

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

E.A.P. DE FÍSICA

**Estudio dinámico de las propiedades magnéticas de las
nanopartículas de maghemita (γ -Fe₂O₃) de 5 nm.**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Juan Adrián Ramos Guivar

ASESOR

Ángel Bustamante Domínguez

Lima – Perú

2013

Asesor de Tesis: Dr. Ángel Bustamante Domínguez

Miembros del jurado:

Presidente del jurado: Mg. Jesús Flores Santibáñez

Miembro del Jurado: Lic. Miriam Mejía Santillan

Miembro suplente: Lic. Andrés Díaz Sandoval

Índice General

Resumen	7
Introducción	8
I. Conceptos Previos	9
Capítulo 1 Propiedades Estructurales de la Maghemita	10
Capítulo 2 Propiedades Magnéticas de la Maghemita	13
Maghemita Macrocrystalina	15
Maghemita Nanocrystalina	16
II. Parte Experimental	20
Capítulo 3 Preparación de la Muestra	21
Magnetita Precursora	22
Nanomagemita	24
Capítulo 4 Técnicas Utilizadas para la Caracterización Estructural	27
4.1 Difractometría de Rayos-X	27
4.1.1 Ley de Bragg	27
4.1.2 Difractómetro de Rayos-X	29
4.2 Espectroscopía Raman	30
4.2.1 Espectrómetro Raman	33
4.3 Microscopia Electrónica de Transmisión	34
Capítulo 5 Técnicas Utilizadas para la Caracterización magnética	36
5. 1. El Efecto Mössbauer, energía de retroceso y ancho de línea	36
5.1.1 Interacciones Hiperfinas	38
5.1.2 Corrimiento isomérico	38
5.1.3 Desdoblamiento Cuadrupolar Eléctrico	40
5. 1.4 Interacción Hiperfina Magnética	41
5.1.5 Relajación Espín-Red	45
5.1.6 Relajación Espín-Espín	45

5.1 .2 Instrumentación utilizada en la Espectroscopía Mössbauer	45
5.2 Sistema de Medición de Propiedades magnéticas	49
III. Resultados y Discusiones	52
Capítulo 6 Caracterización Estructural, Morfológica y magnética de las nanopartículas de γ - Fe_2O_3	53
6.1 Caracterización Estructural de las nanopartículas de γ - Fe_2O_3	53
6.2 Caracterización de las nanopartículas de γ - Fe_2O_3 por espectroscopía Raman	55
6.3 Caracterización morfológica de las nanopartículas de γ - Fe_2O_3 por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	56
6.4 Caracterización magnética de las nanopartículas de γ - Fe_2O_3 por Espectroscopía Mössbauer (EM)	58
6.5 Caracterización magnética de las nanopartículas de γ - Fe_2O_3	61
Conclusiones	65
APENDICE A: Métodos de preparación de nanopartículas magnéticas como maghemita y su influencia sobre sus propiedades magnéticas	67
APENDICE B: Publicaciones	76
Referencias	77
Agradecimientos	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Una funcionalización de una nanopartícula de maghemita	8
Fig. 2. El empaquetamiento del cristal en la estructura de maghemita	10
Fig. 3. Representación esquemática para los sitios octaédricos y tetraédricos	11
Fig.2.1 Espectro Mössbauer de maghemita: bien cristalizada a RT	15
Fig.2.2 Evolución térmica del espectro Mössbauer de las nanopartículas magnéticas de maghemita	17
Fig. 2.3 La curva describe el perfil de la energía magnetocristalina	18
Fig. 3.1. Reactivos utilizados en el proceso químico de co-precipitación.	23
Fig. 3.2 Proceso de Centrifugación y obtención de la solución coloidal del precursor magnetita	24
Fig. 3.3 Cambio del pH del hidrosol	25
Fig. 3.4 Obtención de las nanopartículas de maghemita	25
Fig. 3.5 Obtención de la muestra en polvo	26
Fig. 4.1.1a) Haces incidentes y reflejados en los planos	28
Fig. 4.1.2 Difractogramas de Rayos-X de las muestras en polvo de óxidos Fe ^{III}	29
Fig. 4.1.3 (a) Equipo Bruker D8 de Difracción de Rayos-X con radiación K _{α1}	30
Fig 4.2.1. Representación entre niveles de energía	32
Fig. 4.2.2 Diagrama esquemático	34
Fig. 4.5 Diagrama esquemático de los principales componentes de MET.	35
Fig. 5.1.1 Retroceso en un núcleo libre durante una emisión de rayo gamma	36
Fig. 5.1.2. Distribución de energía de rayos gamma	37
Fig. 5. 1. 3 Corrimiento isomérico para la fuente y el absorbente	38
Fig. 5.1.4 Desdoblamiento Cuadrupolar	40
Fig. 5.1.5 Interacción magnética hiperfina	44
Fig. 5.1.6 Esquema del Espectrómetro Mössbauer	46
Fig. 5.1.7 El decaimiento del Co ⁵⁷ al Fe ⁵⁷ . E. C. denota captura electrónica	46

Fig. 5.1.8 Espectrómetro Mössbauer	48
Fig. 5.2.1 Esquema de salida de voltaje en un sensor SQUID	49
Fig. 5.2.2 Esquema de una medida mediante un sensor SQUID	50
Fig. 5.2.4 Fig. 5.2.4 Equipo MPMS-SQUID XL perteneciente al Laboratorio Cavendish de la Universidad de Cambridge (UK).	51
Figura 6.1.1 a) Patrón de Difracción de Rayos X de la muestra de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	54
Fig. 6.2.1. Espectro Raman de las nanopartículas magnéticas de maghemita	55
Fig. 6.3.1 a) Imagen MET que muestra la distribución de tamaños de grano para la muestra de nanopartículas de maghemita	56
Fig. 6.3.2 Imagen MET de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	57
Fig. 6.4.1 a) Espectro Mössbauer de nanopartículas de maghemita	53
Fig. 6.4.2 Espectro Mössbauer a 4.2 K mostrando los dos campos magnéticos típicos de la maghemita	59
Fig. 6.5.1 Curvas de Histéresis de los nanocristalitos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con temperaturas a 10 K y 290 K.	61
Fig. 6.5.2 Ajuste de la curva de histéresis a temperatura de ambiente de las nanopartículas magnéticas de maghemita	62
Fig. 6.5.3 Dependencia de la temperatura del momento magnético en los casos ZFC y FC con campo aplicado de 500 Oe para partículas de 5,7 nm	64
Fig. A.1. Imágenes TEM de nanopartículas de maghemita	68
Fig. A.2. Microscopia Electrónica de barrido de pequeñas esferas de óxido de silicio sintetizadas por el método sol-gel	69
Fig. A.3. Microgramas SEM de monodominios elipsoidales de hematita	72
Fig. A.4. Estructura microscópica de una microemulsión	73
Fig. A.5. Representación esquemática de un tensoactivo	73
Fig. A.6. Diagrama de fases de una microemulsión	74

Resumen

En la presente tesis, hemos sintetizado y caracterizado nanopartículas magnéticas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con el objetivo de aprender el método de síntesis de co-precipitación y estudiar sus propiedades estructurales y dinámicas a través de medidas magnéticas. Para la preparación fue necesario preparar primero la magnetita precursora, la cual fue oxidada al ajustar el pH de la solución química a $\text{pH}=3,5$ alrededor de 80°C en un medio ácido. El valor promedio del diámetro de las nanopartículas magnéticas de maghemita (en adelante llamaremos la nanomaghemita) fueron calculadas usando la ecuación de Debye-Scherrer tomando el ancho de línea del difractograma de rayos-X y su valor medio fue de 5,7 nm. Las medidas de Espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente muestran una relajación superparamagnética. Además, medidas Mössbauer a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K) y a la temperatura de helio líquido (4,2 K) fueron llevadas a cabo con el objetivo de encontrar los campos magnéticos hiperfinos típicos de la maghemita y así descartar la presencia de algún porcentaje de magnetita. Las curvas de magnetización en procesos Field Cooling (FC, con campo) y Zero Field Cooling (ZFC, enfriamiento sin campo) medidos con un campo externo de 500 Oe indican una temperatura de bloqueo de 105,3 K. Las medidas de magnetización también muestran coercitividad cercana a cero a temperatura ambiente (TA). Las imágenes MET confirman que las nanopartículas poseen diámetros más pequeños que 10 nm, los cuales están de acuerdo con los patrones de Difracción de rayos-X y los datos de magnetización.

Introducción

Actualmente materiales magnéticos a escala nanométrica, tales como maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), han capturado la atención de muchos investigadores debido a su importante utilidad en diferentes áreas de la nanotecnología moderna. Algunas aplicaciones son por ejemplo, en ferrofluidos, abastecimiento de materiales magnéticos de alta densidad, dispositivos electrónicos de alta frecuencia, alta capacidad para producir magnetos permanentes, refrigerantes magnéticos, mejoramiento en el contraste de Imágenes de Resonancia Magnética (IRM) [1], separaciones biomagnéticas, y tratamiento de hipertermia o envío de fármacos (drug delivery) [2]. Además, las nanopartículas de maghemita son consideradas un campo significativo de investigación en Medicina, debido a su no-toxicidad y debido a que su superficie puede ser modificada mediante el proceso denominado “funcionalización” (Fig.1), y al hecho de que son fácilmente controladas y guiadas por un campo magnético externo, ellas pueden ser conducidas dentro del fluido sanguíneo para terapias de cáncer [3].

En esta tesis, se reporta la síntesis de nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ menores a 10 nm en diámetro. La morfología y microestructura son discutidas en base a las medidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Difracción de Rayos-X, y por análisis vibracional Raman. Adicionalmente, estudios magnéticos son discutidos con ayuda de las medidas magnéticas y espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente, nitrógeno líquido (77 K) y a helio líquido (4,2 K).

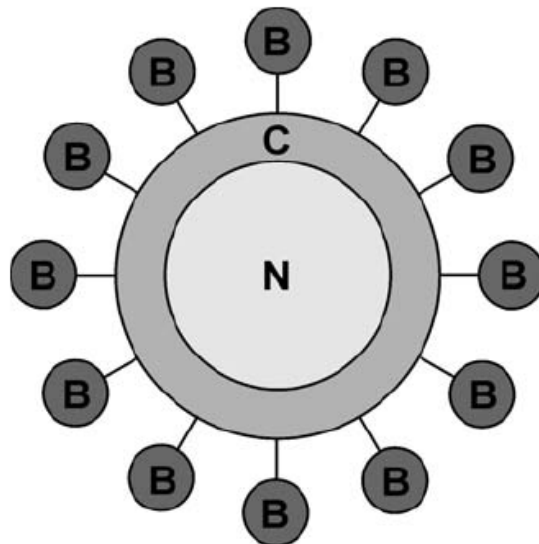


Fig. 1. Una funcionalización de una nanopartícula de maghemita (N). La superficie de la partícula es cubierta con sustancias químicas (C, ejemplo: dextran, PVA, sílice) las cuales sirven ambas como una capa para la partícula de los ambientes inhospedables de los alrededores y para un enlace de varias moléculas bioactivas (B), modelo core-shell (núcleo-coraza).

Parte I

Conceptos Previos

Capítulo 1

Propiedades estructurales de la maghemita

Generalmente, existen cuatro polimorfos cristalinos de óxidos de Fe (III), los cuales están bien reconocidos hasta ahora [4,5]: α -Fe₂O₃, nombrada como hematita, la cual muestra una estructura hexagonal centrada romboédricamente de tipo corondum (grupo espacial *R3c*); β -Fe₂O₃ el cual posee una estructura cubica centrada en las caras (grupo espacial *Ia3*); γ -Fe₂O₃, conocido como maghemita, con una estructura cúbica espinel; y ϵ -Fe₂O₃ exhibiendo una estructura ortorrómbica (grupo espacial *Pna2₁*). La maghemita es un material magnético de color marrón-rojizo oscuro, es la fase más importante de las mencionadas anteriormente debido a que es ampliamente utilizada en muchas aplicaciones tecnológicas como en pigmentos magnéticos en grabación o almacenamiento de información [6,7], en catálisis [8], fluidos magnéticos [9], pinturas protectoras anticorrosivas [10], sensores de gas [11], dispositivos magnético-ópticos [12], refrigeración magneto-calórico [13], y en estudios de tunelamiento cuántico macroscópico [14].

El descubrimiento de la maghemita nos lleva a los primeros veinte años del siglo XX cuando Baudisch y Welo primeramente identificaron su naturaleza cubica por Difracción de Rayos-X [15].

Desde ese tiempo, maghemita es usualmente descrita como una estructura espinel inversa deficiente en cationes, con una celda unitaria en la cual los átomos de hierro trivalentes son distribuidos sobre los sitios de la red tetraédricos y octaédricos (ver Fig. 2 y Fig. 3). Su parámetro de red, *a*, varía de 8,33 Å a 8,38 Å dependiendo del método de síntesis y del tamaño promedio [16].

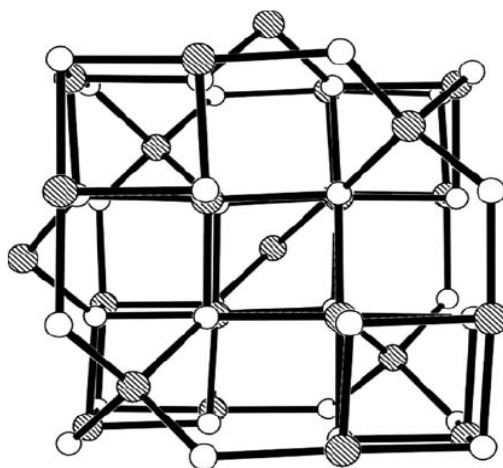


Fig. 2. El empaquetamiento del cristal en la estructura de maghemita (grupo especial *P4₁32*)-la vista dentro de (100)- con círculos sombreados representando los átomos de hierro y círculos blancos representando los átomos de oxígeno. Reimpresión del artículo [2], R. Zboril et al., *Chem. Mater.* 14, 969 (2002). © 2002, American Chemical Society.

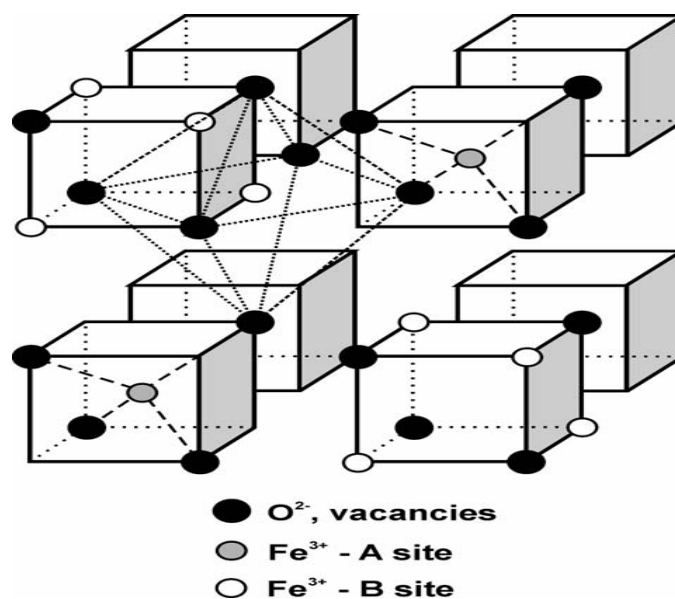
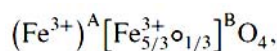
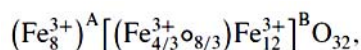


Fig. 3. Representación esquemática para los sitios octaédricos y tetraédricos no-equivalentes en la estructura de maghemita. Reimpresión del artículo [2], R. Zboril et al., *Chem. Mater.* 14, 969 (2002). © 2002, American Chemical Society.

