

Dispersions Superparamagnètiques: una visió de Física Estadística d'una nanotecnologia emergent.

Jordi S. Andreu^{1,2}, Juan Camacho¹, and Jordi Faraudo¹

¹Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, Campus UAB, E-08193 Bellaterra, Spain.

²Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus UAB, E-08193 Bellaterra, Spain.
juan.camacho@uab.cat

Els avenços en la fabricació de nous materials que presenten superparamagnetisme -un fenomen físic que només apareix en la nanoescala- han permès el desenvolupament de noves i prometedores aplicacions en camps com ara la biotecnologia o la nanomedicina. Tot i això, les bases físiques de molts dels comportaments observats són encara poc enteses. Presentem aquí alguns avenços recents que permeten entendre millor aspectes físics bàsics d'aquests sistemes que poden ser rellevants per a dissenyar-ne més racionalment les seves aplicacions.

Partícules superparamagnètiques: què són i per a què serveixen?

És sabut que hi ha molts fenòmens físics nous que apareixen en la nanoescala, és a dir, en l'estudi de mostres de materials o dispositius amb dimensions típiques de l'ordre de pocs nanòmetres ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Però pocs d'aquests fenòmens nous -tan prometedors, per altra banda- han tingut, a data d'avui, un impacte real en productes o serveis disponibles al mercat. Una excepció n'és el fenomen del superparamagnetisme. Aquest fenomen es dona només en cristalls de mida nanomètrica de materials fortament magnètics (com ara òxids de ferro, Ni, Co). Es caracteritza per un moment magnètic induït molt elevat en presència d'un camp magnètic extern i per l'absència de romanència (és a dir, tenen dipol zero en absència de camp extern). En aquest sentit, el fenomen recorda al paramagnetisme però té un origen físic molt diferent i una intensitat molt més gran (d'aquí l'ús del prefix super-). Aquesta absència de memòria magnètica va ser percebuda inicialment com un inconvenient (per exemple, limita la mida que pot tenir un bit d'informació en l'emmagatzematge en un disc dur) però és vista ara com una oportunitat. En efecte, en una dispersió que contingui aquestes partícules, podem controlar externament a voluntat les fortes interaccions magnètiques entre les partícules del sistema i això resulta clau en les aplicacions.

Com es pot utilitzar tot això a la pràctica? Doncs vegem primer quin és el producte que podem trobar al catàleg tant d'algunes grans empreses químiques com de petites spin-offs sorgides del món acadèmic. Típicament, hom utilitza dispersions en aigua amb concentracions de l'ordre de pocs g/l de partícules com les que mostrem en la figura 1. Aquestes partícules (de mides d'entre 10^2 - 10^3 nm) estan fetes d'una matriu no magnètica (polímers, òxids de silici, etc.) i contenen un nucli amb desenes o centenars de nanopartícules (NP) d'uns 5-15 nm de mida que són superparamagnètiques. A la superfície de la partí-

cula, s'hi col·loquen molècules complexes dissenyades amb funcionalitats molt específiques com ara capturar metalls pesants contaminants, una proteïna concreta, un bacteri o una cèl·lula i un llarg etcètera. Així aquestes partícules es poden usar per a aplicacions que inclouen exemples tan diversos com la descontaminació d'aigua [1], la biotecnologia [2], o la manipulació d'algues per a fabricació de biofuels [3]. L'estratègia consisteix essencialment a alliberar les partícules, esperar que capturin (o alliberin!) l'element desitjat i extreure-les tot aplicant un camp magnètic apropiat. Cal notar aquí que per desplaçar una partícula magnètica no n'hi ha prou d'aplicar un camp magnètic uniforme (que simplement genera un dipol a la partícula) sinó que cal un gradient d'intensitat de camp magnètic. Aquest fenomen (moviment d'una partícula magnètica en un gradient magnètic) s'anomena magnetoforesi, i actualment és objecte d'una recerca activa [4, 5, 6, 7].

Estructuració induïda per camp magnètic

Com hem dit, les aplicacions pràctiques de partícules superparamagnètiques involucren l'aplicació d'un camp magnètic extern, que pot ser molt intens (de l'ordre d'1 T, per exemple). En aquest cas, les partícules superparamagnètiques d'una dispersió adquireixen dipols magnètics induïts molt intensos i per tant hi ha forces dipol-dipol molt importants entre partícules de la dispersió. Per tal de caracteritzar com són d'intenses aquestes interaccions dipol-dipol per comparació a l'energia tèrmica ($k_B T$), hem introduït [8] un paràmetre d'acoblament magnètic, Γ , definit com:

$$\Gamma = \frac{\mu_0 m_s^2}{2\pi d^3 k_B T}, \quad (1)$$

on $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$ és la permeabilitat magnètica del buit, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ és la constant de Boltzmann, T és la temperatura (usualment 298 K), m_s és el moment magnètic de la partícula en saturació (és a dir, el màxim dipol que pot tenir sotmesa a un camp extern molt intens)

