

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“NANOCOMPÓSITOS BIFUNCIONALES MAGNÉTICO –
LUMINISCENTES DE ÓXIDO DE HIERRO EN UN POLÍMERO
SEMICONDUCTOR”**

TESIS

EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:

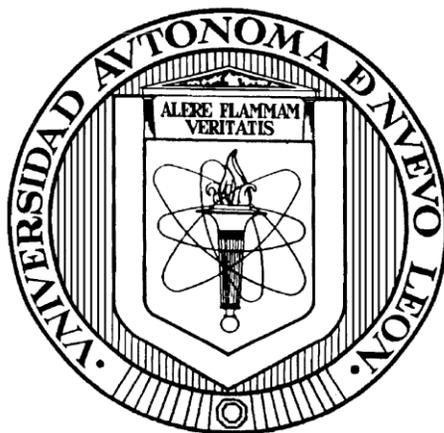
PAOLA GUADALUPE GÓMEZ LÓPEZ

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

AGOSTO, 2010

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“NANOCOMPÓSITOS BIFUNCIONALES MAGNÉTICO –
LUMINISCENTES DE ÓXIDO DE HIERRO EN UN POLÍMERO
SEMICONDUCTOR”**

TESIS

EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:

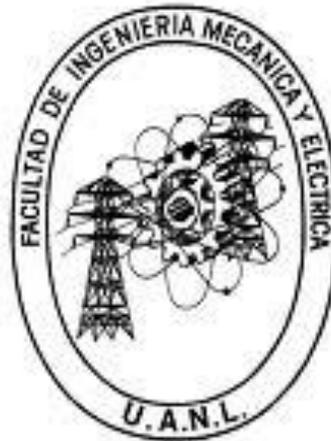
PAOLA GUADALUPE GÓMEZ LÓPEZ

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

AGOSTO, 2010

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“NANOCOMPÓSITOS BIFUNCIONALES MAGNÉTICO –
LUMINISCENTES DE ÓXIDO DE HIERRO EN UN POLÍMERO
SEMICONDUCTOR”**

TESIS

EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:

PAOLA GUADALUPE GÓMEZ LÓPEZ

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

AGOSTO, 2010

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis **Nanocompuestos bifuncionales magnético - luminiscentes de óxido de hierro en un polímero semiconductor** realizada por el alumno **Paola Guadalupe Gómez López** con número de matrícula **1246978** sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

Dr. Virgilio A. González González
Asesor

Dr. Marco A. Garza Navarro
Revisor

Dr. Darío Bueno Baqués
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

Dedicatoria

*A Dios Todo Amor
a mis amados padres
a mis queridas hermanas
al amor de mi vida...*

AGRADECIMIENTOS

A Dios por su infinito amor.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, a quien debo mi formación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT por el apoyo económico brindado durante esta investigación.

Al Dr. Virgilio Ángel González González por confiar en mí y ser mi asesor, por todo su apoyo brindado para ayudarme a adquirir una formación profesional y científica, Dr. le agradezco sinceramente.

Al Dr. Marco Antonio Garza Navarro por todas las atenciones, aportes, apoyo brindado durante este trabajo de investigación. Muchas gracias Dr. Marco.

Al M.C. Reynaldo Esquivel González por brindarme su tiempo, confianza, cuando yo iniciaba esta investigación, gracias por su apoyo, aprendí mucho.

Gracias al Dr. Darío Bueno, investigador del Centro de Investigaciones en Química Aplicada (CIQA), por las atenciones brindadas durante parte de la caracterización del presente trabajo de investigación.

A mis papás, el Sr. Rafael Gómez Garza y la Sra. Sanjuana López Vázquez, por su amor, cariño y confianza, a ustedes les debo todo lo que soy hasta el día de hoy, los amo.

A mis hermanas Nubia y Nidia, doy gracias a Dios por compartirlas conmigo.

A mis amigos, compañeros de maestría y de la vida que han sido una parte importante en el desarrollo de mi formación profesional y académica.

A todos ustedes, muchas gracias.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN	3
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Introducción	5
2.2 Síntesis de nanopartículas	6
2.2.1 Estabilización de nanopartículas	7
2.3 Métodos para la síntesis de nanopartículas	8
2.3.1 Proceso de co-precipitación.....	10
2.4 Polímeros semiconductores.....	12
2.5 Polímeros conjugados – polímeros conductores	15
2.5.1 Polímeros conjugados	18
2.5.2 Condensación aldólica.....	22
2.6 Luminiscencia en polímeros orgánicos	23
2.6.1 Estados electrónicos excitados	24
2.7 Magnetismo	25
2.8 Magnetismo en nanopartículas	27
2.8.1 Interacciones entre partículas.....	28
2.9 Magnetita	29
3. OBJETIVO E HIPÓTESIS	35
3.1 Hipótesis	35
3.2 Objetivo General	35
3.3 Objetivos específicos	35
3.4 Objetivos de desarrollo	36
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	37
4.1 Material utilizado.....	37

4.2 Composiciones desarrolladas o banco de pruebas.....	37
4.2.1 Precursores para síntesis de nanopartículas de Fe ₃ O ₄	38
4.2.2 Síntesis de Magnetita (Fe ₃ O ₄) en ausencia de polímero.....	39
4.2.3 Síntesis de nanocompuestos Polímero/ Fe ₃ O ₄	40
4.3 Técnicas de caracterización empleadas	43
4.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	43
4.3.2 Espectroscopia de U.V.-Vis	44
4.3.3 Fluorescencia.....	45
4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	46
4.3.5 Magnetometría	47
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
5.1 Introducción y observaciones generales	48
5.2 Espectroscopia de infrarrojo	50
5.3 Espectroscopia U.V.-vis	55
5.4 Fluorescencia	59
5.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	64
5.6 Magnetometría de muestra vibrante	73
6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.....	77
6.1 Conclusiones.....	77
6.2 Trabajo a futuro.....	78
7. REFERENCIAS	80
7.1 Referencias Bibliográficas.....	80
ÍNDICE DE FIGURAS	88
ÍNDICE DE TABLAS	90
ÍNDICE DE ESQUEMAS	91

RESUMEN

En este trabajo de investigación se reporta la obtención de materiales nanocompuestos bifuncionales (magnéticos-luminiscentes), por medio de una síntesis vía co-precipitación *in situ* por reacciones consecutivas y simultáneas.

Las especies utilizadas en esta síntesis son el polímero semiconductor poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) y un óxido de hierro, en forma de nanopartículas, las cuales fungirán como matriz y fase dispersa, respectivamente.

Se realizó el estudio de este nuevo material nanocompuesto, desde su síntesis, hasta su caracterización, por las técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), espectroscopía de U.V.-Vis, fluorescencia, espectroscopía de infrarrojo, y magnetometría de muestra vibrante (SQUID-VSM) para el análisis de sus propiedades magnéticas.

Con estos análisis fue posible corroborar la hipótesis que sustenta esta investigación, concluyendo así que es factible sintetizar nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 por co-precipitación *in situ* mediante reacciones consecutivas o simultáneas, utilizando como matriz un polímero semiconductor que logra estabilizarlas en morfología y tamaño, obteniendo partículas con una distribución homogénea según los resultados obtenidos durante la caracterización por HRTEM, la buena estabilización puede ser debida a la interacción entre matriz y fase dispersa, lo cual es respaldado por corrimientos de las bandas en los espectros de infrarrojo. Las propiedades optoelectrónicas colocan este nanocompuesto como un material semiconductor, y sus propiedades magnéticas lo colocan en un material tipo ferromagnético.

Además, fue posible la obtención de partículas con morfología similar a nanoalambres o nanotubos de magnetita, siendo necesario un análisis más profundo para elucidar las condiciones de su síntesis.

Por último, se sugiere continuar con el estudio de los materiales nanocompuestos obtenidos, ya que pudieran contribuir de forma importante en el desarrollo de materiales avanzados, con potenciales aplicaciones médicas y electrónicas.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad es cada vez más el interés de la comunidad científica por obtener y desarrollar materiales de tamaños que se encuentran a escalas de niveles nanométricos, ya que sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas, por mencionar algunas, son generalmente diferentes en comparación a materiales estructurados a escalas microscópicas. Es por esto que el comportamiento y el desarrollo de materiales nanoestructurados están siendo muy estudiados, aprovechando así sus propiedades únicas en nuevas y variadas aplicaciones.

Dentro de los tipos de nanoestructuras que han sido motivo de muchos trabajos de investigación se encuentran las nanopartículas, cuyas dimensiones en un rango de 1 a 100 nm exhiben propiedades eléctricas y magnéticas extraordinarias, las cuales contribuyen a incrementar la versatilidad de estos materiales [1].

Es importante señalar que tales nanoestructuras no son termodinámicamente estables, por lo que comúnmente tienden a aglomerarse hasta alcanzar su mínimo de energía. Esto influye significativamente en sus propiedades finales, por lo tanto es necesario aislarlas en matrices orgánicas o inorgánicas. Tal acción ha resultado en la obtención de diversos materiales nanocompuestos donde es posible aprovechar tanto las propiedades particulares de las nanopartículas como las de la matriz en la cual se encuentran dispersas para una determinada aplicación.

La síntesis de sistemas de nanopartículas magnéticas es actualmente una línea de investigación científica de gran relevancia, en virtud de sus potenciales aplicaciones.

Una de las áreas de estudio más importantes en este campo es el desarrollo de nanocompuestos magnéticos, debido a sus innumerables aplicaciones en la medicina y la electrónica. Reportes consultados muestran la posibilidad de utilizar núcleos de especies magnéticas recubiertos de polímero capaces de absorber moléculas de medicamento para utilizarse en sistemas de entrega localizada de medicamento [2-5].

En la literatura es posible encontrar diversas rutas de síntesis sugeridas para la estabilización y el control de la dispersión en el tamaño de partícula. Entre éstas destacan los métodos químicos suaves tales como los de microemulsión, poliol y co-precipitación, donde cada uno de ellos se caracteriza por utilizar surfactantes orgánicos y/o matrices poliméricas para el control de las dimensiones y morfología de las nanoestructuras resultantes.

Por todo esto, en el presente trabajo de investigación se expondrá la síntesis de un material nanocompuesto de un óxido de hierro en un polímero semiconductor, así como las características de estos materiales que los colocan como materiales nanocompuestos bifuncionales.

2. ANTECEDENTES

2.1 Introducción

El término nanoestructura se refiere a entidades cristalinas u amorfas cuyo tamaño está dentro de un intervalo de 1 a 100 nm en al menos una de sus dimensiones, e incluyen nanopartículas, nanotubos, nanoalambres, películas delgadas, entre otros.

Las nanoestructuras tienen propiedades químicas, estructurales, y magnéticas únicas [6-13], con aplicaciones potenciales que incluyen: almacenamiento de información [14], imágenes a color, bio-procesamiento, refrigeración magnética [15,16] y ferrofluidos [17-20].

A principios del siglo XIX, se encontró evidencia de que la materia estaba compuesta por entidades discretas llamadas átomos, lo cual fue el parte aguas de innumerables líneas de investigación que revolucionaron el desarrollo de los materiales. Después, en 1959, iniciaron formalmente los estudios que tienen como principal meta la manipulación de la estructura de la materia y de sus propiedades intrínsecas a escalas nanométricas. Un nanómetro es aproximadamente la longitud equivalente a 10 átomos de hidrógeno o de 5 átomos de silicio alineados [1, 21].

Los materiales micro-estructurados, tienen propiedades muy semejantes a los materiales macroscópicos o “en bulto”, por su parte, los materiales a escalas nanométricas por lo general exhiben propiedades distintas a las de los materiales micro-estructurados y en bulto.

2.2 Síntesis de nanopartículas

Las técnicas por las cuales se pueden fabricar materiales nanoestructurados son comúnmente agrupadas por el estado del medio de crecimiento, esto es: crecimiento en fase vapor y líquida, formación en fase sólida y crecimiento híbrido, y del tipo de nanoestructuras resultantes.

Una manera más general de agrupar las técnicas mediante las cuales se obtienen nanoestructuras se basa en el tipo de precursor empleado para la síntesis de un producto a un nivel determinado. Estos enfoques son llamados arriba-abajo (*top-down*), esto significa que se parte de un nivel mayor al nanométrico para llegar a él, y abajo-arriba (*bottom-up*), partiendo del nivel atómico para construir un material nanoestructurado.

Además de la diferencia en cuanto al punto de partida, las estructuras físicas y químicas de las estructuras resultantes son notablemente distintas. Por una parte los materiales fabricados por el método "*top-down*" presentan imperfecciones superficiales que son el resultado de esfuerzos internos en las estructuras nanométricas producidas a partir de niveles mayores, dado el rompimiento y disociaciones inherentes al proceso, lo que tiene un impacto significativo en las propiedades físicas y químicas de la mencionada superficie. Sin embargo, el método "*bottom-up*", permite la obtención de nanoestructuras con menos defectos, mayor homogeneidad en cuanto a composición química y mayor ordenamiento de corto y largo alcance.

El crecimiento químico de materiales nanométricos en medios líquidos, involucra por lo general un proceso de precipitación de una fase sólida a partir de una disolución. Para un disolvente en particular, existe un límite de solubilidad del soluto, después de la cual se suscitará la formación y precipitación de una nueva fase como nanocristales [22]. En la formación de las nanopartículas, para que la nucleación ocurra, la solución debe de estar

sobresaturada ya sea a través de la disolución del soluto a temperatura suficientemente alta para luego ser enfriada hasta que se produzca la sobresaturación, o mediante la adición de reactivos para producirla durante una reacción [23, 24]. El proceso de precipitación consta de las etapas de nucleación y crecimiento de partícula [25].

2.2.1 Estabilización de nanopartículas

Es importante mencionar que, las nanopartículas no son termodinámicamente estables debido a su gran área superficial [27], por lo cual usualmente se aglomeran y forman partículas secundarias para minimizar la superficie total o la energía interfacial del sistema. La aglomeración de partículas o formación de agregados se debe principalmente a fuerzas de atracción de tipo van der Waals, las cuales deben de ser contrarrestadas a través de la promoción de fuerzas repulsivas inter-partículas, ya sea mediante dispersión por repulsión electrostática o por fuerzas estéricas [1].

La dispersión por repulsión electrostática resulta de las interacciones entre las partículas y una disolución, gracias a la distribución desigual de cargas en la superficie de las partículas. Si estas fuerzas repulsivas sobrepasan las atractivas de tipo van der Waals inter-partículas, se logrará una estabilización electrostática. Este tipo de estabilización es generalmente útil en sistemas diluidos en medios acuosos o polares orgánicos. Cabe mencionar que tal dispersión es muy sensible a la concentración electrolítica, dado que un pequeño cambio en ella puede destruir la distribución de cargas establecidas para la estabilización, provocando aglomeración de partículas.

La estabilización mediante fuerzas estéricas sucede una vez que un surfactante, usualmente un ligante orgánico [26-29] o inorgánico [30-32], es adsorbido por la superficie de las partículas y sus cadenas se extienden e

interactúan entre ellas dentro del solvente [24, 25]. Las interacciones entre las cadenas del ligante y el solvente incrementan la energía del sistema y por tanto producen una barrera energética para las interacciones inter-partículas.

2.3 Métodos para la síntesis de nanopartículas

Los métodos que aquí se describen son similares entre sí, (*“bottom-up”* en solución), ya que involucran la formación de una fase sólida desde disolución, la diferencia está en el tipo de reacción mediante el que se producen las nanopartículas, estos métodos son: el proceso sol-gel, el proceso de precipitación y el proceso de co-precipitación.

Por un lado, el proceso sol-gel es llevado a cabo mediante el control de la concentración de precursores, con el fin de regular la rapidez de nucleación, para su posterior crecimiento. Mediante esta técnica es posible obtener una suspensión coloidal, en donde las partículas formadas se encuentran en un intervalo de tamaño de entre 10 nm y 10 μm [1]. En esta técnica, las partículas son estabilizadas gracias a la repulsión electrostática entre partícula y la disolución.

La formación de suspensiones coloidales es debida a la naturaleza misma de las partículas formadas y el disolvente que las dispersa. Las partículas coloidales están cargadas eléctricamente, por lo cual se oponen a la coalescencia para la formación de partículas secundarias de mayor tamaño. Dicha carga se debe al fenómeno de adsorción de iones en la superficie de la partícula. Como regla general (Paneth-Fajans-Hahn), el ión que se adsorbe con más fuerza es aquel que sea común a la red cristalina de la partícula, dando lugar a la formación de una capa primaria compuesta por dichos iones afines. Los iones de esta capa primaria atraerán a otros de signo opuesto que se encuentren presentes en disolución, formando una capa secundaria. Dicha capa

logrará una estabilización de tipo repulsión electrostática entre los iones que la componen y los presentes en disolución.

Sin embargo, si la concentración de los iones que originalmente provocaron la nucleación y posterior crecimiento de la partícula, se encuentra en una magnitud equivalente a la de los iones que componen la capa primaria, luego de la estabilización, se originará la aglomeración entre las partículas. Esto debido a que los iones que componen la capa primaria, atraen con más fuerza a los iones del precursor de la partícula que a los iones presentes en la capa secundaria. Esto da lugar a la neutralización de la superficie de la partícula, vía el reemplazo de los iones de la capa secundaria por los iones de carga opuesta del precursor de la partícula. Despojadas de su carga, las partículas forman de inmediato agregados de material lo suficientemente grandes para que precipiten de la disolución.

Las técnicas de síntesis por precipitación, como la co-precipitación, no son útiles por sí mismas para la síntesis de nanopartículas, dado que el sólido resultante se encuentra en forma de aglomerados con tamaños por encima de $10\mu\text{m}$. No obstante, la utilización de esta técnica es viable si durante la reacción o después de esta, se cuenta con un agente estabilizante que logre la formación de una suspensión coloidal.

La estabilización de nanopartículas durante la reacción se logra a través del control de la concentración de los iones del o los precursores de la partícula o mediante la adición de agentes surfactantes; estos agentes pueden ser, polímeros en disolución o disolventes orgánicos polares.

La utilización de uno u otro método para la síntesis de nanopartículas se encuentra en función del producto que se desea obtener. El proceso sol-gel es útil para la obtención de nanopartículas en suspensión, mientras que los procesos de precipitación y co-precipitación, son útiles en la síntesis de

materiales en los que se busca el aprovechamiento, tanto de las partículas estabilizadas en el orden nanométrico, como del agente que las estabiliza, es decir, cuando se desea la obtención de un material nanocompuesto [1, 21].

2.3.1 Proceso de co-precipitación

Una vez que la disolución alcanza la sobresaturación, por ejemplo, vía la adición de un reactivo alcalino que reacciona con las especies disueltas en ella, ocurre la formación de núcleos de la especie, los cuales posteriormente crecerán. La cinética de precipitación está regulada por parámetros como temperatura, concentración de reactivos, pH y por la concentración de iones en disolución.

El proceso de co-precipitación es aquel en el que la sustancia, que en condiciones normales es soluble, es acarreada con el precipitado deseado. Este proceso puede ocurrir por la formación de cristales mezclados o por la adsorción de iones durante el proceso de precipitación [33]. En el primer caso, que casi no ocurre, la impureza penetra la red cristalina del precipitado. En el último caso, los iones adsorbidos se arrastran junto con el precipitado deseado durante el proceso de aglomeración. Este tipo de co-precipitación se puede analizar en términos de tres tipos de precipitados: cristalinos, coagulados y gelatinosos. Los precipitados cristalinos, se originan debido a la adsorción de iones sobre la superficie de los núcleos de las partículas y quedan atrapados en el cristal luego de que dicha partícula crece. Este tipo de contaminación es conocida como oclusión, la cual no puede ser eliminada al lavar el precipitado, dado que ésta forma parte de la red cristalina de la partícula. Las especies conocidas como ferritas cúbicas se encuentran dentro de ésta clasificación de precipitados; son óxidos de metales de transición divalentes, en cuya estructura coexisten iones trivalentes de hierro.

Los óxidos de metales de transición divalentes presentan una estructura de sal mineral, la cual es generada debido a un apilamiento de tipo ABC de planos compactos de iones O^{2-} . Dicho apilamiento origina sitios intersticiales octaédricos (NC = 6) y tetraédricos (NC = 4). En las estructuras de este tipo, los iones divalentes ocupan los lugares octaédricos de la red cristalina. El apilamiento de iones O^{2-} es llevado a cabo durante la reacción de formación de este tipo de óxidos. Sin embargo, los iones divalentes en estos óxidos ocupan sólo lugares octaédricos, por lo cual existen vacancias tetraédricas. Estas vacancias son ocupadas por los iones trivalentes de hierro, vía la adsorción de éstos por parte del núcleo de la partícula de dicho óxido. Estos iones trivalentes quedan ocluidos durante el proceso de crecimiento, originando un agrandamiento de la red cristalina. Tal agrandamiento da lugar a la formación de vacancias de tipo octaédrico, las cuales posteriormente son ocupadas de igual manera por iones trivalentes de hierro. Por tanto, estos iones ocupan tanto sitios tetraédricos como octaédricos de la red cristalina resultante.

El precipitado final presenta una estructura conocida como espinela inversa, en la que los iones divalentes ocupan sitios octaédricos. Por su parte, los iones trivalentes de hierro ocupan todos los sitios tetraédricos y los octaédricos generados por el mencionado agrandamiento de la red cristalina original. En este punto se puede decir que, el óxido férrico co-precipitó con un óxido de metal de transición divalente. Sin embargo, no se debe olvidar que el precipitado resultante no es un agregado de dos fases, sino una nueva fase. Se ha logrado, mediante esta técnica, la síntesis de nanopartículas de ferritas tales como magnetita (ferrita de hierro) [34-38] y de hierro-manganeso, hierro-níquel y hierro-zinc [39], entre otros.

Como se ha mencionado, la estabilización de las nanopartículas es sumamente importante en su proceso de síntesis, dado que estas tienden a crecer hasta el punto en el que alcanzan su mínima energía. Esto da como resultado que sus tamaños estén por encima de las dimensiones en las cual

pueden ser consideradas como nanoestructuras. Por esta razón, una vez que nuclean, se debe restringir su crecimiento, lo que comúnmente se logra mediante el uso de disolventes orgánicos que estabilizan el tamaño de partícula. Esta estabilización también se ha logrado mediante el uso de matrices poliméricas, en las que se disponen las especies precursoras para lograr la formación de las nanopartículas *in situ*. Mediante el uso de estas matrices se ha encontrado que las propiedades resultantes de las nanopartículas obtenidas son dependientes de las interacciones con el medio que las estabiliza, ya que además de delimitar su crecimiento, estas matrices localizan su nucleación durante la síntesis [40].

Los materiales resultantes de esta estabilización presentan propiedades únicas debido a la buena combinación de matriz y fase dispersa; esto da como resultado el desarrollo de un material nanocompuesto. Específicamente, el desarrollo de estos materiales utilizando como fase dispersa nanopartículas magnéticas, de diferentes fases de óxidos de hierro y matrices poliméricas, ha sido tema de numerosas publicaciones [41-45], debido a sus amplias aplicaciones en el área médica y electrónica.

2.4 Polímeros semiconductores

El descubrimiento en los años 70's de que algunos polímeros (polímeros conjugados) podían presentar propiedades de materiales semiconductores, abrió nuevas áreas de investigación que abarcan desde la ciencia básica hasta las aplicaciones tecnológicas que antes eran exclusivas de los materiales inorgánicos. Las aplicaciones de más relevancia se han centrado en la fabricación de pantallas o "displays". Esto no es de sorprender, ya que las propiedades luminiscentes de algunos polímeros y oligómeros conjugados son excepcionales. En virtud de ello, se han reportado muchos trabajos en el diseño y síntesis de nuevos polímeros y oligómeros conjugados, así como en el estudio

de sus propiedades ópticas y optoelectrónicas, hasta el desarrollo de dispositivos.

La síntesis de polímeros con propiedades opto-electrónicas fue motivo de un premio Nobel en química en el año de 2000 para los investigadores Alan J. Heeger de la Universidad de California, Alan G. Mac Diarmid de la Universidad de Pennsylvania, y Hideki Shirakawa de la Universidad de Tsukuba, por su investigación en este tipo de compuestos orgánicos (poli-acetileno).

En el año 2002, Coulet y col., reportaron la síntesis del polímero electroluminiscente poli-(3,3'-bicarbazil-N,N')-octano a partir del monómero α - ω -bis-N-(carbazolil)-octano, utilizando una reacción de condensación en presencia de tricloruro de hierro y un agente terminador (véase Fig. 1). El polímero es soluble en los disolventes comunes y tiene con una gran capacidad de formar películas delgadas (espesor < 100 nm) [46].

