aplicado  $H = +4T$  y otros 33 con el campo  $H = -$

4T) medidos invirtiendo el signo del campo aplicado cada 3 espectros. Las medidas se han tomado para dos temperaturas diferentes, 4.3 K y 300 K. Puesto que revertir el campo es equivalente a modular la helicidad, las medidas con el campo aplicado en direcciones opuestas se pueden combinar para eliminar cualquier señal falsa que no tenga un origen magnético.

Como se observa en la figura 13, se ha encontrado una señal de XMCD en la muestra, para una energía de  $E = 11.918$  KeV con unas amplitudes de aproximadamente  $(0.8 \cdot 10^{-4} \pm 0.1)$  a 300 K y  $(1 \cdot 10^{-4} \pm 0.1)$  a 4.3 K. Un pico adicional de menor intensidad se observa también para una energía de  $E = 11.931$  KeV, con amplitudes de  $(0.5 \cdot 10^{-4} \pm 0.1)$  a 4.3 K y 300 K.



**Figura 13.** Espectros XAS (desplazado) y XMCD en el borde L3 del oro, medido en modo transmisión a 300 K y 4.3 K.

La señal XMCD a ambas temperaturas es similar, lo que está de acuerdo con las medidas de SQUID. Podemos concluir por tanto que existe un momento magnético intrínseco en el Au, inducido por el enlace con moléculas de dodecanotiol.

### **5.3.2. Discusión de los resultados XMCD.**

Para la discusión de los resultados vamos a contrastar nuestras medidas con las obtenidas por otros autores en sistemas similares. La señal XMCD hallada es pequeña. Además, es muy complicado evaluar cuantitativamente los momentos magnéticos a partir de las señales XMCD, debido a las incertidumbres a la hora de estimar la densidad de huecos  $5d$  en los *clusters* de Au [9]. Por tanto el análisis se hace en términos de orden de magnitud y comparando las medidas de SQUID con la de XMCD

Como primera referencia de resultados previos de XMCD, Yamamoto *et al* encontraron imanación en el orbital  $5d$  en NPs de Au protegidas con *polyallyl amine hydrochloride* (PAAHC) [8], que presentaban un comportamiento paramagnético en las medidas de SQUID. Ellos encontraron dos picos en el borde L3 del oro, para las mismas posiciones en energía que las mostradas anteriormente para nuestras muestras. La imanación medida con SQUID a 2.6 K bajo un campo aplicado de 10 T fue de  $0.035 \text{ emu/g}_{\text{Au}}$ , que corresponde a  $1.2 \cdot 10^{-3} \mu_B / \text{átomo de Au}$ . Para este campo y esta temperatura, la señal XMCD hallada en el borde L3 del oro fue  $3.0 \cdot 10^{-4}$ . Este experimento, que fue llevado a cabo en la línea BL39XU en el sincrotrón de SPring-8, dio por tanto una relación entre la señal medida con el SQUID y la medida con dicroísmo de  $1.16 \cdot 10^2 \text{ emu} \cdot \text{g}_{\text{Au}} / \text{XMCD}$ .

Este valor es similar al encontrado por Wilhelm *et al* en multicapas de Au/Co, en experimentos llevados a cabo en la línea ID 12

del ESRF [10], donde una señal XMCD de valor 0.007 fue encontrada en el borde L3 del oro. Por análisis mediante SQUID obtuvieron un valor de aproximadamente  $0.03 \mu_B$ / átomo de Au ( $0.8 \text{ emu/g}_{\text{Au}}$ ), que lleva a una relación imanación y señal XMCD de  $1.33 \cdot 10^2 \text{ emu} \cdot \text{g}_{\text{Au}} / \text{XMCD}$ . La forma del pico XMCD es bastante similar para ambas medidas, aunque están desplazadas en unos 13 eV (el máximo está desplazado desde 11930 eV para las medidas del ESRF y 11917 para SPring-8). Esto puede ser debido a diferentes calibraciones.

Para las NPs de Au-PE film, la posición de las señales XMCD, la forma y la amplitud de los picos están de acuerdo con las medidas de Yamamoto *et al.* La amplitud de la señal es similar a 300 K y 4.3 K. En la imanación medida con el SQUID para nuestras muestras, se obtuvo un valor de  $0.06 \text{ emu/g}_{\text{Au}}$ , figura 10, que corresponde a  $2.11 \cdot 10^{-3} \mu_B$  / átomo de Au. La señal de XMCD en el borde L3 del oro a una temperatura de 4.3 K como se aprecia en la figura 13 es  $1 \cdot 10^{-4}$ . Tomando estos valores, obtenemos una relación entre la señal medida con el SQUID y la medida con dicroísmo de  $6 \cdot 10^2 \text{ emu} \cdot \text{g}_{\text{Au}} / \text{XMCD}$ . Este valor es 5 veces mayor, aunque del mismo orden de magnitud que los resultados de los otros autores descritos anteriormente.

El origen de los momentos magnéticos para las tres muestras descritas anteriormente se discute a continuación. Para el caso de las multicapas de Co/Au, la polarización magnética de Au se relaciona con efectos de proximidad e hibridación de los orbitales  $5d-3d$  [10]. En las medidas de Yamamoto, la polarización magnética de las NPs de Au paramagnéticas, aparece cuando las partículas están recubiertas con moléculas que interaccionan débilmente con los átomos de superficie del oro. En sus medidas encontraron una mezcla de contribuciones paramagnéticas y superparamagnéticas. Por el contrario, para nuestras NPs de oro protegidas por dodecanotiol, el comportamiento de tipo ferromagnético independiente de la temperatura parece estar

relacionado con la fuerte interacción entre los átomos de oro y los azufres situados al final de la cadena de dodecanotiol.

Aunque la interacción de las NPs de oro con el medio es diferente, moléculas con débil interacción frente a un agente protector que interacciona fuertemente, la relación entre las medidas de SQUID y XMCD concuerdan muy satisfactoriamente. Esto sugiere que para nuestras muestras el magnetismo está localizado en el orbital  $5d$ .

Por otra parte, recientemente Garitaonandia *et al* [11] también encontraron imanación en NPs de Au protegidas por dodecanotiol, con un valor para la imanación de saturación medida por SQUID,  $M_s$  de 5 emu/g<sub>Au</sub> (que corresponde a  $0.18 \mu_B$  / átomo de Au). Medidas de XMCD realizadas en la línea BL39XU en SPring-8, mostraron una señal con amplitud  $7 \cdot 10^{-5}$ , lo que implica una relación entre la señal medida con el SQUID y la medida con dicroísmo  $7.15 \cdot 10^4$ , que es dos órdenes de magnitud mayor que los experimentos anteriores.

Cálculos teóricos del momento magnético para pequeños clusters compuestos por 13 átomos de oro y una molécula enlazada compuesta por 6 carbonos,  $C_6H_6-S-Au_{13}$  [12], dieron como resultado unos valores de  $0.0025 \mu_B$  por enlace Au-S. Este resultado está de acuerdo con el valor obtenido para las NPs de Au-PE film  $0.0021 \mu_B$  / átomo de Au, pero contrasta con el valor tan alto mostrado por Garitaonandia *et al*.

En un trabajo reciente Neghisi *et al* [9], encontraron una señal de XMCD en NPs de Au protegidas por moléculas de glutatona, que se enlazan a las partículas por medio de enlaces Au-S. El comportamiento magnético de las NPs medido por SQUID era de tipo paramagnético, fuertemente dependiente de la temperatura, con valor de  $0.0093 \mu_B$  / átomo de Au. La señal de XMCD era del orden de  $5 \cdot 10^{-4}$  a unos 4 T. Para este caso aunque la señal solo presenta un pico a unos 11.92 KeV, las

magnitudes de las señales magnéticas y su relación con la señal XMCD si coinciden con las medidas en nuestras muestras.

El origen de las discrepancias en los resultados, por una parte en el comportamiento de tipo ferro o paramagnético, según los autores, y por otra parte en las diferencias de las magnitudes medidas tanto por SQUID como por XMCD no está todavía claro y se debe continuar trabajando para intentar aclarar las diferencias.

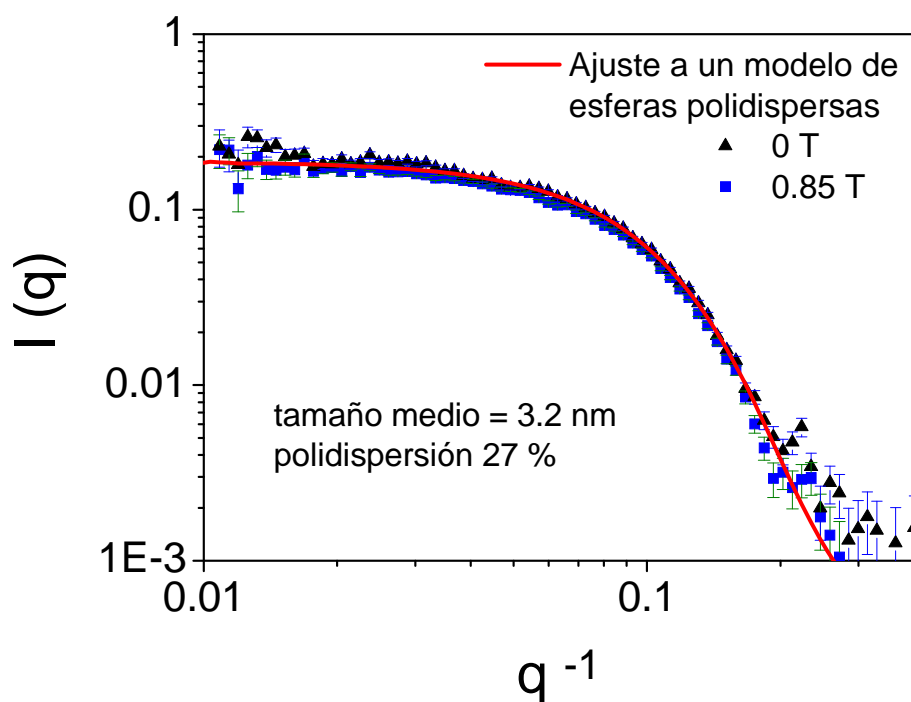
### **5.3.3. Medidas SANS.**

Los experimentos de SANS en NPs de Au protegidas por dodecanotiol se han llevado a cabo en el *Small Angle Scattering Instrument (SASI)* del *Intense Pulsed Neutron Source, Argonne National Laboratory*. Las muestras, NPs polvo, se diluyeron en tolueno deuterado con una concentración de  $c = 0.011\text{g/ml}$  de NPs de Au. Para las medidas se han aplicado unos campos magnéticos verticales de valores  $H = 0\text{ T}$  y  $H = 0.85\text{ T}$ .

Los datos SANS, figura 14, para ambos campos aplicados están distribuidos isotropicamente en todas las direcciones de dispersión y son coincidentes. Esto indica que no existe una imanación detectable para la sensibilidad accesible en el experimento. Si ajustamos los datos de la figura a un modelo de esferas polidispersas, se determina que el radio medio de las partículas es  $1.6\text{ nm}$ , esto es  $3.2\text{ nm}$  de diámetro, con una polidispersión del  $27.4\%$ . Estos resultados están de acuerdo con los datos obtenidos por TEM, figura 1.

El hecho de no hallar imanación en estas medidas SANS no significa que dicho magnetismo no exista. En un primer momento se pensó que es posible que la imanación esté localizada en la partícula, en una escala de longitudes que no es accesible para el experimento.