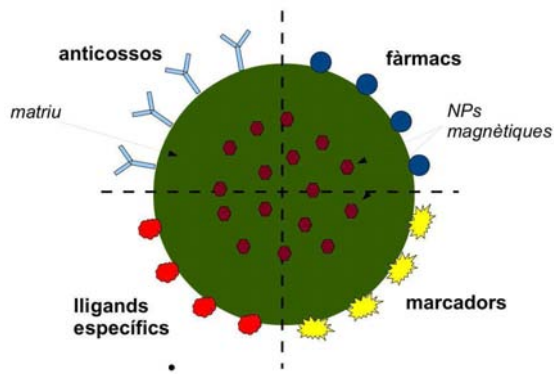


Figura 1: Esquema il·lustratiu de l'estructura d'una partícula superparamagnètica típica amb una superfície funcionalitzada per a diferents aplicacions. El diàmetre típic de la partícula és en el rang 100-1000 nm i el seu magnetisme prové del nucli que conté nombroses nanopartícules magnètiques (5-15 nm).

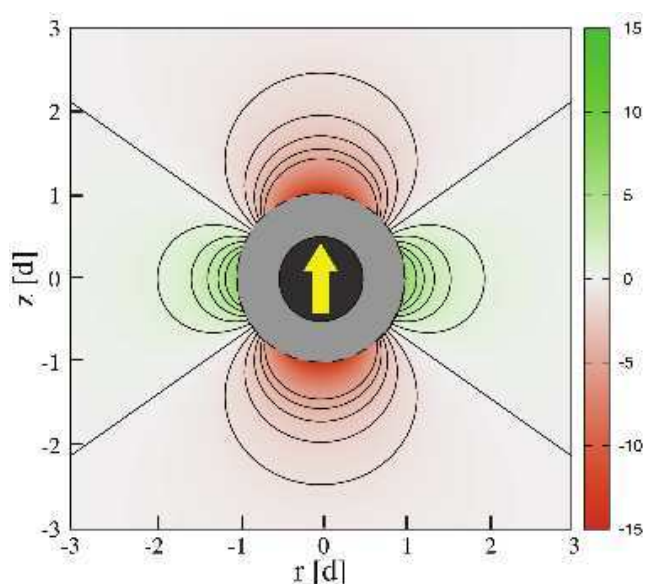


Figura 2: Energia d'interacció magnètica que experimentaria una partícula imaginària que s'acostés a la partícula dibuixada a l'origen de coordenades. S'assumeix que ambdues partícules tenen igual diàmetre i dipol (orientat en la direcció del camp), de valors tals que $\Gamma = 15$. L'energia està mesurada en unitats de $k_B T$ i les distàncies en diàmetres de partícula. Les zones en color vermell corresponen a atracció entre partícules i les zones en color verd corresponen a repulsió.

i d el seu diàmetre. Físicament, Γ gran ($\gg 1$) correspon a una situació dominada per les interaccions magnètiques, mentre que per $\Gamma \ll 1$, l'agitació tèrmica domina el comportament de les partícules.

Quin és el rang de valors de Γ accessibles al laboratori? Per al cas de NP, tenim normalment valors en el rang 0,5-5. Per exemple, per a nanocristalls de maghemita (γ - Fe_2O_3) de 12 nm [6], tenim $\Gamma = 2.5$. Per a partícules com les de la figura 1 els valors poden ser molt diversos, tot depenent del tipus i quantitat de NP incloses a l'interior de la partícula. Cal mencionar, per exemple, dos casos de partícules dissenyades com a agents de contrast per a ressonància magnètica: en un cas amb un diàmetre de 157 nm s'assoleix $\Gamma = 3.5$ [6] mentre que en l'altre cas, per a partícules de 88 nm, s'obté $\Gamma = 247$ [10, 11].

Vistos els valors possibles de Γ , esperem que en les aplicacions amb camp magnètic hi haurà interaccions dipol-dipol significatives entre les partícules en dispersió. Aquesta interacció dipolar és fortament anisotròpica, amb una direcció privilegiada dictada pel camp magnètic. Això es pot veure en la figura 2 on mostrem la interacció entre dues partícules amb $\Gamma = 15$. Si anomenem θ l'angle entre la direcció del camp magnètic i la recta que uneix el centre de dos dipols en interacció, és fàcil demostrar que l'energia magnètica és atractiva per a angles θ menors que $\theta_0 = 54.7^\circ$ i repulsiva per a θ majors que aquest valor. Això defineix les dues regions amb interaccions fortament repulsives i dues fortament atractives que s'observen clarament en la figura 2.