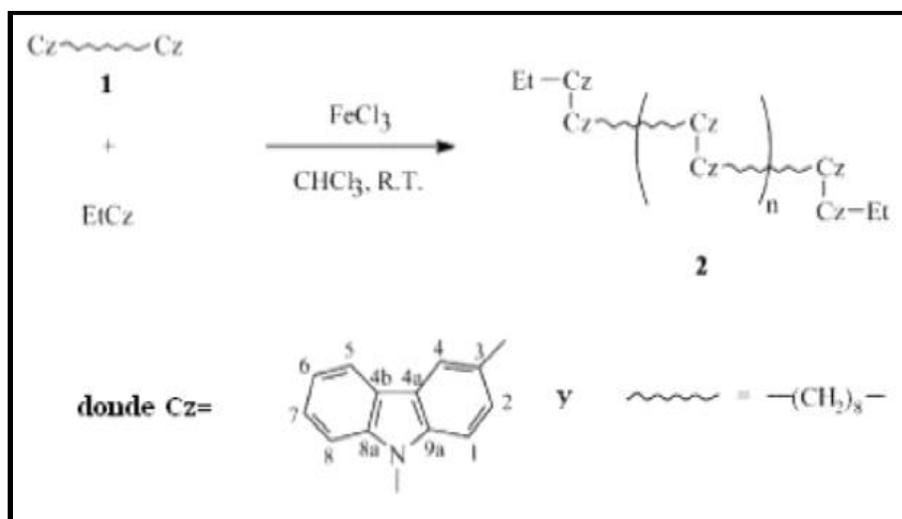


Figura 1. Reacción de síntesis del poli-(3,3'-bicarbazil-N,N')-octano

En el año de 2003 R. Cabriales y col. llevaron a cabo la síntesis de un polímero que destaca por su gran luminiscencia, en esta reacción se partió de

tereftaldehído y acetona, pero el compuesto que se obtuvo no fue soluble en los solventes comunes, por lo cual también se llevó a cabo la reacción con un tereftaldehído sustituido, el 2,5-bis-(octiloxi)-tereftaldehído (véase Fig. 2) [47].

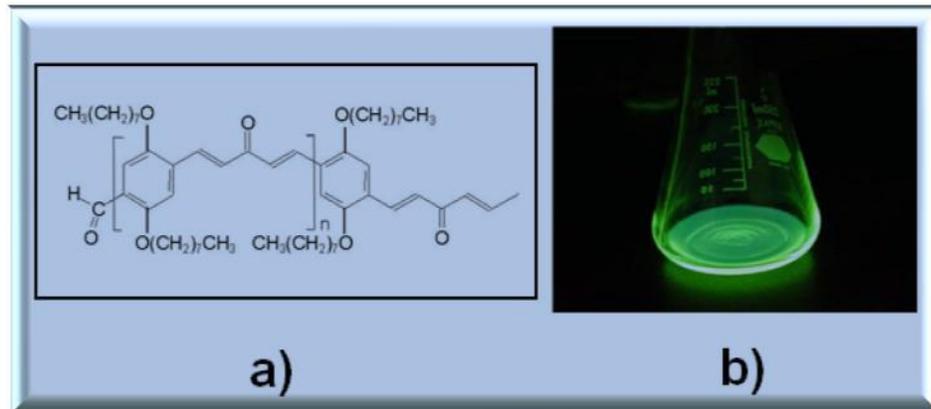


Figura 2. a) Estructura del oligómero obtenido por condensación aldólica del 2,5-bis-(octiloxi) tereftaldehído con la acetona, b) fotoluminiscencia oligómero, (excitación con luz de 350 nm).

En el año 2009 R. Esquivel y col., obtuvo un aducto de condensación aldólica, el poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona), a partir de la butanona y el tereftaldehído (véase Fig. 3); este polímero destaca por ser fluorescente, y sus propiedades optoelectrónicas lo colocan como un semiconductor, con conductividad del orden de 10^{-5} a 10^{-4} S/cm y anchos de banda prohibida de entre 2.21 – 2.39 eV [48].

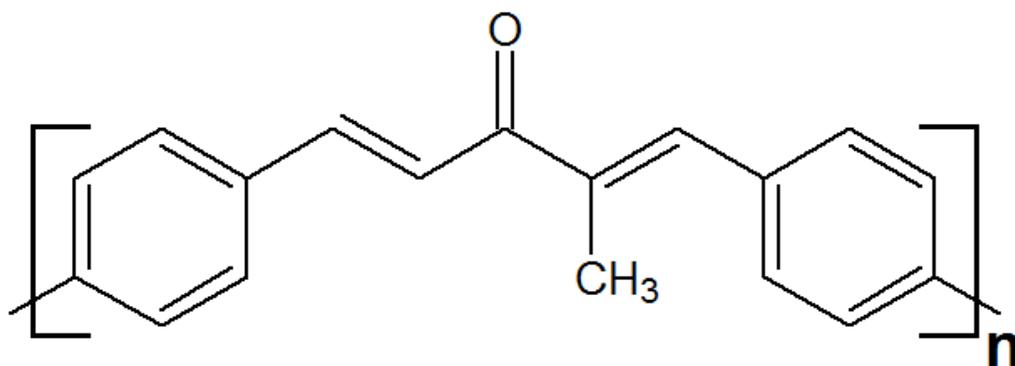


Figura 3. Estructura propuesta para el poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona).

2.5 Polímeros conjugados – polímeros conductores

Los polímeros y oligómeros conjugados presentan una elevada deslocalización de electrones π en su cadena principal, lo cual les confiere propiedades electrónicas y ópticas inusuales que pueden aprovecharse en la construcción de materiales electroluminiscentes [49]. Los sistemas conjugados – π combinan las propiedades de los materiales semiconductores cristalinos inorgánicos (ej. germanio, silicio, galio/arsénico) con la ventaja que tienen los plásticos de poder ser moldeados y procesados para recubrir grandes superficies, hecho que permite la fabricación de paneles luminosos a bajos precios y útiles en la fabricación de pantallas de TV, etc.

Los polímeros orgánicos que dentro de su estructura química presentan insaturaciones alternadas se denominan polímeros orgánicos conjugados. Estos materiales poseen anchos de banda en el rango de 1 a 4 eV, permitiendo excitaciones ópticas estables y movilidad de portadores de carga. Estas propiedades los vuelven polímeros conductores o semiconductores (Fig. 4). Asimismo, el fenómeno de luminiscencia se puede definir como un proceso en el cual los electrones de valencia de un determinado material, son promovidos a

niveles superiores como resultado de una excitación electrónica, y después a su regreso a un estado basal ocurre un proceso de emisión en alguna de las regiones del espectro visible [50].

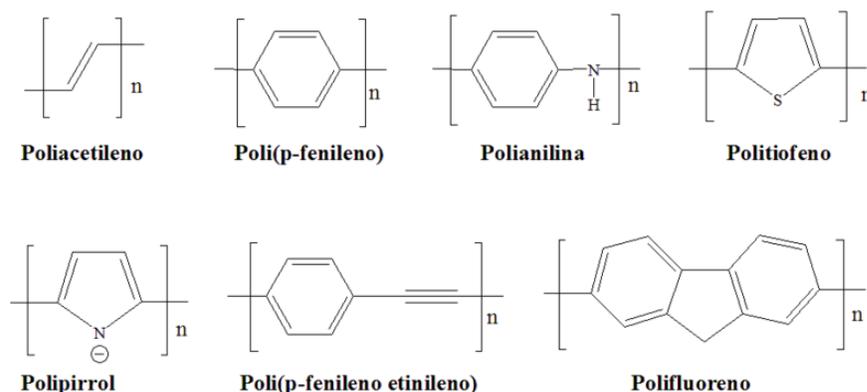


Figura 4. Ejemplos de polímeros semiconductores.

Los fenómenos electroquímicos en este tipo de moléculas pueden generar cambios en las propiedades eléctricas, como consecuencia del movimiento electrónico en los orbitales HOMO (acrónimo de “Highest Occupied Molecular Orbital”) y LUMO (acrónimo de “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”) [51], los cuales pueden ser comparados fácilmente con las bandas de conducción y de valencia (Fig. 5). El movimiento electrónico entre los orbitales HOMO y LUMO es el responsable del carácter conductor en una molécula orgánica [52]. Los electrones en un material ocupan niveles discretos de energía dentro de las bandas permitidas; la banda de energía en la que los electrones de valencia están en estado basal es llamada *banda de valencia*, los electrones al excitarse (por ejemplo, debido a energía electromagnética incidente o un campo eléctrico) pasan a la banda de conducción, donde pueden moverse sin problemas y son los responsables de la conducción de corriente eléctrica. En los materiales conductores, las bandas de valencia y de conducción se traslapan, esto facilita el movimiento de los electrones hacia la banda de conducción, mientras que en los materiales aislantes se encuentran muy separadas, esta gran separación entre las bandas en los aislantes hace casi imposible que los electrones se desplacen a la banda de conducción.

Un material semiconductor es aquel que posee una estructura de bandas en la cual, la banda de valencia y la banda de conducción, se encuentran separadas por un intervalo energético denominado *banda prohibida* (E_g). Debido a que el *band gap* es relativamente pequeño, los electrones pueden pasar con cierta facilidad de la banda de valencia a la banda de conducción. Los intervalos de conductividad para materiales aislantes, semiconductores y conductores se muestran en la figura 6. Este fenómeno existe de igual manera en los polímeros orgánicos conjugados cuando las bandas de valencia y conducción están lo suficientemente cerca [53].

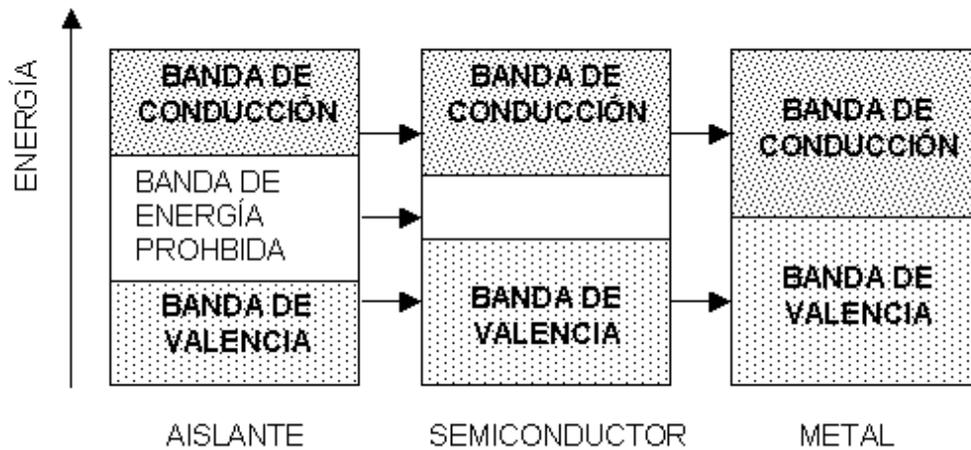


Figura 5. Bandas de conducción, de valencia y de energía (*band gap*) características de los materiales.

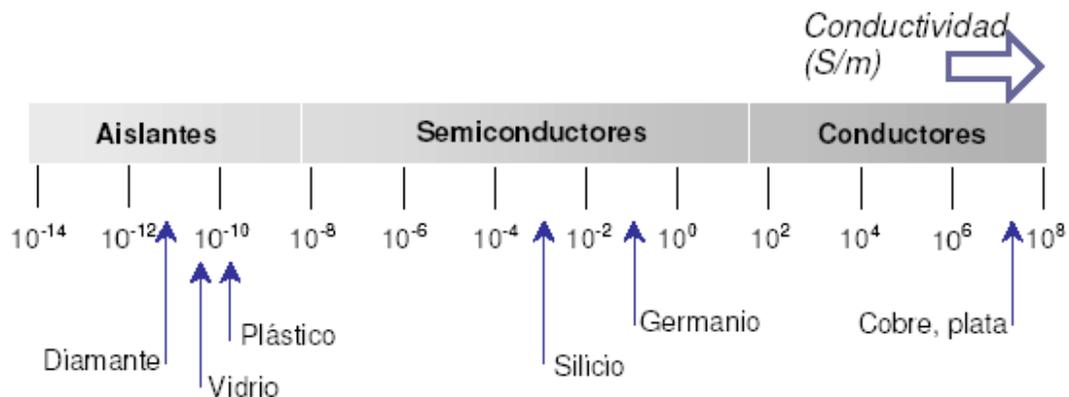


Figura 6. Valores de conductividad para materiales.

2.5.1 Polímeros conjugados

Los polímeros conjugados, son aquellas especies orgánicas que presentan una estructura química rígida constituida por simples y dobles o triples enlaces alternados. El solapamiento de los orbitales π , permite obtener una deslocalización continua de electrones a lo largo de la cadena. Así estos materiales poseen bandas gap en el intervalo de 1 a 4 eV, permitiendo excitaciones ópticas estables y movilidad de portadores de carga. Estas propiedades los vuelven polímeros conductores o semiconductores [54].

Los polímeros conjugados combinan las propiedades eléctricas de un semiconductor con las propiedades mecánicas de un plástico. Pertenecen a la amplia clase de semiconductores moleculares y puede procesarse para crear delgadas películas uniformes como las que se requieren en múltiples aplicaciones.

Estos polímeros semiconductores son un tipo de polímero orgánico formado por largas cadenas de átomos de carbono hibridados sp^2 , en los cuales los estados electrónicos están deslocalizados a lo largo de la cadena polimérica, de forma similar a la resonancia del benceno. Esto los convierte en materiales semiconductores con saltos de banda en la gama del espectro visible que pueden emplearse en dispositivos electrónicos de forma similar a como se usa el silicio orgánico [47].

Una característica muy importante de los polímeros conjugados, es que algunos son semiconductores eléctricos solo si se dopan químicamente. Los polímeros conjugados son semiconductores debido a que sus electrones π se encuentran deslocalizados a lo largo de la cadena como una nube de electrones, esta nube se presenta por el traslape de orbitales p_z (véase Fig. 7). Si en una cadena conjugada se presentan elementos aromáticos, la deslocalización continúa a través de ellos, debido a que también presenta una deslocalización

llamada resonancia (Fig. 8). La diferencia entre el mecanismo de conducción en semiconductores o conductores inorgánicos tradicionales con el de los polímeros conjugados radica en que la formación de cargas positivas o negativas en un polímero conjugado se asocia a una deformación local de la geometría de la molécula.

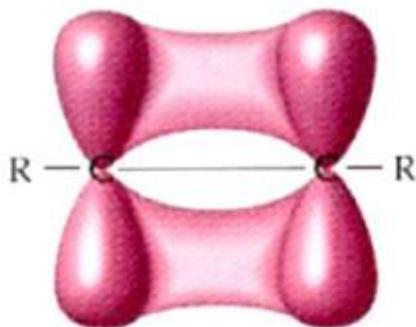


Figura 7. El traslape de orbitales p_z produce deslocalización de electrones $-\pi$, se conocen así porque resultan de enlaces π .

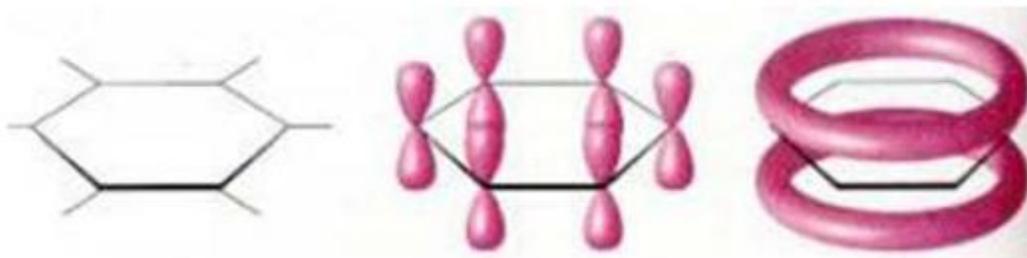


Figura 8. Traslape de orbitales p_z en compuestos aromáticos

Para poder entender el fenómeno de conducción en un polímero conjugado, primero hay que considerar el trans-poli-(acetileno) (Fig. 9). El estado electrónico fundamental del trans-poli (acetileno) corresponde a dos estados con la misma energía o estados degenerados. Dado que el polímero está constituido por enlaces del tipo simple y doble alternados, podemos imaginar la molécula

con la alternancia de enlaces hacia la derecha (Fig. 10-a) o izquierda (Fig. 10-b), obteniendo así dos estructuras iguales desde el punto de vista energético. La carga añadida a la estructura del polímero conjugado por efectos del dopaje divide a la cadena en dos sectores correspondientes a estructuras a y b de igual energía (Fig. 10-b), de modo que el defecto se puede desplazar en cualquier dirección sin cambiar la energía del esqueleto molecular. Este movimiento se describe matemáticamente como una onda solitaria llamada *solitón* (Fig. 10-c).



Figura 9. Estructura conjugada del poliacetileno

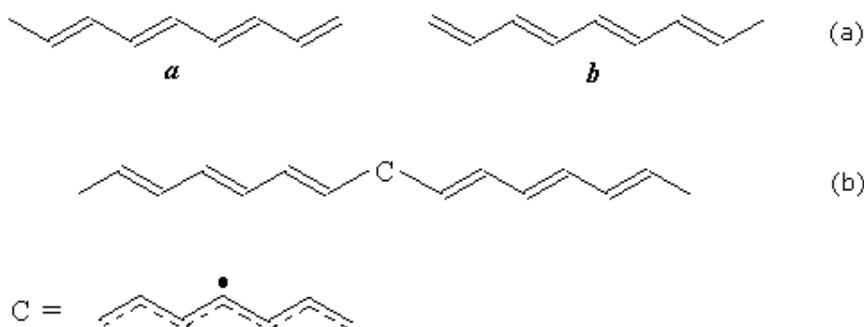


Figura 10. Esquema de estados degenerado de igual energía, (a) el trans-poli-(acetileno), (b) polímero dopado, C=solitón (responsable de la conducción).

Los polímeros orgánicos que se utilizan para la construcción de diodos orgánicos deben de poseer una alta conjugación dentro de su estructura molecular, es decir un alto número de dobles enlaces conjugados y anillos aromáticos, para favorecer el fenómeno de luminiscencia. El fenómeno de electroluminiscencia en un compuesto orgánico, fue observado por primera vez en el año 1962 por el investigador y profesor M. Pope y colaboradores, cuando

observaron que monocristales de antraceno (Fig. 11) emitían una luz azul brillante a aplicarles un campo eléctrico [55]. Este fenómeno da origen al desarrollo de dispositivos emisores de luz, despertando así un gran interés entre científicos e industrias.

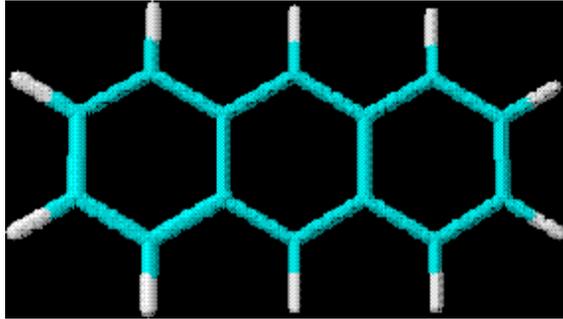


Figura 11. Estructura química del antraceno

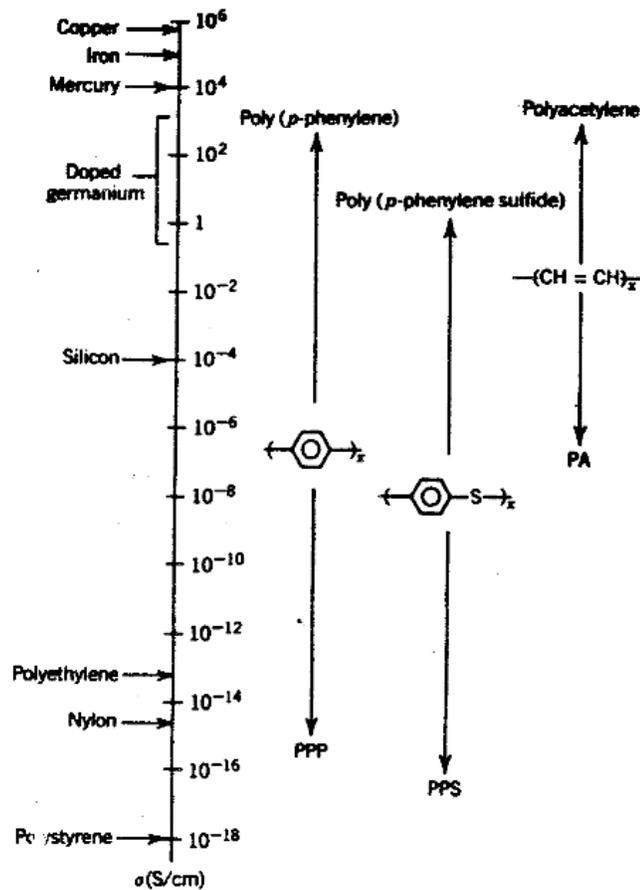


Figura 12. Conductividad de algunos polímeros conjugados [47]

La conductividad eléctrica en polímeros conductores se encuentra en función del orden molecular, es decir, depende directamente del grado de cristalinidad del material. En la figura 12 se reportan las conductividades eléctricas típicas de algunos polímeros conjugados.

2.5.2 Condensación aldólica

La reacción de condensación aldólica es una reacción de síntesis orgánica de gran importancia a nivel industrial debido a sus condiciones de reacción y la obtención de aldehídos α,β -insaturados, especies que son fotoactivas y precursoras para la síntesis de moléculas sencillas y macromoléculas. La condensación aldólica [56] (Fig. 13), es una reacción que sucede entre una especie que en su estructura química tenga hidrógenos en posición α respecto a un grupo desprotector (cetonas, alquenos etc.) y otra especie con un centro cargado positivamente (aldehídos y cetonas). Esta reacción puede ser catalizada en medio ácido o básico para dar lugar a la formación de un ión enolato el cual será el atacante al centro deficiente de electrones (carbono carbonílico). El producto resultante es un compuesto β -hidroxicarbonílico, tal como un aldehído o una cetona α,β -insaturada, ya que la deshidratación produce un compuesto conjugado. Si el producto tiene hidrógenos vecinos al doble enlace formado, estos son lábiles debido a la conjugación y por ende la reacción puede continuar, resultando así en una polimerización.

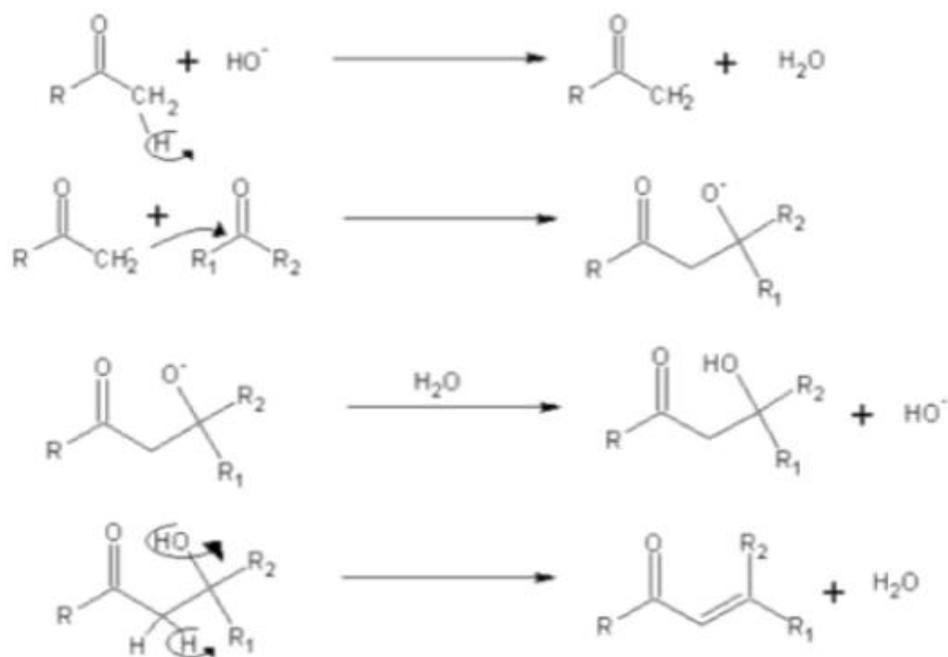


Figura 13. Mecanismo de la reacción de condensación aldólica

2.6 Luminiscencia en polímeros orgánicos

La luminiscencia es una propiedad, resultado de los fenómenos optoelectrónicos, de gran importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías. La luminiscencia se define como la des-excitación de un átomo o molécula, por emisión de fotones. La excitación del material luminiscente es indispensable para que ocurra la emisión. De acuerdo al origen de la excitación, el proceso luminiscente puede ser designado como [47]:

- Fotoluminiscencia: Cuando se utilizan fotones de baja energía para excitarlo (como puede ser luz visible o U.V.)
- Electroluminiscencia: Cuando se utiliza un campo eléctrico para excitarlo.
- Quimioluminiscencia: Cuando la energía se deriva de una reacción química.
- Bioluminiscencia: Si la reacción química se produce en un organismo vivo.
- Sonoluminiscencia: Cuando el material se excita por ultrasonido.