Esto significaría que solo hay orden magnético para rangos cortos de distancias y no para largos. Sin embargo, el XMCD es sensible a rangos de distancias grandes y hemos visto que por XMCD si se detectaba señal. Por tanto el argumento de la escala de longitudes no puede ser tomado en cuenta



**Figure 14.** SANS para las NPs de Au, mostrando la media de la intensidad dispersada en función de la transferencia de momento  $q$ .

Por tanto, parece que la sensibilidad de la técnica no es suficiente para medir momentos magnéticos tan pequeños, del orden de  $10^{-4}$  emu. También debe tenerse que el campo aplicado al medir XMCD es  $4\text{ T}$  frente a los  $0.85\text{ T}$  de SANS, menor pero suficiente para observar el efecto según las medidas de SQUID. Otros efectos, como una posible degradación de la muestra al no estar las NPs dispersas en el polímero deben de tenerse también en mente para explicar la ausencia de señal.

#### **5.4. Anisotropía macroscópica en NPs de Au dispersas en un polímero orientado.**

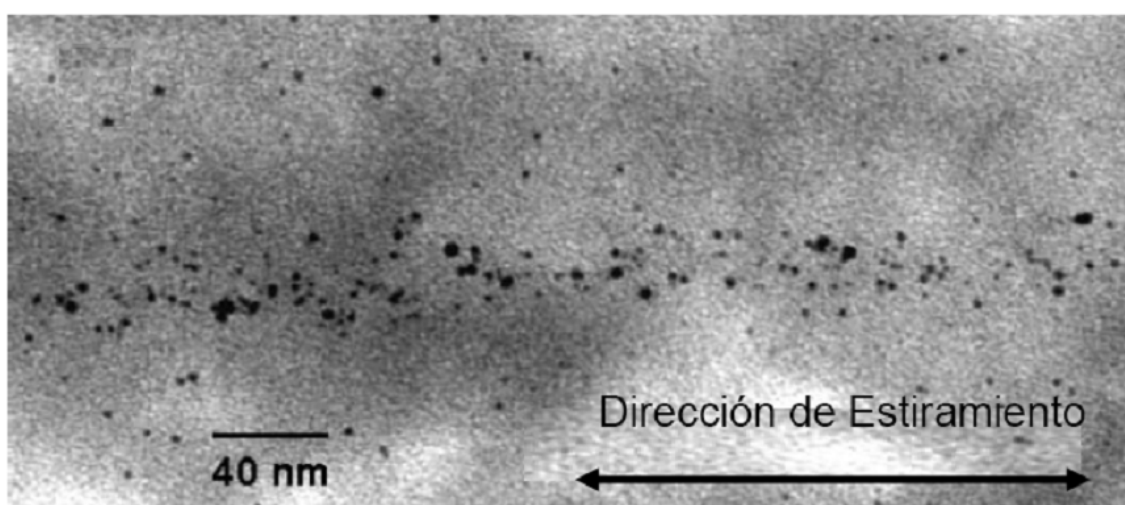
La anisotropía en sistemas nanométricos surge cuando la geometría de los objetos no es esférica, como es el caso de nanohilos, nanotubos o *nanorods*. Sin embargo, incluso para estos sistemas, cuando se encuentran en el seno de una matriz macroscópica la orientación aleatoria de los objetos destruye la anisotropía ya que los valores medios tienden a cero.

En este apartado se estudia la posibilidad de inducir anisotropía a nivel macroscópico en un sistema compuesto por NPs de Au esféricas dispersas en una matriz polimérica que se puede estirar a lo largo de una dirección. Como hemos visto, el comportamiento de tipo ferromagnético se conserva cuando las NPs están dispersas en la matriz de PE. Este comportamiento parece surgir de la corona esférica de las NPs y esta originado por el enlace Au-S. La respuesta de la absorción óptica a través de la SPR también depende fuertemente de dichos enlaces.

Estudiaremos la dependencia de la absorción óptica, el comportamiento magnético y las diferencias en espectros EXAFS en función de la dirección de tracción en muestras donde el polímero puede ser estirado hasta 20 veces en una determinada dirección, con el objeto de analizar si es posible inducir una anisotropía macroscópica a través de las modificaciones en los enlaces Au-S y por consiguiente en las propiedades del sistema.

#### **5.4.1. Preparación de las muestras. Caracterización TEM.**

Las muestras estiradas uniaxialmente se han preparado calentando el polímero hasta 125° C [13]. En este punto, un poco por debajo de su punto de fusión, el polímero se vuelve muy plástico y puede ser traicionando manualmente hasta la distancia deseada, en este caso 20 veces la longitud inicial. La figura 15 muestra la imagen TEM de una muestra estirada.

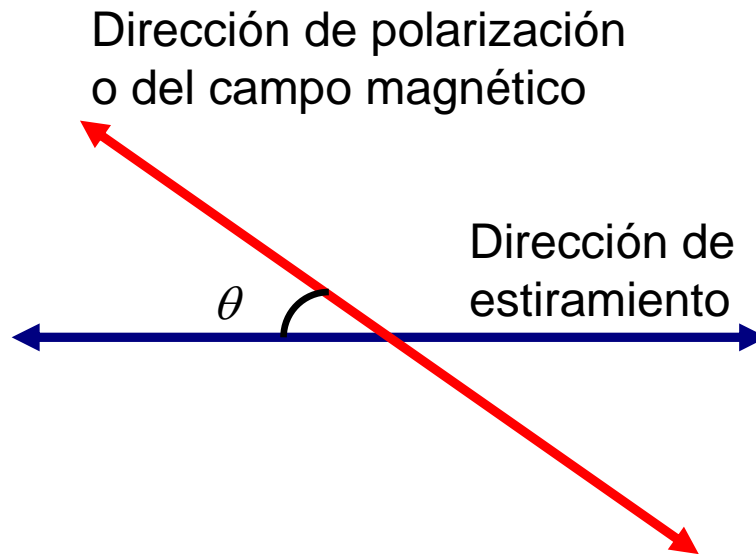


**Figura 15.** Imagen de TEM a campo claro para las NPs de Au en la matriz polimérica estirada 20 veces a lo largo de la dirección indicada [3].

Después de la tracción, las NPs de Au quedan orientadas a lo largo de la dirección de estiramiento con una distribución anisótropa. El tamaño y la forma de las NPs permanecen invariables después de la tracción, por lo que se pueden descartar fenómenos de agregación de las partículas, a pesar de haber incrementado la temperatura hasta 125 °C.

Para el análisis acerca de si estas muestras presentan algún tipo de anisotropía óptica o magnética, vamos a comparar las medidas

ópticas, magnéticas y de EXAFS para diferentes orientaciones respecto a la dirección de tracción. Tomaremos desde ahora como ángulo  $\theta$  el formado entre la dirección de estiramiento del polímero y la de la polarización de la luz o de los rayos X o del campo magnético aplicado según corresponda, como se esquematiza en la figura 16.



**Figura 16.** Esquema del ángulo formado entre la dirección de estiramiento del polímero y la polarización o campo magnético aplicado.

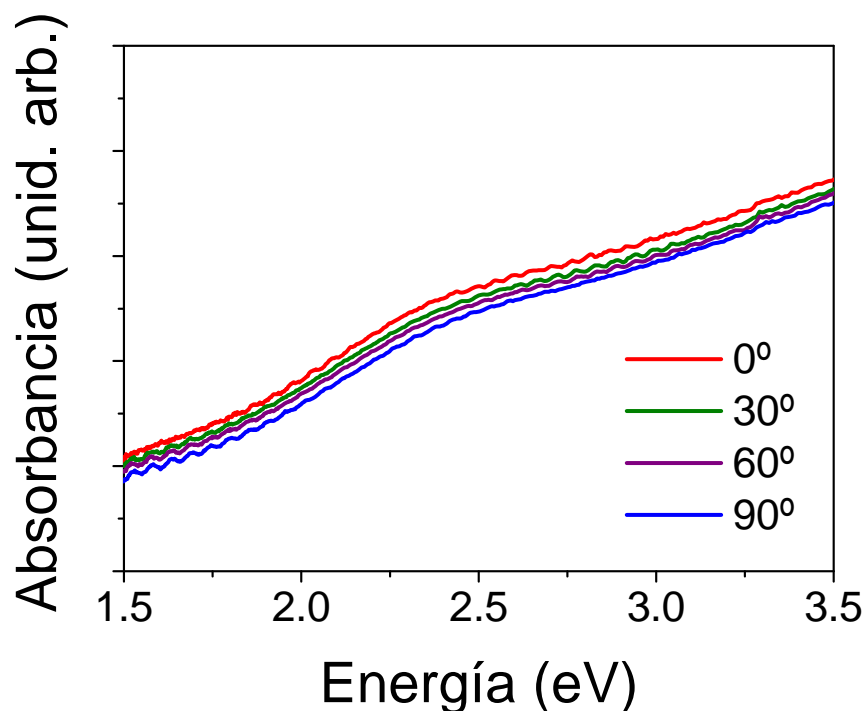
#### **5.4.2. Estudio de la absorción óptica.**

Pucci *et al* demostraron en un trabajo previo que estas nanoestructuras se podían funcionalizar también con moléculas cromóforas [3]. Estas moléculas se acoplaban electrónicamente al oro y las muestras presentaban una gran anisotropía óptica, ya que el cambio en la absorción óptica debido a las moléculas era muy dependiente del ángulo que formaba la dirección de estiramiento con la de polarización de la luz. En este apartado vamos a estudiar la posible anisotropía inducida en la absorción óptica en muestras compuestas por NPs de Au protegidas por dodecanotiol, donde la absorción es la

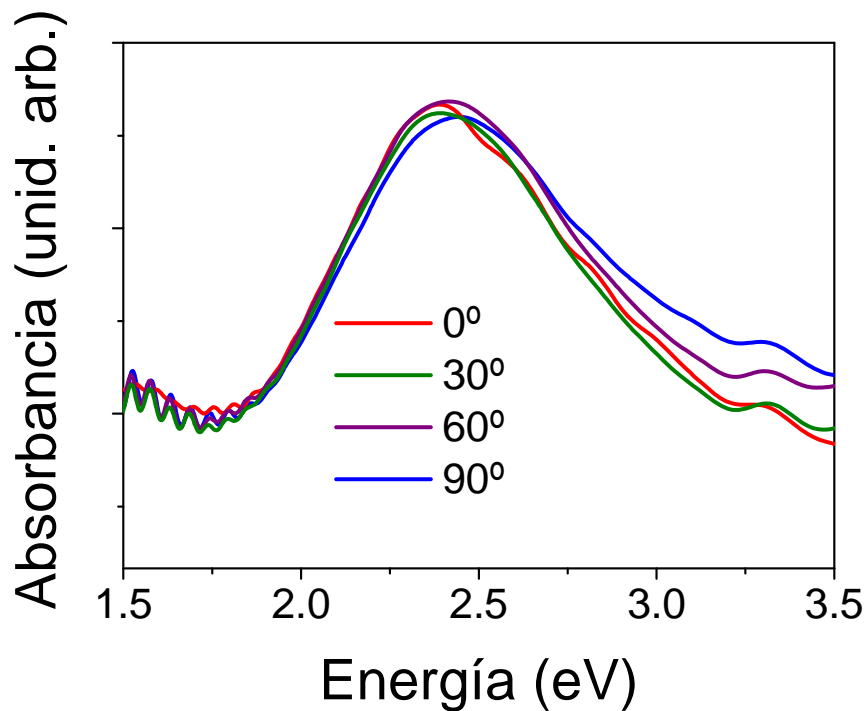
debida únicamente al Au y a su interacción con los átomos de S que enlazan en su superficie.