Su fórmula estequiométrica puede ser escrita como:



O equivalentemente como:



Donde () representa los sitios tetraédricos (Sitio A), [] representa los sitios octaédricos (Sitio B) y o denota las vacancias [17]. En otras palabras, $64/3$ de los iones de Fe^{3+} por celda unitaria son distribuidos entre los 8 sitios tetraédricos y 16 octaédricos y $8/3$ a los sitios por celda unitaria con vacancias.

Los iones férricos ocupan sitios octaédricos y tetraédricos en el ratio de 1:1,67. Se deduce de las ecuaciones estequiométricas que las vacancias están solo localizadas sobre los sitios octaédricos, lo cual establece una carga neutra de la estructura total.

Las diversas distribuciones de estas vacancias sobre los sitios octaédricos resultan en diferentes simetrías cristalinas para la maghemita, las cuales son diferenciadas utilizando los patrones de Rayos-X. Tres configuraciones de vacancias han sido consecuentemente propuestas a tomar lugar en la estructura de la maghemita [18,19].

Sus arreglos pueden por lo tanto conducir a un ordenamiento magnético con simetría tetragonal (grupo espacial cristalino $P4_32_12$) o a la maghemita cúbica ordenada parcialmente (grupo espacial cristalino $P4_132$) o ellas pueden ser distribuidos aleatoriamente en una maghemita cúbica desordenada (grupo espacial cristalino $Fd\bar{3}m$). Por tanto, ha sido propuesto que el ordenamiento de las vacancias en los sitios octaédricos cambien la simetría de la fase espinel de la cubica $Fd\bar{3}m$ a la tetragonal $P4_32_12$ o ocurre sin ninguna distorsión remarcable de una celda cubica debido a que esta solo invoca el cambio del grupo espacial cubico $Fd\bar{3}m$ al tetragonal $P4_32_12$.

La transformación del grupo espacial cubico $Fd\bar{3}m$ al tetragonal $P4_32_12$ es bastante evidente en un espectro infrarrojo de maghemita debido a que esta induce bandas adicionales predominantemente en los bien resueltos de alta frecuencia a $500-700\text{ cm}^{-1}$ [20]. Por el otro lado, la identificación y distinción de la maghemita cúbica y tetragonal se realiza a través de las medidas de Difractometría de Rayos-X [21,22].

En la simetría tetragonal, los valores de los parámetros de red “a” y “c”, caracterizan la celda unitaria encontrando que estos valores son iguales a $8,3498\text{ \AA}$ and $24,9960\text{ \AA}$, respectivamente [23]. Este resultado nos da un cociente igual a $c/a \approx 3$.

Hasta este punto, es muy importante recalcar que la estructura espinel de la maghemita es muy similar a la estructura de la magnetita (e.d., Fe_3O_4), lo cual causa dificultades en distinguir una de la otra, especialmente cuando utilizamos Difracción de Rayos-X. En contraste a la maghemita, la magnetita es una mezcla de óxidos de hierro conteniendo ambas valencias de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en una estructura espinel inversa. Existen 32 oxígenos localizados en planos cerrados empaquetados en cada celda unitaria de la magnetita.

En este caso, los iones de Fe^{3+} ocupan ocho sitios intersticiales tetraédricos y 16 octaédricos en igual proporción es decir que los iones permanecen en la siguiente configuración 8 Fe^{3+} and 8 Fe^{2+} [24, 25]. La espectroscopía Mössbauer permite establecer una clara distinción entre los estados divalentes y trivalentes, es un método único como veremos más adelante para identificar fases de magnetita y maghemita.

Capítulo 2

Propiedades magnéticas de la maghemita

Como se ha mencionado, la maghemita posee una estructura espinel inversa en la cual los iones Fe^{+3} están localizados sobre las dos subredes A y B donde A representa los sitios tetraédricos y B los sitios octaédricos. En la estructura de la maghemita, los átomos de hierro que llenan los sitios tetraédricos, poseen momentos magnéticos igual a $4,18 \mu_B$ mientras los átomos de Fe que ocupan los sitios octaédricos tienen momentos magnéticos igual a $4,41 \mu_B$, donde μ_B denota el magnetón de Bohr. La maghemita es considerada un ferrimagneto colineal con un alineamiento antiparalelo no-compensado de los momentos magnéticos A y B los cuales se originan de las interacciones antiferromagnéticas fuertes A-B (interacciones sub-red) y las débiles A-A y B-B [26].

La interacción A-B toma lugar vía los átomos de oxígeno, especialmente vía sus orbitales d. El comportamiento magnético de los momentos magnéticos pertenece a las subredes particulares es por tanto bien descrito al corresponder a vectores de magnetización de las subredes $M_A(T,B)$ y $M_B(T,B)$ el cual principalmente depende de la temperatura, T, y de la intensidad del campo magnético aplicado con densidad de flujo B.

Como se ha mostrado para los iones Fe^{+3} en ferritas espinel, las magnetizaciones de subred y campos hiperfinos apropiados, $B_{hf,A}$ y $B_{hf,B}$, están en estrecha relación resultante en su dependencia de la temperatura. Siguiendo la teoría del Campo Molecular de Weiss y considerando que los espines individuales de los iones Fe^{+3} es igual a $5/2$ en maghemita [27], uno puede finalmente hallar la expresión teórica para $B_{hf,A}$ y $B_{hf,B}$.

Con la asunción de que no hay campo magnético aplicado, las ecuaciones son por lo tanto de la forma:

$$B_{hf,A}(T) = \frac{5}{2} B_{hf,A}(0) B_{5/2} \left[\frac{5}{T} \left(Z_{AA} J_{AA} \langle S_{z,A}(T) \rangle - \frac{5}{3} Z_{AB} J_{AB} \langle S_{z,B}(T) \rangle \right) \right] \quad 2.1$$

Y

$$B_{hf,B}(T) = \frac{5}{2} B_{hf,B}(0) B_{5/2} \left[\frac{5}{T} \left(-Z_{AB} J_{AB} \langle S_{z,A}(T) \rangle + \frac{5}{3} Z_{BB} J_{BB} \langle S_{z,B}(T) \rangle \right) \right] \quad 2.2$$

donde $B_{hf,A}(0)$ y $B_{hf,B}(0)$ son los campos hiperfinos de saturación (en $T=0K$), $B_{5/2}$ representa la función de Brillouin para espín de $S=5/2$ (ver Eq.(3)), J_{ij} ($i, j= A, B$) destacan de las integrales de intercambio (se miden en eV), $\langle S_{z,A}(T) \rangle$ y $\langle S_{z,B}(T) \rangle$ son los valores de esperados del espín y Z_{ij} son los coeficientes relacionados al número de los cationes de los vecinos más cercanos de los cationes A y B.

En la maghemita, las tres integrales de intercambio J_{AA} , J_{AB} , y J_{BB} son negativas y $|J_{AB}| > |J_{AA}| > |J_{BB}|$ [28]. Para aclarar, la función de Brillouin $B_S(x)$ de argumento arbitrario x es definido por:

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right)$$

2.3

Sobre las bases de la teoría de campo molecular clásico, es posible derivar teóricamente la fórmula para la temperatura de Curie de la maghemita, T_C .

$$T_C = \frac{S(S+1)}{3} \left\{ \sqrt{\left(Z_{AA}/AA - \frac{5}{3}Z_{BB}/BB\right)^2 + \frac{20}{3}Z_{AB}Z_{BA}/AB} - \left(Z_{AA}/AA + \frac{5}{3}Z_{BB}/BB\right) \right\}$$

2.4

Como es conocido, la medida experimental directa de la temperatura de Curie de la maghemita no es posible porque su valor excede la temperatura en la cual la maghemita se transforma irreversible en hematita estable termodinámicamente (α -Fe₂O₃). La transformación toma lugar sin un cambio en la composición química pero puede ser inequívocamente documentado mediante la medición de la estructura de las propiedades físicas con ayuda de la difracción de Rayos-X, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia Mössbauer y mediciones magnéticas. La transformación es exotérmica [29] y puede ser monitoreada por análisis térmico diferencial o calorimetría diferencial de barrido [30, 31].

Otro fenómeno importante debido a una disminución del tamaño de la nanopartícula es el superparamagnetismo. El término superparamagnetismo es utilizado para describir el comportamiento de una partícula fina, la cual es hábil, para revertir su momento magnético en el tiempo de escala de la medida.

Cuando el momento de la partícula fluctúa térmicamente entre las orientaciones de los ejes de fácil magnetización, se dice que experimenta una relajación superparamagnética con tiempo de relajación característico, τ . Al disminuir la temperatura, la frecuencia de las fluctuaciones gradualmente decrece, la cual consecuentemente conduce al bloqueo del momento magnético en una dirección particular debido a que la energía térmica es insuficiente para vencer la barrera de anisotropía de la partícula.

En el estado superparamagnético (e.d., el estado anterior a la temperatura de bloqueo), la susceptibilidad, χ_{sp} , de las nanopartículas magnéticas sigue la ley de Curie-Weiss de la forma [32]:

$$\chi_{sp} = \frac{C_{sp}}{T - \Theta_{sp}}$$

2.5

donde C_{sp} es la constante de Curie superparamagnética y Θ_{sp} es la temperatura de Curie superparamagnética. C_{sp} depende del parámetro de muestra considerando que Θ_{sp} es

influenciado por la concentración volumétrica, forma de la muestra, geometría del experimento, interacción interpartícula y campo magnético aplicado [33].

Es importante considerar que la Ec. (2.5) es satisfecha para partículas no-interactuantes con anisotropía uniaxial y campos magnéticos aplicados de baja intensidad.

Maghemita macrocristalina

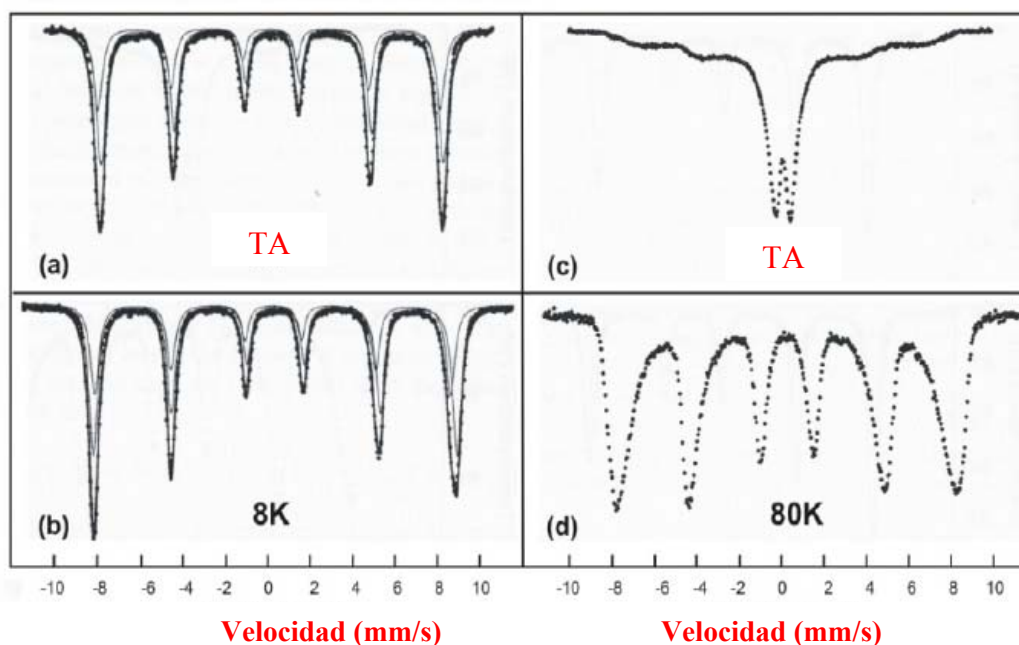


Fig.2.1 Espectro Mössbauer de maghemita: bien cristalizada a TA (a), y a 8 K (b) ajustada con dos sextetos correspondientes a los sitios A y B de acuerdo a los parámetros de la Tabla 2.1, pobremente cristalizada a TA (c), y a 80 K (d). Figura tomada del libro: Robert E. Vandenberghe and Eddy De Grave, Chap. 3 in Mössbauer Spectroscopy – Tutorial Book, Y. Yoshida and G. Langouche (eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.

Crystallinity	T(K)	spectrum	B_{av} (T) or Δ (mm/s)	δ_{Fe} (mm/s)
good	RT	S Fe ³⁺ A	49.9	0.24
		S Fe ³⁺ B	49.9	0.36
	80K	S Fe ³⁺ A	49.9	0.36
		S Fe ³⁺ B	52.9	0.48
	4K	S Fe ³⁺ A	52.0	0.36
		S Fe ³⁺ B	53.1	0.48
medium	RT	S Fe ³⁺ av	30-40	0.28
	80K	S Fe ³⁺ av	45-50	0.45
poor	RT	D Fe ³⁺ av	0.65-0.75	0.35
		S Fe ³⁺ av	30-45	0.45
		D Fe ³⁺ av	0.65-0.75	0.43

Tabla 2.1: Parámetros Hiperfinos representativos de la maghemita. Tabla tomada del Libro: Robert E. Vandenberghe and Eddy De Grave, Chap. 3 in Mössbauer Spectroscopy – Tutorial Book, Y. Yoshida and G. Langouche (eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.

El espectro Mössbauer de una maghemita macrocristalina tomada a diferentes temperaturas por debajo de la temperatura ambiente muestra solo un sexteto asimétrico ancho (Fig. 2.1). Esto implica que los parámetros hiperfinos asociados con los sitios A y B son cercanamente los mismos en magnitud. A temperatura de ambiente, por ejemplo, valores medidos típicos del campo hiperfino, B_{hf} , y el corrimiento isomérico, δ , para el sitio A y el sitio B son como sigue: $B_{hf,A} = 50,0$ T, $\delta_A = 0,25$ mm/s y $B_{hf,B} = 50,5$ T, $\delta_B = 0,35$ mm/s, respectivamente [28].