Tot plegat suggereix que, per a valors de Γ prou grans, s'han de formar estructures anisotròpiques, amb l'aspecte de cadenes de partícules, en la dispersió. Per il·lustrar aquest efecte, mostrem en la figura 3 les estructures obtingudes en una situació extrema: una dispersió de partícules comercials (Estapor^(R) M1-30/40 amb $d = 410$ nm i $\Gamma = 10^3$) sota un camp creat per un imant permanent. També hi ha disponibles en línia vídeos d'aquests experiments [12]. Els dipols magnètics induïts són prou grans per unir les partícules formant agregats lineals alineats amb el camp extern. Com que el camp aplicat no és uniforme, els agregats es mouen en la direcció del gradient magnètic que hem indicat amb fletxes a la figura. Una observació interessant en aquests experiments és que quan hom treu el camp magnètic, les estructures es dissolen ràpidament i es recupera la dispersió inicial (sense agregació ni cadenes). Així doncs, a diferència del cas de partícules amb dipol permanent (ferromagnètiques), tenim una estructura induïda completament controlable mitjançant un agent extern. Cal ressaltar aquí que aquest fenomen de formació d'estructures lineals no és una pura curiositat acadèmica. En algunes aplicacions de les partícules superparamagnètiques és molt important evitar aquesta agregació (en particular aplicacions de tipus terapèutic o diagnòstic, com ara ressonància magnètica nuclear). En

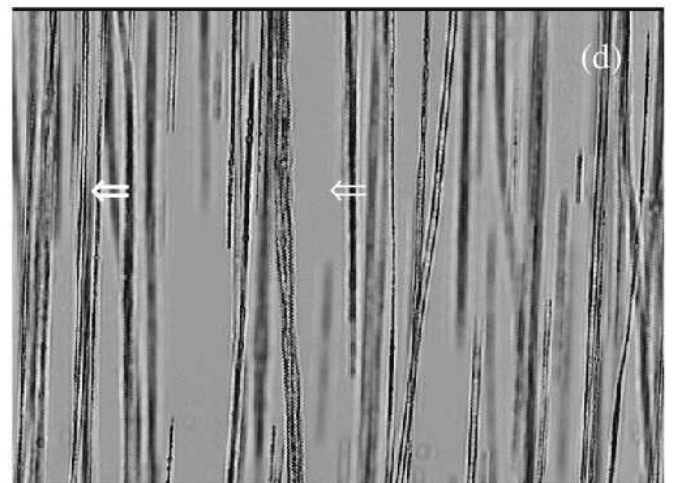
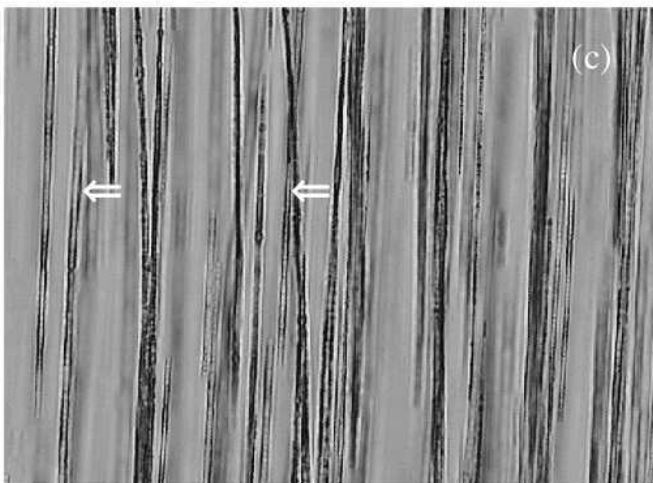
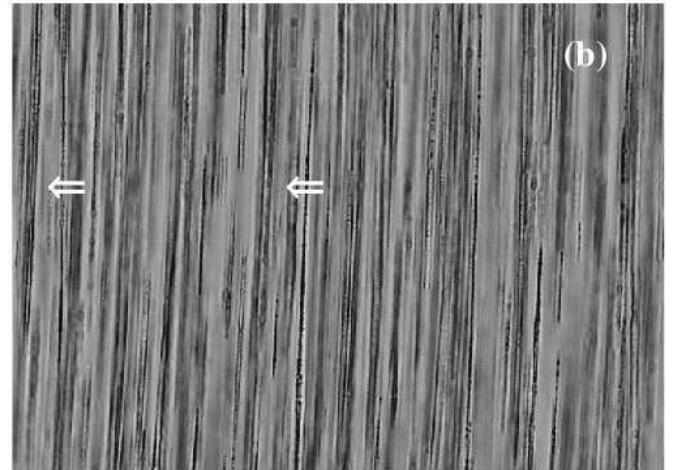
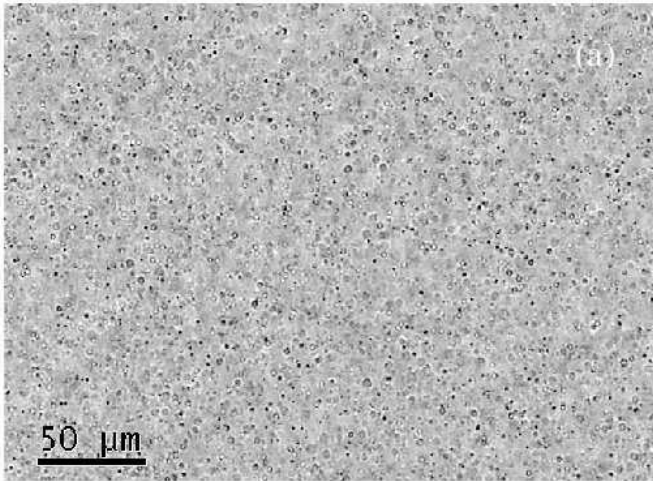