Las medidas de absorción óptica UV/VIS se han realizado para diferentes ángulos formados entre la polarización lineal de la luz tras atravesar un polarizador y la dirección de estiramiento. Los ángulos medidos fueron de  $0^\circ$  (paralelo),  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $90^\circ$  (perpendicular).

En la figura 17, se muestran los espectros de absorción directamente medidos con el espectrofotómetro. Para apreciar las pequeñas diferencias que existen en el ancho de la banda de absorción, se realiza una corrección lineal del fondo y se normalizan las diferentes curvas, de manera que obtenemos los datos representados en la figura 18.



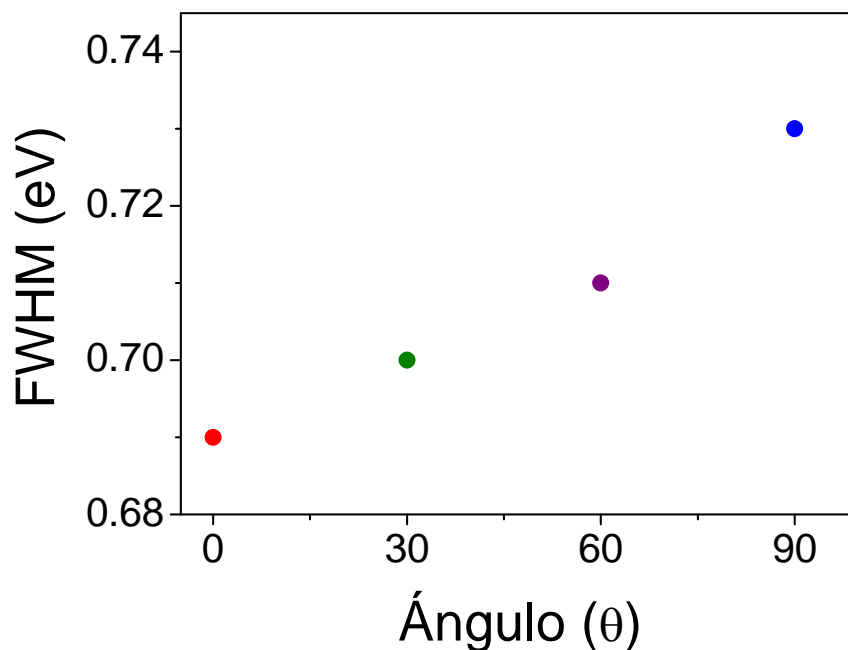
**Figura 17.** Espectros de absorción óptica de las NPs de Au en el polímero estirado, para varios ángulos entre la polarización lineal de la luz y la dirección de tracción.



**Figura 18.** Espectros de absorción óptica después de una corrección lineal. La banda de absorción es más estrecha a  $0^\circ$  y aumenta paulatinamente hasta los  $90^\circ$ .

Se observa como la anchura de la banda de absorción aumenta ligeramente al aumentar el ángulo y se produce un ligero desplazamiento del máximo de absorción. La figura 19 muestra la evolución del ancho a mitad máximo (FWHM) en función del ángulo. El aumento de la banda de absorción está asociado a una mayor atenuación de los plasmones de superficie. En el caso de incidencia a  $90^\circ$  tenemos una banda más ancha, que va disminuyendo hasta los  $0^\circ$ . Estas diferencias en el espectro de absorción no pueden ser atribuidas a diferencias en el tamaño de las partículas, ni a la interacción con diversas moléculas protectoras ya que en todos los casos estamos midiendo la misma muestra. Por tanto, deben de ser debidas a algún

tipo de interacción entre el polímero y las NPs de Au, dependiente del ángulo formado entre la luz polarizada y la dirección de estiramiento. Para intentar entender mejor que puede ocurrir y obtener una información estructural más profunda de la muestra se recurre al análisis EXAFS en el borde L3 del Au.



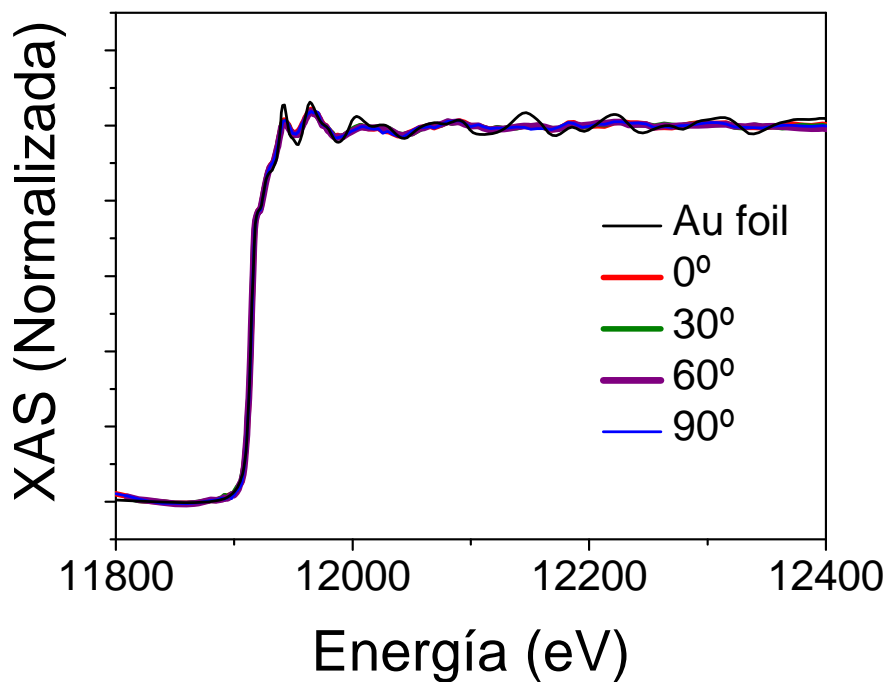
**Figura 19.** Evolución del ancho a mitad de máximo para la banda de absorción óptica en función del ángulo.

#### 5.4.3. Análisis EXAFS.

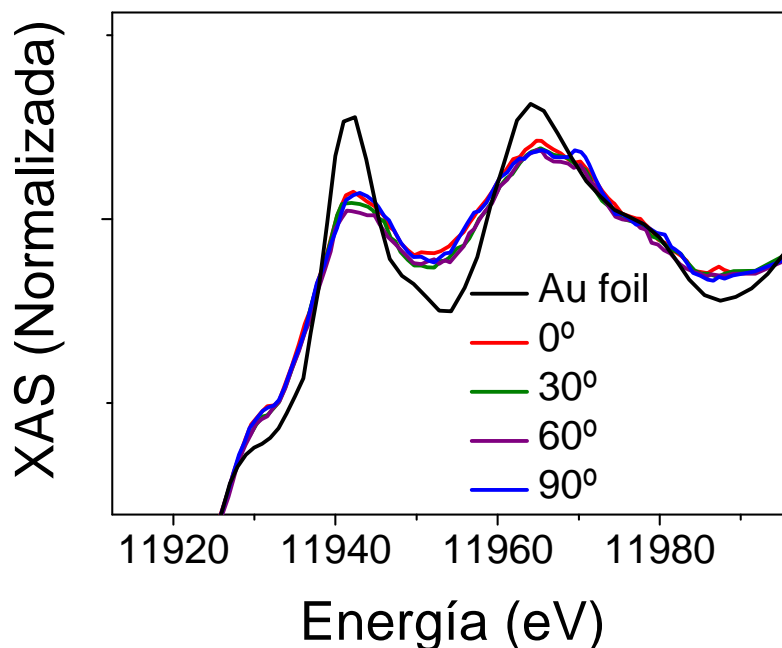
La caracterización estructural de la muestra de NPs de Au-PE film estirado se ha realizado a través del análisis de la espectroscopía EXAFS, medida sobre el borde L3 del oro. Los espectros XAS se han tomado en la línea SpLine del ESRF en Grenoble. El espectro XAS fue tomado en modo de transmisión. El análisis EXAFS se lleva a cabo con el programa *Athena* del paquete informático *IFEFFIT* [14]. Los datos

EXAFS, se muestran después de restar el fondo y normalizar al salto. La transformada de Fourier (FT), de estos datos ofrece información acerca de los primeros vecinos del átomo sobre el que se está midiendo el borde de absorción.

En la figura 20 se muestran los espectros de absorción para una lámina de oro metálico utilizada como referencia y para la muestra en función del ángulo. El haz de rayos X está polarizado linealmente. Variando el ángulo que forma la dirección de estiramiento con la dirección de polarización del haz de rayos X obtenemos unas pequeñas diferencias en los espectros, como se puede ver en la ampliación que muestra las primeras oscilaciones de la zona EXAFS, figura 21.

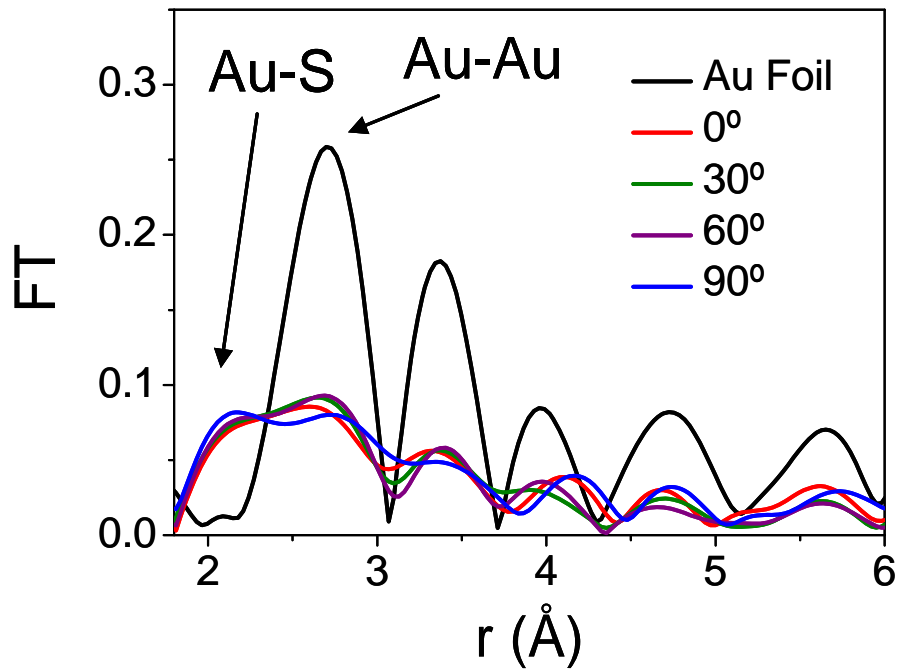


**Figura 20.** Espectros EXAFS en el borde L3 del oro para NPs de Au en el polímero estirado para diferentes ángulos entre la polarización de rayos X y la dirección de tracción. Se incluye como referencia un espectro de Au *bulk*.