Como se ha visto de los parámetros mencionados anteriormente, el campo hiperfino y el corrimiento isomérico son más pequeños para el sitio-A que para el sitio-B, lo cual indica una alta covalencia del sitio formado en contraste al último. Además, el perfil del espectro es caracterizado con un desdoblamiento cuadrupolar, ϵ_Q , el cual tiene un valor próximo a cero (e.d., $\epsilon_Q=0$) [34]. Esto es una consecuencia de los sumandos en la expresión para la interacción cuadrupolar para distribuciones aleatorias del vector de campo magnético hiperfino y los ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico bajo un ángulo constante α , igual a $54,74^\circ$, el cual causa que el término $(3\cos^2\alpha-1)$ en la expresión para el corrimiento cuadrupolar desaparezca. En las bases de estos resultados, el espectro Mössbauer de la maghemita bulk es ajustado correctamente con dos sextetos superpuestos.

Se discutirá el efecto de la relajación superparamagnética de las nanopartículas a través de la espectroscopía Mössbauer como en las medidas de la susceptibilidad magnética versus la temperatura. Es importante resaltar que existen diferentes tipos de relajaciones magnéticas tales como spin-spin, spin-red, relajación superparamagnética y oscilaciones magnéticas colectivas, dichos efectos dependen básicamente de la temperatura [35], dichos tipos de relajación magnética serán tratados desde el punto de vista de la Espectroscopia Mössbauer en el capítulo 5.

Maghemita Nanocristalina

Los espectros Mössbauer dependientes de la temperatura de partículas ultrafinas de maghemita son marcadamente diferentes en comparación con aquellos de muestras bien cristalizadas (ver Fig. 2.2). Mientras que los sitios de hierro tetraédricos y octaédricos favorablemente simétricos de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bulk causan que los valores de corrimiento cuadrupolar sean muy cercanos a cero, una simetría de coordinación distorsionada en la superficie de partículas pequeñas de maghemita puede producir un corrimiento cuadrupolar considerable (e.d., $\epsilon_Q \neq 0$) en los espectros desdoblados magnéticamente.

La evolución térmica del espectro Mössbauer de un conjunto de nanopartículas de maghemita es usualmente caracterizado por un doblete cuadrupolar y un sexteto perturbado ligeramente que coexisten juntos en varias proporciones sobre un intervalo de temperatura notable. El rango de una apariencia simultánea de ambas componentes del doblete y sexteto dependen particularmente del tamaño de la partícula, distribución del tamaño de las partículas y el grado de interacciones interpartículas. El área de cada componente es por tanto proporcional al número de átomos de hierro siendo ya sea en un estado no-bloqueado o bloqueado.

Cuando la temperatura decrece, un patrón de seis líneas creciente llega a ser predominante sobre las componentes del doblete, lo cual representa una relajación superparamagnética típica. Esto es, en realidad, una de las formas como distinguir claramente el superparamagnetismo causado por una rotación de espín coherente (e.d., la rotación de Néel) de un fenómeno similar debido a la rotación física de una partícula entera (e.d., la rotación Browniana)[36].

Como se discutió, en un régimen superparamagnético, los espines de partículas pequeñas cambian intensamente su dirección entre dos o más orientaciones significantes correspondiente al mínimo de la energía de anisotropía.

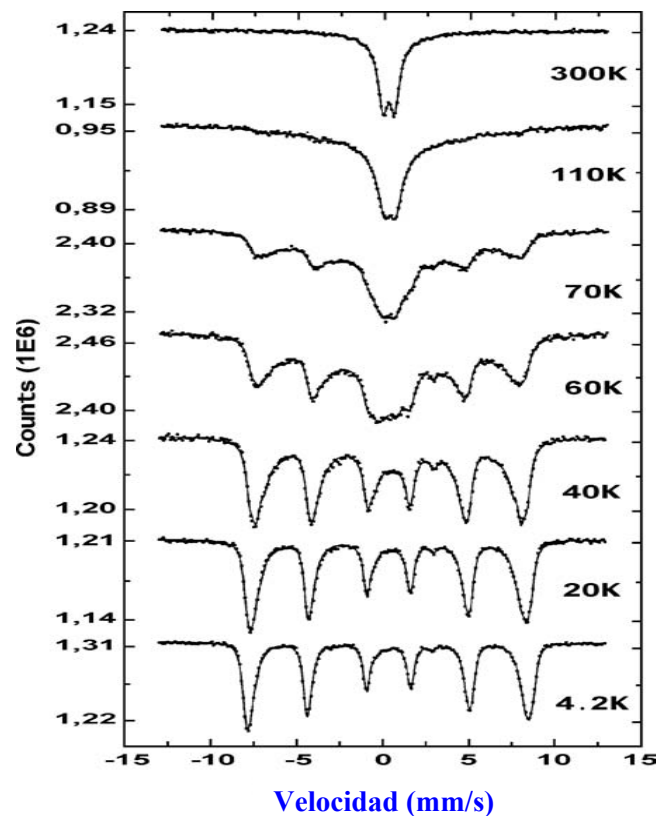


Fig.2.2 Evolución térmica del espectro Mössbauer de las nanopartículas magnéticas de maghemita (4,6 nm de diámetro) dispersas en alcohol polivinílico, preparadas por una co-precipitación de los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} y su oxidación en el medio de HClO_4 . Figura tomada del artículo: E. Tronc et al., *J. Magn. Mag. Mater.* 221, 63 (2000). © 2000, Elsevier Science B.V.

El tiempo promedio en que el momento magnético de la partícula permanece en una dirección particular es llamado tiempo de relajación, τ . En ausencia de un campo magnético aplicado y efectos de interacción, el tiempo de relajación es, de acuerdo al modelo de Brown-Néel, usualmente expresado por la bien conocida fórmula de Néel-Brown de la forma:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E_B}{k_B T} \right] \quad 2.6$$

Donde E_B es la energía de barrera separando dos direcciones de fácil magnetización, k_B denota la constante de Boltzmann, T es la temperatura y τ_0 es el factor exponencial el cual se encuentra en el orden de 10^{-9} a 10^{-11} s para partículas ferromagnéticas y 10^{-11} a 10^{-13} en partículas ferrimagnéticas.

Si asumimos un monodominio uniaxial de partículas ferrimagnéticas no interactuantes, su energía de anisotropía es predominantemente gobernada por un término de energía de anisotropía magnetocristalina (ver Fig. 2.3), el cual está dado en su forma más simple.

$$E_{\text{anis}} = E_B \sin^2 \theta = KV \sin^2 \theta \quad 2.7$$

Donde θ es el ángulo entre el vector de magnetización de la partícula y los ejes de fácil magnetización, K es la constante de energía de anisotropía magnetocristalina y V es el volumen de la partícula. En este caso particular,

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{KV}{k_B T} \right] \quad 2.8$$

Donde $E_B = KV$ es la altura de la barrera de energía el cual representa un mínimo de energía necesario para retornar el momento magnético de la partícula.

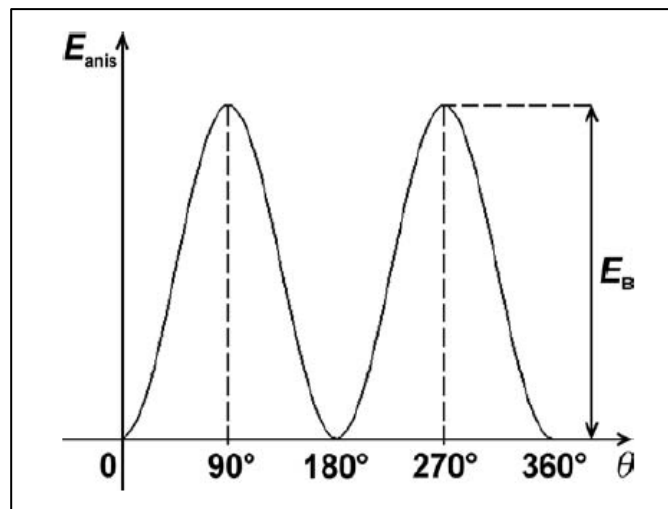


Fig. 2.3 La curva describe el perfil de la energía magnetocristalina. Figura tomada del artículo: Chem. Rev. **2008**, 108, 2064–2110

Donde E_B es la altura de la energía de barrera, la cual representa un mínimo de energía necesario para revertir los momentos magnéticos de las partículas.

Si τ es más corto que el tiempo de medida característico, τ_m , del efecto Mössbauer, el conjunto de nanopartículas magnéticas no-interactuantes exhibe una relajación superparamagnética así como los momentos magnéticos de las partículas individuales espontáneamente saltan entre las orientaciones de los ejes de fácil magnetización. Estas fluctuaciones superparamagnéticas contribuyen a la absorción central del doblete en el espectro

Mössbauer. Cuando la temperatura cae a su valor más bajo, la energía térmica, E_T (e.d., $E_T=K_B T$), llega a ser más pequeño que la energía de anisotropía de la barrera, E_B . Esto es acompañado con un incremento del tiempo de relajación el cual llega a ser más largo que el tiempo de relajación de la medida. Los momentos magnéticos de las nanopartículas congeladas a lo largo de las direcciones particulares dan lugar a un patrón de seis líneas desdoblado magnéticamente (sexteto) en el espectro Mössbauer. Debido a la distribución inevitable en el tamaño de la partícula en la muestra, existe normalmente una distribución ancha de los tiempos de relajación. Estos resultados en una colección de procesos de bloqueo cuasi-independientes corresponden a una distribución de la temperatura de bloqueo.

Como ya ha sido visto el bloqueo de los momentos magnéticos toma lugar en la temperatura de bloqueo. La temperatura de bloqueo para una partícula de volumen V teniendo una simetría uniaxial es definida generalmente como la temperatura para la cual el tiempo de relajación es igual al tiempo del instrumento en el cual se realiza la medición, e.d,

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_M}{\tau_0}\right)}$$

2.9

En espectroscopía Mössbauer, la temperatura de bloqueo es usualmente determinada por la condición de que el área de la componente de bloqueo (e.d., el sexteto) es igual al área de la componente superparamagnética (e.d., el doblete). En otras palabras, una temperatura de bloqueo Mössbauer promedio es definido como la temperatura en la cual la mitad de los átomos de hierro totales tienen sus momentos magnéticos arreglados en el espacio sobre la escala de tiempo de la medición, considerando que los momentos magnéticos de la otra mitad de los átomos de Fe que fluctúan caóticamente dan un valor cero neto de la magnetización.

La temperatura de bloqueo generalmente depende del tamaño de la partícula y morfología, distribución de tamaño y de las interacciones entre las partículas. Ha sido recientemente probado que los métodos de preparación tienen influencia sobre la temperatura de bloqueo.

En resumen, el superparamagnetismo afecta de diferentes formas el espectro Mössbauer correspondiente según sea el valor de $\tau = \tau_{sp}$ en relación al tiempo de medida de esta técnica, que viene dado, aproximadamente, por el tiempo de precesión nuclear de Larmor τ_L (precesión del momento magnético nuclear en el campo hiperfino), de modo que:

- Si $\tau_{sp} \gg \tau_L$, (relajación muy lenta), el superparamagnetismo es poco significativo y se obtienen espectros Mössbauer desdoblados magnéticamente (6 líneas para el Fe^{57}).
- Si $\tau_{sp} \ll \tau_L$, (relajación rápida), el superparamagnetismo es significativo, los sextetos colapsan en una línea o dos líneas anchas en el caso que haya interacción cuadrupolar.
- Si $\tau_{sp} \approx \tau_L$, (relajación intermedia), se obtienen espectros complejos.

Parte II

Parte Experimental

Capítulo 3

Preparación de la muestra

Síntesis de Nanopartículas magnéticas de Maghemita

El método más convencional para obtener magnetita o maghemita es por co-precipitación y es el que fue utilizado para la síntesis de nanopartículas magnéticas de maghemita descritas en esta tesis. Este método consiste en la mezcla de iones férricos y ferrosos en razón molar de 1:2 en soluciones altamente básicas a temperatura ambiente o elevada temperatura. El tamaño o forma de las nanopartículas de óxido de hierro depende del tipo de sal usada (como cloruros, sulfatos, nitratos, percloratos, etc.), de la razón de iones ferrosos y férricos, la temperatura de reacción, el valor del pH, intensidad iónica del medio, y los otros parámetros de reacción (ejemplo. tasa de agitación, velocidad de goteo de la solución básica).

Sin embargo, hemos utilizado esta desventaja de las nanopartículas de magnetita para ser utilizadas en la preparación de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por oxidación o recocido bajo atmósfera de oxígeno. La oxidación no es un factor de influencia importante para la síntesis de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ debido a su propia estabilidad química en ambientes alcalinos o ácidos [37, 38].

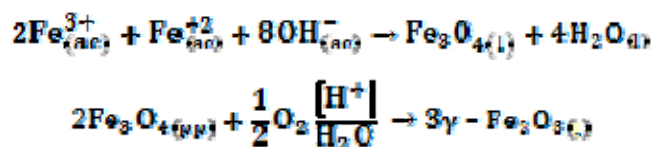
Se han sintetizado nanopartículas magnéticas de maghemita basados en la referencia dada por Kang et al. [39] quienes reportan un síntesis química de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 monodispersas, uniformes y de distribución de tamaño estrecha, el diámetro de las nanopartículas fue de $8,5 \pm 1.3$ nm por co-precipitación sin surfactantes, la reacción en una solución acuosa con una razón molar de $\text{Fe (II)/Fe (III)}=0,5$ y un $\text{pH}= 11-12$, y las suspensiones coloidales de la magnetita puede ser luego directamente oxidada por aeración a las suspensiones coloidales formadas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En contraste, muchas publicaciones recientes han descrito rutas eficientes para obtener nanopartículas monodispersas. Surfactantes como dextran o polivinyl glycol (PVA) pueden ser adicionados en el medio de la reacción o las partículas pueden ser cubiertas en un paso subsecuente [40, 41].

Existen otras rutas químicas utilizadas para las síntesis de nanopartículas magnéticas, algunas de ellas serán descritas en el Apéndice A al final de esta tesis.

METODOLOGÍA DE LA SÍNTESIS

Magnetita Precursora:

1. Primero se llevara a cabo la síntesis de las nanopartículas magnéticas de magnetita Fe_3O_4 como precursor de las nanopartículas de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
2. Para preparar nanopartículas de Fe_3O_4 homogéneas en tamaño y composición, es importante realizar la siguiente reacción:



En una solución acuosa con una razón molar de Fe (II)/Fe (III)=0,5 y un pH=11-12.

3. Volúmenes de 25 mL de agua purificada y 0,85 mL de 12,1 N de HCl y y desoxigenada deben ser mezcladas para obtener una reacción de controlada, y 5,2 g de FeCl_3 (98% de pureza) y 2 g de FeCl_2 serán disueltos en la solución con agitación. (Ver Fig. 3.1. (a)).
4. La solución resultante será adicionada gota a gota en una solución de 250 mL a 1,5 M de NaOH baja rápida agitación. El último paso genera un precipitado negro. (Ver Fig. 3.1. (b)).
5. La paramagneticidad será chequeada in-situ al localizar una magneto cerca del precipitado negro de Fe_3O_4 . (Ver Fig. 3.1. (c)).
6. Opcionalmente, el precipitado puede ser aislado en un campo magnético y los residuos flotantes serán removidos del precipitado por decantación. (Ver Fig. 3.1. (d)).