Figura 3: Fotografies obtingudes amb microscopi òptic d'una mostra de partícules superparamagnètiques comercials (Estapor^(R) M1-30/40) de diàmetre $d = 410$ nm. (a) Inicialment ($t = 0$ s) no hi ha camp magnètic i per tant no s'observen cadenes. Les imatges (b), (c) i (d) corresponen a fotografies obtingudes al cap de 120, 240 i 360 s després d'acostar un imant al microscopi. S'observa que es formen agregats lineals, que es mouen en la direcció del gradient magnètic (figura reproduïda de [4]).

canvi, hem demostrat que aquest fenomen d'agregació reversible induïda pel camp augmenta espectacularment la rapidesa del procés de magnetoforesi, mitjançant un mecanisme que hem anomenat magnetoforesi cooperativa [4, 5]. Això vol dir que aquest fenomen observat en la figura 3 és altament desitjable en totes aquelles aplicacions on cal extreure o recuperar les partícules en dissolució. Creiem que el mecanisme cooperatiu opera de la forma següent. En els instants inicials (posem < 1 s), la velocitat de magnetoforesi és negligible (de l'ordre d'uns quants centímetres per hora), però en canvi la gran atracció magnètica (tenim $\Gamma \gg 1$) induïx ràpidament la formació de cadenes de mida gran. Aquestes cadenes es mouen ràpidament tot col·lionant entre elles i agregant-se per generar cadenes més grans i més magnètiques que encara es mouen més de pressa. Com a resultat es poden observar velocitats de magnetoforesi molt ràpides, que sí que poden resultar molt útils a la pràctica (vegeu per exemple els vídeos disponibles en línia a [13]). De l'argument que hem presentat, cal destacar a més que aquest efecte cooperatiu ha de dependre de la concentració, i que és molt més intens com més gran sigui la concentració. Els nostres treballs suggereixen que la velocitat de magnetoforesi v_m depèn de la concentració de partícules segons una llei de potències de la forma $v_m \sim c^{1/4}$ [4, 5].

Models i prediccions

Per raons que ja hem mencionat, la comprensió dels processos d'agregació en aquests sistemes sota camps homogenis i inhomogenis tenen un gran interès pràctic. Però fins ara no teníem un criteri clar que permetés predir quan s'observen aquests fenòmens. El criteri clàssic present a la bibliografia [14] aconsella assumir que quan l'energia magnètica supera l'energia tèrmica ($\Gamma > 1$) pot haver-hi formació de cadenes. Tot i que el criteri sembla raonable, l'evidència experimental no és clara. Així, per exemple, hem mostrat experimentalment (mitjançant magnetoforesi) exemples on no hi ha formació detectable de cadenes però tenim $\Gamma > 1$. Aquest és el cas de partícules que ja hem mencionat en l'apartat anterior, com les NP de maghemita de 12 nm amb $\Gamma = 2.5$ o els agents de contrast amb $d = 157$ nm i $\Gamma = 3.5$. Així doncs, ens preguntem on és el llindar a partir del qual es produeix aquest fenomen de formació de cadenes. Per tal de contestar a aquesta pregunta, vam fer un estudi considerant el model més senzill possible per descriure partícules superparamagnètiques en dispersió: esferes magnètiques de diàmetre d que es difonen dins un líquid viscos [8]. Per simplicitat, assumim que el dipol magnètic de cada esfera ha assolit la saturació, la qual cosa es dona per a camps típics majors que 0,1 T (valors habituals en molts experiments). Per tant, cada esfera té un moment magnètic m_s paral·lel al camp extern. El nostre model està caracteritzat per dos paràmetres adimensionals, Γ i la fracció en volum d'esferes