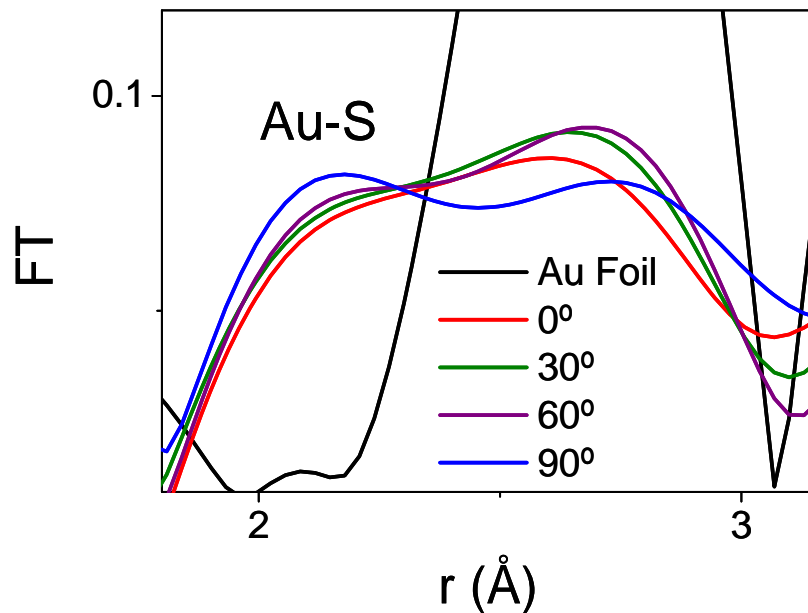


**Figura 21.** Detalle de la figura 20, mostrando las diferencias en las primeras oscilaciones EXAFS en el borde L3 del oro.

La figura 22 revela la transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS del borde L3 del Au para la muestra en función del ángulo que forma la dirección de estiramiento con la dirección de polarización del haz de rayos X. Como comparación, se midió también una lámina de oro masivo. En la figura se señalan las posiciones debidas a los vecinos de un átomo de oro, concretamente los Au-S y los Au-Au. La distancia Au-Au es aproximadamente de 2.8 Å, mientras que las distancias Au-S es aproximadamente 2 Å. Estos datos están de acuerdo con los observados por otros autores [15,16]

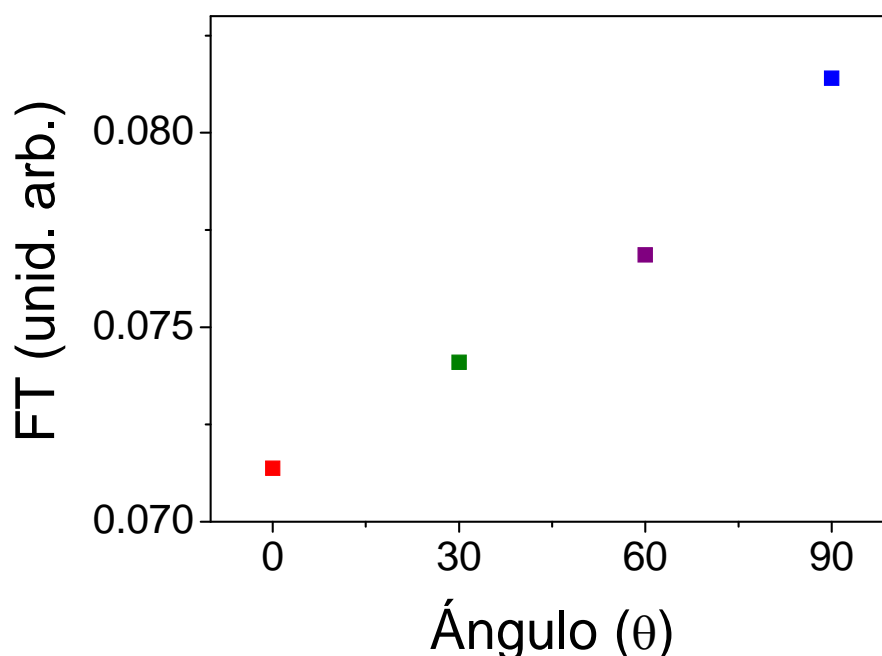


**Figura 22.** Función de distribución radial en torno al átomo de Au, extraída de los espectros EXAFS anteriores. Se indican las posiciones de los vecino Au-S y Au-Au.



**Figura 23.** Detalle de la función de distribución radial en torno al átomo de Au, mostrando la distancia Au-S.

Se aprecia como la contribución relativa del enlace Au-S en el borde L3 EXAFS, aumenta al incrementar el ángulo entre la polarización de rayos X y la dirección de estiramiento, figura 23. Del mismo modo, la contribución de los enlaces Au-Au disminuye. En la lámina de oro, lógicamente solo aparece la señal correspondiente a los enlaces Au-Au, y con una intensidad mucho mayor que el caso de las NPs. La evolución de la señal relativa procedente de los enlaces Au-S en función del ángulo se representa en la figura 24.



**Figura 24.** Evolución de la FT de la señal EXAFS en la posición correspondiente al enlace Au-S en función del ángulo.

De estos resultados, podemos inferir que cuando la polarización del haz incide perpendicularmente ( $90^\circ$ ) respecto a la muestra, se observa un mayor número de enlaces Au-S. Al ir variando el ángulo hacia una orientación paralela ( $0^\circ$ ), el número de enlaces observados

Au-S disminuye, lo que provoca un aumento en la contribución relativa de los enlaces Au-Au.

Este resultado está de acuerdo con las medidas de absorción óptica. El mayor número de enlaces Au-S se observan cuando la incidencia es de  $90^\circ$ , como hemos visto por EXAFS. La banda de absorción de los plasmones de superficie está muy influida por este enlace, como vimos en el capítulo 3. De este modo, un mayor número de enlaces Au-S, provocaría un mayor amortiguamiento de los plasmones, y por tanto una banda de absorción con un ancho de banda mayor. Este comportamiento es el observado en la figura 18.

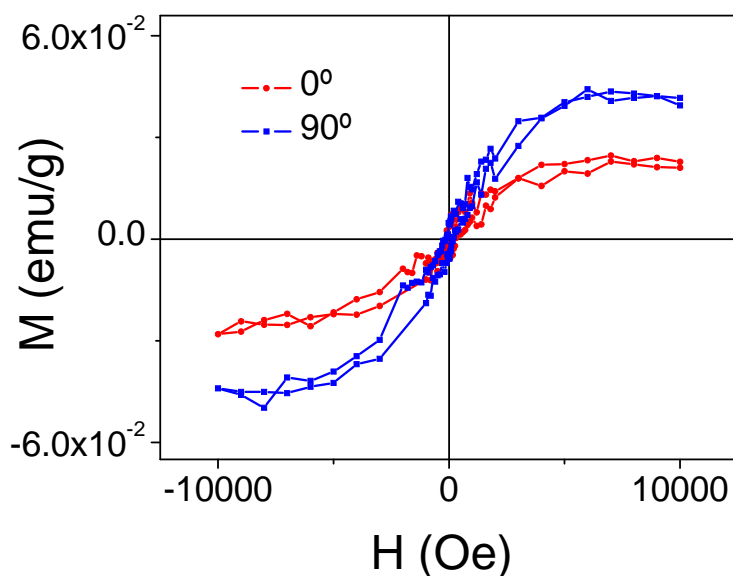
Por tanto, estos resultados sugieren que en la dirección de estiramiento, el número de enlaces Au-S es menor. Este hecho se ha observado directamente por EXAFS y concuerda con una banda de absorción más estrecha debido al menor amortiguamiento. Este comportamiento va variando con el ángulo, hasta que llegamos a la posición perpendicular, para la cual tenemos un número máximo de enlaces Au-S y una banda de absorción más ensanchada, debido al mayor amortiguamiento por presencia de más enlaces Au-S. Lo que sugerimos para explicar este comportamiento, es que en la dirección del estiramiento, se está destruyendo un pequeño número de enlaces Au-S, que sin embargo se mantienen inalterados en la dirección perpendicular.

Los ligeros cambios en la señal EXAFS y en la absorción óptica parecen indicar que el número de enlaces rotos no es muy alto. Veremos si este comportamiento anisótropo con la dirección de tracción del polímero tiene algún efecto en las propiedades magnéticas de la muestra.

#### 5.4.4. Comportamiento Magnético.

Debido a la imposibilidad de medir en el SQUID para diferentes ángulos entre el campo magnético aplicado y la dirección de estiramiento, se ha optado por las dos configuraciones extremas, es decir, el campo aplicado paralelo ( $0^\circ$ ) y perpendicular ( $90^\circ$ ). Las medidas se han realizado a 300 K.

En un primer momento, pareció hallarse también una anisotropía en el comportamiento magnético en dos muestras medidas en las dos direcciones, figura 25.

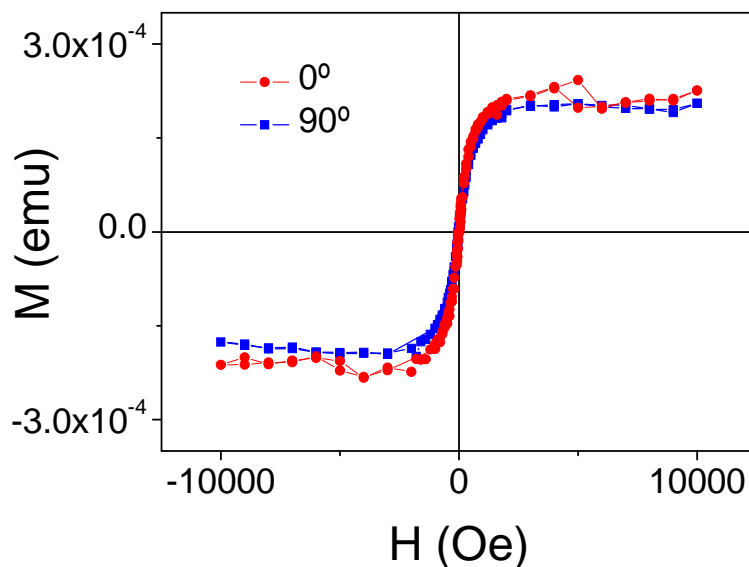


**Figura 25.** Imanación frente a campo a  $T = 300$  K para dos muestras posicionadas una en paralelo y otra en perpendicular al campo.

Sin embargo, al repetir dichas medidas, en este caso para la misma muestra, midiendo primero a  $0^\circ$  y posteriormente a  $90^\circ$ , no se obtiene ninguna diferencia significativa, figura 26. Cabe destacar, desde un punto de vista experimental, que las muestras embebidas en el polímero estirado tienen muy poca masa, inferior a 1 mg y con solo un

4% en peso de NPs de Au. Nos encontramos cerca del límite de resolución de la balanza utilizada, lo que puede dar lugar a errores en la interpretación de los resultados al hacer una normalización errónea. Por tanto la anisotropía observada en el primer momento se atribuye a diferencias intrínsecas entre las dos muestras, o más probablemente a errores a la hora de la normalización de la imanación de la muestra, como hemos dicho debido a la poca masa presente.

Al repetir las medidas, se ha introducido más masa de muestra, utilizando para ello varias láminas estiradas superpuestas. Se ha medido la misma muestra para ambas geometrías. Se presentan los datos sin normalizar a la masa.



**Figura 26.** Imanación frente a campo a  $T = 300$  K para la misma muestra de NPs de Au-PE film estirado, medida para las dos configuraciones.

Concluimos por tanto este apartado afirmando que las modificaciones en los enlaces Au-S observados por EXAFS tiene una pequeña influencia en el espectro de absorción óptica, debido a una

posible rotura de enlaces Au-S, pero no así en las propiedades magnéticas.

## **5.5. Conclusiones.**

Hemos visto que al dispersar NPs de Au protegidas por dodecanotiol en el seno de un polímero, las propiedades magnéticas inducidas en la nanoescala se conservan en el sólido macroscópico. Estos nanocomposites poliméricos pueden abrir el camino en el desarrollo de nuevas aplicaciones de las NPs de Au basados en la detección óptica del oro y en las ventajas que presenta respecto los metales de transición magnéticos o a las tierras raras (biocompatibilidad, facilidad de funcionalización, estabilidad química).