- Incandescencia: Cuando el material se excita térmicamente.
- Magnetoluminiscencia: Cuando la excitación es inducida por campos magnéticos.

El fenómeno luminiscente también puede clasificarse por la duración de la emisión después de la excitación. Cuando es suspendida la excitación, existe un decaimiento de la luz emitida. El proceso luminiscente es llamado fluorescencia cuando el tiempo entre la excitación y emisión es del orden de 10^{-3} s o menor; cuando hablamos que este tiempo es de segundos o más, el fenómeno es llamado fosforescencia.

La electroluminiscencia es un fenómeno que presenta la mayoría de los materiales inorgánicos semiconductores y, como ya se mencionó, para los materiales orgánicos se observó por primera vez en el antraceno. Se ha reportado [57] que el proceso responsable de la respuesta electroluminiscente en los materiales orgánicos semiconductores requiere de la inyección de electrones y huecos al material (mediante electrodos), la captura de portadores de carga con la consecuente deformación de la molécula (recombinaciones electrón/hueco) y la redistribución de la carga eléctrica en la molécula que genera estados excitados o excitones.

2.6.1 Estados electrónicos excitados

Las excitaciones en el material pueden inducirse por irradiación fotónica de alta energía o por la aplicación de una corriente eléctrica. Cuando un átomo absorbe energía, ocurre una transición electrónica desde un estado fundamental a un estado excitado, resultando así una nueva configuración electrónica. Cuando una molécula es excitada, los electrones pueden acceder a orbitales moleculares desocupados de más alta energía, y de acuerdo a las diferentes configuraciones posibles, se pueden formar diversos estados excitados.

Tales excitaciones pueden clasificarse como singletes, cuando los espines de los electrones en la molécula son opuestos ($S = +1/2 -1/2 = 0$, estado no-magnético), o como tripletes (Fig. 14), cuando los espines son paralelos ($S = +1/2 +1/2 = 1$, estado paramagnético). El cambio en la geometría de la cadena tiene el efecto de crear nuevos niveles electrónicos en la banda de valencia y la banda de conducción. Dichos estados son altamente inestables, lo que provoca que el material regrese a su forma más estable o de mínima energía, desprendiendo en el proceso energía en forma de fotones. De esta forma, la fotoluminiscencia tiene lugar cuando los excitones singletes regresan a su estado fundamental. En el caso de los excitones tripletes, al regresar a su estado fundamental desprenden energía vibracional, lo que se ve reflejado en bajos rendimientos de fotoluminiscencia [58]. Por lo general los estados tripletes ocasionan fosforescencia porque tardan más en llegar a su estado fundamental, y los singletes ocasionan fluorescencia.

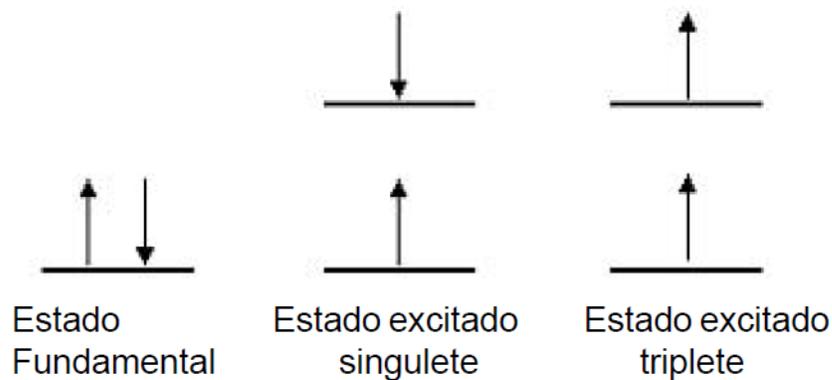


Figura 14. Representación de la orientación de los espines de los electrones

2.7 Magnetismo

Los materiales en general presentan algún tipo de respuesta a un campo magnético externo. La respuesta de los materiales depende de su composición, estructura, forma y tamaño. De acuerdo a la naturaleza de su respuesta a un

campo magnético externo, las propiedades magnéticas de los materiales pueden ser clasificadas como [62]: (1) magnetismo de alta temperatura o (2) magnetismo de baja temperatura. Es importante hacer notar que esta clasificación se basa en el grado de ordenamiento que las entidades denominadas momentos magnéticos son capaces de exhibir bajo condiciones específicas de temperatura e intensidad de campo magnético. Desde el punto de vista clásico, el origen del momento magnético de un átomo o ion pueden ser asociado al movimiento de los electrones orbitando alrededor del núcleo atómico y a su espín. En virtud del grado de correlación u ordenamiento en la orientación de los momentos magnéticos y de su alcance, los momentos pueden producir un efecto macroscópico medible.

Dado que el ordenamiento de los momentos magnéticos debe conducir a una disminución en la entropía del sistema magnético, – entiéndase por sistema magnético al conjunto de momentos magnéticos en un volumen determinado de material – su equilibrio termodinámico solo puede ser alcanzado por debajo de cierta temperatura crítica, requiriendo, además, una contribución energética que tienda a disminuir dicho ordenamiento. De acuerdo a lo anterior, cuando el ordenamiento de los momentos magnéticos no es termodinámicamente favorable y ocurre únicamente al aplicar un campo magnético externo, la respuesta del material puede clasificarse como magnetismo de alta temperatura.

Los materiales que exhiben este tipo de comportamiento son denominados materiales diamagnéticos cuando, en ausencia de espines desapareados, la respuesta al campo aplicado se debe enteramente al momento angular orbital de los electrones, la cual es antiparalela al campo aplicado. Asimismo, los materiales denominados paramagnéticos carecen de orden magnético de largo alcance, aún y cuando se hallan compuestos de átomos o iones con momento magnético producto de espines desapareados, los cuales son capaces de alinearse de manera más o menos libre en el sentido del campo,

en virtud de que las interacciones entre ellos se limitan a sus vecinos más próximos [63, 64].

El magnetismo de baja temperatura es referido a la respuesta que algunos materiales son capaces de exhibir por debajo de su correspondiente temperatura crítica (Ej. temperatura de Curie, T_C) en donde el ordenamiento de los momentos magnéticos es energéticamente favorable aún en ausencia de un campo magnético externo. Este ordenamiento ocurre debido a la existencia de interacciones de intercambio entre espines vecinos, las cuales tienden a alinearlos de manera paralela o antiparalela entre sí. Dependiendo de cómo es que este intercambio acopla a los espines entre sí, los materiales magnéticos ordenados pueden ser clasificados como: ferromagnéticos, cuando el acoplamiento entre espines es paralelo, antiferromagnéticos, cuando el acoplamiento es antiparalelo, o ferrimagnéticos, cuando el acoplamiento es parcialmente ferro y antiferromagnético.

2.8 Magnetismo en nanopartículas

La síntesis de nanopartículas magnéticas con diferentes tamaños y formas a través de rutas químicas suaves se ha vuelto un área desafiante en la investigación [65,66]. Entre los diferentes métodos químicos suaves que se han utilizado ampliamente, se encuentran la co-precipitación controlada [67], sono-químicos [68], microemulsión [69], y auto-ensamblaje [70].

La reducción en el tamaño de partícula en los materiales ferromagnéticos ó ferrimagnéticos trae consigo al menos tres características diferentes a las mostradas por éstos cuando se hallan microestructurados. Estas características son: (1) la reducción en la cantidad de dominios magnéticos a solo uno (partículas mono-dominio), (2) incremento del impacto de los fenómenos superficiales sobre sus propiedades magnéticas y (3) incremento de la

sensibilidad del orden magnético de los sistemas de nanopartículas a la temperatura.

2.8.1 Interacciones entre partículas

Debido al reducido tamaño de las nanopartículas, es posible aceptar que un buen número de sus átomos o iones se encuentran en la superficie [72]. En virtud de ello, la idea de un mono-dominio magnético (zonas que acotan un grupo de momentos magnéticos cuya orientación tiene igual dirección y sentido) conformado por el alineamiento paralelo de todos los momentos magnéticos al interior de las nanopartículas no es del todo cierta, debido a la existencia de espines superficiales desorientados [72]. Esta configuración se presenta primordialmente en sistemas de nanopartículas de espinelas ferrimagnéticas, dado que el orden de sus espines es dependiente de la distribución y coordinación de los cationes metálicos en los sitios octaédricos o tetraédricos disponibles en la estructura cristalina del óxido metálico. La ruptura de enlaces, defectos superficiales y coordinación incompleta de cationes en la superficie desestabilizan el orden magnético al interior de las nanopartículas. Con esto en mente es posible suponer que la magnetización en este tipo de partículas no es uniforme, siendo los espines superficiales menos magnetizados que los que conforman su núcleo [72].

En sistemas de nanopartículas altamente concentrados, las interacciones entre partículas son un ingrediente adicional para la desviación de sus propiedades magnéticas con respecto a las observadas en materiales masivos [72]. Estas interacciones pueden llegar a inducir un estado de “congelamiento” cooperativo de la respuesta de los espines en las partículas a bajas temperatura, bloqueando su relajación y restringiendo su orientación en una dirección derivada del balance entre la energía anisotrópica de la partícula y la asociada a su interacción con partículas vecinas. Se ha sugerido que la interacción en este tipo de sistemas no es propiamente a través del contacto entre partículas, sino

más bien de tipo dipolo-dipolo, y de interacción de intercambio en la interfaz entre la superficie y el núcleo de partículas [73].

2.9 Magnetita

La estructura cristalina de la fase magnetita fue establecida a detalle en 1915. Cabe señalar que fue uno de los primeros minerales en los que fue aplicada la técnica de difracción de rayos X por parte de Bragg y Nishikawa para la identificación de su estructura [74]. A través de dicho análisis se determinó que su celda unidad asemeja a una cúbica centrada en las caras con parámetro de red $a = 0.839$ nm. La tabla 1 [75], muestra características tanto cristalinas como magnéticas de la magnetita y de algunos otros óxidos de hierro. Los planos cristalográficos, así como su correspondiente distancia interplanar obtenidos por la técnica de difracción de rayos X, se muestran en la tabla 2 [74].

Tabla 1. Estructura cristalina y propiedades magnéticas de algunos óxidos de hierro [75]

Óxidos de Hierro	Estructura Cristalina	Estructura Magnética a Temperatura Ambiente	M_m (μ_B)	Saturación (emu/g)	T_c (K)
FeO wustita	Sal Mineral	Antiferromagnético	-	-	-
γ -Fe ₂ O ₃ maghemita	Espinel Metaestable	Ferrimagnético	5.0	74	863 a 945
FeO·Fe ₂ O ₃ magnetita	Espine	Ferrimagnético	4.1	84	850
α -Fe ₂ O ₃ hematita	Corundum	Antiferromagnético	-	-	-

La magnetita tiene una estructura tipo espinela inversa, cuya celda unidad está basada en el apilamiento compacto de 32 iones de O^{2-} , en donde los iones de hierro se encuentran dispuestos en sitios octaédricos y tetraédricos. La estructura de la magnetita se muestra en la figura 15. La magnetita difiere de otros óxidos de hierro en que contiene iones en estados de oxidación Fe^{2+} (iones ferrosos) y Fe^{3+} (iones férricos). Su fórmula es usualmente escrita como $Y[XY]O_4$, en donde $X = Fe^{2+}$, $Y = Fe^{3+}$ y los corchetes denotan sitios octaédricos. Lo anterior significa que los iones férricos se encuentran distribuidos tanto en sitios octaédricos como tetraédricos, mientras que los iones ferrosos solo se encuentran en sitios octaédricos [74]. Dicha distribución se encuentra dispersa de la siguiente manera [75]:

- Los lugares tetraédricos son ocupados, en su totalidad por iones férricos. Los lugares tetraédricos ocupados por estos iones son solo 8 de 64 disponibles por celda unidad.
- Los lugares octaédricos son ocupados en su mitad por iones ferrosos y el resto por iones férricos. Los lugares octaédricos ocupados por ambos tipos de iones son solo 16 de los 32 disponibles por celda unidad.

Tabla 2. Planos cristalográficos y su correspondiente distancia interplanar, de una muestra de magnetita pura, obtenidos por difracción de rayos X. [74]

Plano			d (nm)
H	k	l	
1	1	1	0.4852
2	2	0	0.2967
3	1	1	0.2532
2	2	2	0.2424
4	0	0	0.2099
3	3	1	0.1926
4	2	2	0.1715
5	1	1	0.1616
4	4	0	0.1485
5	3	1	0.1419
4	4	2	0.1399
6	2	0	0.1327
5	3	3	0.1281
6	2	2	0.1265
4	4	4	0.1212
7	1	1	0.1175

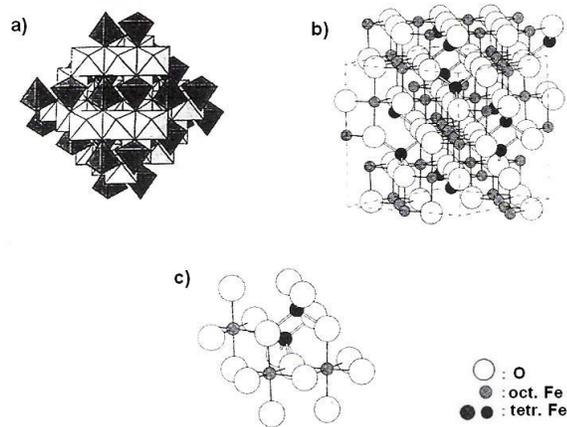


Figura 15. Esquema de la estructura de la magnetita representando los lugares octaédricos y tetraédricos que serán ocupados por iones férricos y ferrosos. En a) se muestra un modelo poliedral, en b) un modelo de esferas sólidas en donde su celda unidad se encuentra acotada por líneas punteadas y en c) un modelo de esferas sólidas de los arreglos octaédricos y tetraédricos.

Los estados electrónicos responsables del magnetismo en óxidos de hierro están bien definidos y no son altamente afectados por su entorno una vez que su valencia es establecida. Es decir, una vez establecida su configuración electrónica como catión, está es difícilmente modificada bajo condiciones específicas.

Dicho catión presenta un estado en el cual existen un momento angular orbital y/o angular de espín diferente de cero, lo cual origina la existencia de un momento paramagnético. El momento paramagnético de un catión puede ser estimado a partir de las reglas de Hund [63].

Normalmente la magnetita es un óxido de hierro ferrimagnético, es decir, presenta un estado de magnetización permanente por debajo de su temperatura de Curie, en virtud de la cancelación incompleta del momento paramagnético de sus cationes.

Para cada uno de los Fe^{2+} y Fe^{3+} existe un momento paramagnético, el cual puede ser calculado como $4.90 \mu_B$ para los iones ferrosos y de $5.90 \mu_B$ para los iones férricos [78]. Los iones O^{2-} , en la estructura de la magnetita son magnéticamente neutros, por lo cual no contribuyen a la magnetización de la magnetita.

En la estructura, los momentos paramagnéticos de todos los iones Fe^{3+} en las posiciones octaédricas son paralelos entre sí, sin embargo están dirigidos en sentido opuesto a los iones Fe^{3+} de las posiciones tetraédricas como se ven la figura 16. Esto produce un acoplamiento de tipo antiparalelo entre los momentos paramagnéticos de dichos iones, por tanto sus momentos paramagnéticos se anulan entre si y no contribuyen a la magnetización de la magnetita.

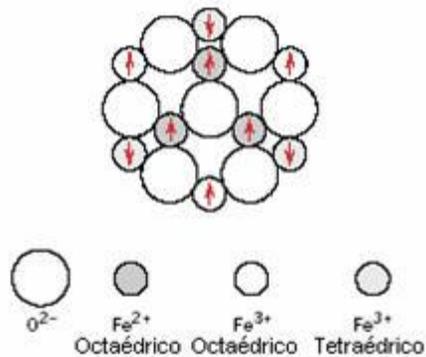


Figura 16. Muestra la orientación de los momentos paramagnéticos de espín para los iones Fe^{2+} y Fe^{3+}

Sin embargo, los iones Fe^{2+} tienen sus momentos paramagnéticos alineados en la misma dirección, y por tanto estos son los responsables de la magnetización neta del material. Debido a ello el momento magnético de la magnetita es aproximadamente $4.0 \mu_B$ por unidad fórmula.

Tanto la alineación antiparalela entre los cationes Fe^{3+} , como la paralela de los Fe^{2+} se deben a las interacciones de acoplamiento presentadas por los enlaces de dichos cationes con los aniones O^{2-} , las cuales son conocidas como interacciones de súper-intercambio (superexchange) [74, 75].

Según se encuentra documentado en la literatura, la síntesis de nanopartículas de ferritas espinela (MFe_2O_4) se realiza preferente por metodologías de química suave tales como microemulsión, polirol, sol-gel y co-precipitación.

Por su parte, la metodología de co-precipitación, se ha empleado para la preparación de materiales híbridos entre matrices orgánicas de polímeros tales como alcohol polivinílico (PVA), poliestireno y algunos de sus copolímeros como el poli[estiren-b-(etilen-co-butilen)-b-estireno)], poli-propileno, CMPO, TBP y quitosán, por mencionar algunos, y nanopartículas de CoFe_2O_4 [79-81],

MnFe₂O₄ [79, 27], MgFe₂O₄ [79], magnetita (Fe₃O₄) [82-89] y maghemita (γ -Fe₂O₃) [90].

La síntesis de estos materiales híbridos es lograda a través de la precipitación de cationes metálicos en disolución acuosa o en medios orgánicos, luego de la adición de álcalis como el hidróxido de sodio (NaOH) o de amonio (NH₄OH).

3. OBJETIVO E HIPÓTESIS

3.1 Hipótesis

Es posible obtener materiales nanocompuestos bifuncionales magnéticos-luminiscentes, de óxido de hierro en polímero semiconductor obtenido por condensación aldólica.

3.2 Objetivo General

Obtener un nuevo nanocompuesto de óxido de hierro en polímero conjugado con propiedades magnéticas, de semiconducción y de fluorescencia mediante reacciones de co-precipitación y condensación aldólica como posible producto útil en aplicaciones médicas y electrónicas.

3.3 Objetivos específicos

- Determinar la factibilidad de obtener nanocompuestos de magnetita en polímeros de condensación aldólica, mediante reacciones *in situ*.
- Definir el procedimiento experimental que resulte en nanocompuestos más homogéneos y con mejores características bifuncionales magnético – luminiscentes.
- Seleccionar mediante fluorescencia y U.V. – vis. cuando menos dos muestras que tengan además de fluorescencia, propiedades magnéticas obvias, para ser caracterizadas morfológicamente.
- Caracterizar mediante HRTEM la morfología y la estructura de las nanopartículas de las muestras seleccionadas.

- Corroborar mediante FTIR la estructura química y caracterizar mediante magnetometría, aquella muestra que presente las mejores propiedades optoelectrónicas, que tenga propiedades magnéticas observables al acercarle un imán y morfología nanoestructurada uniforme.

3.4 Objetivos de desarrollo

Desarrollar un material bifuncional fluorescente – magnético que se utilice en aplicaciones tales como: entrega localizada de medicamentos y en dispositivos electrónicos.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Material utilizado

Todos los reactivos y disolventes se adquirieron de Sigma-Aldrich grado reactivo. En la tabla 3 se muestran algunas propiedades de los mismos.

Tabla 3. Reactivos y Disolventes

Nombre	Fórmula	P.M. (g/mol)	Punto de Ebullición °C	Punto de Fusión °C	Densid ad (g/mL)
Tereftaldehído	C ₈ H ₆ O ₂	134.13	245-248	114-116	-
Hidróxido de Sodio	NaOH	40.00	1390	318	2.1
2-butanona	C ₄ H ₈ O		80	-87	0.805
Alcohol etílico	C ₂ H ₆ O	46.07	78.4	-114	0.789
Tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O	72.11	65.0-67.0	-108	0.889
Cloruro Férrico	FeCl ₃ -6H ₂ O	270.30	Se descompone a 300 °C	280	1.82
Cloruro Ferroso	FeCl ₂ -4H ₂ O	198.81			

4.2 Composiciones desarrolladas o banco de pruebas

Se desarrollaron 7 composiciones, variando el porcentaje de concentración de la magnetita y el polímero poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dienona), así como la vía de síntesis, siendo por co-precipitación *in situ* ya sea mediante reacciones consecutivas (partiendo de una solución de polímero y otra solución de las sales inorgánicas) o simultáneas (en la polimerización son añadidas las sales inorgánicas). La tabla 4 muestra las composiciones de matriz y fase dispersa de cada muestra de material óxido de hierro/polímero (se supuso en forma de magnetita), así como también el nombre asignado a cada una de las muestras para posteriores discusiones, cada una de las muestras será

llamada como se indica en esta tabla. Las concentraciones de magnetita y el polímero en cada muestra se encuentran expresados en porcentaje en peso.

Tabla 4. Composiciones de las muestras de materiales nanocompuestos Polímero/Magnetita

Nombre del material híbrido	Vía de síntesis	Contenido Polímero (% w/w)	Contenido Fe ₃ O ₄ (% w/w)
75P-25 Fe ₃ O ₄	consecutivas	0.75	0.25
85P-15 Fe ₃ O ₄	consecutivas	0.85	0.15
90P-10 Fe ₃ O ₄	consecutivas	0.90	0.10
95P-05 Fe ₃ O ₄	consecutivas	0.95	0.05
In.75P-25 Fe ₃ O ₄	<i>simultáneas</i>	0.75	0.25
In.85P-15 Fe ₃ O ₄	<i>simultáneas</i>	0.85	0.15
In.95P-05 Fe ₃ O ₄	<i>simultáneas</i>	0.95	0.05
100 Fe ₃ O ₄		0	100
100P		100	0

4.2.1 Precursores para síntesis de nanopartículas de Fe₃O₄

A continuación se muestra la reacción química considerada para el cálculo de las cantidades estequiométricas de precursores para la síntesis de las nanopartículas de Fe₃O₄:



La tabla 5 muestra la cantidad de sales inorgánicas requeridas para la síntesis de cada muestra del material nanocompuesto. Dado que cada muestra, fue sintetizada en un peso total de 1 g, las cantidades expresadas en la tabla 5 corresponden a la porción de Fe₃O₄ requerido en cada caso.

Tabla 5. Cantidades requeridas de sales inorgánicas para la síntesis de cada muestra de material nanocompuesto Polímero / Magnetita

Composición	Peso (g)	
	FeCl ₂	FeCl ₃
75P-25 Fe ₃ O ₄	0.2146	0.5835
85P-15 Fe ₃ O ₄	0.1288	0.3501
90P-10 Fe ₃ O ₄	0.0859	0.2334
95P-05 Fe ₃ O ₄	0.4293	0.1167
In.75P-25 Fe ₃ O ₄	0.2146	0.5835
In.85P-15 Fe ₃ O ₄	0.1288	0.3501
In.95P-05 Fe ₃ O ₄	0.4293	0.1167
0P-100 Fe ₃ O ₄	0.8586	2.3340

4.2.2 Síntesis de Magnetita (Fe₃O₄) en ausencia de polímero

La muestra 0P-100 Fe₃O₄ fue preparada con la finalidad de comparar sus propiedades cristalinas y magnéticas con las correspondientes a las muestras de nanocompuesto. Esta muestra se sintetizó en ausencia de polímero a partir de disoluciones de las sales precursoras en agua desionizada.

La composición 0P-100 Fe₃O₄ se sintetizó utilizando una disolución de 0.8583g de FeCl₂ y 2.334 g de FeCl₃ en agua desionizada. La síntesis se desarrolló, primeramente neutralizando el disolvente mediante la adición de una disolución acuosa de NaOH, para posteriormente precipitar los cationes metálicos de las sales y obtener la magnetita. Luego de la precipitación de Fe₃O₄ el producto final fue separado por decantación y lavado con agua desionizada hasta que el agua de desecho tuviese un pH neutro.

Los polvos resultantes fueron liofilizados, por una noche y finalmente molidos en un mortero de ágata. La figura 17 muestra la imagen de una muestra de magnetita.