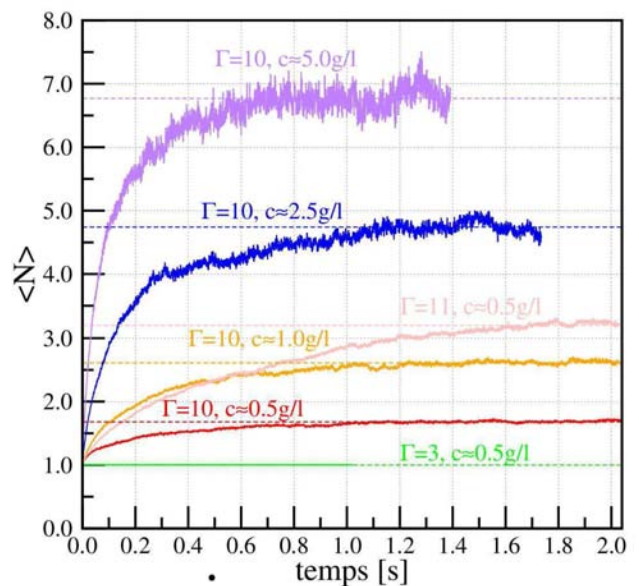


Figura 4: Evolució temporal del nombre de partícules mitjà $\langle N \rangle$ de les cadenes formades en simulacions de partícules amb $d = 100$ nm i diferents concentracions o diferents valors de Γ . Les línies discontinues indiquen el valor d'equilibri (resultats extrets de [8]).

ϕ_0 . Per resoldre el model, hem dut a terme simulacions per ordinador amb la tècnica coneguda com a dinàmica de Langevin, on s'integren les equacions del moviment de cada partícula sota l'acció de la força entre partícules (magnètica, etc.), la fricció viscosa i una força estocàstica corresponent a l'agitació tèrmica. La interacció entre partícules conté dues contribucions: la interacció magnètica dipol-dipol i la repulsió de curt abast que impedeix l'encavalcament de les partícules. Hem pres l'aigua com a solvent, i hem negligit la sedimentació per considerar que els col·loïdes tenen densitat 1 g/cm³ (que és semblant a la de moltes partícules comercials a fi d'evitar precisament la sedimentació).

En la figura 4 mostrem els resultats obtinguts per simulacions amb diferents valors de Γ i diferents concentracions. Cal notar dos fets importants d'aquests resultats. Primer, per a valors de $\Gamma = 3$ no trobem formació de cadenes, d'acord amb els resultats experimentals mencionats. En segon lloc, en el cas de formació de cadenes, aquestes no creixen indefinidament tot i estar sempre present el camp extern aplicat, sinó que assoleixen un estat d'equilibri. En aquest estat d'equilibri dinàmic les cadenes es van creant i destruint al mateix ritme, cosa que dóna lloc a un valor constant per a la mida mitjana.

L'existència d'aquest estat d'equilibri es pot explicar mitjançant un càlcul termodinàmic senzill que considera els efectes energètics i entròpics de l'agregació. El creixement continu de les cadenes es veu afavorit perquè redueix l'energia magnètica del sistema. Però, al mateix temps,

la formació d'agregats redueix l'entropia del sistema, que es fa més ordenat. El balanç entre ambdues tendències, governat per l'energia lliure, dictamina l'existència d'un possible estat d'equilibri. En altres paraules, el creixement continu dels agregats amb el temps, tot i que és favorable des de la perspectiva de l'energia magnètica, podria dur a un decreixement massa gran de l'entropia i per tant a un increment de l'energia lliure que no és permès per la termodinàmica. Naturalment, aquest estat d'equilibri és dinàmic, amb una contínua incorporació i pèrdua de partícules a les cadenes. Més formalment, l'anàlisi es pot fer com segueix. Considerem que tenim una cadena de s partícules on hi ha $s - 1$ enllaços magnètics entre partícules, cadascun d'ells amb una energia d'enllaç característica ϵ_m . El potencial químic d'una partícula dins d'una d'aquestes cadenes es pot aproximar com:

$$\mu_s = \mu^0 + \frac{1}{s} [k_B T \ln \frac{\phi_s}{s} - (s - 1)\epsilon_m], \quad (2)$$

on ϕ_s és la fracció en volum ocupada per cadenes amb exactament s partícules. En l'equació 2, el primer terme és simplement la contribució entròpica d'una dissolució ideal i el segon terme és l'energia magnètica de la cadena. En equilibri, el potencial químic d'una partícula lliure ha de ser igual al d'una partícula en l'interior d'un agregat de mida arbitrària; així doncs, $\mu_1 = \mu_s$ per a tot s . A partir d'aplicar aquesta condició a l'equació 2 i una mica d'àlgebra, es pot trobar que la distribució del número d'agregats n_s (per unitat de volum) amb s partícules decau exponencialment amb s :

$$n_s \propto \phi_s/s \simeq (1 - 1/N^*)^s \approx e^{-s/N^*}, \quad (3)$$

on $N^* = \sqrt{\phi_0 e^{\epsilon_m/k_B T}}$. Cal remarcar que aquesta predicció està d'acord amb les simulacions, com es pot veure en la figura 5.