Las técnicas locales permiten afirmar que existe un momento magnético en el oro, como muestra la señal de XMCD. La importancia de este resultado radica en la confirmación de que la capa protectora de dodecanotiol induce en las NPs un momento magnético que es intrínseco del Au (la técnica es sensible a cada elemento) y no se puede atribuir a la presencia de impurezas magnéticas, que es un hecho a tener muy en cuenta cuando se trata con sistemas con señales magnéticas tan bajas. Las discrepancias con resultados obtenidos por otros autores deben de servir de motivación para continuar las investigaciones.

Las medidas SANS nos han ofrecido información estructural de las NPs de Au. La no detección de señal magnética puede deberse a la falta de sensibilidad en el experimento, al medir momentos magnéticos tan pequeños.

Por último se ha estudiado la posible inducción de anisotropía magnética en muestras en las que el polímero se estira en una determinada dirección. Se ha encontrado una pequeña anisotropía óptica, relacionada a través de medidas EXAFS con la destrucción de algunos enlaces Au-S en la superficie de las NPs. Sin embargo estas modificaciones parecen no tener efecto alguno en las propiedades magnéticas.

## 5.6. Referencias.

---

- [1]. C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell y D. J. Schiffrin. “Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters”. *Nature* **396**, 444 (1998).
- [2]. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. Schiffrin y R. Whyman. “Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System”. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 801 (1994).
- [3]. A. Pucci, N. Tirelli, E. A. Willneff, S. L. M. Schroeder, F. Galembecke y G. Ruggeri. “Evidence and use of metal–chromophore interactions: luminescence dichroism of terthiophene-coated gold nanoparticles in polyethylene oriented films”. *J. Mater. Chem.* **14**, 3495 (2004).
- [4]. J. W. Freeland, J. C. Lang, G. Srajer, R. Winarski, D. Shu y D. M. Mills. “A Unique Polarized X-ray Facility at the Advanced Photon Source”. *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1408 (2002).
- [5]. K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka y S. Kikuta. “An X-Ray Phase Plate Using Bragg-Case Diffraction”. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 407 (1991).
- [6]. J. C. Lang y G. Srajer. “Bragg transmission phase plates for the production of circularly polarized x-rays”. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1540 (1995).
- [7]. P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, y A. Fernández. “Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Thiol-Capped Gold Nanoparticles”. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 087204 (2004).
- [8]. Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi y H. Hori. “Direct Observation of Ferromagnetic Spin Polarization in Gold Nanoparticles”. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116801 (2004).
- [9]. Y. Negishi, H. Tsunoyama, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Matsushita, K. Maruyama, T. Sugawara, T. Yokoyama y T. Tsukuda. “X-ray Magnetic Circular Dichroism of Size-Selected, Thiolated Gold Clusters”. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12034 (2006).
- [10]. F. Wilhelm, M. Angelakeris, N. Jaouen, P. Pouloupoulos, E. Th. Papaioannou, Ch. Mueller, P. Fumagalli, A. Rogalev y N. K. Flevaris. “Magnetic

- moment of Au at Au/Co interfaces: A direct experimental determination". *Phys. Rev. B* **69**, 220404 (2004).
- [11]. J. S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J. D. Cashion, N. Kawamura, H. Ohsawa, I. Gil de Muro, K. Suzuki, F. Plazaola y T. Rojo. "Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles: Localization of the Magnetism by Element Selective Techniques". *Nano Letters* **8**, 661 (2008).
- [12]. C. Gonzalez, Y. S. Manso, M. Marquez y V. Mujica. "Chemisorption-Induced Spin Symmetry Breaking in Gold Clusters and the Onset of Paramagnetism in Capped Gold Nanoparticles". *J. Phys. Chem. B* **110**, 687 (2006).
- [13]. N. Tirelli, S. Amabile, C. Cellai, A. Pucci, L. Regoli, G. Ruggeri y F. Ciardelli. "New Terthiophene Derivatives for Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene-Based Absorption Polarizers". *Macromolecules* **34**, 2129 (2001).
- [14]. B. Ravel y M. Newville. "ATHENA and ARTEMIS: Interactive Graphical Data Analysis using IFEFFIT". *Phys. Scrip.* **115**, 1007 (2005).
- [15]. D. Zanchet, H. Tolentino, M.C. Martins Alves, O.L. Alves y D. Ugarte. "Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles". *Chem. Phys. Lett.* **323**, 167 (2000).
- [16]. A. I. Frenkel, S. Nemzer, I. Pister, L. Soussan, T. Harris, Y. Sun y M. H. Rafailovich. "Size-controlled synthesis and characterization of thiol-stabilized gold nanoparticles". *J. Chem. Phys.* **123**, 184701 (2005).



# ***CAPÍTULO 6.***

## ***POSIBLE ORIGEN DEL COMPORTAMIENTO DE TIPO FERROMAGNÉTICO.***

### ***6.1. Introducción.***

A lo largo de esta memoria hemos ido mostrando los diferentes resultados experimentales hallados para el comportamiento magnético de NPs de Au protegidas con dodecanotiol. En este capítulo, teniendo en cuenta todos estos datos se aborda una posible explicación para el sorprendente comportamiento de tipo ferromagnético, que se origina en la superficie de las partículas debido al enlace Au-S. El modelo propuesto es consistente y permite explicar nuestros resultados experimentales y los de otros autores, pero no deja de ser un modelo que no descarta ninguna otra posible explicación. Es por tanto una hipótesis de trabajo, sujeta a refutación.

El origen del comportamiento de tipo ferromagnético que surge en las NPs de Au protegidas por dodecanotiol, es todavía un tema abierto. Este comportamiento ha sido observado experimentalmente por

diferentes grupos [1,2]. También teóricamente se ha demostrado que es posible tener una polarización de espín en átomos de oro enlazados a átomos de azufre al final de un grupo tiol [3,4].

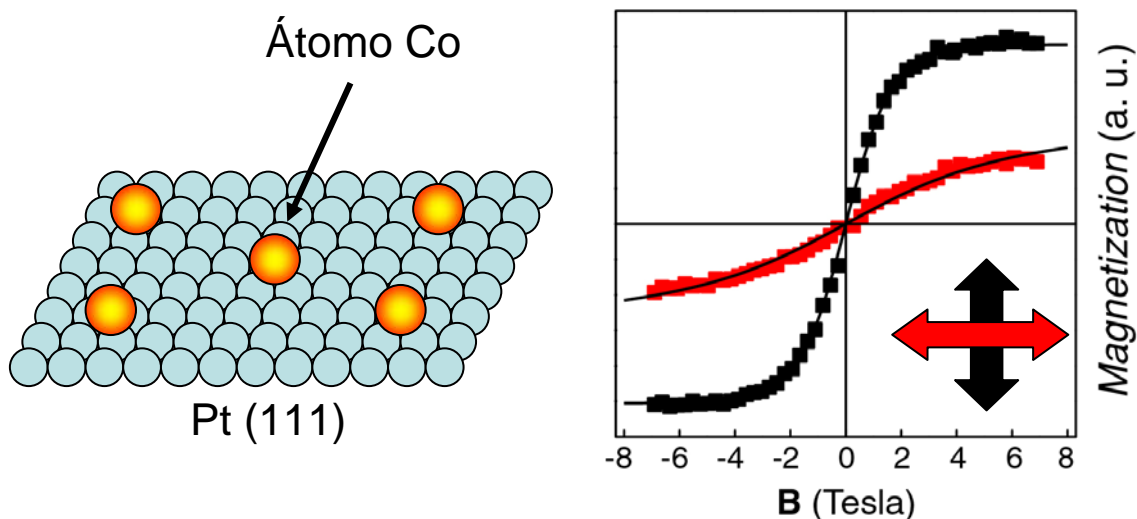
Sin embargo todavía existe cierta controversia en los resultados experimentales: Dutta *et al* [1] observaron un comportamiento diamagnético en NPs de Au protegidas por dodecanotiol con un tamaño de 12 nm. Esto está de acuerdo con nuestros resultados. Sin embargo, en las NPs que tenían 5 nm, el comportamiento era de tipo superparamagnético con una temperatura de bloqueo de 50 K, una marcada dependencia de la imanación con la temperatura e incluso presentaban fenómenos de *exchange bias*. Como afirman en dicho trabajo, esto puede ser explicado siguiendo el comportamiento usual de las NPs de elementos magnéticos. Puestos en comunicación con los autores, nos confirmaron que dichas muestras no fueron sometidas a ningún análisis que permitiese descartar la presencia de impurezas magnéticas. En un trabajo reciente [5] se demostró que la presencia de impurezas de Fe produce una disminución de la imanación de saturación y una acusada dependencia de la imanación con la temperatura. Por tanto, el comportamiento observado por Dutta *et al* podría ser explicado por la presencia de impurezas de tipo ferromagnético en sus muestras.

Hori *et al* [6] encontraron un comportamiento de tipo ferromagnético a bajas temperaturas, con una imanación dependiente del tamaño para NPs de Au protegidas por dodecanotiol. Dichas muestras, a temperatura ambiente eran diamagnéticas. A 5 K presentaban una marcada dependencia de la imanación con el tamaño de partícula, con un máximo en torno a los 3 nm. Para explicar dicho comportamiento sugerían un mecanismo de *Fermi hole effect*, según el cual cada espín está rodeado por espines en direcciones opuestas. En el *bulk*, todos los espines *up* y *down* se cancelan. Sin embargo, en las

superficies no existe dicho balance entre las direcciones de espín y puede surgir un momento magnético. Este modelo permite explicar la dependencia de la imanación con el tamaño, pero no así con la temperatura. Además, las muestras protegidas por otros surfactantes que interaccionan débilmente con el oro, presentan unas señales magnéticas de mayor intensidad, lo que contrasta con los resultados previos [7], donde se observó que las NPs de Au recubiertas con sales de amonio presentaban un comportamiento diamagnético.

Nuestras medidas, en las NPs de 6 nm y 2.5 nm, por el contrario, muestran un comportamiento de tipo ferromagnético independiente de la temperatura, con ciclos de histéresis similares a 5 K y a 300 K (sin indicios de superparamagnetismo) y una independencia de la imanación con la temperatura en el rango 5 K – 300 K. El principal argumento para explicar este comportamiento es que el momento magnético se debe a una anisotropía muy elevada. Los experimentos de Gambardella *et al* [8], al medir la anisotropía de átomos de Co individuales, ya demostraron que es posible tener anisotropía magnética gigante debido a la reducción de la simetría y del tamaño.

En su experimento, Gambardella *et al*, figura 1, observaron momentos magnéticos en átomos individuales de Co depositados sobre Pt con una gran anisotropía, como muestran las medidas de XMCD aplicando el campo en direcciones paralelas y perpendiculares a la superficie. Los elevados valores de anisotropía magnética observados para los átomos aislados, 9 meV, contrastan con los valores del Co masivo, unos 30  $\mu$ eV. La anisotropía es producida por la falta de simetría en la superficie de la lámina y los enlaces Pt-Co.



**Figura 1.** Esquema del experimento de Gambardella *et al.* Los átomos de Co depositados sobre una superficie de Pt presentan momentos magnéticos y una gran anisotropía. Adaptado de [8].

Como vimos en la introducción, el ferromagnetismo en materiales masivos está basado en la existencia de momentos magnéticos portados por electrones, las interacciones de canje (que tienden a mantener dichos momentos paralelos) y la anisotropía magnética (que da una orientación preferente a los momentos magnéticos). Sin embargo, para el caso de sistemas nanométricos la situación es diferente.