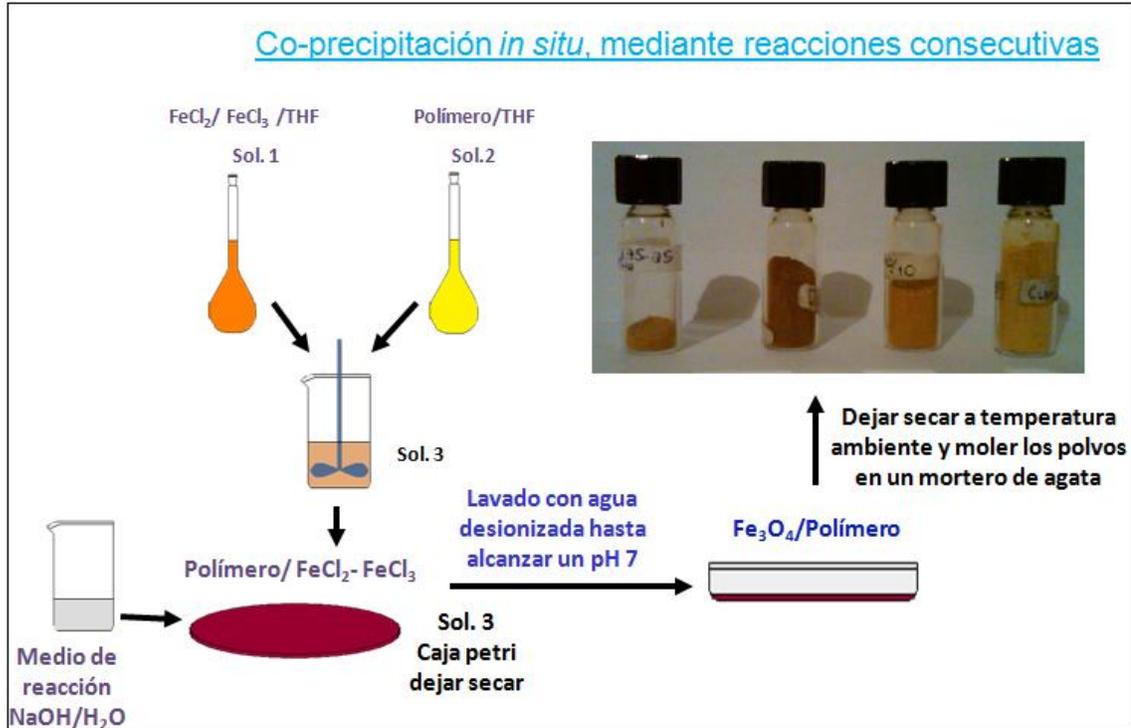


Figura 17. Magnetita en ausencia de polímero

4.2.3 Síntesis de nanocompuestos Polímero/ Fe_3O_4

4.2.3.1 Por reacciones consecutivas

Para la síntesis de las muestras de nanocompuestos polímero/ Fe_3O_4 mediante reacciones consecutivas, se preparó una “reserva” (cantidad de polímero disponible para ser usado en las futuras reacciones) de polímero poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) [48]. A partir de esa “reserva” de polímero se fueron preparando las soluciones con las sales de hierro en las proporciones necesarias para la síntesis de las diferentes muestras de nanocompuestos polímero/ Fe_3O_4 , la metodología se muestra en el esquema 1 y se describe a continuación.



Esquema 1. Se muestra la metodología de síntesis de los materiales nanocompuestos polímero/ Fe_3O_4 , vía co-precipitación *in situ* mediante reacción consecutiva.

-La “reserva” de polímero y las sales inorgánicas se disolvieron en THF cada una en soluciones separadas (sol.1 y sol.2), en las proporciones necesarias para la obtención de nuevas disoluciones polímero/ Fe_3O_4 para la elaboración de cada una de las muestras de material que indica la tabla 4.

-Una vez disueltas cada una de estas soluciones en las cantidades necesarias, se mezclaron ambas (sol.1 y sol.2), obteniendo así una nueva solución polímero y sales de hierro en THF (sol. 3), esta nueva solución se vertió en una caja petri y se introdujo en una campana de extracción para la evaporación del disolvente, bajo condiciones de temperatura ambiente.

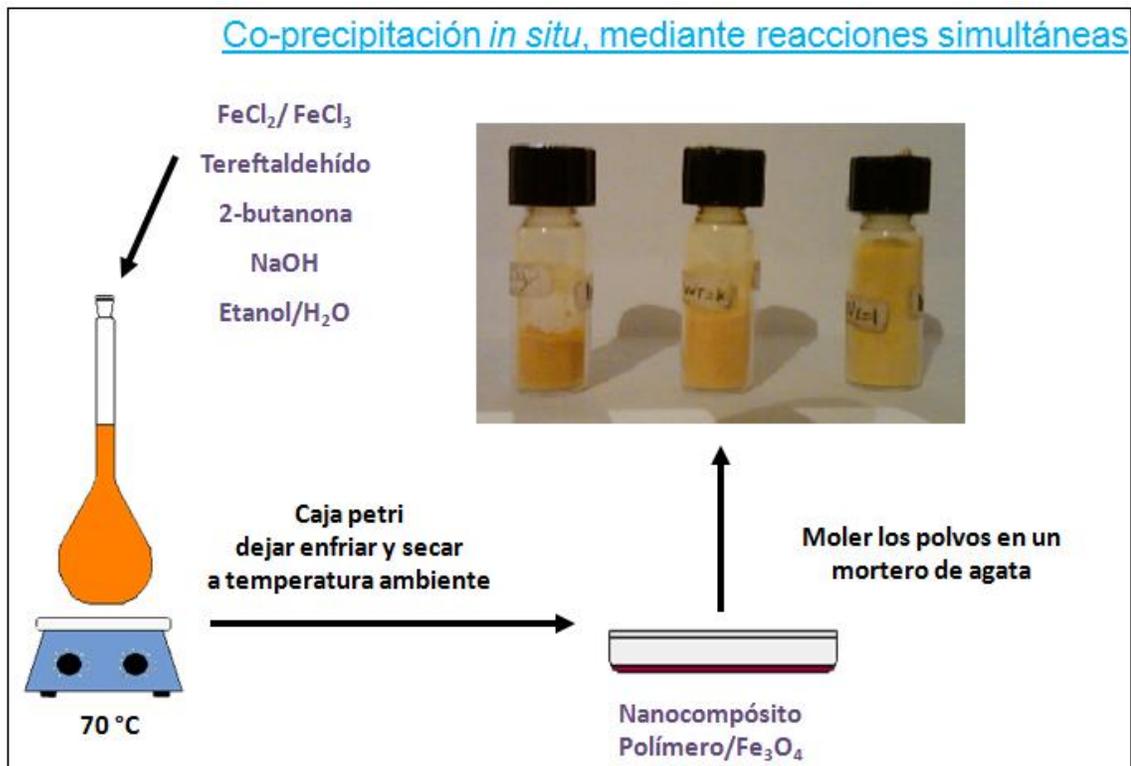
-Una vez evaporado el disolvente, la muestra resultante se trató con una disolución acuosa de NaOH (en las proporciones requeridas), la cual se vertió directamente en la caja petri que contenía la muestra y se dejó reposar por 2 horas aprox.

-La muestra fue lavada con agua desionizada hasta que el agua de desecho tuviera un pH neutro, y finalmente secada bajo condiciones ambiente.

-Las muestras de material nanocompósito polímero/óxido de hierro ya secas, se molieron en un mortero de ágata para su posterior caracterización.

4.2.3.2 Por reacciones simultáneas

La metodología para la obtención de materiales nanocompósitos vía co-precipitación *in situ* mediante reacciones simultáneas se muestra en el esquema 2 y se describe a continuación.



Esquema 2. Metodología de síntesis para la obtención de los materiales nanocompósitos vía co-precipitación *in situ* mediante reacciones simultáneas.

-Los precursores para la obtención del polímero poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) que son tereftaldehído, 2-butanona, Etanol/H₂O, y las sales inorgánicas para la obtención de magnetita que son cloruro ferroso (FeCl₂) y cloruro férrico (FeCl₃), cada uno en las cantidades necesarias, fueron dispuestas en un matraz donde se prepara la polimerización del polímero, a una temperatura de 70°C por 2 horas.

-Pasadas dos horas, se deja enfriar y secar el producto obtenido a temperatura ambiente en una caja petri.

- Ya secas las muestras se molieron en un mortero de ágata para ser caracterizadas.

4.3 Técnicas de caracterización empleadas

Las muestras se caracterizaron por las técnicas de espectroscopia de infrarrojo (IR), espectroscopia de U.V.-vis, fluorescencia, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), y magnetometría. A continuación se detallan las condiciones de estudio.

4.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La caracterización por IR de las muestras de material nanocompósito y 100P se realizaron a fin de identificar las posibles interacciones correspondientes entre las moléculas de la matriz (polímero) y las nanopartículas de Fe₃O₄ (fase dispersa).

La preparación de las muestras para la caracterización por esta técnica constó, primeramente de un secado en una estufa a 60 °C por una noche,

seguido de la preparación de comprimidos a partir de una mezcla de material a analizar y bromuro de potasio.

La caracterización por IR se llevó a cabo en un espectrómetro Nicolet 6700 (Fig. 18), en la modalidad de transmitancia. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un intervalo de números de onda de entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , realizando 32 barridos para cada espectro.



Figura 18. Espectroscopio de IR, Nicolet 6700

4.3.2 Espectroscopia de U.V.-Vis

La caracterización por U.V.-Vis de las muestras, se realizó con la finalidad de obtener un espectro de absorción de las diversas composiciones del material híbrido, utilizando un intervalo de longitud de onda de 900 a 250 nm. También fueron analizadas las composiciones de 100P y 100 Fe_3O_4 para su comparación con las muestras de material nanocompuesto. Para la caracterización por esta técnica, las muestras fueron finamente molidas en un mortero de ágata y puestas dentro de una bolsa de polietileno para su caracterización. La

caracterización por U.V.-Vis se realizó con un equipo Perkin Elmer modelo Lambda 35, por reflectancia difusa, utilizando una esfera de integración (Fig. 19).



Figura 19. Espectroscopio de U.V. - vis., Perkin Elmer Lambda 35

4.3.3 Fluorescencia

La caracterización por fluorescencia de las muestras, se realizaron con la finalidad de obtener los espectros de emisión y excitación de las diversas composiciones de polímero/ Fe_3O_4 , utilizando un intervalo de longitud de onda de 800 a 250 nm. También fue analizada la composición de 100P y 100 Fe_3O_4 para su comparación con las muestras de material nanocompuesto.

Para la caracterización por esta técnica, las muestras fueron finamente molidas en un mortero de ágata y puestas sobre el porta-muestras para su caracterización. La caracterización por fluorescencia se realizó en un equipo Perkin Elmer modelo LS 55 (Fig. 20).



Figura 20. Equipo de Fluorescencia, Perkin Elmer LS 55

4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La caracterización por HRTEM se realizó con la finalidad de observar si fue posible obtener nanopartículas, analizar la estructura cristalina y morfología de las nanopartículas sintetizadas y analizar de qué manera estas nanopartículas se vinculan con la matriz polimérica. Para la caracterización por esta técnica, las muestras se prepararon de la siguiente manera: las muestras en forma de polvo se dispersaron por ultrasonido en agua desionizada, posteriormente fueron llevadas a la centrifuga por 15 minutos, para finalmente tomar una alícuota de la dispersión y verterla sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón (lacey carbon grid).

La caracterización por HRTEM se realizó en un microscopio Titán de FEI (Fig. 21), a un voltaje de aceleración de 300 kV.



Figura 21. Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, TITAN

4.3.5 Magnetometría

La caracterización de una muestra de nanocompósito por magnetometría se realizó a fin de determinar sus propiedades magnéticas, la cual se realizó en un magnetómetro Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System) tipo VSM (magnetometría de muestra vibrante) y constó de las siguientes mediciones:

-Curvas ZFC y FC de la magnetización en función de la temperatura en un intervalo de temperatura de 1.9 K a 300 K y de 300 K a 1.9 K a campo aplicado constante de 100 Oe.

-Curva de histéresis magnética a 1.9 K en un intervalo de 5 T y -5 T

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Introducción y observaciones generales

En este capítulo se expondrán los resultados obtenidos a partir de la experimentación y caracterización llevadas a cabo, en la parte experimental. Primeramente, se analizarán los resultados obtenidos de la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM); mediante imágenes, se establecerá la dispersión, morfología y estructura cristalina de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica.

Las características ópticas de cada material nanocompuesto, fueron obtenidas utilizando la técnica de espectroscopia de ultravioleta visible. A partir de estos espectros se determinó la magnitud del band gap.

Posteriormente se analizaron los espectros de emisión y excitación, obtenidos por fluorescencia para cada una de las muestras del material nanocompuesto.

La interacción matriz-fase dispersa se analizó utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo, realizada a cada una de las muestras, para así entender el carácter de la misma, considerando la presencia de grupos funcionales de interés.

Finalmente se expone, el estudio de las características magnéticas que se realizó analizando las curvas de magnetización y de histéresis obtenidas mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante. La curva de magnetización inicial será utilizada para el cálculo de la temperatura de bloqueo,

T_B . Dicho cálculo aunado al comportamiento de la curva de histéresis, será utilizado para determinar el carácter magnético del nanocompuesto.

Las observaciones generales importantes de mencionar son: la diferencia en las apariencias entre los materiales obtenidos mediante reacciones consecutivas (Fig. 22), y aquellos obtenidos mediante reacciones simultáneas, (Fig. 23) y el hecho de que solo las muestras obtenidas mediante reacciones consecutivas y con mayor contenido de óxido de hierro (75P-25Fe₃O₄ y 85P-15Fe₃O₄), mostraron propiedades magnéticas obvias, es decir, estas muestras son atraídas por un imán permanente.

Como se puede apreciar en estas figuras 22 y 23, las apariencias son completamente diferentes para muestras de igual composición, las muestras obtenidas mediante reacciones simultáneas son de colores mucho más claros y brillantes.

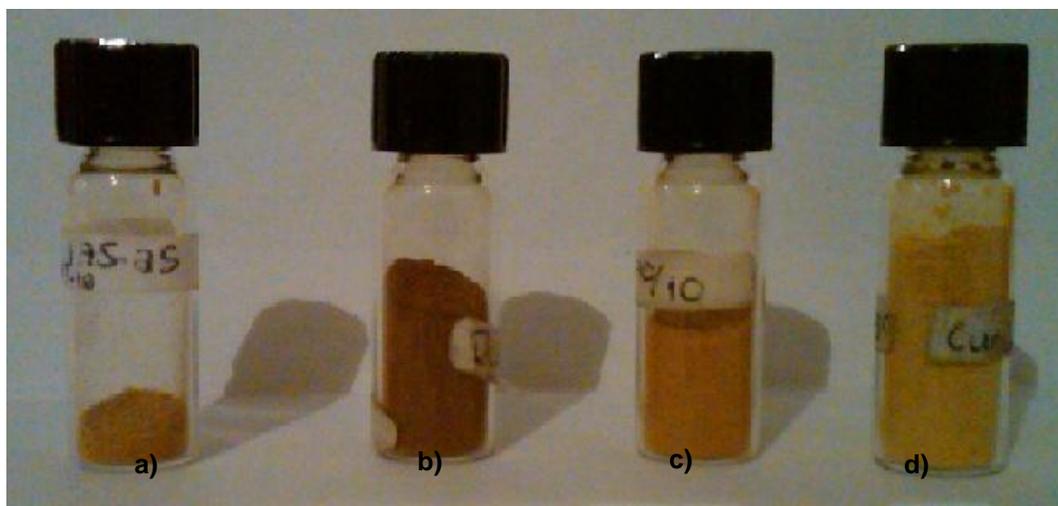


Figura 22. Materiales nanocompuestos obtenidos por reacción consecutiva: a) 75P-25 Fe₃O₄, b) 85P-15 Fe₃O₄, c) 90P-10 Fe₃O₄, d) 95P-05 Fe₃O₄

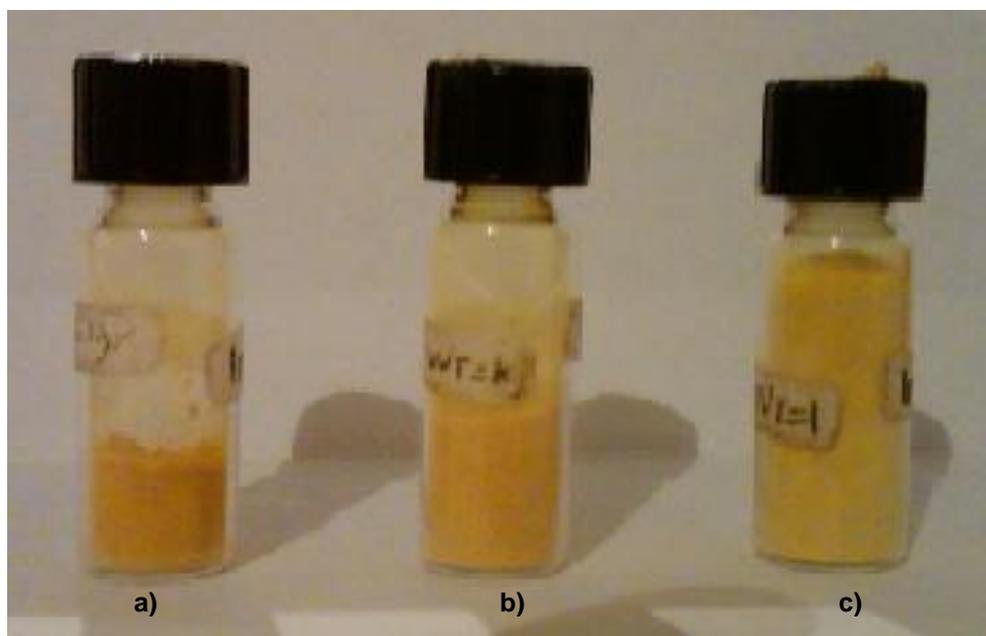


Figura 23. Materiales nanocompuestos obtenidos por reacciones simultáneas: a) In.75P-25 Fe_3O_4 , b) In.85P-15 Fe_3O_4 , c) In.95P-05 Fe_3O_4 .

5.2 Espectroscopia de infrarrojo

Para el análisis de los espectros de infrarrojo realizados a las muestras se llevó a cabo un estudio por separado de la matriz polimérica y otra de la fase dispersa (magnetita), a fin de establecer un patrón de comparación con los compósitos en donde existe la presencia de ambas como es el caso de la muestra 75P-25 Fe_3O_4 .

Las figuras 24 y 25 muestran los espectros FTIR de los nanocompuestos obtenidos mediante reacciones consecutivas y simultáneas respectivamente, incluyendo en cada una además, el espectro FTIR del polímero utilizado como matriz, donde se pudo observar que coincide con el FTIR del polímero ya reportado[48].

Como se aprecia en la figura 24, en el caso de los nanocompuestos obtenidos mediante reacciones consecutivas, hay dos regiones donde se

observan claramente movimientos en los espectros de los nanocompuestos con respecto al polímero puro, una región de los 3450 cm^{-1} correspondiente a grupos hidroxilo, y otra región a números de onda de entre 420 y 700 cm^{-1} .

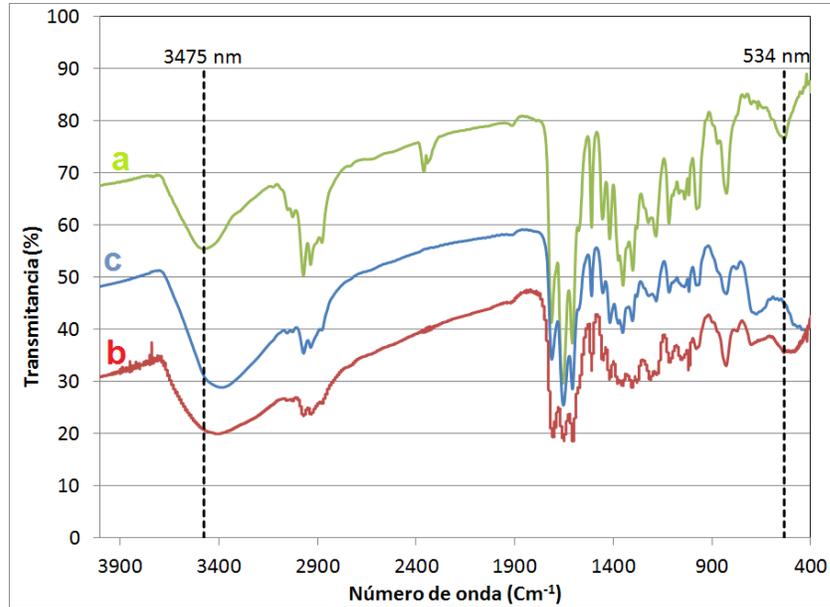


Figura 24. Espectros FTIR de muestras obtenidas mediante reacciones consecutivas: a) polímero, b) $90\text{P}-10\text{Fe}_3\text{O}_4$, c) $75\text{P}-25\text{Fe}_3\text{O}_4$. Las líneas punteadas sirven como referencia para observar movimientos de bandas.

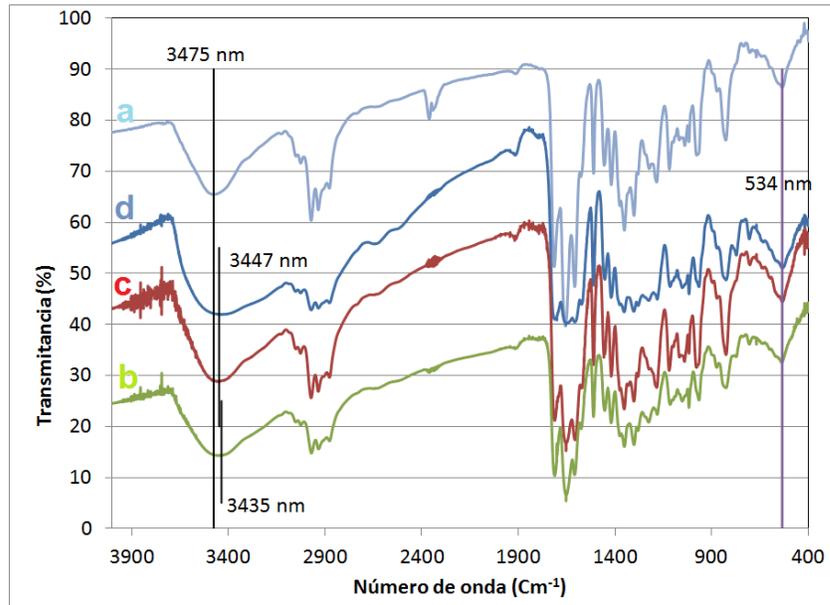


Figura 25. Espectros FTIR de muestras obtenidas mediante reacciones simultáneas: a) polímero, b) $\text{In}.95\text{P}-5\text{Fe}_3\text{O}_4$, c) $\text{In}.85\text{P}-15\text{Fe}_3\text{O}_4$, d) $\text{In}.75\text{P}-25\text{Fe}_3\text{O}_4$. Las líneas verticales permiten observar posibles movimientos de bandas.

Por otra parte, en los materiales obtenidos mediante reacciones simultaneas (Fig. 25), solo se aprecia cierto cambio (aproximadamente $\Delta = 40 \text{ cm}^{-1}$) en las bandas de los grupos hidroxilo, este corrimiento es hacia números de onda menores, es decir, se necesita más energía para producir la transición vibracional, lo que indica un fortalecimiento de los enlaces O-H [91].

Para la asignación de bandas y comparación con el espectro FTIR de la magnetita, se presenta la figura 26, la que incluye: polímero, magnetita y nanocompósito (reacción consecutiva). En la tabla 6 se reportan las bandas y sus asignaciones.