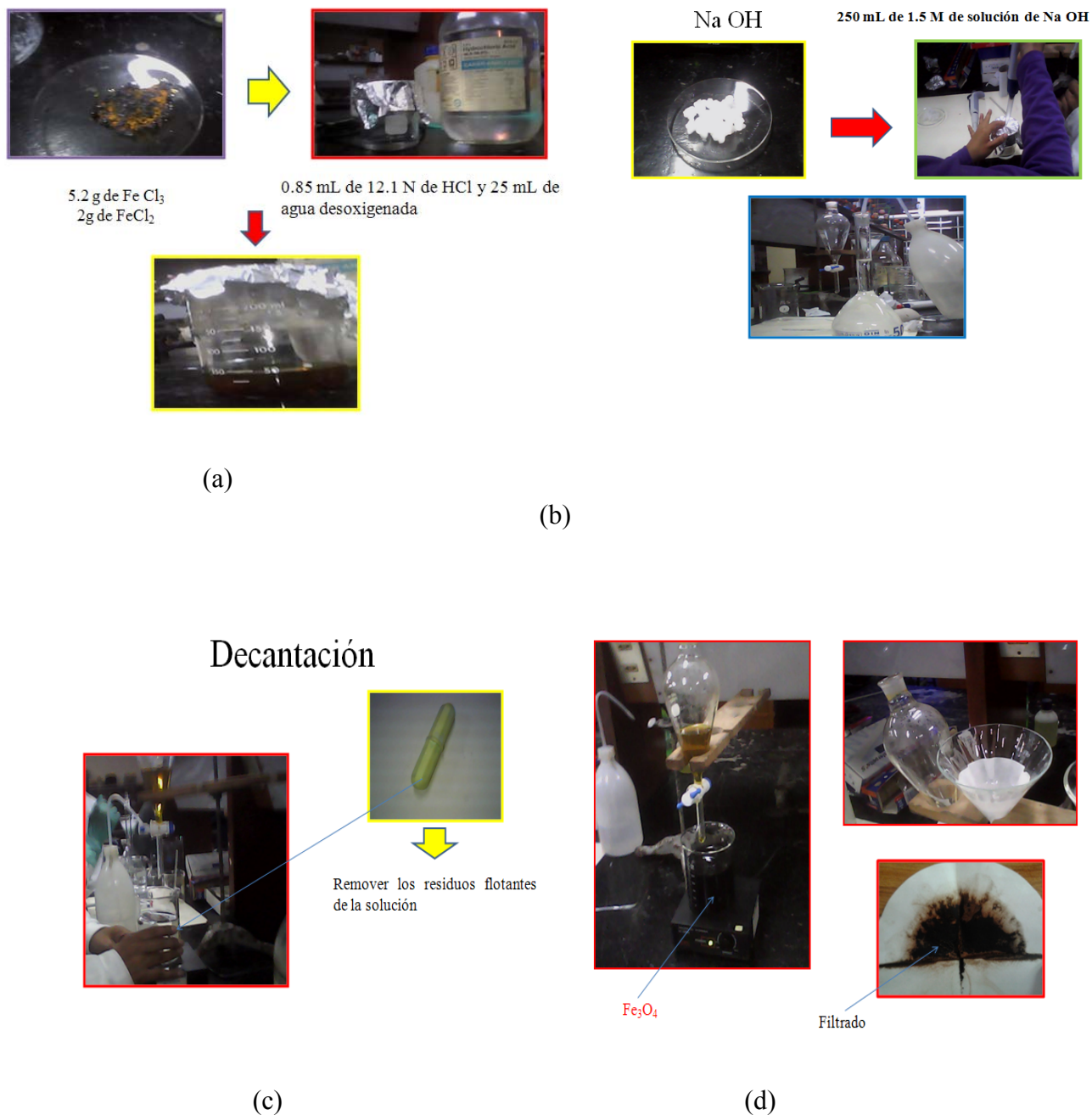


Fig. 3.1. (a) Reactivos utilizados en el proceso químico de co-precipitación. (b) Preparación de la solución de NaOH para la síntesis química. (c) Esquema experimental del proceso de decantación y del magneto utilizado para homogenizar las partículas magnéticas durante la agitación. (d) Proceso de filtrado por decantación de las nanopartículas magnéticas de magnetita.

7. Agua desoxigenada purificada será adicionada al precipitado después de la centrifugación a 4000 rpm con un período

de 30 minutos. Después de repetir este último procedimiento tres veces, 500 mL de solución de 0,01 M de HCl será adicionado bajo precipitado con agitación para neutralizar las cargas aniónicas sobre la nanopartícula.

El resultado será un coloide catiónico transparente claro (hidrosol). (Ver Fig. 3.2).

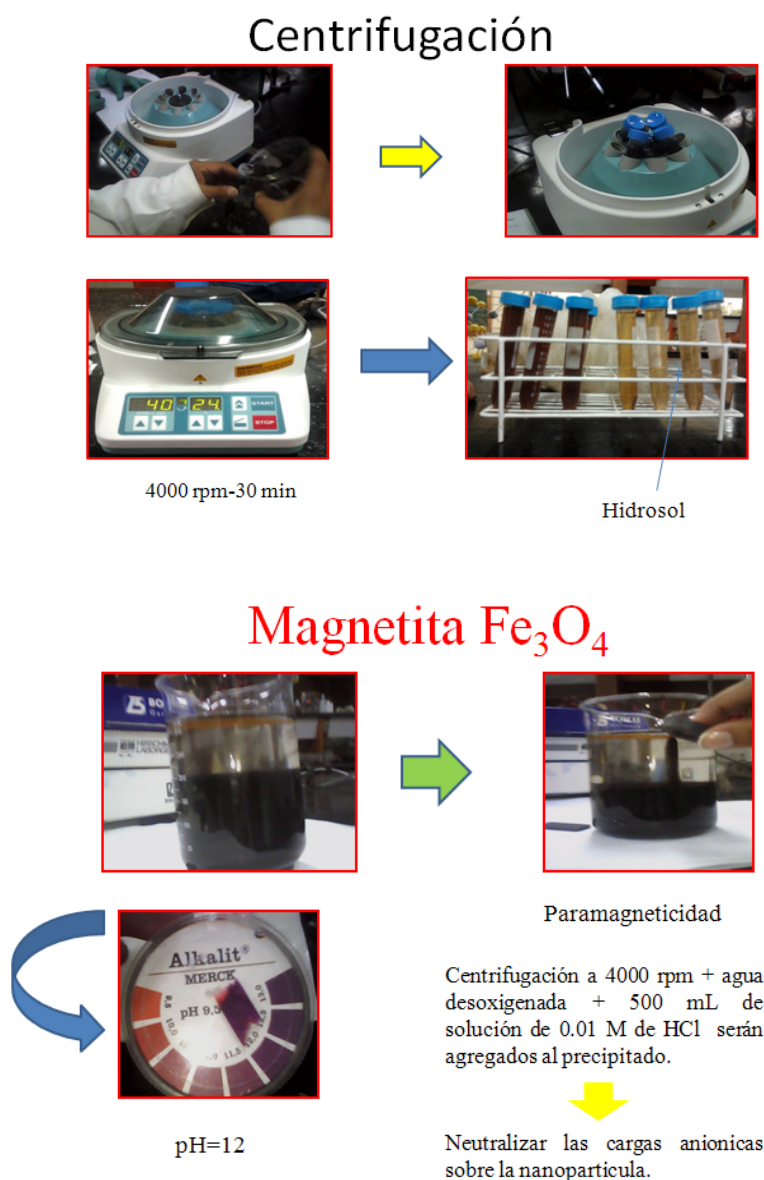


Fig. 3.2 Proceso de Centrifugación y obtención de la solución coloidal del precursor magnetita

Nano-maghemita

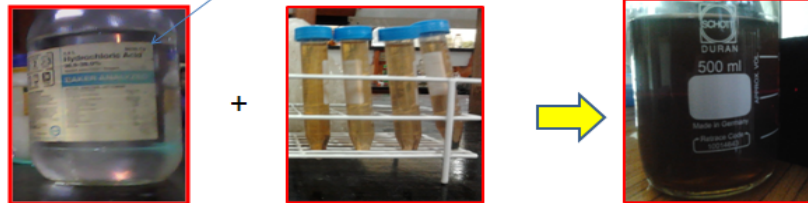
La oxidación de Fe_3O_4 a $\gamma-Fe_2O_3$ será llevada a cabo al ajustar el pH del hidrosol del Fe_3O_4 a un pH alrededor de 3,5.

8.

El hidrosol claro será agitado bajo ventilación (con aire) por 30 min a 100 °C. El color de la solución cambia de

negro azulejo a marrón rojizo. La solución marrón rojiza será enfriada a temperatura ambiente y la solución flotante será juntada después de la centrifugación de 30 min a 4000 rpm. El flotante marrón rojizo claro es un hidrosol de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Ver Fig. 3.3).

HCl concentrado para variar el pH



La oxidación de Fe_3O_4 a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se llevo a cabo al variar el pH de la solución a 3.5 utilizando HCl concentrado.

El hidrosol claro será agitado bajo ventilación (con aire) por 30 min a 100°C . El color de la solución cambia de negro azulejo a marrón rojizo.

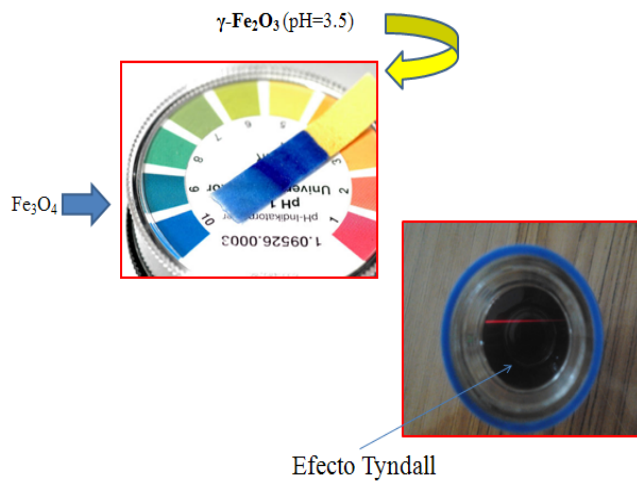


Fig. 3.3 Cambio del pH del hidrosol al agregar HCl y obtención de la maghemita.



Fig. 3.4 Obtención de las nanopartículas de maghemita obtenidas por filtrado y por centrifugación.

Es importante trabajar con la solución obtenida por el método de co-precipitación inmediatamente después del tratamiento térmico a 100 °C, debido a que si no se preserva el material en un envase totalmente hermético, tiende a contaminarse la muestra en estado coloidal. Una observación importante es que en el proceso de filtrado se obtiene más masa que con la centrifugación, pero se debe esperar a que la muestra se oxide a temperatura ambiente, debido a la limitación de la centrifugadora que tiene una capacidad para 6 tubos de 15 mL, lo cual después de dos días de centrifugación nos dió al momento de secar la masa medio gramo de muestra de maghemita, pero hay que ser cuidadosos a la hora de remover el polvo del papel filtro por que se pueden mezclar las partículas deseadas con los pedacitos del papel filtro que se encuentran humedecidos como resultado del proceso químico. (Ver Fig. 3.4).

9. La muestra fue secada a 40°C con el objetivo de obtener un polvo marrón-rojizo utilizando un horno tubular marca LENTON.(Ver Fig. 3.5).



Fig. 3.5 Obtención de la muestra en polvo al realizar el calentamiento en una estufa o en el horno tubular LENTON.

Capítulo 4

Técnicas utilizadas para la caracterización estructural y morfológica

4.1 Difractometría de Rayos-X (DRX)

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones de la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la diferencia de camino es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad [42,43].

4.1.1. Ley de Bragg

La técnica de difracción de rayos X (DRX) tiene su fundamento en la ley de Bragg en el cual, teniendo una distribución de átomos como en la Figura 4.1(a) con sus correspondientes planos de reflexión de rayos X, la ley de Bragg establece que una interferencia constructiva ocurre cuando:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 4.1$$

La ecuación 4.1 relaciona el ángulo incidente de la radiación X en el cristal con la distancia interplanar de la red cristalina “d”. Los valores de d son característicos de la especie cristalina. Ahora bien, cuando un haz de rayos X se hace incidir sobre la muestra en polvo, este se encuentra con una cantidad de partículas orientadas al azar en muchas direcciones, como muestra la Figura 4.1(b). La geometría solo permite detectar los rayos X reflejados bajo un ángulo con relación al nivel de referencia.

Un difractograma como el de la Fig.4.1.1 (d) registra la intensidad de rayos X difractados (reflejados según Bragg) en función del ángulo de barrido 2θ . Para el caso particular de una familia de planos hkl, de acuerdo con esta ley, se tiene [44]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad 4.2$$

Donde el valor de la distancia interplanar d_{hkl} es característica de la estructura de los cristalitas y de los parámetros de red de la muestra que se analiza.

El valor de los planos hkl depende de la longitud de onda λ de los rayos que inciden sobre el plano hkl. Para una muestra en polvo, la distribución espacial de las partículas asegura que cualquier familia de planos hkl se distribuya homogéneamente en todas las direcciones. La geometría de disposición del haz incidente, la superficie de la muestra y el detector solo permite detectar las reflexiones que ocurren en aquellos planos hkl que son paralelos al nivel de referencia.

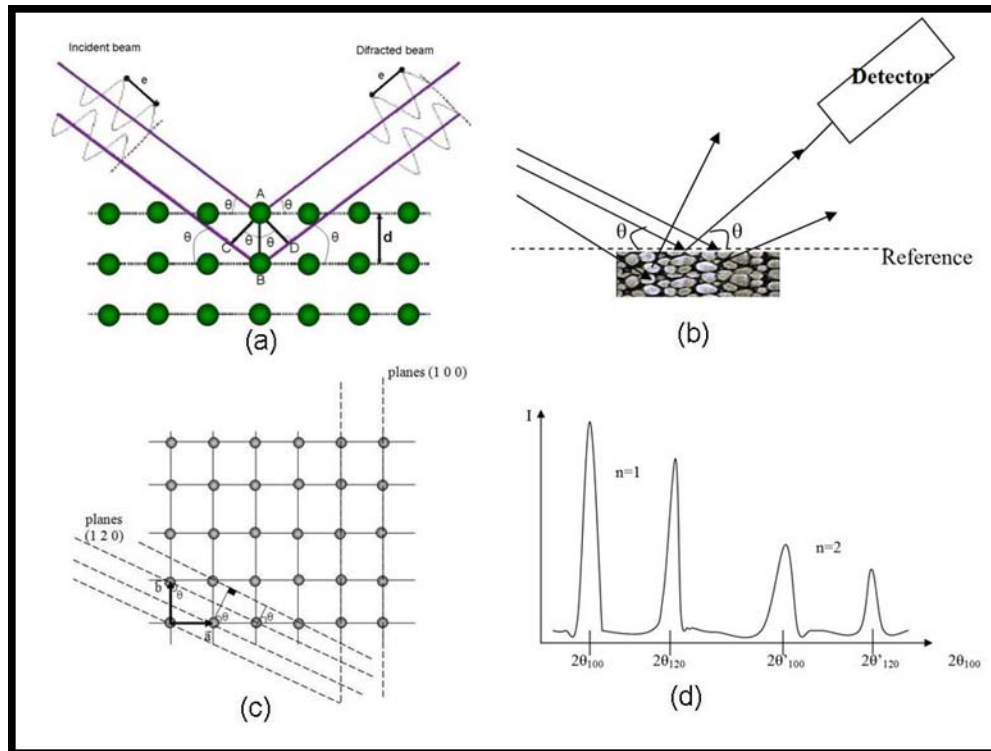


Fig. 4.1.1a) Haces incidentes y reflejados en los planos d correspondientes a un arreglo de átomos, b) Haz de rayos X que inciden sobre una muestra en polvo, debido a que los cristalitas están orientados al azar, los rayos están reflejados en diferentes direcciones, c) Familia de planos en una estructura cristalina donde a , b y c son los parámetros de red, d) Representación de un Difractograma de Rayos-X.