La presencia de anisotropía magnética no es suficiente para observar ciclos de histéresis. Para átomos, la energía de anisotropía  $K \cdot V_{at}$ , donde  $K$  es la constante de anisotropía y  $V_{at}$  el volumen atómico, es del orden de los  $\mu\text{eV}$ . La energía térmica  $K_B \cdot T$ , a 1 K es aproximadamente de 80  $\mu\text{eV}$ . Por tanto las fluctuaciones térmicas imposibilitan observar ciclos de histéresis en átomos o partículas de pequeño tamaño a temperatura ambiente. Cuando el tamaño de las partículas es suficiente como para formar dominios magnéticos, las direcciones de los espines tienden a alinearse en ciertas regiones, dando lugar a los dominios magnéticos. Esto produce una energía de canje, del

orden de los meV, que mantiene los espines alineados y permite la observación de ferromagnetismo a temperatura ambiente.

En el caso de las NPs, lo reducido de su tamaño impide la formación de dominios y la presencia de interacciones de canje. Por tanto, las partículas de elementos ferromagnéticos con un tamaño inferior a los 15 nm presentan un comportamiento superparamagnético. Si fuese posible inducir una gran anisotropía en un sistema nanométrico, sería posible observar fenómenos de tipo ferromagnético en sistemas compuestos por NPs, sin tener en cuenta las interacciones de canje.

En el *bulk*, la anisotropía viene dada por la estructura cristalina y por la interacción mutua de los átomos y electrones que forman parte del material. Para el caso de sistemas con tamaño nanométrico, la falta de simetría en las superficie puede inducir una enorme anisotropía. También las propias moléculas orgánicas que se enlazan a las superficies pueden crear ciertos ejes de anisotropía, sobre todo cuando tienden a autoorganizarse, como es el caso de las moléculas de alcanotiol sobre superficies de oro [9].

Si nos remitimos a los experimentos que ofrecen información local de las muestras, podemos afirmar que las medidas de XMCD confirman que se generan momentos magnéticos en los átomos de Au, debido al enlace superficial Au-S. La independencia del comportamiento magnético con la temperatura (una prueba de la enorme anisotropía de este sistema) y la no observación de superparamagnetismo a pesar de lo reducido del tamaño de las partículas es lo que aleja al sistema de presentar un comportamiento ferromagnético usual. Por estos motivos se ha empleado continuamente el término comportamiento de tipo ferromagnético al designar la respuesta magnética de estas NPs de Au protegidas por dodecanotiol.

Carmeli *et al* [10] observaron magnetismo en láminas de Au recubiertas con moléculas orgánicas compuestas por grupos tiol, un sistema diferente al nuestro, pero que presenta también enlaces Au-S en la superficie. Según su modelo, los momentos magnéticos se encuentran en las moléculas orgánicas y son producidos por la transferencia de carga. Para comprobar esta hipótesis, esperamos realizar en nuestras muestras medidas de XMCD sobre el borde K del azufre en la línea 4-ID-C *Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory*.

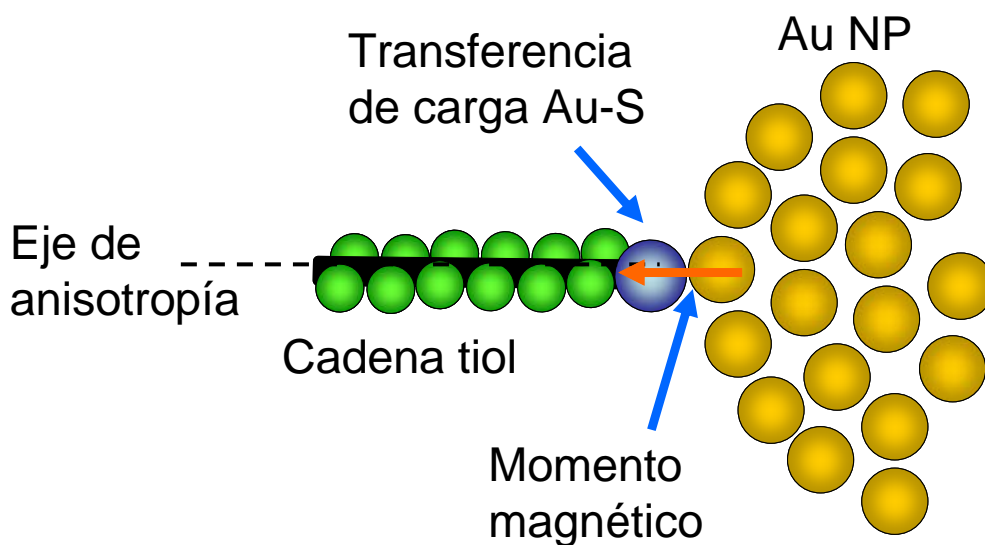
## **6.2. Modelo para explicar el comportamiento de tipo ferromagnético.**

Para explicar este comportamiento observado en nuestras muestras, se propone la siguiente idea [11,12]. El fuerte enlace que se produce entre el azufre al final de la cadena de tiol y los átomos de oro de la superficie de la partícula, produce una transferencia de carga, como se ha demostrado por espectroscopía XANES [13,14].

Mediante medidas de EXAFS Zanchet *et al* [14], encontraron que la distancia entre los vecinos más próximos Au-Au se reducía en función del tamaño de las partículas, desde las mayores a las más pequeñas. En cualquier caso, esta reducción era menor a la esperada, lo que se asocia con que la fuerte interacción Au-S compensa en parte la esperada contracción de la red.

Zhang y Sham [13] demostraron también que la transferencia de carga depende también del tamaño de las partículas, siendo mayor para partículas más pequeñas y menor para NPs mayores.

Según nuestra propuesta, la fuerte interacción Au-S produce una transferencia de carga que crea huecos en el orbital  $5d$  del Au y da lugar a un momento magnético. Existe también un eje de anisotropía en la dirección de la cadena de tiol, que en contribución con el acoplamiento espín-órbita (L·S), produce el bloqueo de los momentos magnéticos que da lugar a la anisotropía observada, como se ilustra en la figura 2. Tanto la energía del enlace Au-S como la del acoplamiento espín-órbita son del orden de los eV. [13,15]. La energía térmica a 300 K es del orden de 25 meV y por tanto es incapaz de romper el enlace Au-S o de vencer el acoplamiento L·S. De este modo, incluso a temperatura ambiente, los momentos magnéticos se encuentran localizados y es posible observar fenómenos de tipo ferromagnético.



**Figura 2.** Esquema de la interacción entre la NP de oro y la cadena tiol, dando lugar a la aparición de un momento magnético.

Por lo tanto, la localización de la carga y la anisotropía son los responsables del comportamiento observado. Se espera que la transferencia de carga afecte al área externa de las NPs. Esto está de acuerdo con el modelo *core/shell* propuesto para explicar la dependencia del magnetismo con el tamaño, ya que es en esta corona

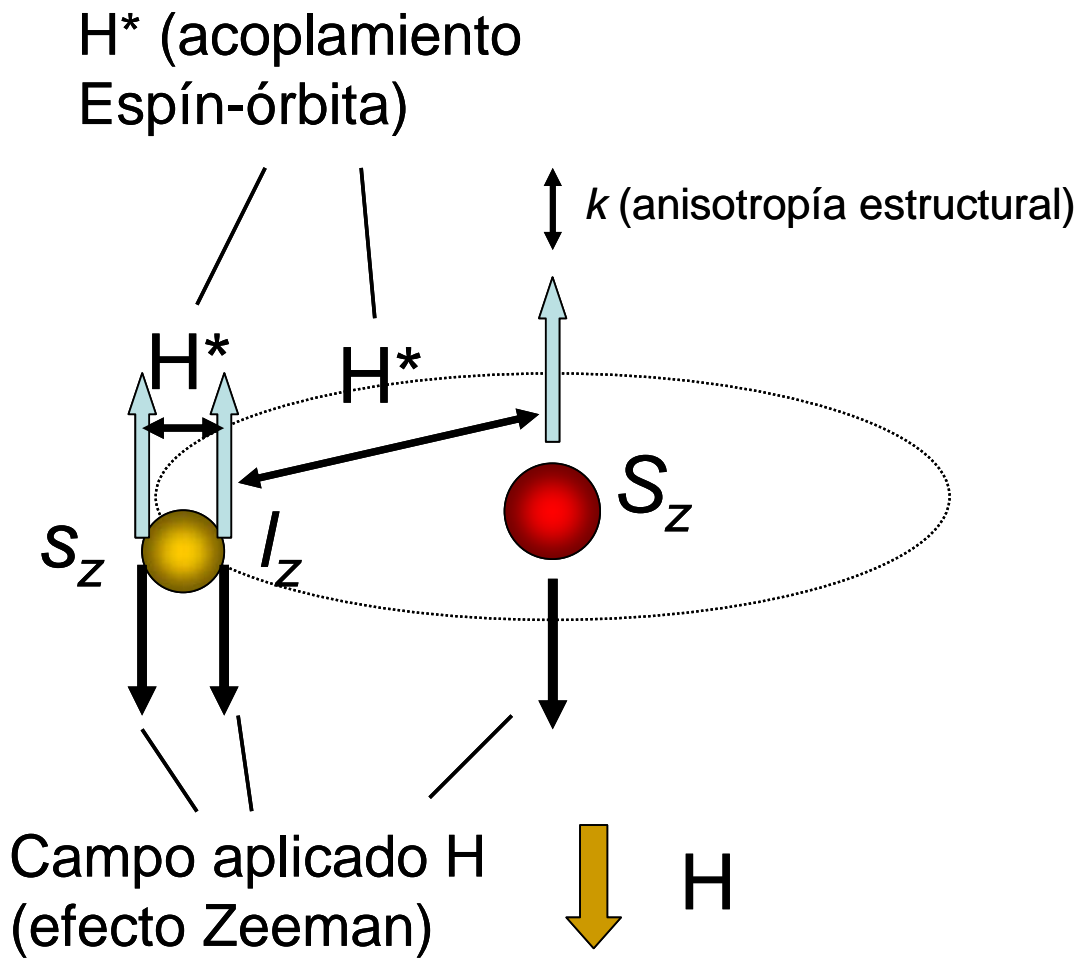
exterior afectada por los enlaces donde surgen las propiedades inusuales, mientras que el núcleo conserva las características del metal masivo.

Veamos con más detalle el origen de la anisotropía magnética, una de las características principales de estas NPs. Esta anisotropía está relacionada con las observaciones llevadas a cabo en superficies de oro protegidas por tiol [10,12]. Para estos casos de láminas de oro, los momentos magnéticos tienen unos valores enormes y las curvas de imanación no presentan histéresis.

Si en la superficie de la partícula tenemos un espín localizado,  $S_z$ , debido a la transferencia de carga, los electrones de conducción pueden rotar alrededor de él, debido al acoplamiento espín-órbita. Estos electrones tienen un momento orbital  $l_z$  y un componente de espín  $s_z$ .

La interacción espín-órbita acopla la carga y el espín localizado con el momento orbital y el de espín del electrón de conducción. Por lo tanto, las contribuciones al momento magnético en la superficie proceden, figura 3:

- a) Momento magnético localizado  $g\mu_B J = g\mu_B(L+S)$ , donde  $g$  es el factor de Landé y  $J$  es el momento angular total del electrón localizado.
- b)  $\mu_B l_z$  que es el momento magnético orbital por átomo, inducido en los electrones de conducción.
- c)  $2 \mu_B s_z$  que es el momento magnético por átomo asociado con el espín de los electrones de conducción con momento orbital  $l_z$ .



**Figura 3.** Esquema de los diferentes momentos magnéticos y las interacciones que controlan sus orientaciones. Las direcciones relativas de  $S_z$ ,  $s_z$  y  $l_z$  están fijadas por  $H^*$ . La anisotropía estructural actúa solamente sobre  $S_z$  cuando se aplica un campo magnético externo que trata de invertirlo.