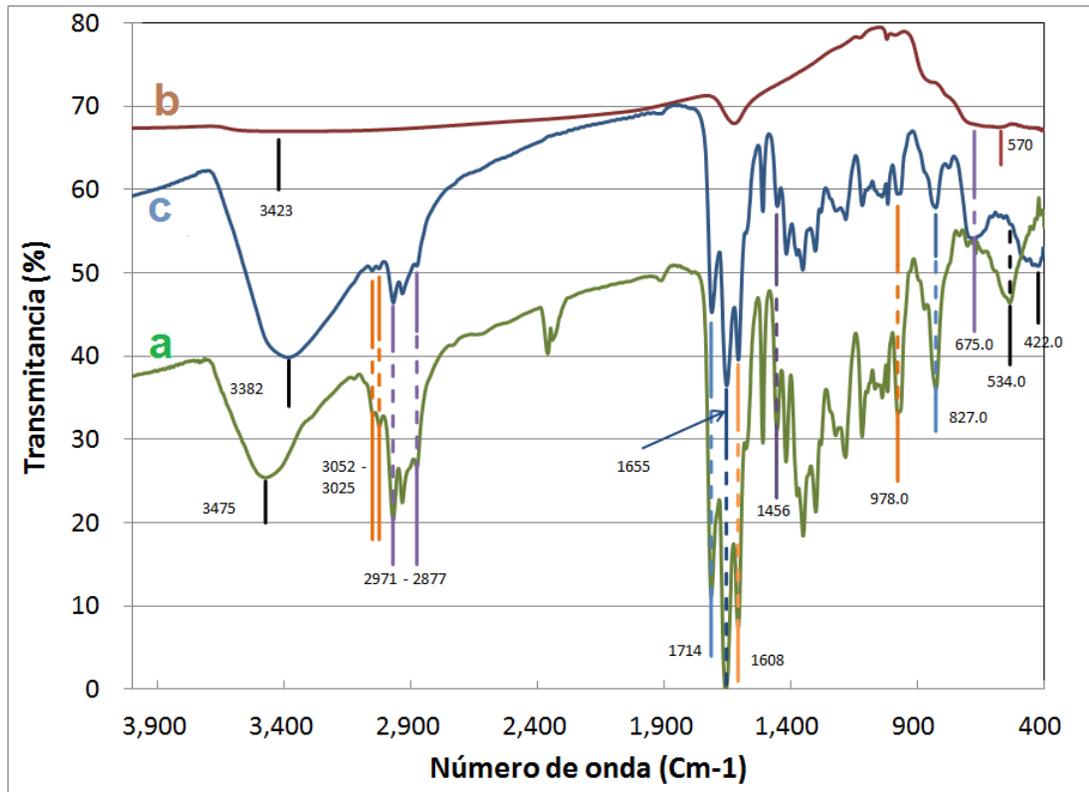


Figura 26. Espectros de infrarrojo correspondientes a: a) Polímero, b) Magnetita, c) Compósito (reacción consecutiva) $75\text{P}-25\text{Fe}_3\text{O}_4$

Lo primero que observamos en los espectros FTIR, es la presencia de grupos hidroxilo (banda ancha con pico entre 3382 y 3475 cm^{-1}), indicando que la reacción de deshidratación de las β -hidroxicetonas no fue completada (ver

mecanismo en la figura 13), por lo que considerando además la presencia de grupos carbonilo aldehídicos (1655 cm^{-1}) y cetónicos (1714 cm^{-1}), podemos suponer que tenemos un copolímero de unidades estructurales con grupos cetona y otras de β -hidroxicetona (sin deshidratar) y con un buen número de grupos terminales aldehído [91].

Tabla 6. Asignación de las bandas de absorción del infrarrojo de los espectros del polímero, magnetita y el nanocompuesto 75P-25Fe₃O₄ [91].

Grupo funcional	Vibración	Posición en Cm^{-1}		
		Polímero	Fe ₃ O ₄	75P-25Fe ₃ O ₄
OH	Estiramiento O-H	3475	3423	3382
CH ₃	Estiramiento C-H	2971		2971
		2877		2877
	Balanceo asimétrico C-H	1456		1456
Ar	Estiramiento Ar-H	3052		3052
		3025		3025
	Balanceo Ar-H para sustituido	827		827
	Balanceo del anillo fuera del plano	534		422
C=C	Balanceo C-H sobre doble enlace cis	978		978
	Estiramiento C=C conjugado	1608		1608
C=O	Cetona	1714		1714
	Aldehído	1655		1655
Fe₃O₄	Cristal		570	675

Así podemos proponer como estructura del polímero u oligómero la representada en la figura 27, en dicha figura, con el fin de no dibujar una molécula muy grande donde ambas unidades estructurales (cetonas α - β insaturadas y β -hidroxicetonas) podrían estar al azar en la macromolécula, se representaron solo como bloques, pero debe tenerse en cuenta que salvo futuras caracterizaciones la estructura debe considerarse como un polímero al azar.

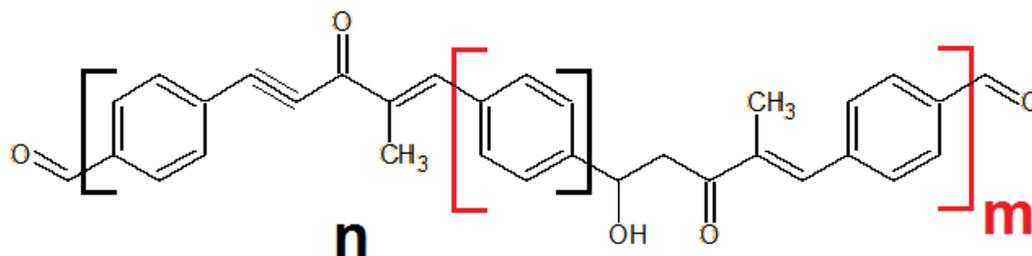


Figura 27. Representación del copolímero obtenido de unidades repetitivas de cetonas α - β insaturadas y β -hidroxicetonas.

El hecho de que no se haya completado la deshidratación durante la condensación aldólica, puede considerarse afortunado, ya que se puede apreciar que el estiramiento O-H, el cual es muy sensible a los cambios de intensidad de los puentes de hidrógeno, se mueve a mayores energías (menores números de onda) en el compósito, ya sea en relación a los O-H del polímero ($\Delta = 93 \text{ cm}^{-1}$) o de la magnetita ($\Delta = 41 \text{ cm}^{-1}$), indicando que se formaron puentes hidrógeno entre el polímero y la magnetita de mayor fuerza de atracción que los que se forman entre moléculas de polímero o entre moléculas de magnetita, resultando así a una contribución al control y estabilización del tamaño de las partículas de magnetita [91].

Otra observación importante, es que el balanceo de los anillos aromáticos fuera del plano, sufren un corrimiento de más de 100 cm^{-1} , hacia mayores energías, al pasar del polímero al nanocompósito, mientras que la vibración típica de la magnetita sufre un corrimiento, también de aproximadamente 100 cm^{-1} pero hacia menores energías, sugiriendo interacción entre la superficie de la magnetita y los anillos aromáticos del polímero, lo que también contribuye al control del crecimiento y estabilización de las nanopartículas.

En la figura 28, se representan los dos tipos de interacciones posibles, según se desprende del análisis FTIR, esto es: (a) Anillos aromáticos – superficie de nanopartícula y (b) entre grupos hidroxilo y superficie de la

nanopartícula. Los nanocompuestos preparados mediante reacciones consecutivas presentan ambos tipos de interacciones, mientras que los preparados mediante reacciones simultáneas solo presentan interacciones tipo (b), con puentes de hidrógeno.

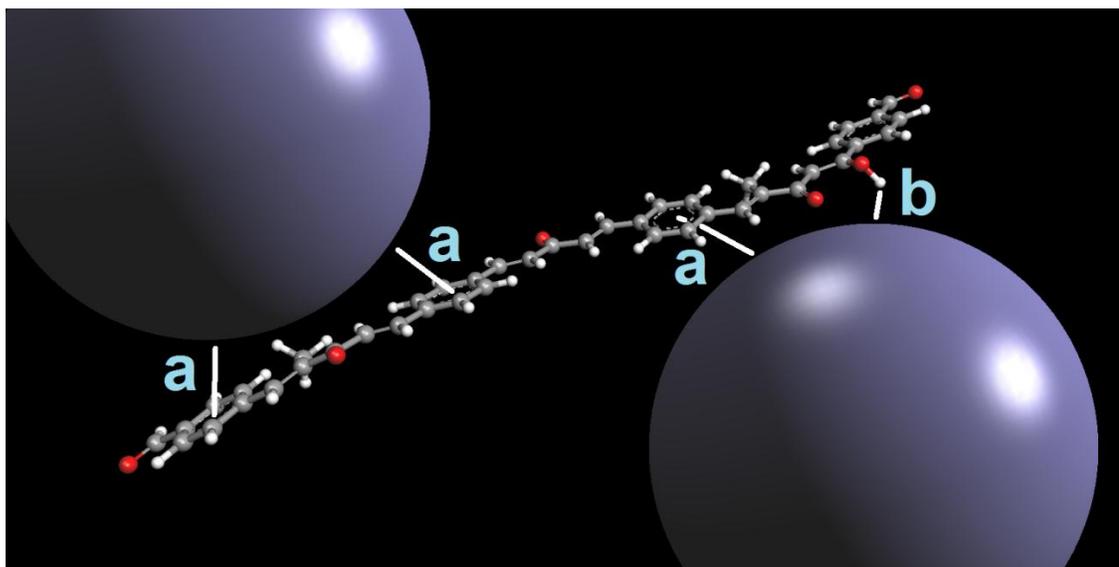


Figura 28. Representación esquemática de las posibles interacciones entre las nanopartículas y las macromoléculas. (a) Anillo aromático – superficie, (b) Grupo hidroxilo – superficie.

5.3 Espectroscopia U.V.-vis

La figura 29 muestra los espectros de U.V.-vis. del polímero y los compósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas 75P-25Fe₃O₄ y, 90P-10Fe₃O₄. En esta figura se observa que las tres muestras denotan una banda cuyo máximo se encuentra aproximadamente a 394 nm, mientras que los dos compósitos presentan, además, un hombro con un máximo aproximadamente a 492 nm, sugiriendo la formación de un nuevo cromóforo o bien, nuevas transiciones electrónicas en el cromóforo correspondiente al polímero.

En la figura 30 se muestran los espectros de U.V.-vis. correspondientes al polímero y a los compósitos obtenidos mediante reacciones simultáneas, donde

se aprecia que, a diferencia de los espectros obtenidos de los compósitos sintetizados por reacciones consecutivas, estos presentan un espectro análogo al del polímero, es decir, no parece haber habido cambios significativos que sugieran la existencia de nuevas transiciones.

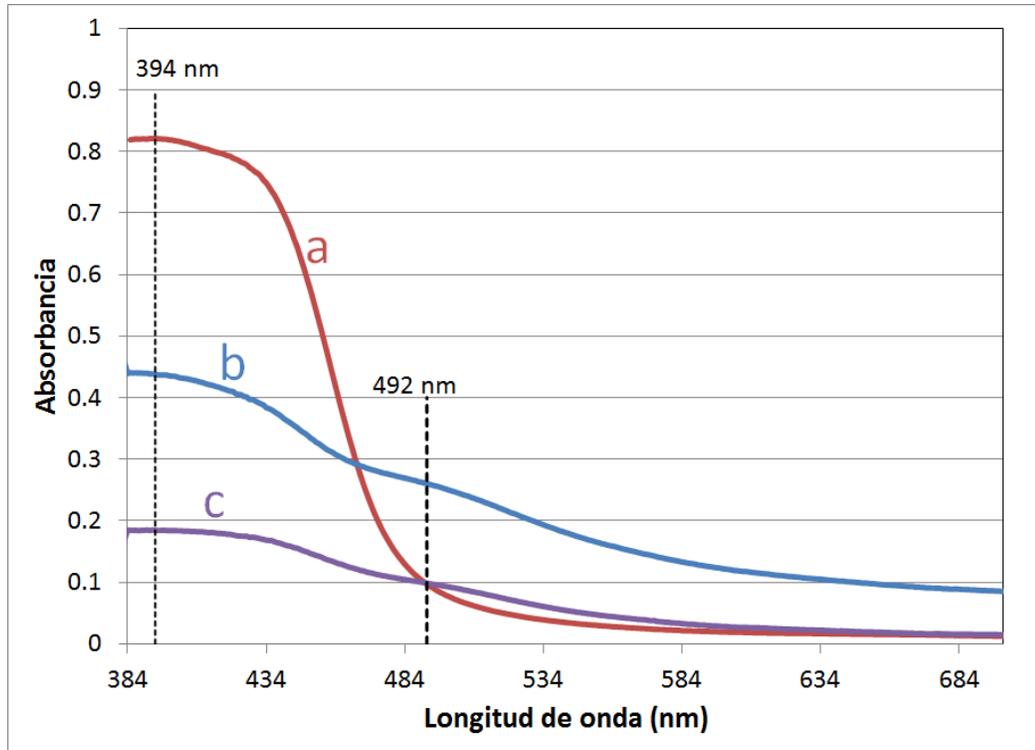


Figura 29. Espectros de U.V.-vis. de reacciones consecutivas de las muestras: a) Polímero, b) 75P-25Fe₃O₄, c) 90P-10Fe₃O₄

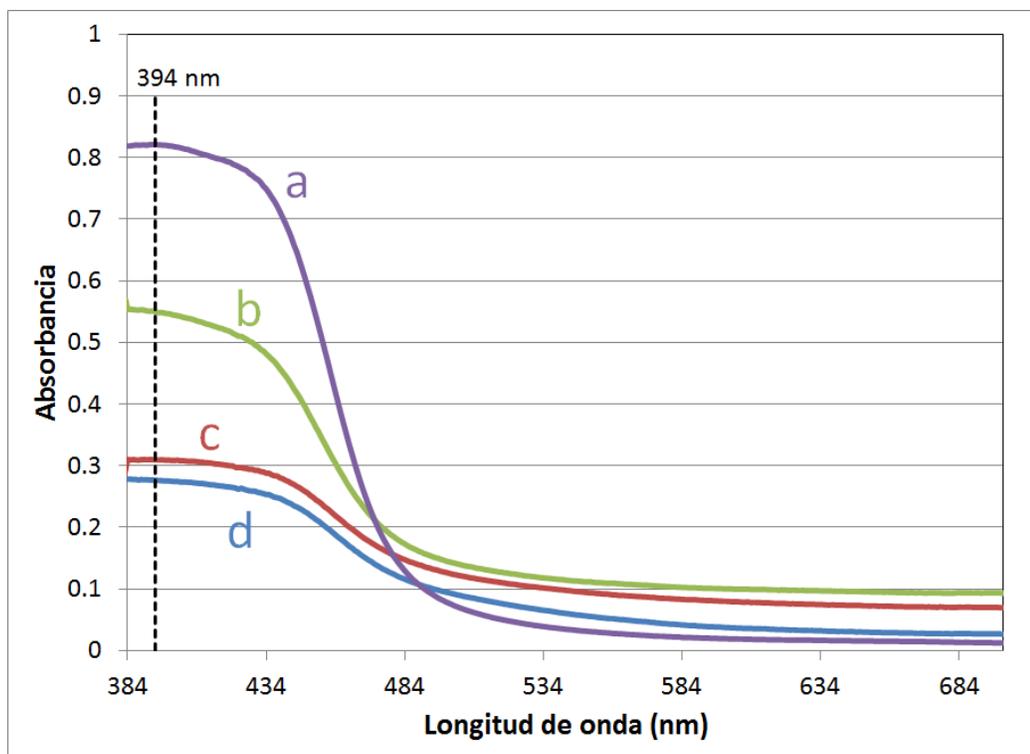


Figura 30. Espectros de U.V.-vis. de reacciones simultáneas de las muestras: a) Polímero, b) In.95P-5Fe₃O₄, c) In.85P-15Fe_eO₄, d) In. 75P-25Fe₃O₄

Aunque la forma más directa de calcular el ancho de banda prohibida (E_g) es determinando la intersección del lado del espectro donde decae la absorbancia, con la línea base [92], utilizar el cuadrado de la absorbancia, (que es proporcional al coeficiente de extinción), contra la longitud de onda expresada en unidades de energía, facilita la extrapolación [93], por lo que en este trabajo, el cálculo del ancho de banda prohibida óptica (E_g), se realizó graficando el cuadrado de la absorbancia contra la longitud de onda (expresada en unidades de energía). Las curvas resultantes se ajustaron a una recta de pendiente negativa, correspondiente a la banda de menor energía y la intersección de dicha recta con el eje de las abscisas; de acuerdo al procedimiento, dicha intercepción es considerada a la E_g .

Para transformar las abscisas de unidades de longitud de onda a unidades de energía se utilizó la ecuación 2, la cual está basada en la ecuación

de Planck, que considerando la relación entre frecuencia y longitud de onda se puede expresar como:

$$E = hc/\lambda \quad (2)$$

Siendo h la constante de Planck ($h = 4.1357 \times 10^{-15}$ eV·s), c la velocidad de la luz en el vacío, λ la longitud de onda. El producto hc tiene un valor de 1239.8 eV·nm. En la figuras 31 se muestran dos ejemplos de las gráficas y las extrapolación para el cálculo del ancho de banda prohibida. En la tabla 7 se reportan las magnitudes de E_g encontradas para las muestras analizadas.

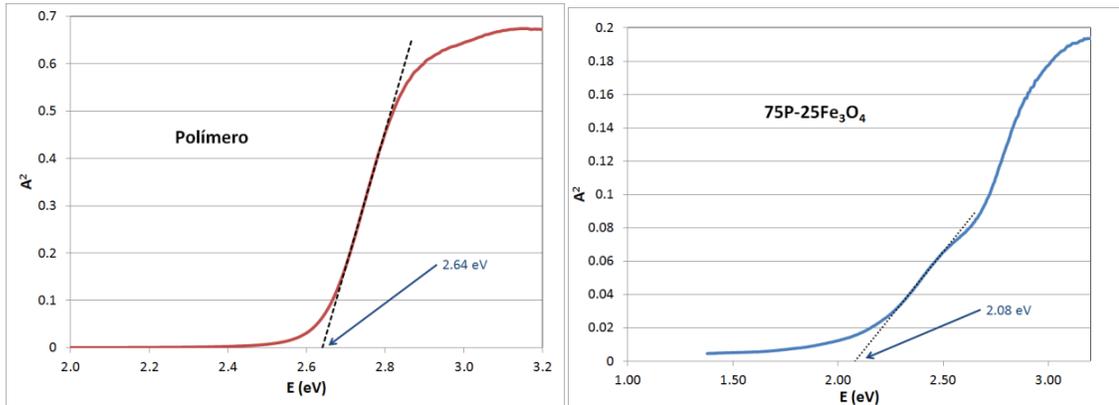


Figura 31. Gráficas de las secciones de los espectros U.V.-vis. en forma de A^2 vs. E (eV), utilizadas en el cálculo del ancho de banda prohibida. En cada gráfica se indica la muestra de que se trata.

Tabla 7. Energías de banda prohibida (óptica), calculadas para el polímero y los cinco compósitos

Muestra	Ancho de banda prohibida	
	nm	eV
Polímero	470	2.64
75P-25Fe ₃ O ₄	596	2.08
90P-10Fe ₃ O ₄	562	2.21

In.75P-25Fe ₃ O ₄	488	2.54
In.85P-15Fe ₃ O ₄	492	2.52
In.95P-5Fe ₃ O ₄	476	2.61

En concordancia con los resultados obtenidos de la técnica de FTIR, del análisis de absorción de radiación U.V.-vis. es posible establecer que los nanocompuestos preparados mediante reacciones consecutivas parecen tener interacciones físicas o químicas entre el polímero y las nanopartículas cuya característica modifica los espectros de U.V.-vis., disminuyendo el ancho de banda prohibida (óptica). Es importante hacer notar que esta última magnitud en todos los casos, polímero y nanocompuestos, los coloca como materiales semiconductores.

5.4 Fluorescencia

Considerando los resultados de espectroscopía de infrarrojo y de U.V.-vis., se analizaron las propiedades de fluorescencia solo de los compósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas, ya que son los que mostraron interacciones entre el polímero y la magnetita. Además después de la determinación exploratoria de los espectros de los compósitos, donde se encontró que todos tienen espectros de fluorescencia muy semejantes (Fig. 32), se tomó solo el compósito 75P-25Fe₃O₄, para hacer una comparación meticulosa con los espectros del polímero y la magnetita.

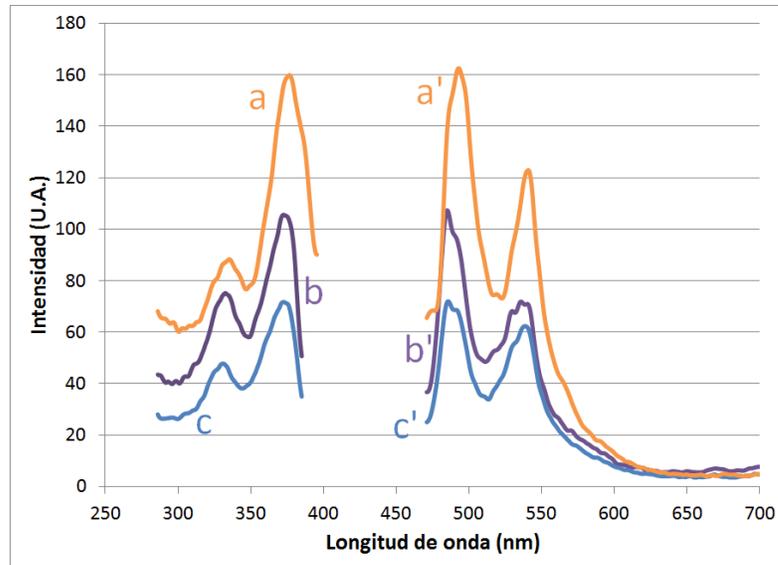


Figura 32. Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de los nanocompuestos: a) 95P-5Fe₃O₄, b) 75P-25Fe₃O₄, c) 90P-10Fe₃O₄

En la figura 33 se muestran los espectros de excitación y emisión de la magnetita y el polímero, encontrando que ambos tienen una sola banda de excitación y una de emisión, las cuales son muy diferentes entre sí, teniendo como máximos los reportados en la tabla 8.

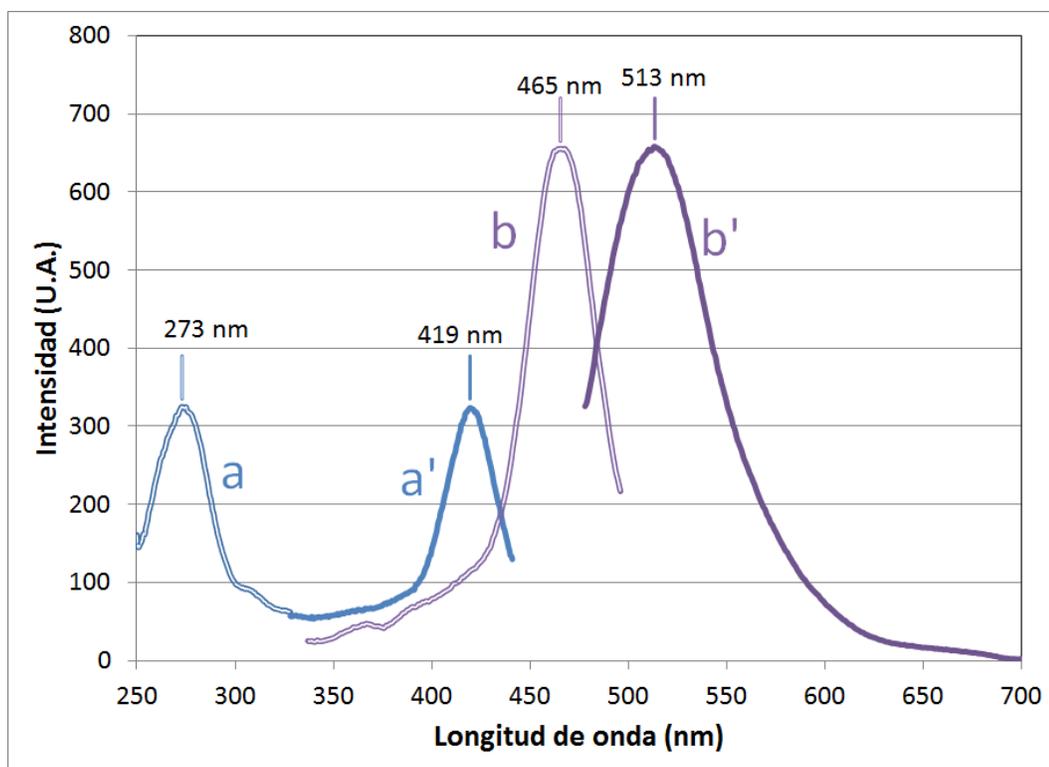


Figura 33. Espectros de fluorescencia de la magnetita (a: excitación, a': emisión) y polímero (b: excitación, b': emisión)

En la figura 34 se muestran los espectros de excitación y emisión del compuesto $75P-25Fe_3O_4$. Como se observa se aislaron dos transiciones, la primera, a bajas longitudes de onda que presenta dos máximos, tanto en excitación como en emisión, mientras que la segunda transición a grandes longitudes de onda, solo muestra un máximo. Tanto en la figura 30 como en la tabla 8 se reportan los máximos.

Al comparar los espectros de las figuras 33 y 34, se nos dificulta hacer un análisis de las diferencias en transiciones electrónicas entre el compuesto y los de sus componentes por separado (polímero y magnetita). A fin de facilitar dicho análisis, se expresaron las longitudes de onda de los máximos de los espectros, en unidades de energía y se construyó la figura 35.