Por difracción de rayos-X también se puede estimar el tamaño promedio de los cristalitas de una muestra en polvo utilizando la aproximación de Scherrer [45]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}}$$

4. 2

Donde λ es la longitud de onda de la radiación $K_{\alpha 1}$ del Cobre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) y θ es el ángulo de Bragg o de difracción. Asumiendo una forma de partícula esférica el diámetro d es obtenido al fijar $k= 0,916$ cuando β es el ancho de la altura máxima media de un pico de difracción (en radianes).

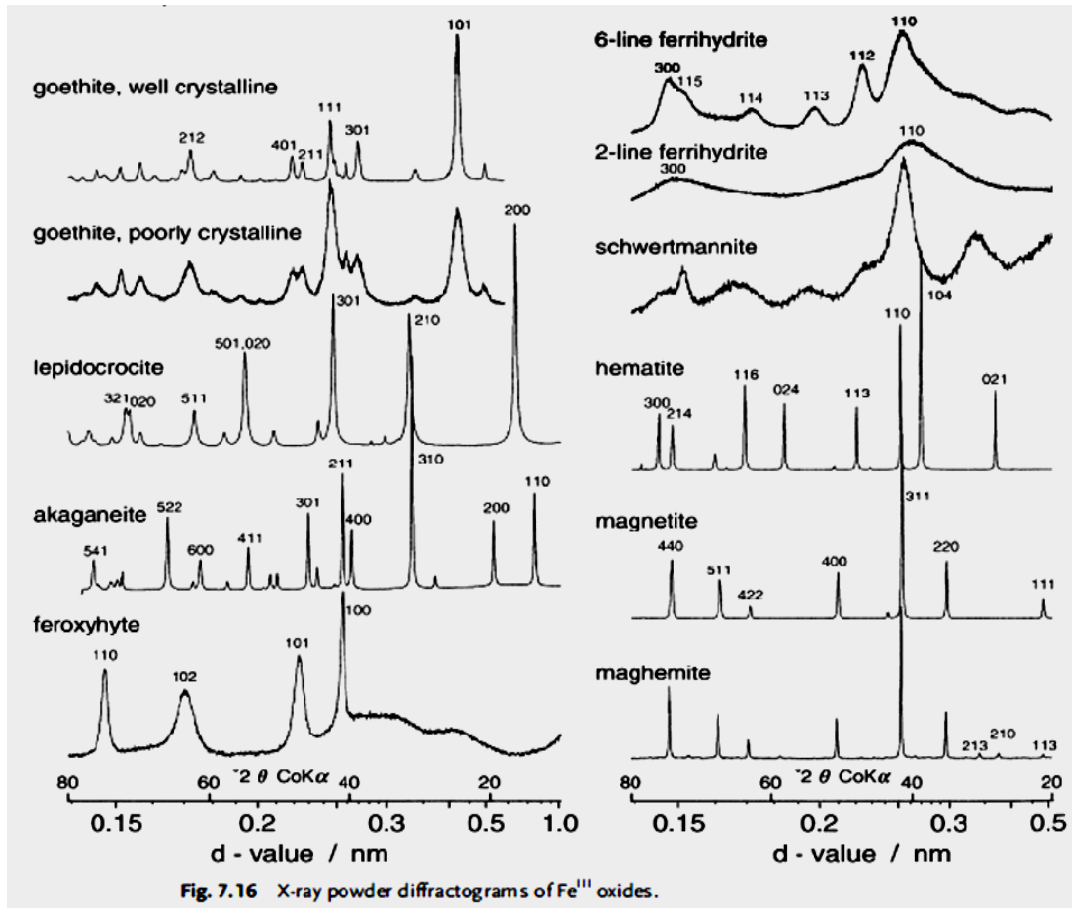


Fig. 4.1.2 Diffractogramas de Rayos-X de las muestras en polvo de óxidos Fe^{III}.

La Fig. 4.1.2 muestra los diferentes patrones de difracción para las muestras en polvo de diferentes óxidos de Fe^{III}, donde todas son muestras en bulk según [46]. Es importante recalcar que a tamaño nanoscópico el ancho de línea de los picos de difracción en un espectro de rayos-X se ensancha como veremos más adelante con el espectro DRX de la muestra en polvo de las nanopartículas magnéticas de maghemita.

4.2 Difractómetro de Rayos-X

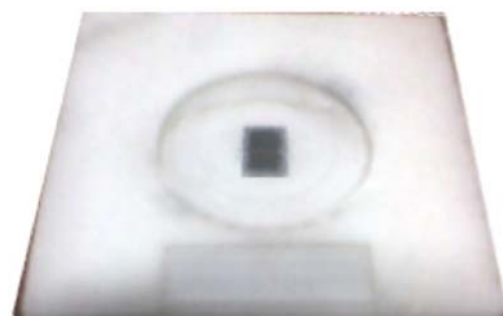
La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Existen varias técnicas para la obtención de un diffractograma de polvo, éste puede ser obtenido usando una cámara de difracción. Sin embargo entre las más usuales está la que usa el difractómetro, equipo que permite el registro electrónico de los haces difractados por una muestra cristalina en polvo al irradiar con un haz de rayos X monocromáticos como el del Cu K_{α1}.

Los métodos fotográficos permiten determinar una serie de parámetros estructurales de la muestra (distancia interplanares, parámetros de red, etc.) a partir de la posición angular de las líneas de difracción sin tener en cuenta sus intensidades relativas. Mientras tanto, el difractómetro es un dispositivo diseñado especialmente para analizar la distribución de las intensidades difractadas por la muestra en función del ángulo de barrido 2θ , los haces difractados son analizados a través de una estrecha ranura de definición por un sistema detector que puede ser un contador proporcional, un contador Geiger Müller o un contador de centelleo [42, 43]. Los pulsos producidos son convenientemente amplificados por un circuito electrónico y se registran finalmente en un escalímetro digital o un registrador gráfico.

La muestra en polvo de nanopartículas magnéticas de maghemita en esta tesis fue analizada en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos utilizando un difractómetro de Rayos-X Bruker D8 con radiación $K_{\alpha 1}$ del Cobre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). El ángulo 2θ de barrido estuvo en el rango de 8° a 80° con un paso de $0,02$ cada 3 segundos. (Ver equipo en la Fig. 4.1.3 (a)). Las muestras fueron trituradas para convertirlas en polvo y colocadas en un portamuestra que se muestra en la figura 4.1.3b, la superficie fue nivelada utilizando una luna de vidrio para evitar fluctuaciones y error de cero durante la medición.



(a)



(b)

Fig. 4.1.3 (a) Equipo Bruker D8 de Difracción de Rayos-X con radiación $K_{\alpha 1}$ del Cobre ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) (b) Portamuestra para muestras en polvo.

4.2 Espectroscopía Raman

Reseña Histórica

- En el año 1928 el físico hindú C. V. Raman descubrió de manera experimental un proceso interesante que proporciona información acerca de los estados cuánticos moleculares; además, dicho proceso está relacionado con las vibraciones y rotaciones moleculares, aunque es esencialmente un proceso de dispersión de la luz.
- Recordando algunos procesos de dispersión tenemos la dispersión Rayleigh ordinaria, por moléculas, en donde la frecuencia dispersada es igual a la frecuencia incidente. En el proceso de fluorescencia, la frecuencia de luz incidente coincide con una frecuencia de absorción de las moléculas dispersoras del gas; este es un proceso de resonancia por medio del cual la molécula se eleva a un estado excitado y, después de permanecer allí un período muy corto, vuelve a emitir luz a una frecuencia diferente.

Efecto Raman

- En el efecto Raman, al incidir un haz de luz (de frecuencia bien definida) sobre un material ocurren, entre otros, dos fenómenos fáciles de observar a simple vista, la reflexión y la refracción. Si la energía correspondiente a la frecuencia de la luz incidente coincide con la energía de transición entre los niveles del medio material y existe algún mecanismo que permita la transferencia de energía de la radiación al medio, entonces se produce la radiación Raman [47]. Es decir, el campo eléctrico oscilante de la radiación incidente provoca una oscilación de la intensidad electrónica en la molécula, efecto que viene representado por la aparición de un momento dipolar eléctrico, magnético, cuadrupolo, etc., oscilantes e incluidos que actúan a su vez, como fuentes de radiación para las dispersiones (scattering) Rayleigh y Raman.
- Esta dispersión, que es una pequeña fracción de luz, abandona su trayectoria primitiva y se dirige en todas las direcciones, excepto en la de la propia dirección del dipolo. Se puede pensar en este fenómeno como un proceso de colisión entre la luz y los átomos, moléculas e iones que constituyen el medio material, donde algunos de estos choques son elásticos y otros inelásticos (transferencia de energía por ganancia o pérdida). Luego de observar la luz dispersada por la muestra, una fracción conservará la frecuencia de la luz incidente $w_i = w_e$ (dispersión elástica o dispersión Rayleigh), y la otra tendrá diferente frecuencia (dispersión inelástica o dispersión Raman), bien por haber cedido energía al medio (dispersión Stokes) o bien por haber tomado energía de él (dispersión anti-Stokes).
- A diferencia de la espectroscopía de absorción, en este caso no es necesario que la radiación incidente sea resonante con el medio, es decir que su energía coincida con alguna diferencia de energía entre los niveles del mismo. Si esto ocurre por añadidura, el fenómeno de dispersión es resonante y se denomina espectroscopía Raman resonante.

- Valiéndose de la convención de subíndices “i” para la radiación incidente, “e” para la radiación emergente que atraviesa el medio sin interactuar con él, “s” para la radiación de Stokes, “a” para la radiación anti-Stokes y “r” para la radiación Rayleigh, se analizan los procesos de absorción y dispersión. En el proceso de absorción, la energía (frecuencia) de la radiación incidente debe coincidir con la diferencia de energías entre dos niveles de la muestra (Fig. 4.2.1(a)). La radiación que emerge de la muestra conserva la frecuencia, pero disminuye su amplitud (intensidad) debido a que parte de su energía se transfiere a la muestra. En las Figs. 4.2.1 (b) y (c) se aprecian los procesos de dispersión Raman (inelásticos) Stokes y anti-Stokes respectivamente.
- En ambos casos, la frecuencia (energía) de la radiación incidente es típicamente de entre 5 a 25 veces mayor que la correspondiente a la transición $E_2 - E_1$. En el proceso Stokes, la muestra inicialmente en el estado E_1 pasa al estado E_2 tomando la energía necesaria para ello de una pequeña parte de la radiación incidente que pasa de la frecuencia ω_i a la frecuencia ω_s sin que se altere el resto de la radiación incidente. El proceso anti-Stokes es análogo, pero con transferencia de energía del medio material a la radiación.
- Por último, en el proceso de dispersión Rayleigh (Fig. 4.2.1 (d)), la muestra conserva su estado, pero la trayectoria de parte de la luz varía, aunque sin modificar su frecuencia, en un proceso similar al choque elástico.

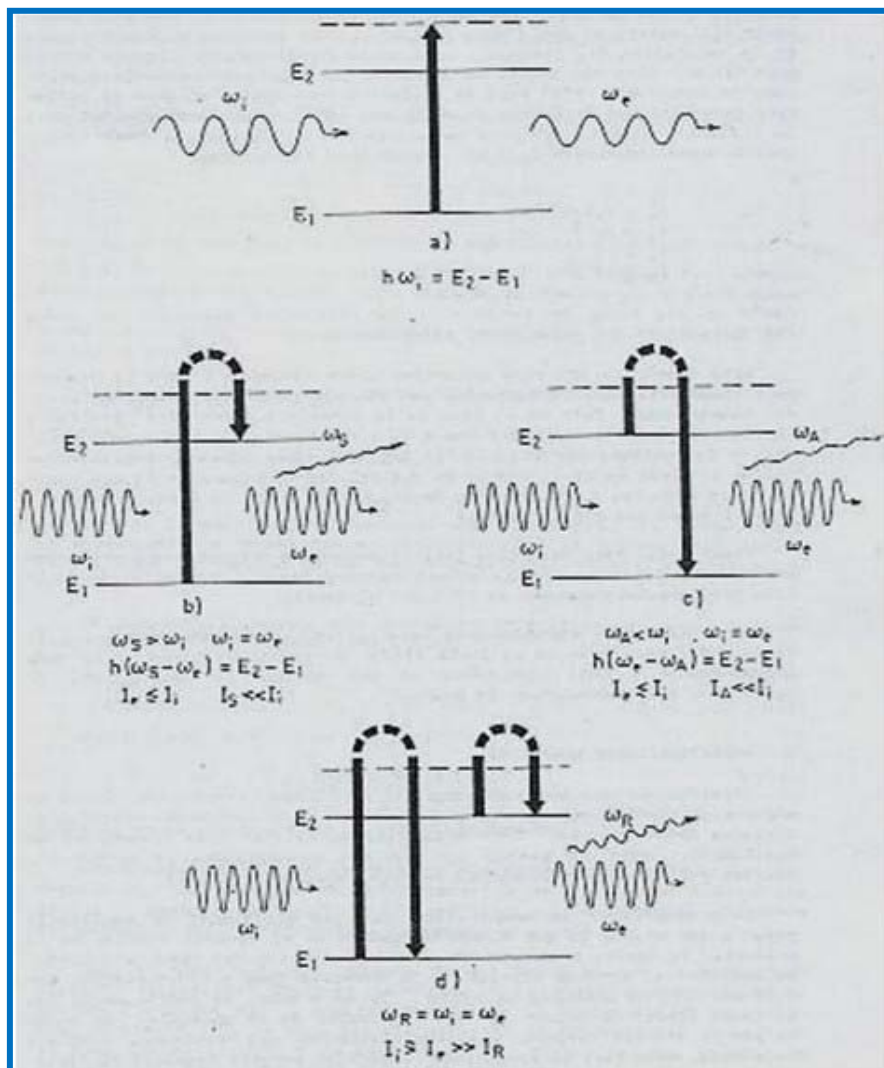


Fig. 4.2.1. Representación entre niveles de energía de a) absorción, b) dispersión Raman Stokes, c) dispersión Raman anti-Stokes y d) dispersión Rayleigh. (Figura tomada de la referencia [48]).