Los electrones de conducción rotan alrededor de las cargas localizadas y/o de los espines localizados en la superficie y por lo tanto,  $l$  sólo puede tener componente  $z$ . Entonces, la rotación del momento magnético orbital no tendría sentido, ya que significaría que los electrones cruzan la superficie metálica y deben vencer la función de trabajo del Au (del orden de 5 eV). Sin embargo, para un  $l_z$  dado, su cambio de sentido no cambia la energía, provocando un cambio simultáneo en  $(s_z+S_z)$ .

Para las NPs, el momento magnético orbital es del mismo orden que los momentos magnéticos de espín y ambos contribuyen a la imanación macroscópica. Sin embargo, para las láminas, el momento orbital es muy grande y su contribución es la única observada. Esto se debe a que el radio de la órbita depende del tamaño de la superficie atómicamente plana, que en el caso de las NPs es mucho menor que para las láminas.

Los espines localizados, incluso sujetos a posibles anisotropías independientes del movimiento orbital, están bloqueados por el campo efectivo de espín-órbita  $H^*$ , dado por:

$$\mu_0 H^* = \alpha_r \hbar^2 l_z / \mu_B \quad (1)$$

Donde  $\alpha_r$  es dependiente de la interacción espín-órbita. La magnitud de este campo  $\mu_0 H^*$  es cercano a 1000 T para  $\alpha_r \hbar^2 = 0.4$  eV, que es valor estimado para el caso de espines localizados en superficie de oro con valores  $l_z = 1$  [16]. Además para el caso de láminas de oro los espines están bloqueados por un campo efectivo que es que es  $10^2$  veces mayor (debido a los momentos gigantes de  $l_z$ ). Por lo tanto los grandes valores de  $H^*$  ( $10^3$  para NPs y  $10^5$  para láminas) indican que  $S_z$ ,  $s_z$  y  $l_z$  permanecen rígidamente acoplados bajo cualquier campo aplicado. Este campo no puede inducir una inversión de los momentos magnéticos ya que su dirección se invierte con ellos pero, sin embargo, sí puede explicar el bloqueo de los momentos magnéticos observados en NPs de Au a temperatura ambiente.

La ausencia de histéresis observada en láminas indica que sin campo aplicado, el número de órbitas con valor  $l_z$  es el mismo que con valor  $-l_z$  y las transiciones entre ambos no necesitan superar ninguna barrera. Por tanto, un campo magnético débil puede invertir  $l_z$ .

La histéresis observada para NPs de Au podría ser explicada como sigue. Los espines localizados están sujetos a la anisotropía estructural local, con una constante  $k$  por átomo y un eje fácil que asumimos es perpendicular a la superficie. Por lo tanto, si el espín localizado estuviese aislado, se invertiría para un campo aplicado en dirección opuesta de valor  $H = 2k/\mu_0\mu_B$ . Sin embargo, el campo aplicado que actúa sobre  $S$  intentando invertirlo, también actúa sobre el momento orbital que está fuertemente enlazado a  $S$ , como se ilustra en la figura 3. Por lo tanto, el cambio en la dirección de espín tendría cuando el campo aplicado sea igual al campo de anisotropía:

$$H_K = \frac{2k}{\mu_0\mu_B(2s_z + 2S_z + l_z)} \quad (2)$$

Para NPs, como  $l_z$  es del orden de la unidad, el cambio es mayor que para las láminas (para las cuales  $l_z$  es mayor) y por lo tanto se observa histéresis. Por el contrario, para las láminas,  $l_z$  es del orden de 100, el campo para dar la vuelta a la imanación es despreciable, la curva no presenta histéresis y solo se observan efectos de desimanación.

El campo efectivo de espín-órbita  $H^*$ , elimina el efecto de las fluctuaciones térmicas y mantiene los momentos magnéticos bloqueados incluso a temperaturas por encima de 300 K, incluso cuando el tamaño de las partículas es menor que 10 nm. Por tanto, la imanación bajo un campo magnético aplicado no depende de la temperatura a lo largo de un ancho intervalo entre 5 K y 300 K.

### **6.3. Conclusiones.**

En este capítulo se ha propuesto un posible modelo, basado en una fuerte anisotropía sin interacciones de canje, para explicar el comportamiento experimental observado en las NPs de oro protegidas por dodecanotiol.

Se propone un magnetismo inducido en los enlaces Au-S, debido a la transferencia de carga. La interacción espín-órbita acopla los electrones de conducción con los involucrados en el enlace Au-S, siendo la responsable de la enorme anisotropía observada en estos sistemas.

## 6.4. Referencias.

---

- [1]. P. Dutta, S. Pal, M. S. Seehraa, M. Anand y C. B. Robertset. “Magnetism in dodecanethiol-capped gold nanoparticles: Role of size and capping agent”. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 213102 (2007).
- [2]. J. S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J. D. Cashion, N. Kawamura, H. Ohsawa, I. Gil de Muro, K. Suzuki, F. Plazaola y T. Rojo. “Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles: Localization of the Magnetism by Element Selective Techniques”. *Nano Letters* **8**, 661 (2008).
- [3]. C. Gonzalez, Y. S. Manso, M. Marquez y V. Mujica. “Chemisorption-Induced Spin Symmetry Breaking in Gold Clusters and the Onset of Paramagnetism in Capped Gold Nanoparticles”. *J. Phys. Chem. B* **110**, 687 (2006).
- [4]. T. Iwasa y K. Nobusada. “Gold-thiolate core-in-cage cluster  $Au_{25}(SCH_3)_{18}$  shows localized spins in charged states”. *Chem. Phys. Lett.* **441**, 268 (2007).
- [5]. P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, M. Multigner, D. Alcántara, J. M. de la Fuente, S. Penadés y A. Hernando. “Fe Impurities Weaken the Ferromagnetic Behavior in Au Nanoparticles”. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 117203 (2006).
- [6]. H. Hori, Y. Yamamoto, T. Iwamoto, T. Miura, T. Teranishi y M. Miyake. “Diameter dependence of ferromagnetic spin moment in Au nanocrystals”. *Phys. Rev. B* **69**, 174411 (2004).
- [7]. P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés y A. Fernández. “Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Thiol-Capped Gold Nanoparticles”. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 087204 (2004).
- [8]. P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S.S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P.H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone y H. Brune. “Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles”. *Science* **300**, 1130 (2003).
- [9]. C. Tromas, P. Eaton, J. Mimault, J. Rojo y S. Penadés. “Structural Characterization of Self-Assembled Monolayers of Neoglycoconjugates Using Atomic Force Microscopy”. *Langmuir* **21**, 6142 (2006).

- [10]. I. Carmeli, G. Leituss, R. Naaman, S. Reich y Z. Vager. “Magnetism induced by the organization of self-assembled monolayers”. *J. Chem. Phys.* **18**, 10372 (2003).
- [11]. A. Hernando, P. Crespo y M. A. Garcia. “Origin of Orbital Ferromagnetism and Giant Magnetic Anisotropy at the Nanoscale”. *Phys Rev. Lett.* **96**, 057206 (2006).
- [12]. A. Hernando, P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, J. de la Venta, A. Fernández y S. Penadés. “Giant magnetic anisotropy at the nanoscale: Overcoming the superparamagnetic limit”. *Phys. Rev. B* **74**, 052403 (2006).
- [13]. P. Zhang y T. K. Sham. “X-Ray Studies of the Structure and Electronic Behavior of Alkanethiolate-Capped Gold Nanoparticles: The Interplay of Size and Surface Effects”. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 245502 (2003).
- [14]. D. Zanchet, H. Tolentino, M.C. Martins Alves, O.L. Alves y D. Ugarte. “Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles”. *Chem. Phys. Lett.* **323**, 167 (2000).
- [15]. A. Ulman. “Formation and structure of self-assembled monolayers”. *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
- [16]. S. LaShell, B. A. McDougall y E. Jensen. “Spin Splitting of an Au(111) Surface State Band Observed with Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy”. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2419 (1996).

## **CAPÍTULO 7.**

### **CONCLUSIONES.**

En esta memoria se ha estudiado la aparición de un sorprendente comportamiento de tipo ferromagnético en NPs de Au de tamaño inferior a 10 nm cuando se encuentran recubiertas por moléculas de dodecanotiol. Es un comportamiento de tipo ferromagnético, independiente de la temperatura desde 5 K a 300 K y que a pesar de lo reducido de las dimensiones, presenta histéresis a temperatura ambiente.

Las moléculas que poseen un grupo tiol se enlazan a la superficie del oro mediante un enlace Au-S. Es en este enlace donde parece residir el origen de las diferentes propiedades observadas. En estudios previos, se observó que NPs de Au protegidas por otros surfactantes presentaban un comportamiento diamagnético.

En un primer paso, el estudio de la dependencia de la absorción óptica de NPs de Au con diferentes tipos de recubrimientos y de diferentes tamaños nos ha llevado a la formulación de una nueva ecuación para el FWHM de los espectros de absorción UV/Vis, que explica los resultados experimentales observados. Se propone un modelo núcleo/corteza para explicar los cambios observados en la SPR.

En esta corona esférica, debido a la fortaleza del enlace Au-S, se produce una localización de la carga que produce una amortiguación extra de los plasmones superficiales y por tanto un ensanchamiento de la banda de absorción

Siguiendo dicho modelo, hemos visto como el tamaño de las partículas se muestra como un parámetro crítico en la evolución del comportamiento de tipo ferromagnético, observado más intensamente para NPs de 2.5 nm, que disminuye para NPs de 6 nm y finalmente se hace inapreciable para NPs de 15 nm de diámetro, que presentan comportamiento diamagnético. De este modo se confirma que el modelo núcleo/corteza propuesto para explicar las propiedades de absorción óptica, es también válido para explicar la evolución del magnetismo con el tamaño. El núcleo de las partículas conserva las propiedades del material masivo, mientras que en la corona esférica se origina el comportamiento de tipo ferromagnético. Al disminuir el tamaño la proporción de átomos de superficie se incrementa drásticamente, lo que implica que las propiedades del sistema quedan dominadas por dichos átomos

Se ha observado como al introducir las partículas en una matriz polimérica las NPs se vuelven mucho más estables, conservando sus propiedades ópticas y magnéticas intactas a lo largo de periodos de tiempo extensos. Además la manipulación de las muestras es mucho más sencilla al tenerlas dispersas en una película polimérica y abre la posibilidad de futuras aplicaciones.

Al recurrir a las técnicas locales, hemos confirmado por XMCD que el Au posee polarización magnética. Consideramos esta medida particularmente interesante ya que al tratar con materiales que son diamagnéticos en su estado masivo y medir señales magnéticas bajas,

siempre esta planeando la sospecha de impurezas o artefactos de medida que pueden enmascarar las medidas.

Hemos inducido una anisotropía óptica en NPs de Au protegidas por dodecanotiol embebidas en el polietileno, donde se somete el polímero a tracción y se estira en una determinada dirección. Dicha anisotropía está relacionada con la modificación y posible destrucción de enlaces Au-S. Sin embargo, no se ha podido inducir una anisotropía magnética en la dirección de estiramiento.

Por último se propone un posible modelo, consistente con los resultados experimentales, para explicar origen del sorprendente comportamiento tipo ferromagnético de las NPs de Au recubiertas con dodecanotiol. La creación de momentos magnéticos en la superficie de las NPs debido al enlace Au-S y la interacción con los electrones de conducción, se proponen como causas de las propiedades observadas. La principal característica es la gran anisotropía que surge en la superficie de las partículas, debido a los enlaces Au-S.