Tabla 8. Máximos de los espectros de emisión de magnetita, polímero y el compuesto 75P-25Fe₃O₄

Muestra	Excitación		Emisión	
	nm	eV	nm	eV
Magnetita	273	4.54	419	2.96
Polímero	465	2.66	513	2.41
75P-25Fe ₃ O ₄	T1	279-342	484-543	2.56-2.28
	T2	458	644	1.93

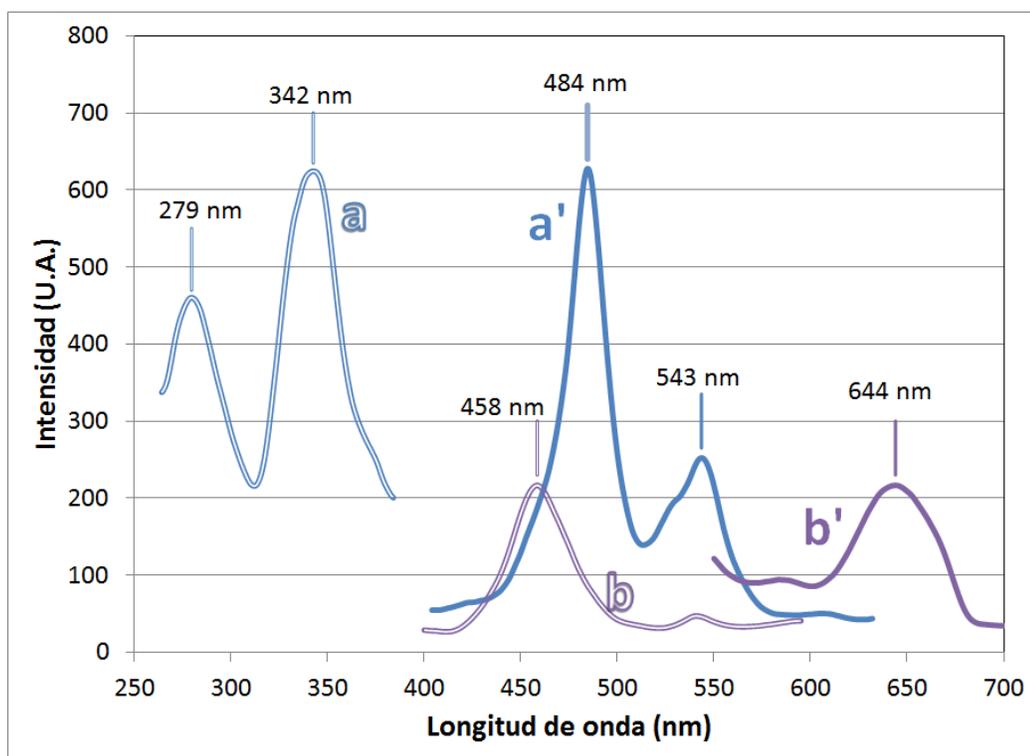


Figura 34. Espectros de fluorescencia del nanocompuesto 75P-25Fe₃O₄. (a.a') excitación y emisión respectivamente de transición 1 y (b.b') excitación y emisión respectivamente de transición 2.

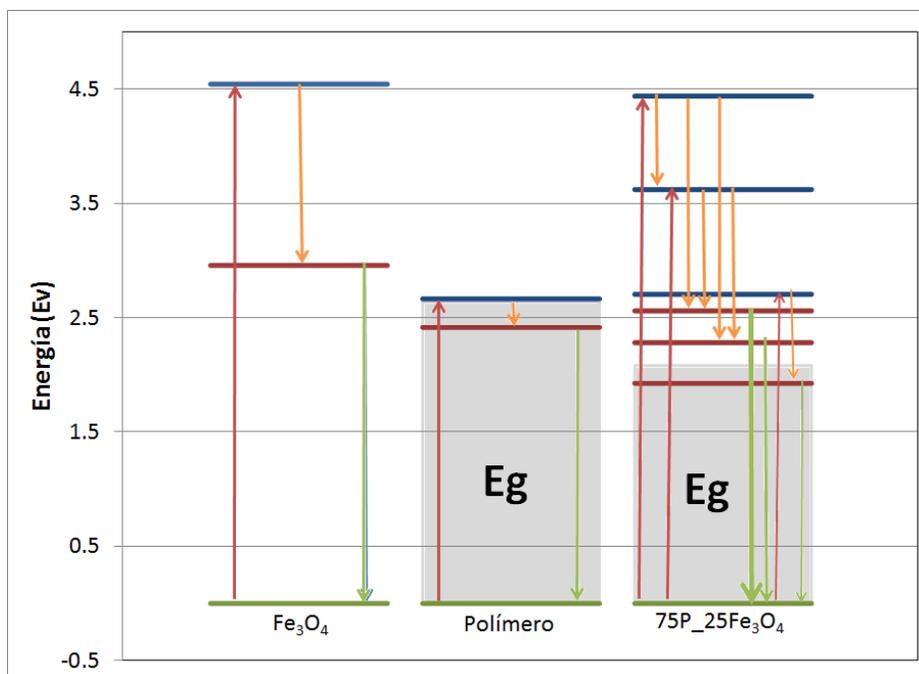


Figura 35. Posibles transiciones electrónicas producidas por excitación con energía electromagnética en el rango U.V.-vis. de los materiales estudiados. E_g representa el ancho de banda calculado mediante espectroscopia de U.V.-vis.

Para la construcción de la figura 35, se supuso que todas las emisiones son fluorescencia, no habiendo fosforescencia; el estado basal se representa en verde; los estados excitados hasta los que se produce alguna excitación en azul; y los estados excitados desde donde se produce alguna emisión en rojo. Asimismo, las excitaciones se representaron con flechas azules, las emisiones con flechas verdes y las transiciones entre estados excitados con naranja. Los anchos de banda prohibida representados en gris corresponden a los calculados mediante espectroscopia U.V.-vis.

La observación más obvia en la figura 35, es que los E_g del polímero y el compuesto están sobreestimadas, ya que no puede haber ninguna emisión de energía menor que E_g , razón por la que se propone para trabajo a futuro, una caracterización de espectroscopia U.V.-vis. más minuciosa.

Con la información de fluorescencia y absorción U.V.-vis. con que se cuenta, no es posible separar con certidumbre los diferentes estados excitados que corresponden en el compuesto, que corresponden a la magnetita y al polímero, siendo la estructura de niveles y sus transiciones presentada en la figura 35 solo un primer esbozo, cuya validación requiere de un trabajo intenso y minucioso de sus propiedades optoelectrónicas.

No obstante, lo que sí se puede asegurar es que la presencia de la magnetita en el polímero se traduce en transferencias de energía entre las fases orgánica e inorgánica, lo cual resulta en cambios en el espectro de fluorescencia consistentes en un incremento en el número de longitudes de onda que producen una excitación y una disminución de la energía electromagnética de emisión (corrimiento hacia el rojo).

5.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Con la finalidad de caracterizar morfológicamente la muestra obtenida mediante reacciones consecutivas 75P-25 Fe₃O₄ y compararla con la obtenida mediante reacciones simultáneas (In.75P-25 Fe₃O₄), buscando así contribuir a descifrar la causa de las diferencias en comportamientos estructurales (FTIR) y optoelectrónicos (U.V.-vis. y fluorescencia), se analizaron dichas muestras mediante HRTEM.

La figura 36 muestra dos imágenes obtenidas del compuesto con 25% de magnetita. En esta figura se aprecian nanopartículas cuasi-esféricas, y salvo algunas excepciones, la mayoría se encuentran dispersas en la matriz del polímero.

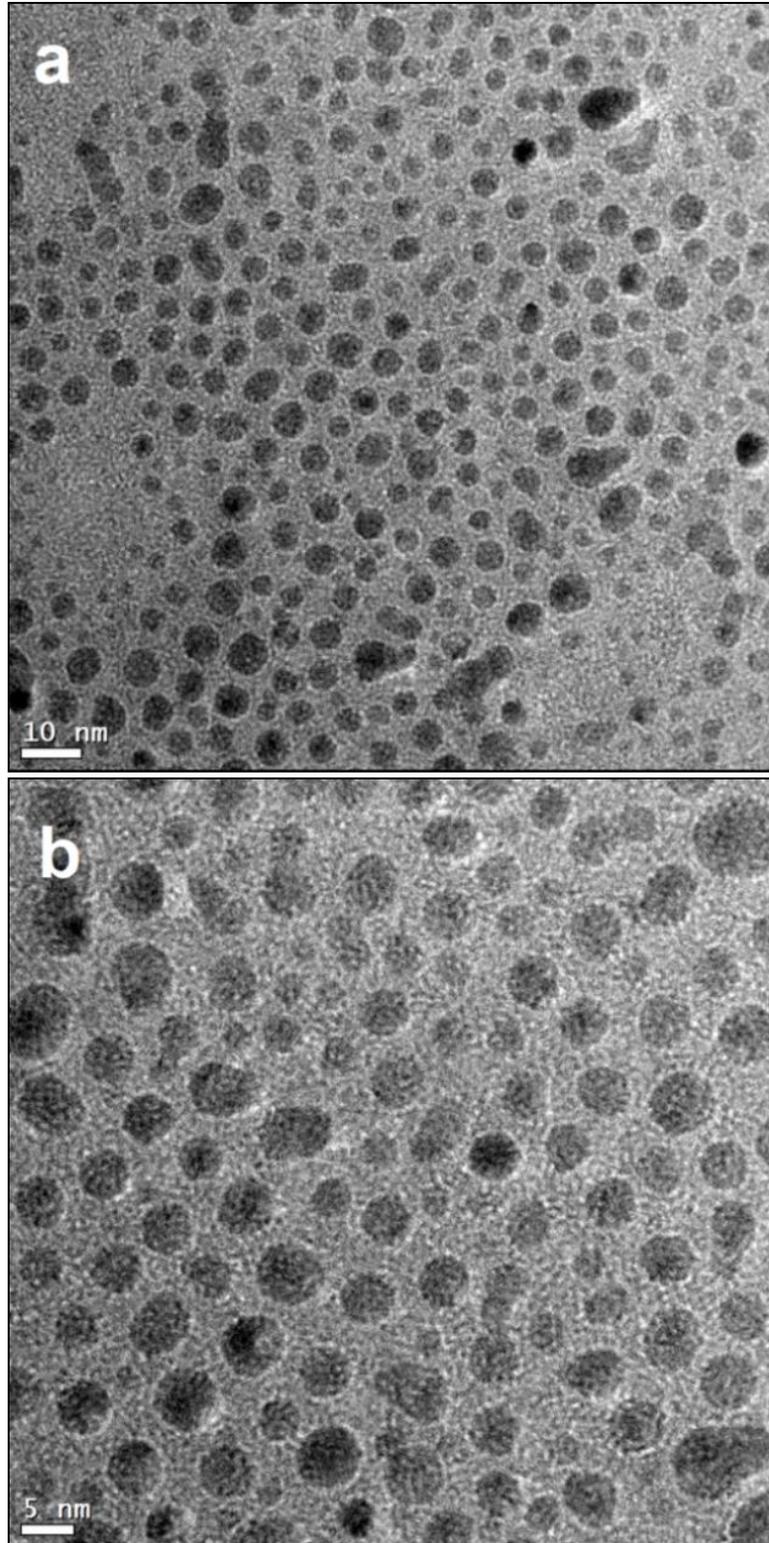


Figura 36. Imágenes de HRTEM de la muestra 75P-25Fe₃O₄, (a) 145 kX, (b) 245 kX

De la imagen de la figura 36 b, se calcularon los diámetros promedio de 141 nanopartículas, las cuales se muestran en la figura 37a, y con estos datos se construyó la distribución de tamaños de partícula, curva que se muestra en la figura 37 b. De estos resultados se puede concluir que la muestra 75P-25Fe₃O₄, es un nanocompósito formado por nanopartículas de diámetro promedio 4.8 ± 1.3 nm y que las nanopartículas están, en su mayoría, circundadas por la matriz, habiendo pocas nanopartículas que coalescieron.

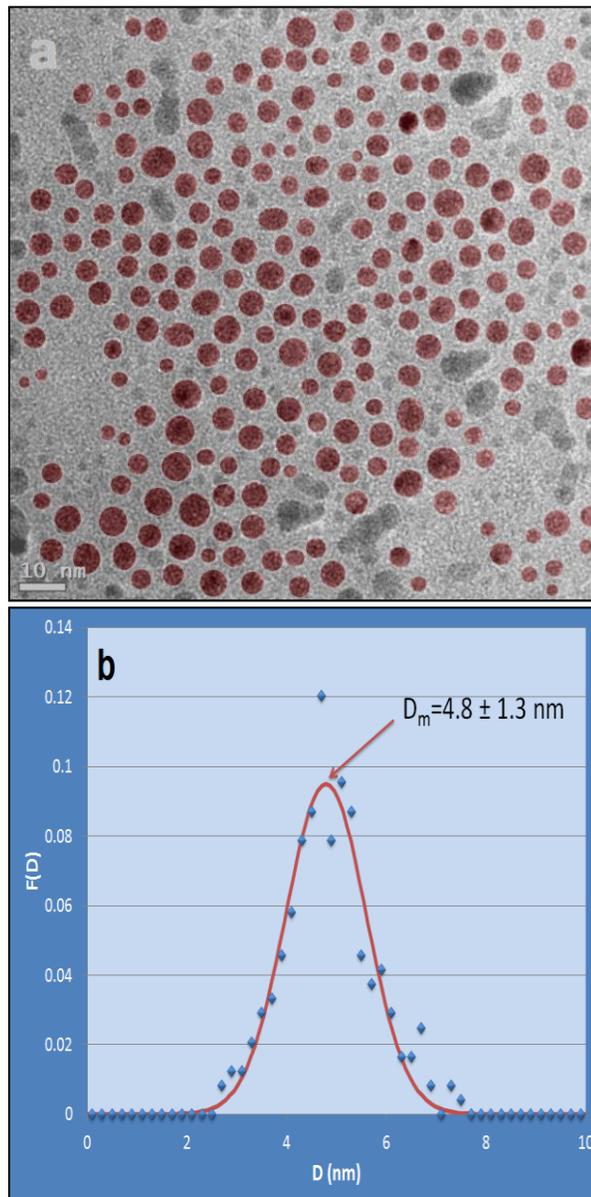


Figura 37. Medición de tamaños de las nanopartículas, a) ovoides para el cálculo del diámetro, b) distribución Gaussiana de los diámetros de las nanopartículas.

En la figura 38 se muestran imágenes a altas magnificaciones de nanopartículas seleccionadas de la muestra 75P-25Fe₃O₄. En la figura 38 (a) se aprecia, a 620 kX, la presencia de un arreglo regular de pequeñas esferas cuyas posiciones pueden interpretarse como las posiciones que ocupan los átomos que componen la nanopartícula. Este arreglo se observa de una manera más clara en la figura 38 (b); esta figura corresponde a la imagen filtrada, mediante una transformación de Fourier, de la zona indicada de la figura 38 (a). Como se muestra en esta figura, las distancias medidas entre los planos del arreglo son de aproximadamente 2.29 Å y 2.3 Å iguales a las reportadas para las familias de planos {222}, de 2.42, y {220}, de 2.97 Å, de la magnetita, respectivamente [véase JCPDS 19-0629]. De manera análoga, la figura 39(a) muestra, a 490 kX, una imagen adquirida de la muestra 75P-25Fe₃O₄; aquí, es también notable la presencia de planos atómicos atribuibles a la familia {220} de la magnetita [véase Figura 39(b)].

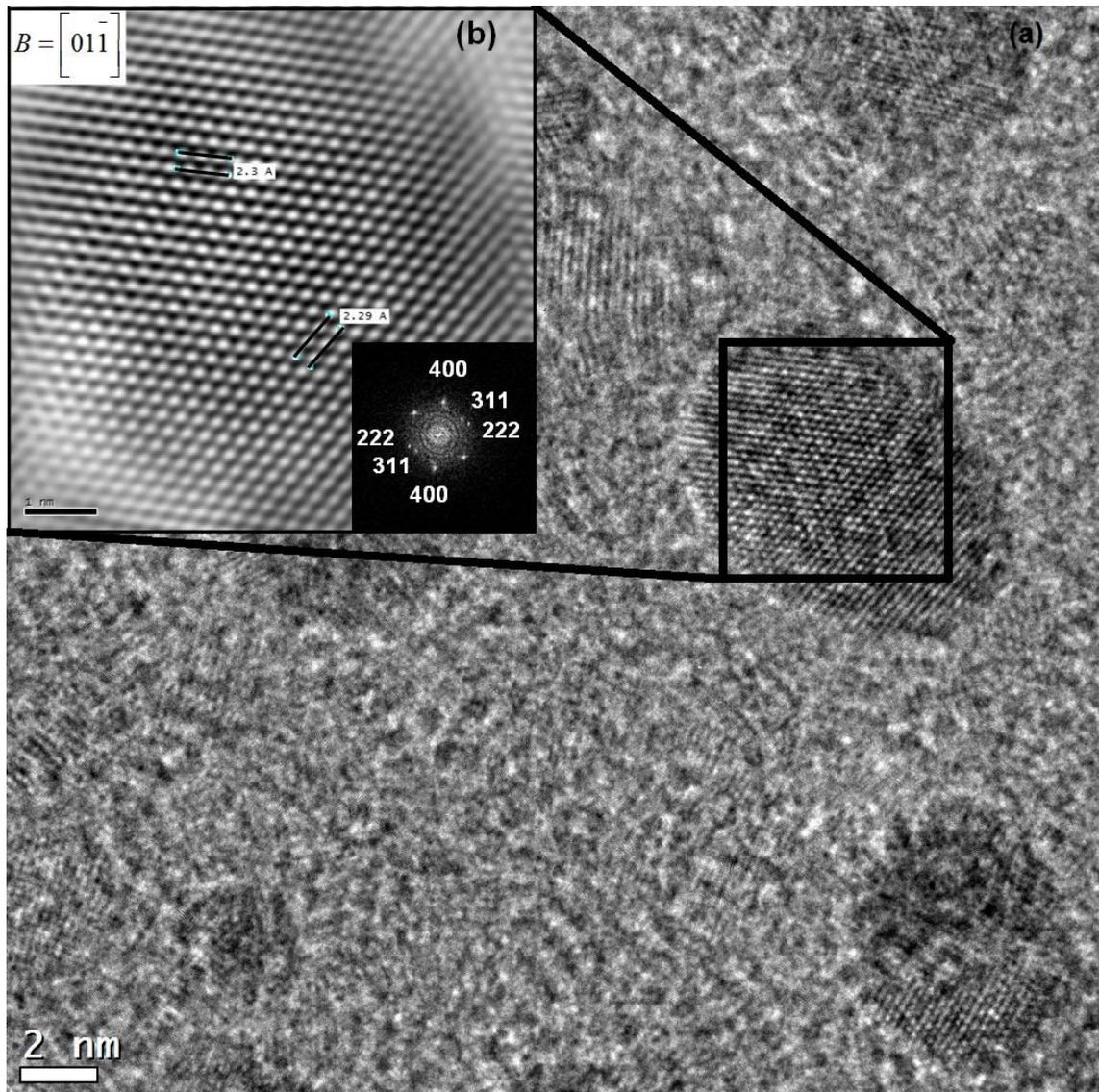


Figura 38. Imágenes de HRTEM obtenidas para las muestras 75P-25 Fe_3O_4 , que muestran en (a) la presencia de un arreglo regular de átomos a 620 kX. En (b) se muestra la imagen de la zona indicada en (a), luego de ser filtrada utilizando transformación de Fourier. El inserto mostrado en la figura (b) corresponde a la imagen filtrada en el plano de Fourier. El vector B corresponde al eje de zona de la imagen.

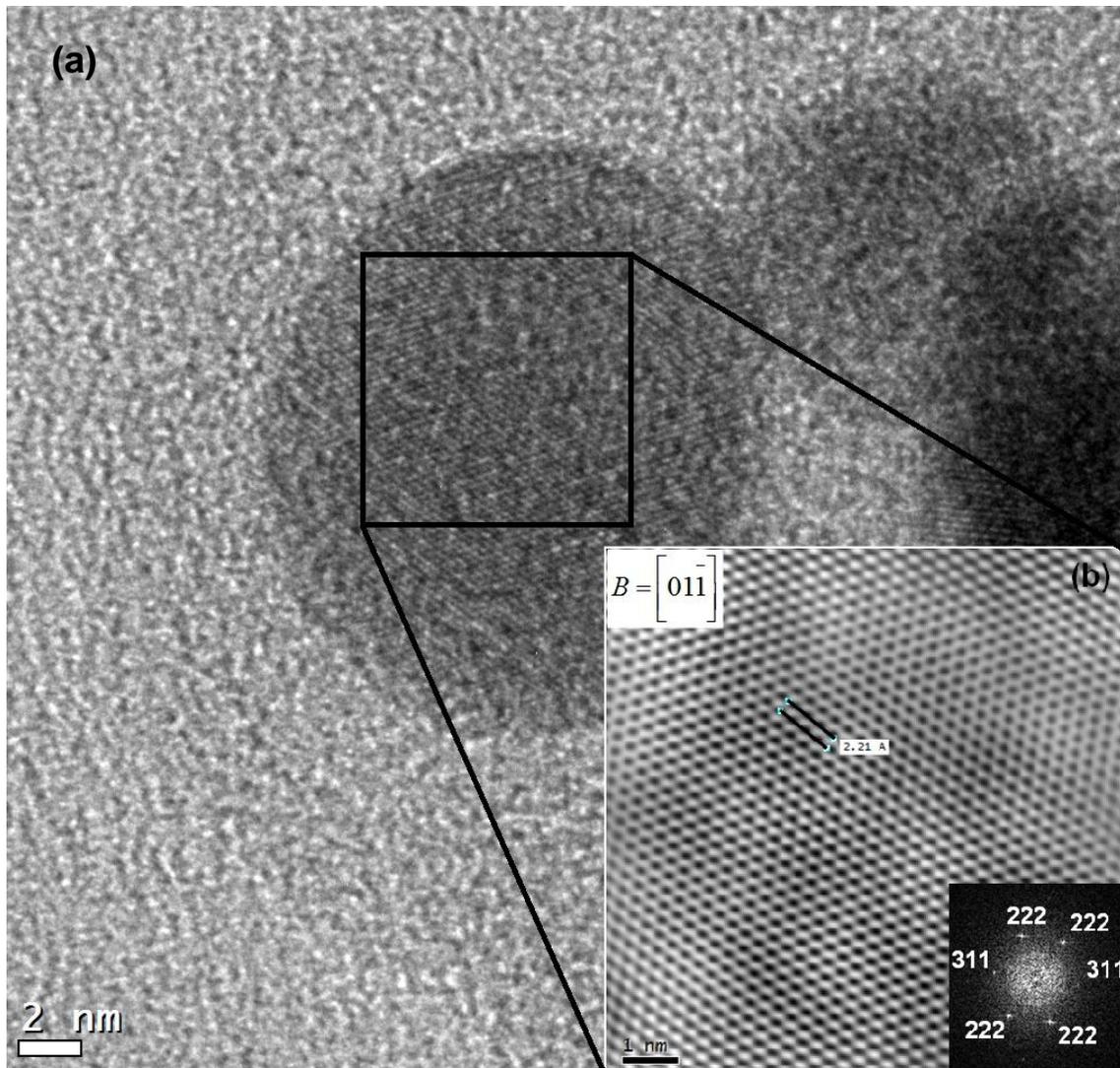


Figura 39. Imagen de HRTEM de la muestra 75P-25 Fe_3O_4 , obtenida a: (a) 490kX. En (b) se muestra la imagen filtrada utilizando transformación de Fourier. El inserto mostrado en la figura (b) corresponde a la imagen en el plano de Fourier. El vector B corresponde al eje de zona de la imagen.

Importante es notar que en algunas zonas de la muestra se aprecian morfologías que se pueden interpretar como nanoalambres o nanotubos de aproximadamente 50 a 60 nm de largo por 3 a 6 nm de diámetro, la figura 40 muestra dos regiones con esta morfología. La imagen de la figura 41 corresponde a la muestra 75P-25 Fe_3O_4 tomada a 490 kX, que muestra un nanotubo o nanoalambre con calidad suficientemente buena para hacer mediciones, así, en los insertos, se muestra la imagen filtrada de la sección

indicada en el recuadro; de esta imagen se obtiene que la distancia interplanar medida es de 2.89 Å, y puede ser asociada a la distancia entre planos de la familia {220}, la cual es reportada como 2.97 Å [véase JCPDS 19-0629].