4.2.1. Espectrómetro Raman

En todo espectrómetro Raman, como en el mostrado en la Figura 4.2.2, existen dos partes que son las más vitales:

1. Fuente de radiación monocromática (láser).
 - Los láseres de gas más utilizados son los de He-Ne (632,8 nm, rojo), Ar⁺ (488,0nm azul y 514,5nm verde) y Kr⁺ (647nm rojo).
 - Los láseres sólidos más utilizados son: (i) Los láseres de Neodimio que es el más usual de estos láseres, su línea láser principal está alrededor de 1064nm, en la región NIR, mediante el empleo de dobladores o triplicadores de frecuencia se obtienen líneas láser visible o en el UV, (ii) Los láseres semiconductores y de diodo, los primeros se originan en las transiciones de los electrones de la banda de conducción a la banda de valencia, la emisión láser cae en la región IR (por ejemplo el de Ti: Zafiro), los segundos, basados en el mismo principio, se caracterizan por su robustez y su pequeño tamaño línea láser a 685nm.

La intensidad de la dispersión Raman es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia del dipolo oscilante inducido (que es próxima a la de la radiación incidente). Por consiguiente, la frecuencia, junto con la potencia del láser es un factor a tener muy en cuenta. Pero no se debe descuidar otros factores como: fluorescencia, descomposición térmica de la muestra, etc. Si no hay problema con la fluorescencia se recomienda el uso de los láseres azul y verde. Es más, con los nuevos detectores, con filtros interferenciales, también con el uso de la microscopía, etc, la cuestión de la potencia del láser no tiene ya tanta importancia. Con unos pocos mW o alguna decena de mW se pueden obtener muy buenos espectros Raman.

2. Los detectores, los cuales pueden ser de dos tipos:

- Los detectores monocanales o tubos fotomultiplicadores (PMT), que poseen un único elemento de detección. Los PMT son detectores fotoemisores. Constan fundamentalmente de dos partes: un cátodo fotoemisor y un multiplicador de electrones. El rango de respuestas del PMT va desde 180nm hasta 1100nm (en los muy modernos llega hasta los 1500nm).
- Los detectores multicanales, que constan de un conjunto de elementos de detección, son detectores de estado sólido basados en la tecnología chip del silicio. Los hay de dos tipos: Los lineales (PDA) y bidimensionales (Charge Couple Device - CCD). Los PDA tiene un formato lineal, con un tamaño del elemento fotosensible, el pixel, igual a 25 x 2500 μm^2 , pudiendo tener bloques de 128, 256, 512 y 1024 pixeles. Los CCD están hechos de pixeles de 25 x 25 μm^2 , en un número que va desde 5 x 10⁴ hasta 10⁶ pixeles, dispuestos en una distribución rectangular. Los pixeles de una columna pueden ser agrupados de manera que constituyan un conjunto lineal que funciones como un detector lineal con prestaciones aumentadas. Los CCD poseen una sensibilidad similar a las de los PMT, pero además de su capacidad de detección multicanal no se dañan por la exposición a un exceso de luz. La bidimensionalidad del CCD representa una ventaja.

La segunda dimensión de la misma puede usarse para una variedad de aplicaciones (imágenes Raman, pistas de detección múltiple, espectrómetros schelle, etc).

El equipo utilizado para la espectroscopía Raman de la muestra de nanopartículas magnéticas de maghemita fue un espectrómetro Horiba LABRAM-HR equipado con un detector CCD, con el apoyo del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Cinvestav, Unidad Saltillo. México.

El montaje óptico consistió en las siguientes partes [49]:

1. Portamuestras con grados de libertad X-Y y rotación bajo el microscopio.
2. Fuente laser de Nd-Yag con longitud de onda 532 nm para la excitación Raman, este fue calibrado utilizando una línea de Si en 521 cm^{-1} , y son una potencia sobre la muestra de 0,5 mW.
3. Óptica de colectora de fotones Raman dispersados.
4. Un monocromador para separar las señales Raman en sus longitudes de onda constituyentes.
5. Un detector CCD enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido para recolectar los fotones Raman dispersados.
6. Un sistema computarizado para hacer óptimo el uso de los fotones colectados y para el almacenaje y procesamiento del espectro.

Debido al hecho de ser una técnica no destructiva, no se necesitó ningún tratamiento previo a las muestras. Las mediciones fueron tomadas a condiciones normales de presión y temperatura.

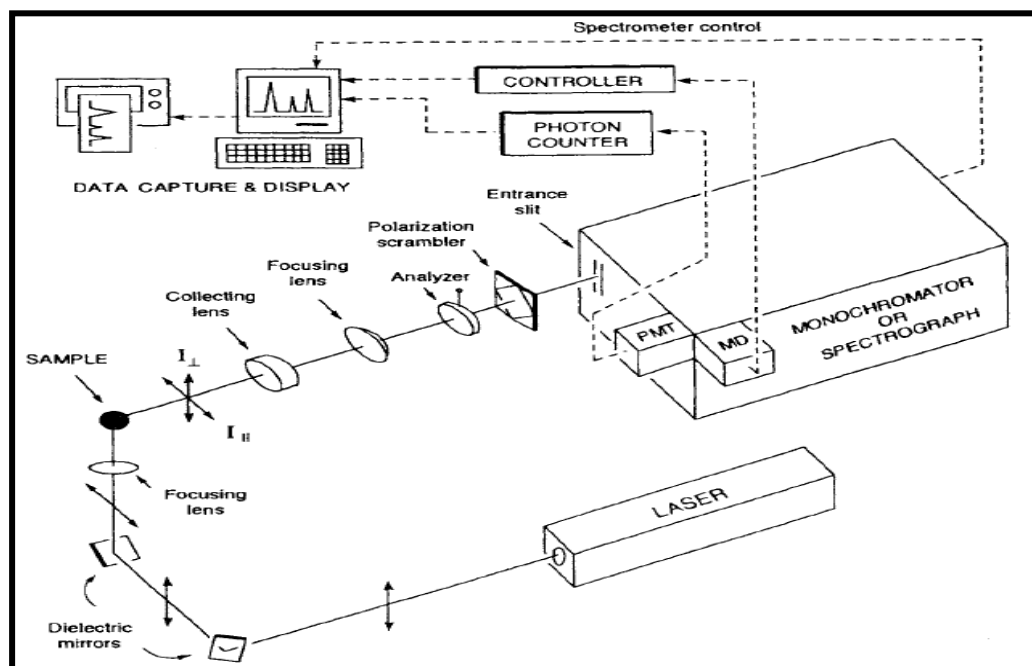


Fig. 4.2.2 Diagrama esquemático de las componentes en un espectrómetro Raman. Reproducido de la Ref. [49].

4.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

El MET es un instrumento importante para la investigación de superficies [50] el cual nos proporciona imágenes de la morfología superficial de la muestra. En la figura 4.5 se muestra un

diagrama esquemático de las principales componentes del modo de funcionamiento de una muestra por MET.

Su fuente de emisión es un haz de electrones, donde generalmente el filamento es de tungsteno que utiliza la emisión termoiónica. A temperaturas por encima de 2700K, el filamento de tungsteno emite una gran cantidad de electrones, donde tiende a acelerar a través de una diferencia de potencial variable entre 1-40kV. El haz de electrones producido por dos o tres etapas de magnificación por lentes condensadoras tienden a acelerar para formar un haz paralelo. El diámetro del haz de electrones es 2-10nm. La imagen es mostrada en un tubo de rayos catódicos escaneado en sincronismo.

El tubo de rayos catódicos puede ser modulado la intensidad del rayo por algunos de las diferentes señales del resultado de la interacción de los electrones con la muestra. La señal más importante es producido por los electrones secundarios (electrones que son arrancados de la muestra) con una energía de excitación de 2-5eV, estos electrones secundarios impactan en el detector el cual formar la imagen topográfica de la muestra y los electrones primarios son reflejados (electrones retrodispersados) y el coeficiente de retrodispersión depende del ángulo de inclinación de la superficie de la muestra del haz de electrones incidente y por lo tanto, los resultados en contraste topográfico, que revela en forma de la superficie de alta resolución, muy parecida a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal y el otro detector de rayos X, captura este tipo de señal, con la que obtenemos un espectro de elementos, es decir un análisis químico elemental de la muestra.

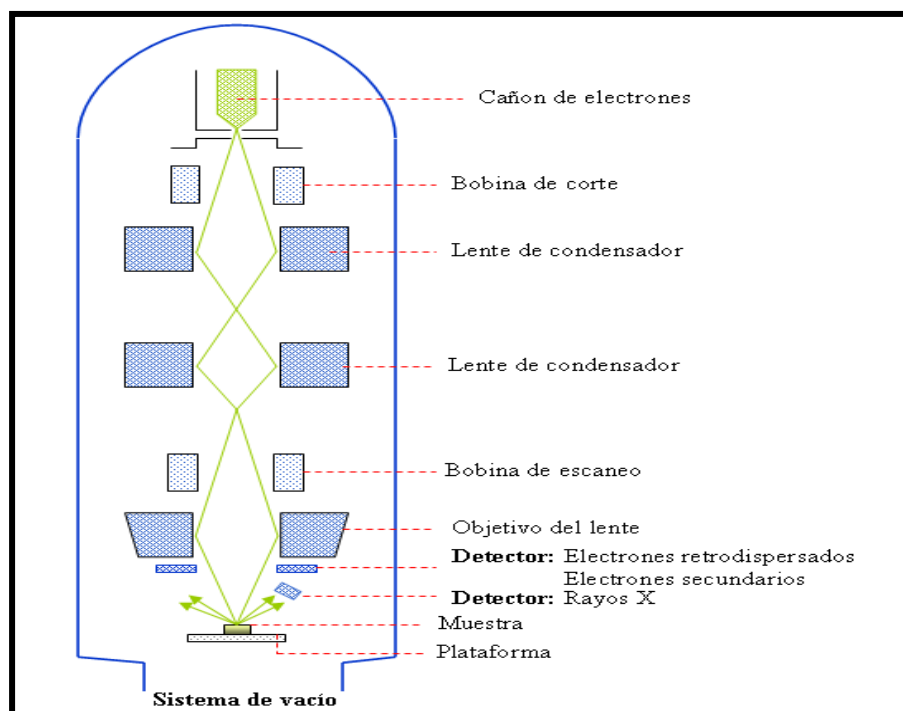


Fig. 4.5 Diagrama esquemático de los principales componentes de MET.

La señal está detectada por varias clases de detectores, que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica. Todo este sistema está conectado a una bomba turbo molecular para generar el vacío.

La preparación de muestras es sencilla para MET, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de corriente eléctrica como es el caso de los metales, pero si fuera un material no conductor (aislante) lo que se debe hacer a este tipo de materiales es cubrirlo con algún material conductor como el oro o carbón.

Las medidas MET fueron llevadas a cabo en un equipo de la firma Titan, con una diferencia de potencial entre 80-300 kV equipado con una fuente de emisión de electrones de alto brillo con apoyo del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Cinvestav, Unidad Saltillo. México.

Capítulo 5

Técnicas utilizadas para la caracterización magnética

Espectroscopía Mössbauer

Los núcleos en los átomos sufren una gran variedad de transiciones de nivel energético, usualmente asociado con la emisión o absorción de un rayo gamma. En un átomo libre el retroceso del núcleo, debido a la conservación del momento, resulta en un rayo gamma emitido, siendo de menor energía que la energía de transición nuclear.

Por tanto, en estas circunstancias, emisión o absorción resonante no ocurre. En 1957, Rudolph Mössbauer descubrió el fenómeno de Fluorescencia de Resonancia Nuclear; un fenómeno que más tarde llegaría a ser comúnmente conocido como el Efecto Mössbauer.

5. 1. El Efecto Mössbauer, energía de retroceso y ancho de línea

Los dos principales obstáculos en el camino a alcanzar la emisión y absorción resonante nuclear son el corrimiento de energía de retroceso y el corrimiento Doppler térmico. Fig. 5.1.1 muestra un átomo aislado en la fase gaseosa, bajo una transición nuclear de un estado excitado, E_e , al estado fundamental, E_g .

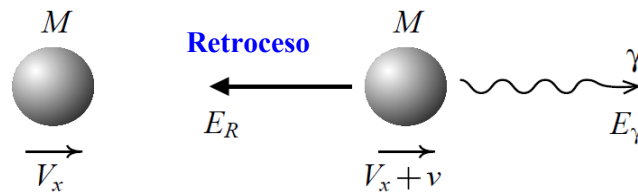


Fig. 5.1.1 Retroceso en un núcleo libre durante una emisión de rayo gamma.

La energía cinética de retroceso de un núcleo libre, E_R , es proporcional a la masa del núcleo, M , y la energía del rayo gamma emitido, E_γ , y es dado por:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad 5.1.1$$

La energía de rayo gamma será ensanchada dentro de una distribución por la energía del Efecto Doppler, $E_D = Mv \cdot V_x$, la cual es proporcional a la velocidad inicial, V_x , del movimiento térmico aleatorio del átomo, y v del retroceso del núcleo. Esto puede ser expresado como:

$$\bar{E}_D = E_\gamma \sqrt{\frac{2\bar{E}_k}{Mc^2}} \quad 5.1.2$$

Donde \bar{E}_k es la energía cinética promedio por grado de libertad translacional del átomo libre.

El ancho de línea natural de Heisenberg también ensancha el ancho de línea. La incertidumbre en el tiempo de vida promedio del estado excitado, Δt , está relacionado a la incertidumbre en la energía del estado excitado, ΔE , por el principio de incertidumbre de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad 5.1.3$$

Valores típicos del ensanchamiento del ancho de línea debido a esto son del orden de 10^6 veces menor que el debido a E_R y \bar{E}_D para átomos aislados y puede ser despreciado en este caso.

Las mismas ecuaciones se aplican en el caso de absorción. Esto conduce a una distribución de energía de rayos gamma emitidos y absorbidos como se muestra en la Fig. 5.1.2.

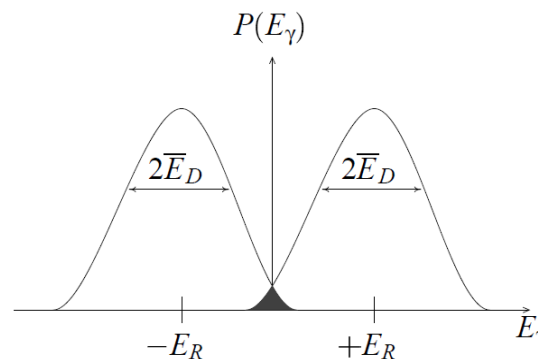


Fig. 5.1.2. Distribución de energía de rayos gamma para la emisión y absorción en átomos libres. El sobre lape es mostrado sombreado y no se encuentra a escala debido a que es extremadamente pequeño.