Respecto a futuros trabajos queda pendiente la aclaración respecto a las discrepancias con los resultados obtenidos por otros autores en sistemas similares. Los comportamientos de tipo paramagnético o superparamagnético con una dependencia acusada de la temperatura, así como las diferencias en las magnitudes medidas por diferentes técnicas, publicados en diversos trabajos son factores por estudiar. Las condiciones de preparación en este tipo de sistemas es un parámetro crítico a la hora intentar la reproducibilidad de los resultados. Pequeñas modificaciones en dichas condiciones pueden llevar a grandes diferencias, debidos a dispersión de tamaño o cambios en la geometría de las partículas.

También es una cuestión abierta el origen del comportamiento magnético descrito a lo largo de esta memoria. Se ha pretendido dar un modelo que puede explicar los resultados experimentales, pero por supuesto otras explicaciones son posibles. Particularmente interesante consideramos a influencia que puedan jugar los átomos de S en este sistema y si pueden presentar algún tipo de polarización magnética. Para intentar arrojar luz sobre el papel que puede jugar dicho elemento, se espera llevar a cabo durante este año medidas de XMCD sobre el borde del S.

Para finalizar esta memoria citamos de nuevo a Feynman, cuando hace ya casi 50 años en su célebre discurso en el Caltech, fue el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología: *“At the atomic level, we have new kinds of forces and new kinds of possibilities, new kinds of effects”* [1]

## **Referencias**

---

- [1]. R. P. Feynman. *“There's Plenty of Room at the Bottom. An invitation to open up a new field of physics”*. *Engineering and Science* **23:5**, 22 (1960).



## **LISTA DE PUBLICACIONES Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS.**

### **Artículos relacionados con esta tesis.**

- [1]. M. A. García, J. de la Venta, P. Crespo, J. Llopis, S. Penadés, A. Fernández y A. Hernando. “*Surface plasmon resonance of capped Au nanoparticles*”. Physical Review B, **72**, 241403(R), (2005).
- [2]. I. Carabias, J. de la Venta, A. Quesada, M. A. García, L. Kolodziejczyk, J. M. de la Fuente, S. Penades, A. Fernández, P. Crespo y A. Hernando. “*AFM characterization of small metallic nanoparticles*”. E Nano Newsletter, **4**, 11, (2006).
- [3]. A. Hernando, P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, J. de la Venta, A. Fernández y S. Penadés. “*Giant magnetic anisotropy at nanoscale: overcoming the superparamagnetic limit*”. Physical Review B, **74**, 052403, (2006).
- [4]. J. de la Venta, A. Pucci, E. Fernández Pinel, M. A. García, C. De Julián, P. Crespo, G. Ruggeri y A. Hernando. “*Magnetism in polymers with Au nanoparticles*”. Advanced Materials, **19**, 875, (2007).
- [5]. J. de la Venta, E. Fernández Pinel, M. A. García, P. Crespo, A. Hernando, O. Rodríguez de la Fuente, C. de Julián, A. Fernández y S. Penadés. “*Magnetic Properties of Organic coated gold surfaces*”. Modern Physics Letters B, **21**, 303, (2007).
- [6]. P. Crespo, M. A. García, E. Fernández Pinel, J. de la Venta, J.M. Merino, A. Quesada, A. Hernando, A. Fernández y S. Penadés. “*Surface Permanent Magnetism in Thiol Capped Nanoparticles, Gold and ZnO*”. Acta Polonica A, **113**, 515, (2008).

## Otros Artículos.

- [7]. P. de la Presa, M. Multigner , J. de la Venta , M. A. García y M- L. Ruiz-González. “*Structural and magnetic characterization of oleic acid and oleylamine capped gold nanoparticles*”. Journal of Applied Physics, **100**, 123915, (2006).
- [8]. M. López, P. Marín, P. Agudo, I. Carabias, J. de la Venta y A. Hernando. Nanocrystalline FeSiBNbCu alloys: Differences between mechanical and thermal crystallization process in amorphous precursors. Journal of Alloys and Compounds, **434-435**, 199, (2006).
- [9]. A. Quesada, M. A. García, J. de la Venta, E. Fernández Pinel , J. M. Merino y A. Hernando. “*Ferromagnetic behaviour in semiconductors: a new magnetism in search of spintronic materials*”. The European Physical Journal B, **59**, 457, (2007).
- [10]. M. A. Garcia, J. M. Merino, E. Fernández Pinel, A. Quesada, J. de la Venta, M. L. Ruíz González, G. Castro, P. Crespo, J. Llopis, J. M. González-Calbet y A. Hernando. “*Magnetic properties of ZnO Nanoparticles*”. Nanoletters, **7**, 1489, (2007).
- [11]. J. Spottorno, M. Multigner, G. Rivero, L. Alvarez, J. de la Venta y M. Santos. “*Time dependence of electrical bioimpedance on porcine liver and kidney under a 50 Hz ac current*”. Physics in Medicine and Biology, **53**, 1701, (2008).
- [12]. M. A. Garcia, E. Fernandez Pinel, J. de la Venta, A. Quesada, V. Bouzas, J. F. Fernández, J. J. Romero, M. S. Martín González y J. L. Costa-Krämer. “*Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism*”. Journal of Applied Physics **105**, 013925 (2009).

### **Contribuciones a Congresos.**

- [1]. A. Hernando, J. de la Venta, B. Sampedro, E. F. Pinel, J. M. Merino, P. Crespo, M. L. Ruiz-González, M. A. García y J. M. González-Calbet. “*Magnetic properties of metallic nanoparticles*” Oral. 2nd Nanospain Workshop, Barcelona, Marzo 2005.
- [2]. A. Quesada, I. Carabias, J. de la Venta, M. A. García, L. Kolodziejczyk, J. M. de la Fuente, S. Penades, A. Fernández, P. Crespo y A. Hernando. “*AFM characterization of small metallic nanoparticles*”. Poster. TNT 2005, Oviedo, Septiembre 2005.
- [3]. J. de la Venta, I. Carabias, P. Crespo, M. A. García y A. Hernando. “*Magnetic and Structural Characterization of Noble Metal Nanoparticles*”. Oral. Euromat 2005, Praga (República Checa), Septiembre 2005.
- [4]. J. de la Venta, E. Fernandez- Pinel, A. Pucci, M. A. García, C. de Julián, G. Ruggeri, P. Crespo y A. Hernando. “*Magnetism in Au Nanoparticles Ensembles*”. Oral. JEMS 2006, San Sebastian, Junio 2006.
- [5]. E. Fernandez- Pinel, P. Crespo, M. A. García, J. de la Venta, P. Eaton, S. Penades y A. Hernando. “*Magnetic Properties of Organic Capped Gold Thin Films*”. Oral. JEMS 2006, San Sebastian, Junio 2006.
- [6]. A. Quesada, J. M. Merino, E. Fernández-Pinel, J. de la Venta, M. A. Garcia, M. L. Ruiz-Gonzalez, J. M. Gonzalez Calbet y A. Hernando. “*Magnetic properties of ZnO Nanoparticles*”. Oral. Joint MMM/Intermag Conference, Baltimore (USA), Enero 2007.

- [7]. J. de la Venta, A. Pucci, E. Fernández-Pinel, M. A. Garcia, C. de Julián Fernández, P. Crespo, G. Ruggeri, A. Hernando, A. Hoffmann y D. Haskel. “*Magnetic properties of Au nanoparticles in polymers*”. Oral. Joint MMM/Intermag Conference, Baltimore (USA), Enero 2007
- [8]. P. Crespo, M.A. García, E. Fernández-Pinel, J. de la Venta, J.M. Merino, A. Quesada y A. Hernando. “*Permanent magnetism in thiol capped nanoparticles, gold and ZnO*”. Charla Invitada. 13th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG-07), Kosice (Eslovaquia), Julio 2007
- [9]. M. A. Garcia, V. Bouzas, D. Haskel, A. Pucci, J. de la Venta, E. Fernandez. Pinel, A. Hoffmann, J. Llopis, C. de Julian, V. L. Covolan, G. Ruggeri. “*Tunning the Physical Properties of Au Nanoparticles Embedded in Polymers*”. Oral. Material Research Society Spring Meeting, San Francisco (USA), Marzo 2008.
- [10]. A. Quesada, M. A. Garcia, J. M. Merino, E. F. Pinel, J. de la Venta, G. Castro, J. Llopis, M. L. Ruiz Gonzalez, J. Gonzalez Calbet, A. Hernando. “*Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles*”. Poster “Best Poster Award”. Material Research Society Spring Meeting, San Francisco (USA), Marzo 2008.
- [11]. M. A. Garcia, V. Bouzas, D. Haskel, A. Pucci, J. de la Venta, E. F. Pinel, A. Hoffmann, J. Llopis, C. de Julian, V. L. Covolan G. Ruggeri. “*Tunning the Physical Properties of Au Nanoparticles Embedded in Polymers*”. Charla Invitada. Particle2008, Orlando (USA), Mayo 2008.

## **AGRADECIMIENTOS.**

La elaboración de esta tesis ha sido posible gracias al apoyo y colaboración con diferentes personas e instituciones. A continuación quiero expresar mi agradecimiento a todas ellas.

En primer lugar, no tengo forma de expresar la gratitud hacia el Dr. Miguel Ángel García García-Tuñón, Miki. Baste decir que sin su ayuda y amistad, el desarrollo de esta tesis no hubiese sido factible.

A la Dra. Patricia Crespo por su propuesta para emprender el trabajo y las enseñanzas para llevarlo a cabo. Al Profesor Antonio Hernando le estaré siempre agradecido por haberme dado la oportunidad de enrolarme en la ciencia a través del Instituto de Magnetismo Aplicado, donde he pasado unos inolvidables cuatro años de mi vida.

Al Profesor José Llopis por las medidas ópticas. Al Profesor Giacomo Ruggeri y al Dr. Andrea Pucci por la colaboración con todo el trabajo relacionado con las partículas en la matriz polimérica. Al Dr. Daniel Haskel por las medidas de dicroísmo circular magnético y su interpretación. Al Dr. Axel Hoffman y la Dra. Suzzane te Velthuis por las medidas de neutrones polarizados. A Profesor Germán Castro y la línea SpLine del ESRF, por las medidas de absorción de rayos X. Al Dr. Oscar Rodríguez de la Fuente, por animarme en el momento oportuno y en el sitio adecuado a terminar esta tesis.

A la Dra. Raquel Cortés por su apoyo desde mi primer día en la Investigación y en la redacción de esta tesis. Al futuro doctor Enrique Fernández Pinel y a la Dra. Marta Multigner por instruirme en el manejo y enseñarme los “secretos” del magnetómetro SQUID. Al Dr.

Adrián Quesada y a Ignacio Carabias por enseñarme a manejar el microscopio AFM/MFM.

A todos los compañeros que conocí en el IMA. En especial a aquellos con los que he traspasado la barrera del compañerismo y a día de hoy guardo una profunda amistad. Este trabajo es en parte vuestro.

Al Instituto de Magnetismo Aplicado y a todo su personal, por poner a mi disposición todos los medios para la elaboración de esta tesis. Al Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense por facilitarme los medios en la fase de redacción de esta tesis.

Al CSIC, Ministerio de Educación y Ciencia, a la UCM y al proyecto BONSAI de la UE, por la financiación a través de los diferentes proyectos de investigación y becas, imprescindibles para completar este trabajo.

A mis padres Juan y Pepa, a mis hermanos Juan y Manuel y todos mis buenos amigos.

*“The future is unwritten”.*