Podem fer encara més explícites les prediccions del model calculant el valor de ϵ_m de la forma següent. Dues partícules (magnetitzades en l'eix del camp aplicat) en contacte tenen una energia magnètica $U_m(\theta)$ donada per l'expressió (on θ és l'angle entre el camp magnètic i la recta que uneix el centre de les dues partícules):

$$U_m = -k_B T \Gamma (1 - (3/2) \sin^2 \theta). \quad (4)$$

Com ja havíem comentat (vegeu la figura 2), aquesta interacció és atractiva per a angles inferiors a $\theta_0 = 54.7^\circ$ i és màxima per a $\theta = 0$ ($\beta U_m(0) = -\Gamma$). En equilibri termodinàmic, la probabilitat relativa de les diferents orientacions θ ve determinada pel factor de Boltzmann $\exp(-U_m(\theta)/k_B T)$. Així, l'energia d'enllaç ϵ_m es pot calcular fent la mitjana de l'energia U_m tenint en compte la probabilitat de cada orientació θ [8]. El resultat d'aquest càlcul dóna $\epsilon_m/k_B T \simeq \Gamma - 1$. Així doncs, podem predir ja la mida característica de les cadenes, N^* , en termes dels dos paràmetres físics del model (Γ i ϕ_0), $N^* \approx \sqrt{\phi_0 e^{(\Gamma-1)}}$.

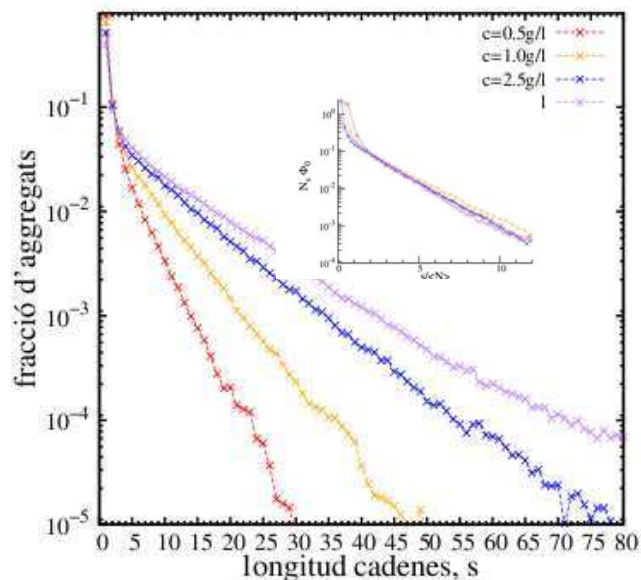


Figura 5: Fracció de cadenes de longitud s , $n_s/\sum_s n_s$ en l'estat d'equilibri per $\Gamma = 10$ i quatre concentracions diferents ($c = 0.5, 1, 2.5$ and 5 g/l). El requadre interior mostra els mateixos resultats però reescalats en la forma $n_s \phi_0$ en funció de $s/\langle N \rangle$. El comportament aproximadament lineal en escala logarítmica demostra un decaïment exponencial, d'acord amb l'equació 3 (figura extreta de [8]).

Com que la distribució de mides és exponencial, tenim que la mida mitjana de les cadenes predita per la teoria, $\langle N \rangle_{th}$, serà simplement:

$$\langle N \rangle_{th} \simeq N^* \approx \sqrt{\phi_0 e^{(\Gamma-1)}}. \quad (5)$$

Cal notar que l'equació 5 és certa per a $N^* > 1$, per al cas $N^* < 1$ no hi haurà formació de cadenes i $\langle N \rangle = 1$. Així doncs, podem predir ja en quines situacions hi haurà formació de cadenes i quina serà la mida en cas que n'hi hagi. En la taula 1 comparem la longitud d'equilibri de les cadenes obtinguda a partir de les simulacions mostrades en la figura 4 amb la predicció d'aquest model termodinàmic senzill. Com podem veure, aquesta fórmula sorprenentment senzilla (eq. 5) permet predir amb bona exactitud el resultat de costoses simulacions que han necessitat mesos de temps de càlcul. Cal destacar també que mitjançant sofisticats experiments basats en dispersió de neutrons [15] s'ha pogut comprovar experimentalment l'existència real de l'estat d'equilibri predit pel nostre model 5.