El efecto Mössbauer ocurre cuando los átomos se encuentran en una red sólida o matriz. Las energías de enlaces químicos en sólidos (1-10 eV) son mucho más grandes que las energías de retroceso de los átomos libres, E_R . Puede ser visto de las ecuaciones 5.1 y 5.2 que E_R y E_D serán despreciables en este caso.

Sin embargo, aunque el núcleo está enlazado dentro de la red está aún libre para vibrar. La energía puede ser aun transferida a la red como una vibración de red cuantizada, o fonón. Si la energía de retroceso es menor que el modo vibracional cuantizado más bajo, el efecto de libre retroceso ocurrirá. La probabilidad de que un evento este gobernado por el factor de libre retroceso, f , el cual está dado como

$$f = \exp\left(\frac{-E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar c^2}\right) \quad 5.1.4$$

Donde $\langle x^2 \rangle$ es el cuadrado medio de la amplitud vibracional de un núcleo absorbido o emitido. Puede ser visto que f decrece exponencialmente con el cuadrado de la energía del rayo gamma; esto es porque el Efecto Mössbauer es solo detectado en isótopos con un estado excitado de energía muy baja a temperaturas muy por debajo de su temperatura de Debye, θ_D . Un buen ejemplo es el Fe^{57} con una energía de rayo gamma de 14,41 keV y un θ_D de 470 K, permitiendo señales fuertes fácilmente observadas a temperatura ambiente. La dependencia del factor, $\langle x^2 \rangle$, es una función de la intensidad de enlace y de la temperatura.

5.1.1 INTERACCIONES HIPERFINAS

La interacción entre un núcleo y su ambiente alrededor es conocida como una interacción hiperfina. Estas interacciones son muy pequeñas comparadas a los niveles de energía del núcleo mismo pero la resolución extrema del efecto Mössbauer permite que estas interacciones sean observadas. Las interacciones Hiperfinas pueden correr los niveles de energía o elevar su degeneración. Ambas variaciones afectaran la forma de un espectro Mössbauer.

El Hamiltoniano nuclear puede ser expresado como:

$$H = H_0 + E_0 + M_1 + E_2 + \dots \quad 5.1.5$$

Donde H_0 representa todos los otros términos del Hamiltoniano que no sean las interacciones Hiperfinas. E_0 se refiere a las interacciones monopoles eléctricas, M_1 a las interacciones dipolares magnéticas y E_2 a las interacciones cuadrupolares eléctricas.

5.1.2 CORRIMIENTO ISOMERICO (CI)

La interacción monopolar eléctrica es una interacción electrostática entre la distribución de carga del núcleo y los electrones que tienen una probabilidad no nula de encontrarse en la región del núcleo. Esta interacción produce un corrimiento de los niveles fundamentales y excitados en la fuente y en el absorbente. Como estos dos se encuentran por lo general en diferentes ambientes químicos, entonces el corrimiento será diferente para ambos. En la Fig. 5. 1. 3 podemos observar el corrimiento isomérico para la fuente y el absorbente, $E_{\gamma F}$ y $E_{\gamma A}$ respectivamente.

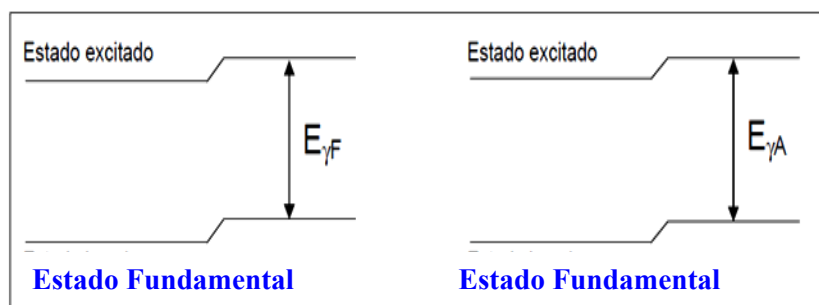


Fig. 5. 1. 3 Corrimiento isomérico para la fuente y el absorbente

Los núcleos Mössbauer de la fuente emiten energía $E_{\gamma F}$ al pasar del nivel excitado al fundamental y los núcleos del absorbente necesitarán absorber una energía $E_{\gamma A}$ para pasar del estado fundamental al estado excitado. El corrimiento isomérico será entonces $IS = E_{\gamma A} - E_{\gamma F}$. Se puede ver que si IS es mayor que cero entonces la E_{γ} emitida por la fuente no alcanza a ser la necesaria para que se dé la excitación de los núcleos del absorbente. Para solucionar esto debe darse movimiento a la fuente a una velocidad determinada para que por efecto Doppler se incremente la energía de los rayos γ , para que se encuentre en el rango de ancho de línea de excitación del absorbente.

Así, cuando la fuente está en movimiento, por efecto Doppler la energía de los rayos γ emitidos será:

$$E_{\gamma} = E_0 + E_D \quad 5.1.6$$

Donde:

E_0 es la energía de transición.

E_D es la energía dada por la fuente con velocidad v dada por $E_D = \frac{E_0 v}{c}$, y c es la velocidad de la luz.

En el cálculo matemático-físico del corrimiento isomérico toma en cuenta que el núcleo Mössbauer cambia de radio al pasar de un nivel fundamental a uno excitado. Se llega a una expresión para el corrimiento isomérico:

$$S = \frac{4}{5} \pi Z_e^2 R \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \int [\psi_m(0)]^2 - [\psi_e(0)]^2 dr \quad 5.1.7$$

Con:

$$\Delta R = R_{\text{ext}} - R_{\text{basal}}$$

R_{ext} es el radio nuclear del estado excitado

R_{basal} es el radio nuclear en el estado basal

Ψ_m es la función de onda en la fuente.

Ψ_e es la función de onda del absorbente

Según esta ecuación, el corrimiento isomérico CI depende de la variación relativa del radio nuclear entre los estados fundamental y excitado y de la densidad de electrones en el núcleo, ya que son los únicos que tienen una posibilidad no nula de encontrarse dentro de la región nuclear. Aquí es importante el efecto de los electrones p que pueden apantallar los electrones s y hacer que disminuya la carga efectiva Z^* del núcleo sobre estos electrones.

Si $\Delta R/R > 0$ entonces a mayor número de electrones s aumenta el corrimiento isomérico.

Si $\Delta R/R < 0$ entonces a mayor número de electrones s será menor el corrimiento isomérico (más negativo). Este es el comportamiento típico de los núcleos isotópicos del Fe^{57} .

El corrimiento isomérico también se ve afectado por el carácter covalente de los enlaces en una molécula, por el número de coordinación, por el carácter químico de los ligandos y el arreglo geométrico.

5.1.3 DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLAR ELÉCTRICO (Δ)

Un núcleo con un número cuántico de espín mayor que 1/2 tendrá una distribución de carga no esférica y por lo tanto tiene un momento cuadrupolar Δ .

Este momento cuadrupolar interactúa con un campo eléctrico no homogéneo causado por cargas extranucleares. El gradiente de campo eléctrico (ECE) es una medición de la no homogeneidad del campo eléctrico en la región nuclear y está representado como el tensor:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} (x_i, x_j = x, y, z)$$

5.1.8

Estas nueve componentes pueden reducirse a tres tomando un sistema de coordenadas apropiado llamado el sistema de ejes principales, quedando unas componentes que serán V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} relacionadas por la ecuación de Laplace:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad 5.1.9$$

Así puedo describir mi ECE en función de dos parámetros: V_{zz} y el parámetro de asimetría η . Considerando que:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, |V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}| \quad 5.1.10$$

El efecto de una distribución de carga que rodea el núcleo sobre el campo eléctrico se determina por el gradiente de campo eléctrico. Hay dos contribuciones de la densidad de carga al gradiente. La contribución ligante que es debida a los iones pertenecientes a la red cristalina vecinos al núcleo de interés y la contribución de valencia debida a los electrones de valencia del átomo donde reside el núcleo considerado.

La interacción entre el momento cuadrupolar Q del núcleo y el tensor ECE, crea un desdoblamiento de los niveles de energía del nivel excitado con una energía de separación:

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 5.1.11$$

Esta energía de separación Δ , es llamada desdoblamiento cuadrupolar eléctrico. En la Fig.5.1.4 el desdoblamiento cuadrupolar se observa en un espectro Mössbauer como la diferencia de energía entre las dos líneas de absorción.

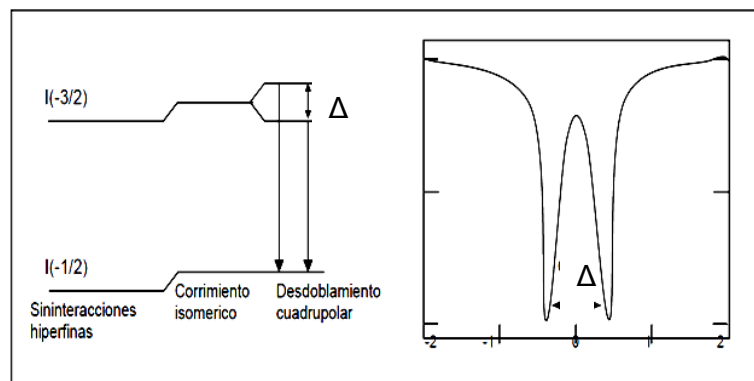


Fig. 5.1.4 Desdoblamiento Cuadrupolar

5. 1.4 INTERACCION HIPERFINA MAGNÉTICA

La parte más familiar de la estructura hiperfina es sin duda la parte magnética que surge de la interacción del momento dipolar magnético nuclear $\mu = -g_N \mu_N I$ con un campo magnético H, (La interacción magnética hiperfina esta siempre ausente para espines nucleares cuyo espín es cero, puesto que su momento magnético es cero). El Hamiltoniano de la interacción es:

$$H_m = -\mu \cdot H = -g_N \mu_N H \cdot I \quad 5.1.12$$

Donde g_N es el factor nuclear o razón giromagnética del núcleo cuyo espín es I, que es diferente en el estado excitado y en el estado fundamental, $g_1 = 0,1805$ y $g_2 = -0,103$

para Fe^{57} y $\mu_N = \frac{eh}{2m_p c} = 3,15 \times 10^{-12}$ eV/G es el magnetón nuclear.

Si la dirección del campo es escogido como el eje z, el Hamiltoniano se reduce de la forma:

$$H_m = -g_N \mu_N I_z H \quad 5.1.13$$

Y es diagonal en I_z y los niveles de energía que son obtenidos son:

$$E_m = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g_N \mu_N H m_I \quad 5.1.14$$

Donde $m_I = I, I-1, \dots, -I$, es el numero cuántico magnético y $\mu = g_N \mu_N I$. De acuerdo a la ec. (5. 1.14) en la ausencia de una interacción cuadrupolar un nivel de espín I será desdoblado en (2I+1) subniveles igualmente espaciados; el desdoblamiento entre niveles adyacentes $g_N \mu_N H m_I$ y el desdoblamiento entre el nivel más bajo y el nivel más alto es $2g_N \mu_N H m_I$. Esta ecuación es aplicada para el Fe^{57} , y un espectro típico Mössbauer es representado en la Fig. 5.1.5.

En experimentos convencionales en resonancia magnética nuclear, observaciones directas son hechas en transiciones entre subniveles adyacentes, esto es, transiciones en las cuales los números cuánticos magnéticos cambia por $\Delta m = \pm 1, 0$. En el efecto Mössbauer sin embargo, transiciones de rayos gamma son observados entre dos niveles nucleares, donde en general ambos exhiben estructura magnética hiperfina.

El rayo gamma corresponde a una transición desde un subnivel magnético particular de un estado excitado nuclear a un sub-nivel del estado fundamental.

El campo H puede ser un campo aplicado externamente, o un campo interno producido por los electrones, o una combinación de ambas.

La interacción magnética hiperfina, ec. (5. 1.14), contiene un parámetro nuclear el momento u , y un parámetro atómico H , el cual no puede ser separado experimentalmente. Siendo esto un dilema análogo encontrado en la discusión del corrimiento isométrico y del desdoblamiento cuadrupolar. Pero la situación es más favorable aquí, ya que uno puede aplicar un campo magnético externo y medir el desdoblamiento resultante, mientras que no es posible aplicar un gradiente de campo eléctrico en el caso cuadrupolar.

En la práctica este experimento ha sido hecho satisfactoriamente solo para el Fe^{57} puesto que campos de suficiente intensidad no son disponibles para muchos isótopos.

Para observar la interacción magnética hiperfina, los experimentos Mössbauer son generalmente hechos con materiales ferro-ferri, o antiferromagnéticos para obtener un campo efectivo suficientemente grande para producir estructura hiperfina bien definido.

El primer experimento afortunado fue hecho con Fe^{57} en hierro metálico. Las contribuciones principales al campo local son:

- 1) La interacción de contacto de Fermi: Acoplamiento directo entre el núcleo y la densidad del electrón no apareado S . Un electrón S posee una densidad de momento magnético intrínseco $m = -2\beta S|\varphi|^2$. Vamos a suponer el eje z como el eje de

cuantización y que $S = \left(\frac{1}{2}\right)k$, $m = m_z k$, $m_z = -\beta|\varphi|^2$.

Consideremos un núcleo que posee un momento magnético u_N y localizado en el origen de coordenadas. Debido a la no uniformidad de m , una corriente de magnetización igual a $\nabla \times m = j$ fluye en la vecindad del núcleo. Tenemos:

$$m = (r \cos \theta - \theta \text{sen} \theta) m_z$$

$$j_r = - \left(\frac{1}{r \text{sen} \theta} \right) \left(\frac{\partial m_\theta}{\partial \theta} \right) = 0$$

$$j_\theta = \left(\frac{1}{r \text{sen} \theta} \right) \left(\frac{\partial m_r}{\partial \varphi} \right) = 0$$

$$j_\varphi = \left(\frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial (r m_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial m_z}{\partial \theta} \right) = \frac{\partial m_\theta}{\partial r} + \frac{m_\theta}{r} - \frac{\partial m_r}{r \partial \theta} = -\text{sen} \theta \frac{\partial m_z}{\partial r} - \text{sen} \theta \frac{m_z}{r} + \frac{\text{sen} \theta}{r} m_z = \beta \text{sen} \theta \frac{\partial}{\partial r}$$

En el campo magnético producido en el núcleo por la corriente de magnetización es dado por :

$$H(0) = \int \frac{r \times j}{r^3} dV = k \int \frac{\text{sen}^2 \theta \partial}{\partial r |\varphi|^2 d\omega r^2 dr}$$

$$\begin{aligned}
 &= k\beta 2\pi \int_0^{2\pi} \sin^2 \theta d\theta \int_0^{\infty} \frac{\partial |\varphi|^2 dr}{\partial r} \\
 &= +k\beta \frac{8\pi}{3} (-|\varphi|^2(0)) = -\frac{8\pi}{3} \beta |\varphi|^2 k
 \end{aligned}
 \tag{5.1.15}$$

Si tenemos varios electrones:

La ec. (5.1.15) representa la contribución dipolar de los espines del electrón. En un metal cubico en la ausencia de acoplamiento espín orbita éste término desaparece.