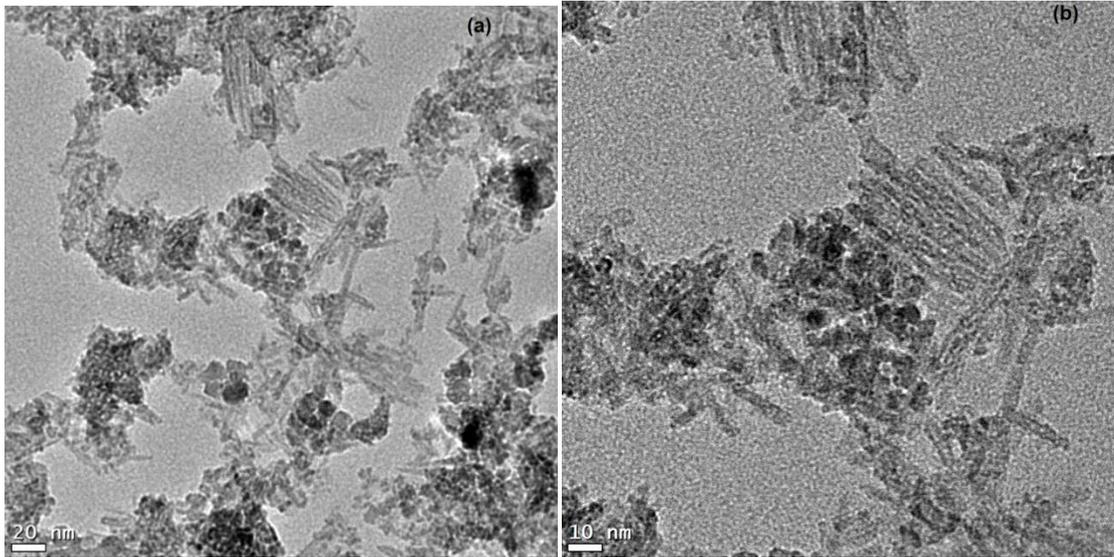


Figura 40. Imágenes de HRTEM de la muestra 75P-25Fe₃O₄, donde se pueden apreciar partículas con forma similar a nanoalambres o nanotubos a: (a) 56 kX y (b) 115kX.

Es conocido que las distancias interplanares en la estructura cristalina de nanopartículas son generalmente menores a las reportadas para materiales en bulto, y que el proceso de co-precipitación puede dar a lugar a magnetitas no estequiométricas [79] por lo que, de las observaciones y mediciones aquí hechas, se puede asegurar que la fase dispersa en la muestra 75P-25Fe₃O₄ es una fase cristalina con morfologías tanto cuasi-esféricas como nanoalambres o nanotubos, cuyas separaciones interplanares coinciden cercanamente con las reportadas para el óxido de hierro magnetita

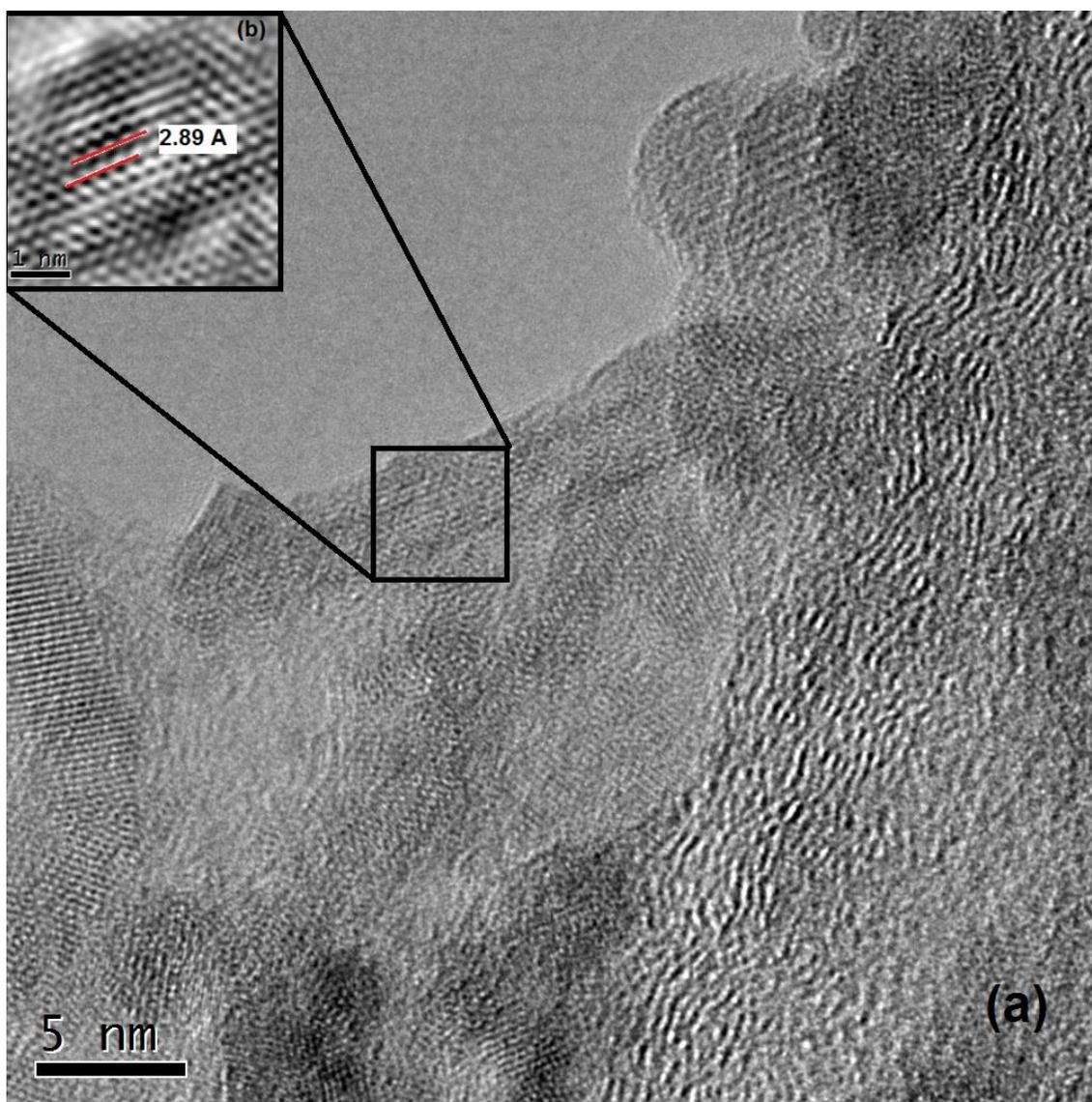


Figura 41. Imagen de HRTEM de la muestra 75P-25Fe₃O₄: (a) imagen tomada a 490 kX, donde se puede observar un nanoalambre o nanotubo y (b) imagen filtrada de la región señalada por el recuadro.

La imagen de la figura 42 corresponde a las observaciones HRTEM de la muestra obtenida por reacciones simultáneas In.75P-25Fe₃O₄, apreciándose una morfología completamente diferente a la de la muestra obtenida mediante reacciones consecutivas. En este caso hay nanopartículas cuasi-esféricas de aproximadamente 6 nm de diámetro, pero se encuentran embebidas en partículas, posiblemente formadas de polímero, también cuasi-esféricas, con

diámetros de entre 55 y 80 nm, formando así una morfología parecida a un budín de polímero con nanopartículas de óxido de hierro embebidas.

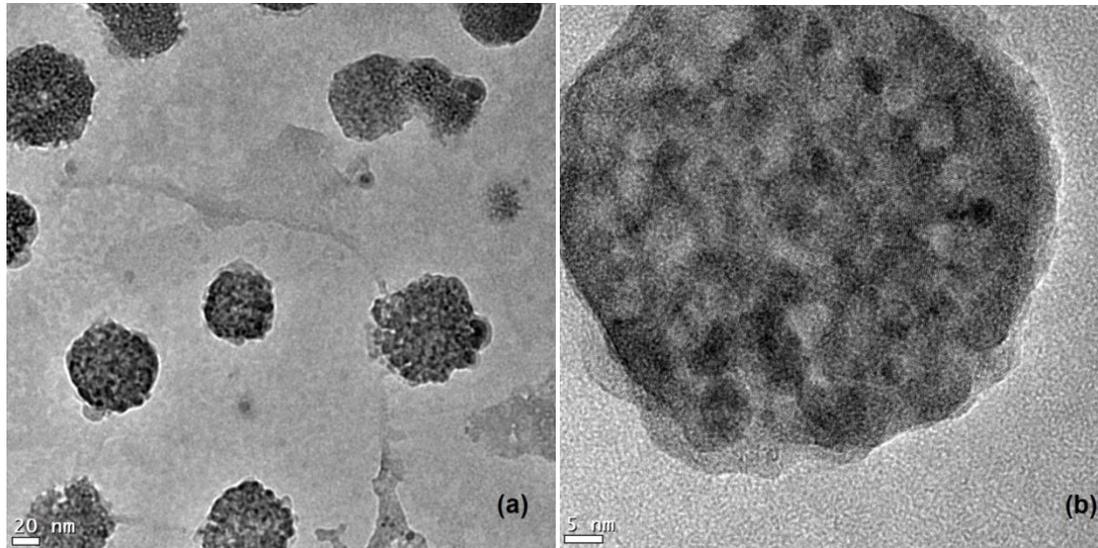


Figura 42. Imágenes de HRTEM de la muestra In.75P-25 Fe_3O_4 , obtenidas a: (a) 43 kX y (b) 245 kX.

En este caso, la figura 43 muestra una amplificación a 620 kX de dos nanopartículas, cuya transformada de Fourier muestra un posible arreglo atómico con distancias interplanares de 2.12 \AA y que puede corresponder a la familia $\{400\}$, cuya distancia reportada como de 2.099 \AA [véase JCPDS 19-0629]. No obstante, debido a que las nanopartículas están embebidas en el polímero, no fue posible medir con certeza las distancias interplanares.

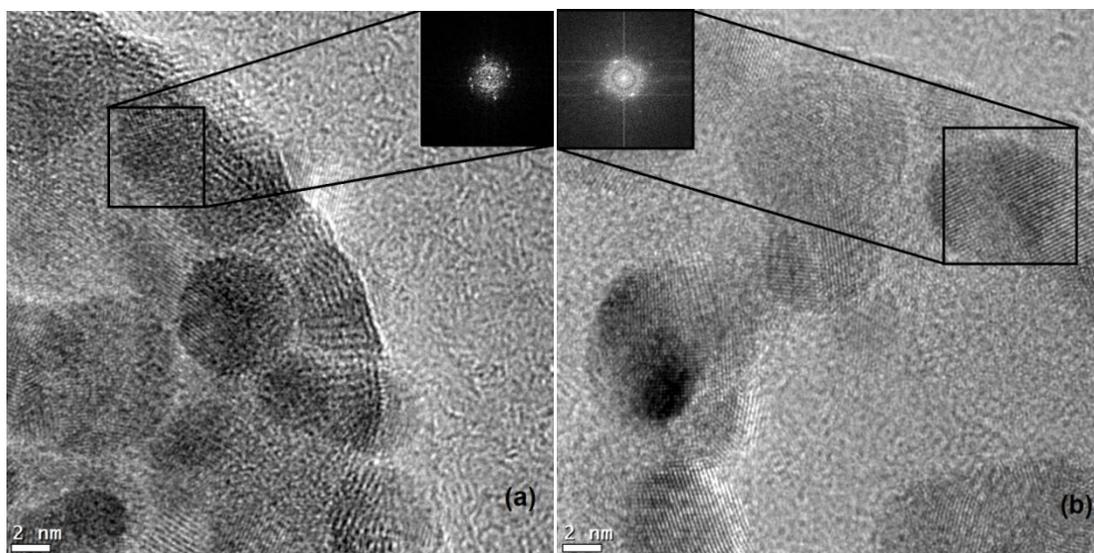


Figura 43. Imágenes de HRTEM obtenidas de la muestra In.75P-25 Fe_3O_4 , que muestra en (a) y (b) una zona seleccionada de la Figura 38 (b), que son observadas a 620 kX. El inserto mostrado en las figuras corresponde a la imagen de la zona seleccionada en el plano de Fourier.

5.6 Magnetometría de muestra vibrante

La figura 44 muestra el lazo de histéresis magnética, (campo magnético en Oe), obtenido de la muestra 75P-25 Fe_3O_4 a una temperatura de 1.9 K. Como se observa en la figura, la curva muestra un comportamiento tipo ferromagnético, con una coercitividad $H_c = 360.19$ Oe, una remanencia de $M_R = 2.93$ emu. De estos resultados se puede deducir que, la razón de la remanencia, es muy pequeña en comparación a la reportada para los sistemas de nanopartículas no interactuantes con anisotropía cúbica, como las ferritas espinela, sugiriendo que la muestra 75P-25 Fe_3O_4 exhibe importantes fenómenos de frustración magnética, que pudieran estar relacionados a la manera en que los espines se acoplan al interior de las nanopartículas, o inclusive a interacciones entre nanopartículas [59-61]. El comportamiento en la remanencia podría estar relacionado a la interacción entre nanopartículas, misma que conduce a una respuesta magnética dominada por la frustración de los espines una vez que el campo magnético aplicado cambia de dirección [59, 60]. Como se menciona en esta investigación, la reducción en los tamaños de las

nanopartículas provoca que un gran número de cationes se encuentren en la superficie. Estos cationes ocupan sitios cuya coordinación es incompleta, y por lo tanto, la orientación de sus espines es incapaz de ser co-lineal con la de los espines que se encuentran hacia el núcleo de las nanopartículas. Como se ha reportado en otras investigaciones, esta configuración de espines origina una respuesta magnética frustrada del núcleo ferrimagnético de las nanopartículas, vía su interacción con los espines de una fase magnética desordenada en la superficie [71,76]. En la literatura consultada se ha demostrado que, a medida que la magnitud del campo aplicado en el FC se incrementa, el acoplamiento de los espines superficiales con el campo aplicado también lo hace (acoplamiento Zeeman), tendiendo a orientarlos en la dirección FC [77, 94].

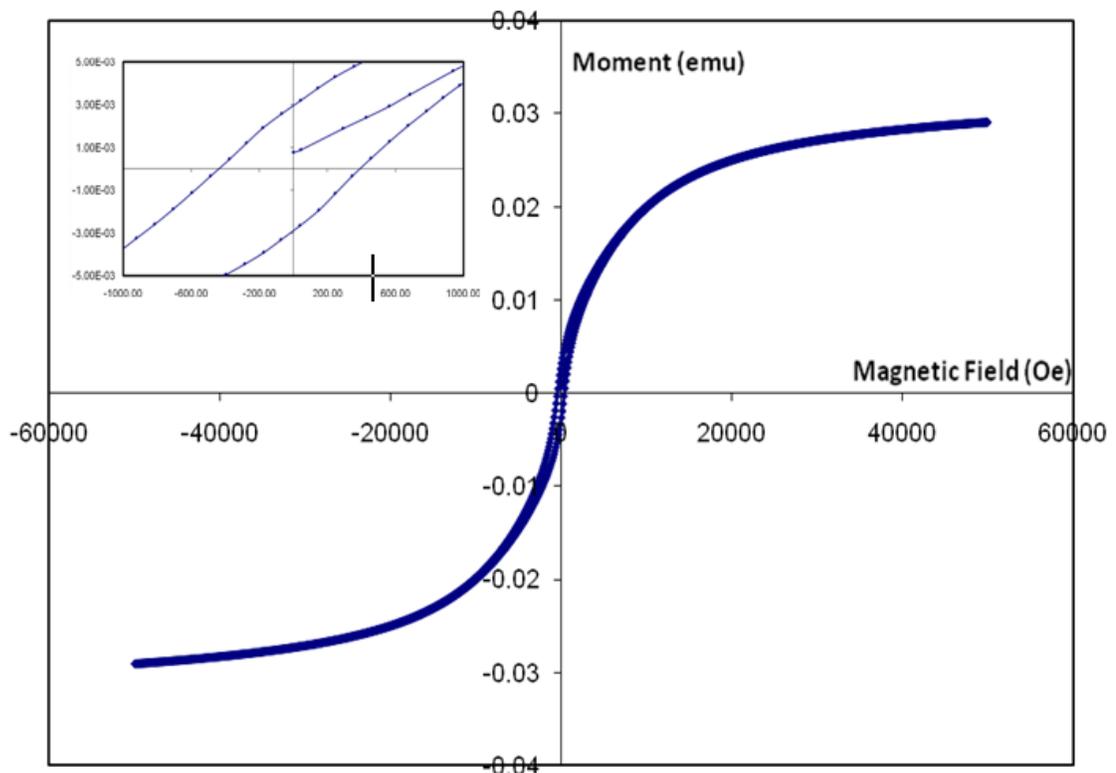


Figura 44. Lazo de histéresis obtenido de la muestra 75P-25 Fe₃O₄ a una temperatura de 1.9 K, en presencia de un campo magnético de 5 T.

La figura 45 muestra las curvas ZFC y FC de la magnetización en función de la temperatura, a un campo magnético constante de 100 Oe. Como se

observa, la curva ZFC muestra un incremento en la magnitud de la magnetización a medida que la temperatura aumenta hasta llegar a un máximo, luego comienza a decaer. Este comportamiento puede ser explicado de la siguiente manera [95]. A bajas temperaturas, los espines se encuentran bloqueados en la dirección más energéticamente favorable, lo cual es impuesta por la anisotropía de las nanopartículas. Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta, la energía térmica agregada al sistema comienza a ser equiparable a la energía de anisotropía que mantiene bloqueada la dirección de los espines. En consecuencia, a medida que la temperatura aumenta, los espines comienzan a ser capaces de fluctuar lejos del eje preferencial de las nanopartículas, y de alinearse en el sentido del campo aplicado. Por lo tanto, el incremento progresivo de la magnetización en la curva ZFC corresponde a la relajación de los espines de las nanopartículas sobre su barrera energética, misma que, en promedio, es superada por todos los espines del sistema magnético a la temperatura en que la curva ZFC exhibe su máximo. La temperatura a la que ocurre el máximo de la curva ZFC puede atribuirse a T_B ; para esta muestra $T_B = 124$ K; la cual puede definirse como la temperatura a la que, en promedio, un sistema de nanopartículas magnéticas comienza a exhibir características superparamagnéticas, y que en esta aproximación se relaciona con el tiempo de respuesta de los espines. No obstante, a medida que la temperatura aumenta por encima de T_B , la energía térmica agregada al sistema magnético supera el trabajo magnético realizado por el campo aplicado sobre los espines, y en consecuencia su orientación fluctuará lejos de la orientación impuesta por el campo. La magnetización entonces comenzará a decaer, en virtud de que la orientación de los espines no es dirigida por el campo aplicado, sino por las fluctuaciones térmicas asociadas a la energía térmica.

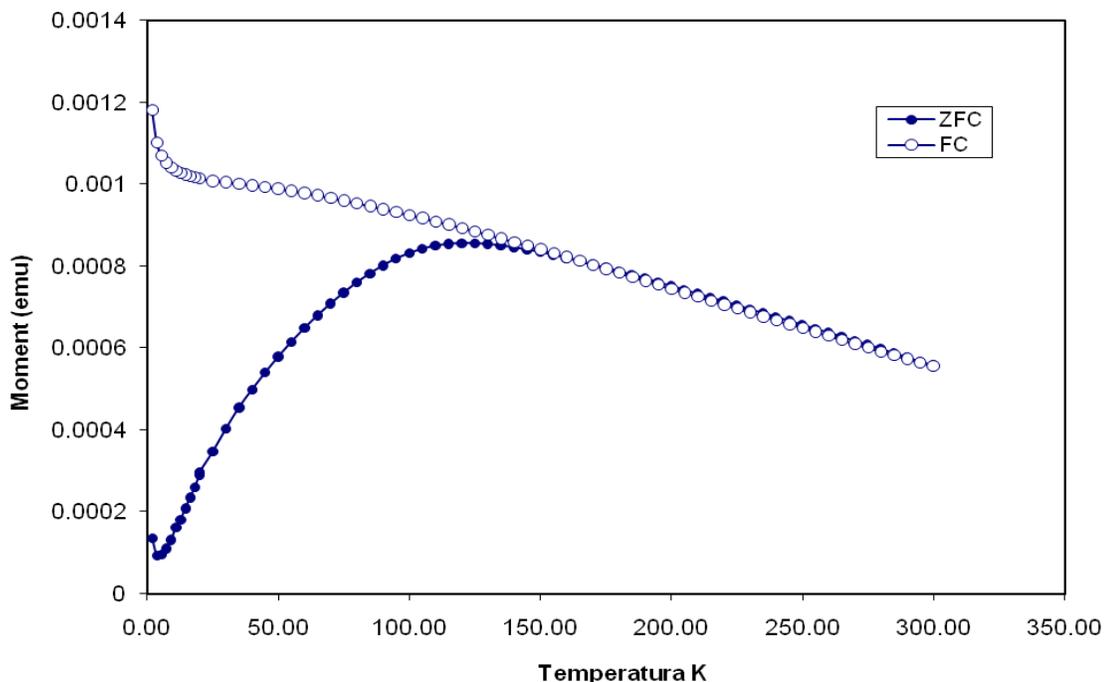


Figura 45. Curvas ZFC (círculos sólidos) y FC (círculos huecos) de la magnetización en función a la temperatura, obtenida de la muestra 75P-25 Fe_3O_4 , a un campo magnético constante de 100 Oe.

Por otro lado, como se observa en la figura 45, existe una notable irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, en donde se observa un incremento de la magnetización de la curva FC hacia valores por encima del máximo de la curva ZFC; la irreversibilidad comienza a partir de aproximadamente 155 K. Esta irreversibilidad puede ser explicada como una respuesta conjunta de los espines de las nanopartículas de la magnetita, que se encuentran bloqueados en el sentido del campo aplicado, y la respuesta de los espines de una fase magnética desordenada, cuya orientación se encuentra congelada a temperaturas por debajo a la que ocurre la irreversibilidad, T_F [96]. En este contexto, T_F puede definirse como la temperatura a la que, en promedio, comienza el proceso de congelamiento de la orientación de los espines de la fase magnética desordenada [96-99].

6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

6.1 Conclusiones

- Se obtuvo mediante condensación aldólica de tereftaldehído y co-precipitación de sales de hierro *in situ*, al menos un nanocompósito de un óxido de hierro, muy probablemente magnetita, en matriz de un polímero u oligómero semiconductor, con propiedades fluorescentes y magnéticas.
- Hay diferencias importantes en morfología (HRTEM), estructura (FTIR) y propiedades optoelectrónicas (U.V.-vis. y fluorescencia) entre los nanocompósitos obtenidos mediante las metodologías de reacciones consecutivas y simultáneas.
- La condensación aldólica no se completa hasta obtener el oligómero o polímero completamente deshidratado, por lo que se tuvo siempre copolímero con unidades estructurales de cetonas α - β insaturadas y de β -hidroxicetonas.
- Solo en el caso del método de reacciones consecutivas se muestran interacciones entre las nanopartículas y el polímero, siendo éstas entre la magnetita y los electrones π de los anillos aromáticos y la formación de puentes hidrógeno entre los grupos hidroxilo del polímero y la superficie de la magnetita.
- Todos los materiales mostraron anchos de banda prohibida o band gap óptico que los colocan como materiales semiconductores.
- Solo los nanocompósitos obtenidos mediante reacciones consecutivas muestran alteraciones en la absorción U.V.-vis., disminuyendo en ancho de banda prohibida, lo que se presume puede ser debido a transferencias

electrónicas entre los niveles energéticos del polímero y el óxido de hierro.

- Morfológicamente, los nanocompuestos que contienen 25% en peso de óxido de hierro son completamente diferentes si se obtienen mediante reacciones consecutivas o simultáneas. Los primeros muestran nanopartículas cuasi-esféricas bien dispersas en el polímero (diámetro medio: 4.8 nm) y nanotubos o nanoalambres de aproximadamente 60 por 5 nm, siendo ambos materiales cristalinos semejantes a la magnetita; mientras que el nanocompuesto obtenido por reacciones simultáneas muestra una morfología tipo budín, donde nanopartículas de óxido de hierro con diámetro aproximado a 6 nm están embebidas en esferas de polímero de aproximadamente 70 nm.
- El nanocompósito conteniendo 25% de óxido de hierro tiene un comportamiento ferromagnético, con una temperatura de bloqueo de 124 K.

6.2 Trabajo a futuro

Se recomienda completar la caracterización espectroscópica, morfológica y magnética, realizando estudios por las técnicas de espectroscopía de energía dispersa de rayos-X (XEDS, por sus siglas en inglés) y difracción de electrones de los nanocompósitos obtenidos, a fin de describir con mayor certeza composición y estructura de estos materiales. Asimismo, se recomienda determinar, mediante cromatografía de permeación en gel, el peso molecular de los polímeros u oligómeros que conforman la matriz.

Ya que los materiales son, desde el punto de vista del *band gap* óptico, semiconductores, es importante, además, analizar las propiedades eléctricas de

los nanocompósitos mediante las técnicas de voltametría cíclica, curvas voltaje-corriente y microscopía de tunelamiento.

Es también recomendable: (1) determinar las condiciones de síntesis que permitan controlar la morfología para obtener exclusivamente nanopartículas cuasi-esféricas o nanoalambres; (2) establecer el efecto del campo magnético sobre las propiedades optoelectrónicas y, a su vez, el efecto de la irradiación con ondas electromagnéticas sobre las propiedades magnéticas; y (3) el desarrollo y caracterización de nuevos materiales compósitos de nanopartículas inorgánicas en matrices de polímero u oligómeros semiconductores, por ejemplo nanopartículas de oro y plata, así como polímeros de condensación aldólica de estructura variable, específicamente en cuanto a la longitud de cadena lateral, que en el caso de los polímeros estudiados fue de un solo átomo de carbono (grupo metilo).