És interessant ara plantejar-se què passa si augmentem molt més el valor de Γ o ϕ_0 , de manera que obtinguem valors molt grans de N^* (que no són realistes en el sentit de mides observables pels agregats). En la figura 6 mostrem els resultats corresponents a $\Gamma = 40$ i $\phi_0 = 5.23 \times 10^{-4}$. En aquest cas, $N^* \sim 7 \times 10^6$, així

Γ	ϕ_0	N^*	$\langle N \rangle_{th}$	$\langle N \rangle_{sim}$
3	5.23×10^{-4}	0.06	1.00	1.00
10	5.23×10^{-4}	2.06	2.06	1.68
10	1.05×10^{-3}	2.91	2.91	2.61
11	5.23×10^{-4}	3.40	3.40	3.24
10	2.62×10^{-3}	4.61	4.61	4.74
10	5.23×10^{-3}	6.51	6.51	6.77

Taula 1: Comparació entre la mida mitjana en l'equilibri de les cadenes observades a les simulacions de la figura 4 ($\langle N \rangle_{sim}$) i les prediccions del model termodinàmic ($\langle N \rangle_{th}$).

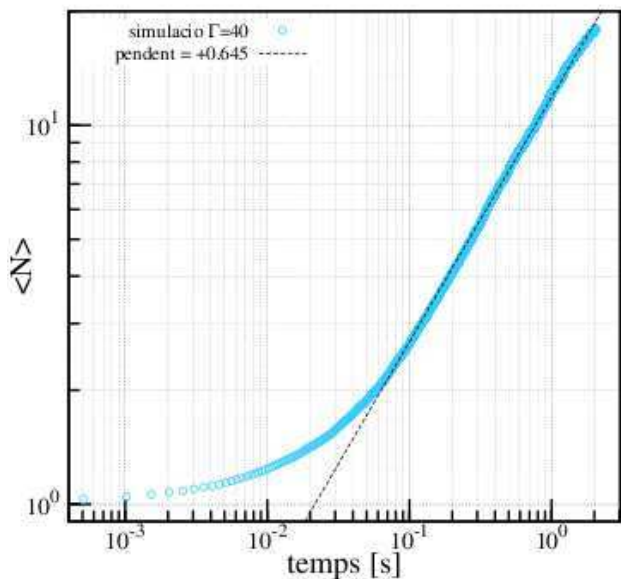


Figura 6: Evolució temporal del nombre de partícules mitjà de les cadenes formades en simulacions de partícules amb $d = 100$ nm, $\Gamma = 40$ i $\phi_0 = 5.23 \times 10^{-4}$ (0.5 g/l). La línia discontinua és un ajust a una llei de potències del tipus $n \sim t^z$ (resultats adaptats de [8])

que el sistema probablement haurà esgotat les partícules abans d'arribar a l'equilibri i, si no és aquest el cas, es pot estimar del ritme de creixement observat en la figura 6 que el temps per assolir l'equilibri és de l'ordre de 10 anys. És a dir, a les escales de temps rellevants al laboratori, l'agregació es veurà, doncs, com a irreversible, en el sentit que s'observarà un creixement continuat de la longitud de les cadenes amb el temps. Justament aquest fet ha estat observat en diversos treballs experimentals des de ja fa temps [16, 17, 18]. Cal destacar que en aquests experiments l'evolució temporal del nombre mitjà de partícules en una cadena (N) s'observa que creix amb el temps seguint una llei de potències $N \sim t^z$. Els nostres resultats de simulació també constaten aquest fet, amb un exponent $z \approx 0.65$ consistent amb les observacions experimentals.

Perspectives

Lluny de ser un problema tancat, queden encara moltes qüestions obertes en les quals estem treballant, tant nosaltres com altres grups de recerca de tot el món.

Per una banda, hi ha la qüestió important de proporcionar a la comunitat eines eficients que permetin simular adientment el comportament d'aquests sistemes. Els nostres resultats analítics permeten un primer pas important (predir si hi ha o no cadenes i quina serà la seva mida en cas que hi hagi equilibri) però no permeten obtenir informació cinètica. Ara per ara, l'obtenció de l'evolució temporal només es pot fer a partir de simulacions molt costoses. Per exemple, simular uns quants segons d'aquests sistemes requereix al voltant de 1000 hores de CPU (cal notar aquí que en hores reals de rellotge és una quantitat molt inferior, ja que el càlcul es fa en paral·lel i cal dividir pel nombre de processadors). Les situacions d'interès experimental, però, a vegades abasten escales de temps de minuts fins a hores. Per exemple, en algunes experiències de ressonància magnètica nuclear s'arriben fàcilment als 20 minuts [10]. Això fa que les tècniques de simulació anteriors no siguin útils per comparar amb els experiments. Per aquesta raó una de les nostres línies actuals de recerca és el desenvolupament de noves metodologies de simulació, que, utilitzant simplificacions físicament raonables, permeten accedir a escales de temps experimentals a un cost de CPU factible [11] (hem assolit actualment costos de CPU unes 50 vegades menors que amb simulacions de Langevin). Els programes que estem desenvolupant són accessibles a la comunitat científica al nostre web [19]. Amb l'ús d'aquestes noves metodologies hem estat capaços de predir el creixement de cadenes observat experimentalment en certs experiments de ressonància magnètica [10, 11] i esperem que ens ajudin a explicar fenòmens que encara no comprenem prou bé, com ara la magnetoforesi cooperativa.

Per finalitzar, mencionarem una aplicació a primera vista sorprenent: l'ús de partícules magnètiques per tal de manipular (moure i recuperar) partícules no magnètiques en dissolució [20]. Això pot tenir interès en proves diagnòstiques que sovint utilitzen partícules de làtex per capturar les molècules d'interès. La idea física és que si s'afegeixen nanopartícules superparamagnètiques a la dispersió de partícules de làtex, el camp magnètic crea sobre aquestes una força d'Arquimedes d'origen magnètic que les porta a les zones de camp magnètic baix, on poden ser recollides. Un primer estudi teòric i experimental que hem fet en aquesta direcció demostra que el fenomen pot ser entès amb càlculs senzills en determinades condicions, així que aquest sembla que és un problema obert de gran potencial.

Bibliografía

- [1] C.T. YAVUZ *et al.*, *Science* **314**, 964 (2006).
- [2] J.L. CORCHERO and A. VILLAVERDE, *Trends Biotechnol.* **27**, 468 (2009).
- [3] J.K. LIM *et al.*, *Small*, **8**, 1683 (2012).
- [4] G. DE LAS CUEVAS, J. FARAUDO, and J. CAMACHO, *J. Phys. Chem. C* **112**, 945 (2008).
- [5] J. FARAUDO and J. CAMACHO, *Colloid. Polym. Sci.* **288**, 207 (2010).
- [6] J.S. ANDREU, J. CAMACHO, J. FARAUDO, M. BENELMEKKI, C. REBOLLO, and LL. M. MARTÍNEZ, *Phys. Rev. E* **84**, 021402 (2011).
- [7] J.S. ANDREU, P. BARBERO, J. CAMACHO, and J. FARAUDO, *Journal of Nanomaterials*, ID678581 (2012).
- [8] J.S. ANDREU, J. CAMACHO and J. FARAUDO, *Soft Matter* **7**, 2336 (2011).
- [9] E. TABOADA ET AL., *Adv. Func. Mat.* **19**, 2319 (2009).
- [10] D.-X. CHEN, G.VIA, F.-J. XU, C. NAVAU, A. SANCHEZ, H.-C. GU, J.S. ANDREU, C. CALERO, J. CAMACHO and J. FARAUDO, *J. Appl. Phys.* **110**, 073917 (2011).
- [11] J.S. ANDREU, J. CAMACHO, J. FARAUDO and C. CALERO, *Phys. Rev. E* **85**, 036709 (2012).
- [12] YouTube videos <http://www.youtube.com/watch?v=MyTXF0SPWTU>,
<http://www.youtube.com/watch?v=QgjGjbESuKY>
- [13] YouTube video <http://www.youtube.com/watch?v=BVipEdKoMh8>
- [14] R.E. ROSENSWEIG, *Ferrohydrodynamics. Cambridge University Press*, 1st Edition, New York (1985).
- [15] M. BARRETT, A. DESCHNER, J.P. EMBS and M.C. RHEINSTÄDTER, *Soft Matter* **7**, 6678 (2011).
- [16] J.H.E. PROMISLOW, A.P. GAST and M.J. FERMI-GIER, *J. Chem. Phys.* **102**, 5492 (1995).
- [17] F. MARTINEZ - PEDRERO, M. TIRADO - MIRANDA, A. SCHMITT, and J. CALLEJAS - FERNANDEZ, *Phys. Rev. E* **76**, 011405 (2007).
- [18] D. HEINRICH, A. R. GONI, and C. J. THOMSEN, *J. Chem. Phys.* **126**, 124701 (2007).
- [19] <http://www.icmab.es/softmattertheory>
- [20] M. BENELMEKKI, LL. M. MARTINEZ, J. S. ANDREU, J. CAMACHO and J. FARAUDO, *Soft Matter*, **8**, 6039-6047 (2012).