7. REFERENCIAS

7.1 Referencias Bibliográficas

1. A. S. Edelstein y R. C. Cammarata, "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Series in Micro and Nanoscience and Technology", *Institute of Physics*, Londres, Inglaterra, **(1996)**, 1^a Ed., p 55-59, 352
2. R. Asmatulu, M. A. Zalich, R. O. Claus y J. S. Riffle, "Synthesis, Characterization and Targeting of Biodegradable Magnetic Nanocomposite Particles by External Magnetic Fields", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **(2005)**, 292, p 108.
3. T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann y B. von Rechenberg, "Superparamagnetic Nanoparticles for Biomedical Applications: Possibilities and Limitations of a New Drug Delivery System", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **(2005)**, 293, p 483.
4. S. Sershen y J. West, Implantable, "Polymeric System for Modulated Drug Delivery", *Adv. Drug Delivery Rev.*, **(2002)**, 54, p 1225.
5. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones y J. Dobson," Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **(2003)**, 36, p 167.
6. J. Eastman, J. Siegel, Richard W., "Nanophase synthesis assembles materials from atomic clusters". *Res. Dev.* **(1989)**, 31, 56.
7. R. W. Siegel, "Characterization of Nanoparticles and Nanophase Materials", *Proceedings European Science Foundation Explorative Workshop, Duisburg, Germany*, **(1993)**.
8. H. Gleiter, "Nanocrystalline materials", *Prog. Mater. Sci.*, **(1989)**, 33, p 223.
9. V. G. Gryaznov, L. I. Trusov, "Size effects in micromechanics of nanocrystals", *Prog. Mater. Sci.*, **(1993)**, 37, 289.
10. J. Dormann, D. Fiorani, "Magnetic Properties of Fine Particles"; North-Holland: Amsterdam, **(1992)**, *Proceedings of the International Workshop*

on Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance to Materials Science. Rome, Italy, **(1991)**.

11. B.H. Kear, L. E. Cross, J. E. Keem, R. W. Siegeld, F. Spaepen, K. C. Taylor, E. L. Thomas, Ru, K.-N., "Research Opportunities for Materials with Ultrafine Microstructures". *National Research Council*, Washington DC, USA, **(1989)**.
12. C. Suryanarayana, "Nanocrystalline Materials", *Int. Mater. Rev.* **(1995)**, 40, p 41.
13. H. Gleiter, "Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives", *Nanostruct. Mater.* **(1992)**, 1, p 1.
14. L. Gunther, "Quantum tunneling of magnetization", *Phys. World*, **(1990)**, 2, 28.
15. R. D. Shull, "Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles", *IEE Trans. Magn.*, **(1993)**, 29, p 2614.
16. R. D. Shull, R. D. McMichael, L. J. Schwartendruher, L. H. Bennett, "Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles", *Proceedings of the 7th International Cryocoolers Conf.* **(Nov 1992)**, Ludwigsen, J., Stoyanoff, M., Eds.
17. R. F. Ziolo, E.P. Giannelis, B. Weinstein, M. P. O'Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Huffman, "Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline-Fe₂O₃: A New Optically Transparent Magnetic Materials", *Science* **(1992)**, 257, p 219.
18. I. Anton, De Sabata, L. Yékás, "Application oriented researches on magnetic fluids", *J. Magn. Magn. Mater.* **(1990)**, 85, 219.
19. K. Raj, B. Moskowitz, R. J. Casciari, "Advances in Ferrofluid Technology", *Magn. Magn. Mater.* **(1995)**, 149, 174.
20. S. Odenbach, "Magnetic Fluids", *Adv. Colloid Interface Sci.* **(1993)**, 46, 263.
21. G. Cao, "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", *Imperial College Press*, **(2004)**, p 1 -4, 51.
22. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes", *Chemical Reviews*, **(2005)**, 105(4), p 1025.

23. X. Peng, J. Wickham y A. P. Alivisatos, "Kinetics of I-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: Focusing of Size Distributions", *Journal of American Chemical Society*, **(1998)**, 120, p 5343.
24. C. B. Murray, C. R. Kagan y M. G. Bawendi, "Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies", *Annual Review of Materials Science*, **(2000)**, 30, p 545.
25. Y. Jiang, "Forced Hydrolysis and Chemical Co-precipitation", *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, Ed. Z. L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang, Kluwer Academic, **(2003)**, p 59.
26. J. C. Apesteguy y S. E. Jacobo, "Composite of Polyaniline Containing Iron Oxides", *Physica B*, **(2004)**, 354, p 224.
27. D. G. Shchukin, I. L. Radtchenko y G. B. Sukhorukov, "Synthesis of Nanosized Magnetic Ferrite Particles Inside Hollow Polyelectrolyte Capsules", *Journal of Physical Chemical B*, **(2003)**, 107, p 86.
28. H. Pardoe, W. Chua-anusorn, T. G. St. Pierre y J. Dobson, "Structural and Magnetic Properties of Nanoscale Iron Oxides Particles Synthesized in the Presence of Dextran or Polyvinyl Alcohol", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **(2001)**, 225, p 41.
29. J. Chatterjee, Y. Haik y C. J. Chen, "A Biocompatible Magnetic Film: Synthesis and Characterization", *Biomagnetic Research and Technology*, On line <http://www.biomagres.com>, **(2004)**.
30. Y. Sun, L. Duan, Z. Guo, Y. DuanMu, M. Ma, L. Xu, Y. Zhang y N. Gu, "An Improved Way to Prepare Superparamagnetic Magnetite-Silica, Core-Shell Nanoparticles for Possible Biological Application", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **(2005)**, 285, p 65.
31. S. Salinas, G. Piccaluga, M. P. Morales, C. J. Serna, "Sol-Gel Formation of Maghemite-Silica Nanocomposites", *Acta Materialia*, **(2001)**, 49, p 2805.
32. R. Tongpool y S. Jindasuwan, "Sol-Gel Processed Iron Oxide-Silica Nanocomposite Films as Room-Temperature Humidity Sensors", *Sensors and Actuators B*, **(2005)**, 106, p 523.
33. R. A. Day y A. L. "Underwood, Química Analítica Cuantitativa", *Prentice Hall Hispanoamericana S.A.*, Edo. de México, México, **(1998)**, 5^a edición, p 102, 103.

34. I. Nedkov, T. Merodiiska, L. Slavov, R. E. Vandenberghe, Y. Kusano y J. Takada, "Surface Oxidation, Size and Shape of Nano-sized Magnetite Obtained by Co-precipitation", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2005), 300, p 385.
35. D. Thapa, V. R. Palkar, M. B. Kurup y S. K. Malik, "Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized Through a Novel Chemical Route", *Material Letters*, (2004), 58, p 2692.
36. L. A. García-Cerda, O. S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo y R. Saldívar-Guerrero, "Síntesis y Propiedades de Ferrofluidos de Magnetita", *Superficies y Vacío*, (2003), 16(1), p 28.
37. Y. K. Sun, M. Ma, Y. Zhang y N. Gu, "Synthesis of Nanometer-size Maghemite Particles from Magnetite", *Colloids and Surfaces: Physical Chemical Engineering Aspects*, (2004), 245, p 15.
38. H. Aono, H. Hirazama, T. Naohara, T. Maehara, H. Kikkawa, y Y. Watanabe, "Synthesis of Fine Magnetite Powder Using Reverse Co-precipitation Method and its Heating Properties by Applying AC Magnetic Field", *Materials Research Bulletin*, (2005), 40, p 1126.
39. R. Olar, M. Badea, L. Diamandescu, E. Cristurean, D. Marinescu, D. Mihaila-Tarabasanu, N. Stanica y M. Brezeanu, "Soft Chemical Synthesis and Characterization of Some Substituted Ferrites", *Journal of Alloys and Compounds*, (2004), 363, p 257.
40. M. Garza, "Desarrollo de Nanocompuestos Superparamagnéticos de Matriz Biopolimérica"; *M.C. Tesis, FIME-UANL*, (2006), Universidad Autónoma de Nuevo León.
41. M. Garza, V. González, M. Hinojosa, E. Reyes, A. Torres, "Desarrollo de nanopartículas magnéticas en templetes biopoliméricos", *Ingenierías*, 8, (2010), p 23.
42. D. Makovek, S. Campelj, M. Bele, U. Maver, M. Zorko, M. Drofenik, J. Jamnik, M. Gaberscek, "Nanocomposites containing embedded superparamagnetic iron oxide nanoparticles and rhodamine". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2009), 334, p 74.
43. S. Koytepe, T. Seckin, "Molecular Design of Fe₃O₄-Containing Polyimide as a Route to Nanomagnetic Materials", *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008), 47, p 4123.

44. J. Gao, W. Zhang, P. Huang, B. Zhang, X. Zhang, B. Xu, "Intracellular Spatial Control of Fluorescent Magnetic Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* **(2008)**, 130, p 3710.
45. K. van Berkel, A. Piekarski, P. Kierstead, D. Pressly, C. Ray, J. Hawker, "A Simple Route to Multimodal Composite Nanoparticles", *Macromolecules*, **(2009)**, 42 (5), 1425.
46. E. Cloutet, C. Oliveiro, D. Ades, "Synthesis and blue luminescence of a soluble newly designed carbazole main-chain polymer", *Polymer*, **(2002)** 43, p 3489.
47. Cabriaes Gómez R., "Nuevos Materiales Orgánicos Luminiscentes Via Condensación Aldólica", *M.C. Tesis, FIME-UANL*, **(1993)**.
48. Esquivel Gonzalez R., "Síntesis de dos Polímeros Luminiscentes y su Aplicación en la Construcción de OLED'S", *M.C. Tesis, FIME-UANL*, **(2009)**.
49. J.C. Burroughes, D.D.C. Bradley, A. R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, **(1990)**, 347, 539.
50. William D. Callister, J., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Vol. 2*, **(2000)**, Barcelona: Editorial Reverté.
51. G. D. León, "Síntesis y Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de Materiales p-Conjugados del Tipo Benzoato de Colesteril Etileno", Centro de Investigación en Química Aplicada: Saltillo, Coahuila, **(2005)**, p. 104.
52. T. Vahlenkamp, G. Wegner, "Synthesis of a polyphenylene light-emitting polymer", *Macromol. Chem. Phys.* **(1994)**, 195, 1933.
53. Pope, M., "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers". 2nd ed. **(1999)** New York: Oxford Science Publications, Oxford University Press.
54. Akcelrud L., "Electroluminescent polymers", *Prog. Polym. Sci.* **(2003)**, 28, p 875–962.
55. M. Pope, H.P. Kallman, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **(1963)**, 38, p 2042.
56. Morrison R; R. Boyd, "Química Orgánica", Addison-Wesley Iberoamericana, 5ta. Ed., **(1992)**.

57. J. Hudson, M.S. Weaver, "Organic Electroluminescence", *Functional Organic and Polymeric Materials*, Ed. T.H. Richardson, John Wiley and Sons, E.U.A., (2000), p 365.
58. R.H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J.H. Burroughes, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D. A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Logdlund, R. Salaneck, *Nature* 397 (1990), p 121.
59. V. L. Calero-DdelC, C. Rinaldi, "Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* (2007), 60, 314.
60. K. Mazz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, A. Ceylan, "Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route", *J. Magn. Magn. Mater.* (2007), 289, 308.
61. J.L. López, H.-D. Pfannes, R. Paniago, J. P. Sinnecker, M. A. Novak, "Investigation of the static and dynamic magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* (2008), 320 e327.
62. A. Hernando, "Física de los materiales magnéticos", *Síntesis*, Madrid, (2000).
63. M. Getzlaff, "Fundamentals of Magnetism", *Springer-Verlag*, Berlin, (2008).
64. R. C. O'Handley, "Modern magnetic materials: Principles and applications", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA*, New York, (2000).
65. J. Giri, T. Sriharsha and D. Bahadur, *J. Mater. Chem.* (2004), 14, 875.
66. J. Giri, S. G. Thakurta, J. Bellare, A. K. Nigam and D. Bahadur, *J. Magn. Magn. Mater.* (2005), 293, 62.
67. Q. Chen, A. J. Rondinone, B. C. Chakoumakos and Z. J. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* (1999), 194, 1.
68. R. Vijayakumar, Y. Koltypin, I. Felner and A. Gedanken, *Mater. Sci. Eng. A286*, 101 (2000).
69. D. Makovec, A. Ko-sak, A. Znidarsic and M. Drofenik, *J. Magn. Magn. Mater.* 289, 32 (2005).
70. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin and Y. Lu, *Adv. Mater.* 12, 693 (2000).

71. M. Garza-Navarro et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, doi:10.1002/app.31043 (2010).
72. A. Labarta, X. Batlle, O. Iglesias, "From finite size and surface effects to grassy behavior in ferromagnetic nanoparticles en Surface effects in magnetic nanoparticles", ed. D. Fiorani, *Nanostructured Science and Technology Series, Springer Science*, Nueva York (2005).
73. D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro, P. Vargas, *Phys. Rev. B* 54, 6823 (1996).
74. R. M. Cornell y U. Schwertmann, "The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions Ocurrences and Uses", *Wiley –VCH*, Weinheim, Alemania, (2003), 2a. Edition, p 32.
75. R.C. O'Handley, "Modern Magnetic Materials, Principles and Applications", *John Wiley & Sons Inc.*, Nueva York, (2000), 1a. edición, p 123.
76. R. Sato Turtelli, G. V. Duong, W. Nunes, R. Grössinger, M. Knobel, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, e339 (2008).
77. L. Del Bianco, D. Fiorani, A. M. Testa, E. Boneti, L. Signorini, *Phys. Rev. B* 70, 052401 (2004).
78. C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Editorial Reverté S.A., Barcelona, España, 3ª. edición, (1995).
79. M. Garza-Navarro, "Desarrollo de compósitos quitosán/MFe₂O₄ y descripción de su viscoelasticidad magnética", *Tesis Doctoral, UANL-FIME* (2009).
80. G. S. Rajan et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 299, 211 (2006).
81. L. A. García-Cerda, M. U. Escareño-Castro, M. Salazar-Zertuche, *J. Non-Cryst. Solids* 353, 808 (2007).
82. K. Donadel et al., *Mater. Sci. Eng., C* 28, 509 (2008).
83. J. Connolly, T. G. St. Pierre, *J. Magn. Magn. Mater.* 225, 156 (2001).
84. D. P. E. Dickson et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 125, 345 (1993).
85. G. Xiao, S. H. Liou, A. Levy, J. N. Taylor, C. L. Chien, *Phys. Rev. B* 34, 7573 (1986).

86. M. A. Novak, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, S. Soriano, *J. Magn. Magn. Mater.* 294, 133 (2005).
87. B. H. Erné et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 145 (2007).
88. M. Bonini, A. Widenmann, P. Baglioni, *Physica A* 339, 86 (2004).
89. T. Hirai, J. Kobayashi, I. Komasa, *Langmuir* 15, 6291 (1999).
90. R. F. Ziolo et al. *Science* 257, 219 (1992).
91. R. M. Silverstein, Webster F. X., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Ed. John Willey and Sons Inc. 6a Ed., New York (1997).
92. S. Boldish, W. White, "American Mineralogist", 83,865-871, (1998).
93. A. I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodríguez, V. Sosa, P. Quintana, "Películas Delgadas de CdS: Preparación y Comparación de Propiedades Usando Diferentes Técnicas de Depósito", *Superficies y Vacío* 10, 15-19, (2000).
94. J. Larionova et al., *Inorg. Chim. Acta* 361, 3988 (2008).
95. M. Garza, V. González, "Obtención de Materiales Híbridos Nanoestructurados y Descripción de sus Propiedades Magnéticas"; *Premio de Investigación en Ciencias Exactas UANL*, (2010).
96. B. Martínez, X. Obradors, L1. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* 80, 181 (1998).
97. G. G. Kenning, D. Chu, R. Orbach, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2923 (1991).
98. A. Fukaya et al., *J. Appl. Phys. Lett.* 89, 7053 (2001).
99. S. K. Mandal, T. K. Nath, A. Das, R. K. Kremer, *Appl. Phys. Lett.* 89, 162502 (2006).

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de síntesis del poli-(3,3'-bicarbazil-N,N')-octano.....	13
Figura 2. a) Estructura del oligómero obtenido por condensación aldólica del 2,5-bis-(octiloxi) tereftaldehído con la acetona, b) fotoluminiscencia oligómero, (excitación con luz de 350 nm).	14
Figura 3. Estructura propuesta para el poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona).	15
Figura 4. Ejemplos de polímeros semiconductores.....	16
Figura 5. Bandas de conducción, de valencia y de energía (<i>band gap</i>) características de los materiales.....	17
Figura 6. Valores de conductividad para materiales.	17
Figura 7. El traslape de orbitales p_z produce deslocalización de electrones $-\pi$, se conocen así porque resultan de enlaces π	19
Figura 8. Traslape de orbitales p_z en compuestos aromáticos.....	19
Figura 9. Estructura conjugada del poliacetileno	20
Figura 10. Esquema de estados degenerado de igual energía, (a) el trans-poli-(acetileno), (b) polímero dopado, C=soliton (responsable de la conducción).	20
Figura 11. Estructura química del antraceno.....	21
Figura 12. Conductividad de algunos polímeros conjugados [47]	21
Figura 13. Mecanismo de la reacción de condensación aldólica.....	23
Figura 14. Representación de la orientación de los espines de los electrones	25
Figura 15. Esquema de la estructura de la magnetita representando los lugares octaédricos y tetraédricos que serán ocupados por iones férricos y ferrosos. En a) se muestra un modelo poliedral, en b) un modelo de esferas sólidas en donde su celda unidad se encuentra acotada por líneas punteadas y en c) un modelo de esferas sólidas de los arreglos octaédricos y tetraédricos.	31
Figura 16. Muestra la orientación de los momentos paramagnéticos de espín para los iones Fe^{2+} y Fe^{3+}	33
Figura 17. Magnetita en ausencia de polímero.....	40
Figura 18. Espectroscopio de IR, Nicolet 6700.....	44
Figura 19. Espectroscopio de U.V. - vis., Perkin Elmer Lambda 35.....	45
Figura 20. Equipo de Fluorescencia, Perkin Elmer LS 55	46
Figura 21. Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, TITAN.....	47
Figura 22. Materiales nanocompuestos obtenidos por reacción consecutiva: a) 75P-25 Fe_3O_4 ,	49
Figura 23. Materiales nanocompuestos obtenidos por reacciones simultáneas: a) In.75P-25 Fe_3O_4 , b) In.85P-15 Fe_3O_4 , c) In.95P-05 Fe_3O_4	50
Figura 24. Espectros FTIR de muestras obtenidas mediante reacciones consecutivas: a) polímero, b) 90P-10 Fe_3O_4 , c) 75P-25 Fe_3O_4 . Las líneas punteadas sirven como referencia para observar movimientos de bandas.....	51
Figura 25. Espectros FTIR de muestras obtenidas mediante reacciones simultáneas: a) polímero, b) In.95P-5 Fe_3O_4 , c) In.85P-15 Fe_3O_4 , d) In.75P-25 Fe_3O_4 . Las líneas verticales permiten observar posibles movimientos de bandas.....	51
Figura 26. Espectros de infrarrojo correspondientes a: a) Polímero, b) Magnetita, c) Compósito 75P-25 Fe_3O_4	52
Figura 27. Representación del copolímero obtenido de unidades repetitivas de cetonas α - β insaturadas y β -hidroxicetonas.....	54

Figura 28. Representación esquemática de las posibles interacciones entre las nanopartículas y las macromoléculas. (a) Anillo aromático – superficie, (b) Grupo hidroxilo – superficie.....	55
Figura 29. Espectros de U.V.-vis. de reacciones consecutivas de las muestras: a) Polímero, b) 75P-25Fe ₃ O ₄ , c) 90P-10Fe _e O ₄	56
Figura 30. Espectros de U.V.-vis. de reacciones simultáneas de las muestras: a) Polímero, b) In.95P-5Fe ₃ O ₄ , c) In.85P-15Fe _e O ₄ , d) In. 75P-25Fe ₃ O ₄	57
Figura 31. Gráficas de las secciones de los espectros U.V.-vis. en forma de A ² vs. E(eV), utilizadas en el cálculo del ancho de banda prohibida. En cada gráfica se indica la muestra de que se trata.	58
Figura 32. Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de los nanocompuestos: a) 95P-5Fe ₃ O ₄ , b) 75P-25Fe ₃ O ₄ , c) 90P-10Fe ₃ O ₄	60
Figura 33. Espectros de fluorescencia de la magnetita (a: excitación, a': emisión) y polímero (b: excitación, b': emisión)	61
Figura 34. Espectros de fluorescencia del nanocompuesto 75P-25Fe ₃ O ₄ . (a.a') excitación y emisión respectivamente de transición 1 y (b.b') excitación y emisión respectivamente de transición 2.	62
Figura 35. Posibles transiciones electrónicas producidas por excitación con energía electromagnética en el rango U.V.-vis. de los materiales estudiados. E _g representa el ancho de banda calculado mediante espectroscopia de U.V.-vis.....	63
Figura 36. Imágenes de HRTEM de la muestra 75P-25Fe ₃ O ₄ , (a) 145 kX, (b) 245 kX	65
Figura 37. Medición de tamaños de las nanopartículas, a) ovoides para el cálculo del diámetro, b) distribución Gaussiana de los diámetros de las nanopartículas.	66
Figura 38. Imágenes de HRTEM obtenidas para las muestras 75P-25 Fe ₃ O ₄ , que muestran en (a) la presencia de un arreglo regular de átomos a 620 kX. En (b) se muestra la imagen de la zona indicada en (a), luego de ser filtrada utilizando transformación de Fourier. El inserto mostrado en la figura (b) corresponde a la imagen filtrada en el plano de Fourier. El vector B corresponde al eje de zona de la imagen.....	68
Figura 39. Imagen de HRTEM de la muestra 75P-25 Fe ₃ O ₄ , obtenida a: (a) 490kX. En (b) se muestra la imagen filtrada utilizando transformación de Fourier. El inserto mostrado en la figura (b) corresponde a la imagen en el plano de Fourier. El vector B corresponde al eje de zona de la imagen.	69
Figura 40. Imágenes de HRTEM de la muestra 75P-25Fe ₃ O ₄ , donde se pueden apreciar partículas con forma similar a nanoalambres o nanotubos a: (a) 56 kX y (b) 115kX..	70
Figura 41. Imagen de HRTEM de la muestra 75P-25Fe ₃ O ₄ : (a) imagen tomada a 490 kX, donde se puede observar un nanoalambre o nanotubo y (b) imagen filtrada de la región señalada por el recuadro.	71
Figura 42. Imágenes de HRTEM de la muestra In.75P-25 Fe ₃ O ₄ , obtenidas a: (a) 43 kX y (b) 245 kX.	72
Figura 43. Imágenes de HRTEM obtenidas de la muestra In.75P-25 Fe ₃ O ₄ , que muestra en (a) y (b) una zona seleccionada de la Figura 38 (b), que son observadas a 620 kX. El inserto mostrado en las figuras corresponde a la imagen de la zona seleccionada en el plano de Fourier.	73
Figura 44. Lazo de histéresis obtenido de la muestra 75P-25 Fe ₃ O ₄ a una temperatura de 1.9 K, en presencia de un campo magnético de 5 T.	74
Figura 45. Curvas ZFC (círculos sólidos) y FC (círculos huecos) de la magnetización en función a la temperatura, obtenida de la muestra 75P-25 Fe ₃ O ₄ , a un campo magnético constante de 100 Oe.	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estructura cristalina y propiedades magnéticas de algunos óxidos de hierro [75]	29
Tabla 2. Planos cristalográficos y su correspondiente distancia interplanar, de una muestra de magnetita pura, obtenidos por difracción de rayos X. [74]	31
Tabla 3. Reactivos y Disolventes	37
Tabla 4. Composiciones de las muestras de materiales nanocompuestos Polímero/Magnetita	38
Tabla 5. Cantidades requeridas de sales inorgánicas para la síntesis de cada muestra de material nanocompuesto Polímero / Magnetita	39
Tabla 6. Asignación de las bandas de absorción del infrarrojo de los espectros del polímero, magnetita y el nanocompuesto 75P-25Fe ₃ O ₄ [91].	53
Tabla 7. Energías de banda prohibida (óptica), calculadas para el polímero y los cinco compósitos	58
Tabla 8. Máximos de los espectros de emisión de magnetita, polímero y el compuesto 75P-25Fe ₃ O ₄ .	62

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Se muestra la metodología de síntesis de los materiales nanocompuestos polímero/Fe ₃ O ₄ , vía co-precipitación <i>in situ</i> mediante reacción consecutiva.....	41
Esquema 2. Metodología de síntesis para la obtención de los materiales nanocompuestos vía co-precipitación <i>in situ</i> mediante reacciones simultaneas.....	42