La contribución relativa de estos términos depende de la configuración electrónica del átomo; sin embargo, la configuración más importante se debe al término de contacto de Fermi.

Es importante observar que densidades de espín no apareados aparecen aún en capas llenas S si el átomo contiene una capa magnética parcialmente llena, por ejemplo la capa 3d.

Esto se debe al hecho que , debido a la interacción de intercambio entre los electrones con espín paralelo es atractivo, mientras que para electrones con espines antiparalelos es repulsivo.

Como consecuencia de esta interacción la parte radial de las funciones de onda de los electrones S, son distorsionados, unos son desplazados hacia el núcleo y otros son alejados del núcleo.

Puesto que las densidades de espín en el núcleo no se cancelan completamente se observa la interacción de contacto de Fermi. Calculos de Hartree Fock muestra, y los experimentos lo verifican, que para iones de los elementos de transición 3d un campo de -125 kG se induce debido a los electrones 3d no apareados. El signo menos indica que el campo es antiparalelo al momento de espín magnético de los electrones 3d.

El término campo interno se usa para el campo que resulta directamente de la aplicación de un campo externo H_0 que incluye los campos de Lorentz y el campo desmagnetizante y tiene la siguiente expresión:

$$H_{int} = H_0 + \frac{4\pi}{3} M - DM
 \tag{5.1.16}$$

Donde H_0 es el campo macroscópico aplicado, M es la polarización de la red, D es el factor desmagnetizante, la cual depende de la geometría de la muestra. El factor numérico en el segundo término es estrictamente correcto solamente para una red cúbica.

La estructura hiperfina del espectro Mössbauer depende esencialmente del carácter del estado magnético de la muestra: paramagnético, ferromagnético o antiferromagnético. Para muestras paramagnéticas es importante considerar el tiempo transcurrido entre dos inversiones sucesivas del espín del electrón. Esta inversión puede ser causada por relajación electrónica o, arriba del punto de Curie, al cambio de acoplamiento entre los espines de electrones vecinos.

Como estamos interesados en observar el desdoblamiento hiperfino de los niveles nucleares, la escala del tiempo es dada por el período de precesión de Larmor τ_L , del núcleo. Es decir observaríamos el desdoblamiento completo si los tiempos de relajación espín-red y Espín-Espín del ión son largos comparados a h/E_n y no habría desdoblamiento para tiempos de relajación mucho más cortos que τ_L .

Con materiales ferro-ferri y antiferromagnético, el acoplamiento espín-espín electrónico es más alto que el acoplamiento Zeeman nuclear. Como una consecuencia de la interacción del espín nuclear con el valor medio del campo interno, el espectro Mössbauer presenta una estructura hiperfina magnética.

En el caso del Fe^{57} se ha observado campos de 210 a 250 KOe para espín en varios compuestos de hierro trivalente.

Por ejemplo, para el Fe^{57} el primer nivel excitado tiene $I=3/2$ y se divide en cuatro subniveles, mientras que el nivel basal con $I=1/2$ es dividido en dos subniveles. Como g_N tiene diferente signo y valor para los niveles excitados y fundamentales y tomando la regla de selección $\Delta m_i = 0, \pm 1$, son solo posibles seis transiciones.

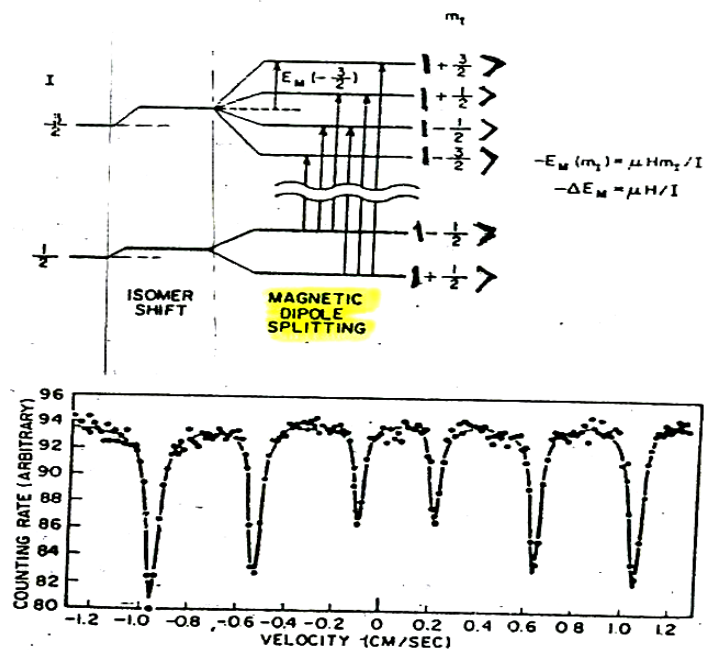


Fig. 5.1.5 Interacción magnética hiperfina del primer estado fundamental y estado excitado del átomo de Fe⁵⁷(arriba). El espectro de absorción obtenido para el FeF₃ a 4°K. Este material es antiferromagnético. Figura tomada del libro: Mossbauer Effect by Gunther K. Wertheim, © 1964, By Academic Press Inc.

RELAJACIÓN

Relajación Espín-Red

Los estados electrónicos de un ión paramagnético son determinados por el Hamiltoniano de espín [51]:

$$\widehat{H}_S = \widehat{H}_{cf} + \widehat{H}_Z + \widehat{H}_{aa} + \widehat{H}_{ax} + \widehat{H}_{bf} + \widehat{H}_Q$$

Aquí, \widehat{H}_{cf} es el Hamiltoniano de espín del campo cristalino, el cual puede ser expresado por:

$$\widehat{H}_{cf} = D \left[\widehat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \lambda (\widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2) + \frac{1}{6} a \left[\widehat{S}_x^4 + \widehat{S}_y^4 + \widehat{S}_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right]$$

A temperaturas finitas, el campo cristalino es modulado debido a las oscilaciones térmicas de los ligandos. Esto resulta en la relajación espín red, e.d., transiciones entre los estados electrónicos inducidas por interacciones entre los espines iónicos y los fonones. La frecuencia de la relajación espín-red aumenta con el incremento de la temperatura debido a la dependencia de la temperatura de los estados fonónicos.

Relajación Espín-Espín

Relajación Espín-Espín es primeramente inducido por las interacciones dipolar magnéticas entre los iones paramagnéticos. La tasa de relajación depende fuertemente de la concentración de los iones paramagnéticos en la muestra. La tasa de relajación puede ser expresada como sigue:

$$R \approx \frac{1}{2} |\langle i | H | j \rangle|^2 \varphi$$

Donde i y j son los estados del espín inicial y final, H es el Hamiltoniano del sistema y φ es un factor de fase.

5.1 .2 Instrumentación utilizada en la Espectroscopía Mössbauer

Un espectrómetro Mössbauer consta básicamente de las siguientes unidades (Fig. 5.1.6):

1. **Fuente de radiación.-** La fuente contiene el precursor radioactivo del isótopo Mössbauer incorporado en una matriz adecuada. El precursor debe de estar en un solo sitio y en simetría cubica con el objeto de obtener como línea de transición una lorentziana lo más estrecha posible.

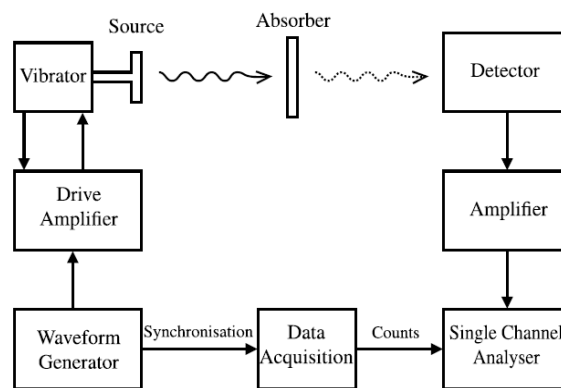


Fig. 5.1.6 Esquema del Espectrómetro Mössbauer

El Co^{57} (incorporado en una matriz de Rh, Pd, Pt, Cr, etc.) es el precursor radioactivo del Fe^{57} , tiene un período de semidesintegración de 270 días y se desintegra en Fe^{57} según el esquema de la Fig. 5.1.7. Los fotones γ con $E_0 = 14,4 \text{ keV}$ son los idóneos para la Espectroscopía Mössbauer, ya que la anchura de la línea de la transición, $\Gamma_0 = 4,67 \times 10^{-9} \text{ eV}$, es suficiente para resolver las interacciones Hiperfinas y los valores usuales de f son altos incluso a temperatura ambiente.

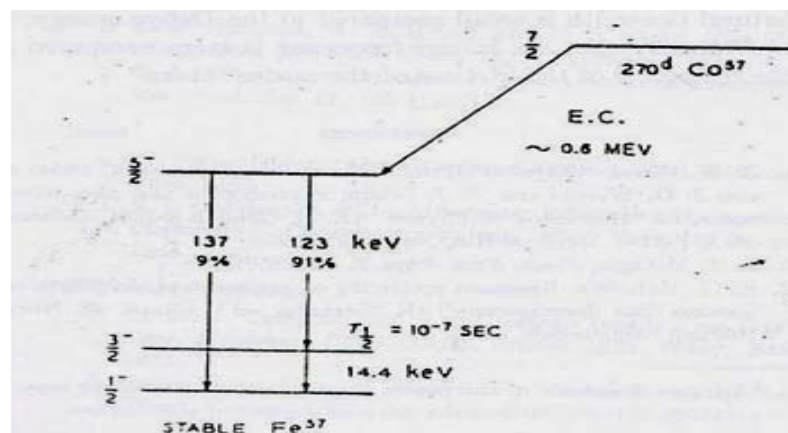


Fig. 5.1.7 El decaimiento del Co^{57} al Fe^{57} . E. C. denota captura electrónica. Figura tomada del libro: Mossbauer Effect by Gunther K. Wertheim, © 1964, By Academic Press Inc.

2. Absorbente (muestra).- El absorbente debe cumplir algunos requisitos:
 - Contener el mismo isótopo Mössbauer en el estado fundamental que el que produce la fuente en estado excitado.
 - Tener una concentración del isótopo Mössbauer lo más alta posible. Para el Fe, la mínima exigida es, en práctica, 0,01 % en peso.
 - Tener un espesor delgado. El espesor óptimo está relacionado con el coeficiente de absorción de la muestra para la radiación Mössbauer.
3. Transductor de velocidades Doppler (vibrador).- El vibrador es un dispositivo electromecánico, capaz de realizar movimientos pre determinados repetitivos impuestos por un generador de ondas, que esta sincronizado con el analizador multicanal (AMC).

El transductor de velocidades comunica una velocidad Doppler a la fuente, usualmente. En el Fe^{57} la energía correspondiente a 1mm/s es $4,8 \times 10^{-8}$ eV. La modulación del transductor suele realizarse de forma que la función de la velocidad Doppler frente al tiempo corresponda a:

 - Velocidad constante.
 - Onda triangular simétrica o en diente de sierra (aceleración constante).
 - Onda sinusoidal.
4. Detector apropiado de radiación.- Se utilizan detectores de radiación (γ o X) adecuados. La detección de las radiaciones se traduce en pulsos de corriente que son convenientemente amplificados y tratados. Los detectores de fotones γ empleados habitualmente son:
 - Detector de Centelleo (NaI(Tl)): Para fotones de 50 a 100 keV. La resolución de este detector disminuye con la energía pero la eficacia es buena.
5. Analizador multicanal.- Los pulsos detectados, después de pre amplificados y amplificados, son discriminados con una analizador monocanal para su posterior registro mediante un analizador multicanal (AMC) sincronizado con el transductor de velocidades. La memoria del AMC incluye cierto número, M (M= 512, 1024, etc.), de registros de memoria o canales.
6. Criostato. El absorbente se suele enfriar para aumentar el factor f, o bien para observar variaciones de los espectros Mössbauer con la temperatura y poder así identificar mejor las distintas especies o impurezas que posee la muestra. Para ello se suele utilizar un criostato con N_2 o He líquido, o bien sistemas criogénicos, usualmente el del ciclo cerrado de He.

Las cuatro primeras unidades deben estar alineadas para evitar efectos geométricos no deseados tales como la “deriva”. La distancia apropiada fuente detector (el absorbente se sitúa aproximadamente a la mitad de la distancia fuente detector) para una óptima adquisición de datos en el tiempo viene determinada, entre otras, por la actividad de la fuente y las características del absorbente (diámetro, espesor, etc.)

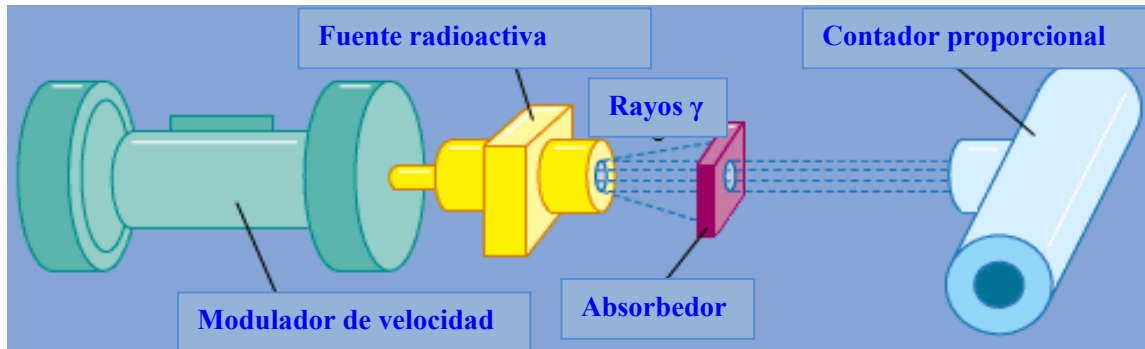


Fig. 5.1.8 Espectrómetro Mössbauer

La Espectroscopía Mössbauer fue llevada a cabo con un espectrómetro convencional de transmisión Mössbauer, operativo con 1024 canales y un modulador de velocidad sinusoidal (Fig.5.1.8). Las medidas fueron obtenidas a temperatura ambiente y los datos obtenidos fueron ajustados con la ayuda del programa NORMOS [52]. En este programa, el ajuste es controlado por el valor del χ^2 . La fuente empleada fue de ^{57}Co embebida en una matriz de Rodio con una actividad de 25 mCi. Los corrimientos isoméricos y la escala de velocidad fueron calibrados con respecto a una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente. El porta-muestra utilizado tiene un diámetro de 1cm y se utilizó 26 mg de muestra con el cual se permitió comprobar y cuantificar los efectos sistemáticos de una dispersión del coseno el cual usualmente ocurre en el foldeo del espectro Mössbauer. La data fue tomada a temperatura ambiente, 77K y 4,2 K. Las medidas Mössbauer a 4,2K fueron tomadas en un crióstato en el cual ambos, la fuente y el absorbedor, se encontraban a 4,2 K.

5.2 SISTEMA DE MEDICIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS

El sistema de medición de propiedades magnéticas (o MPMS de sus siglas en inglés Magnetic Properties Measurement System) de la firma Quantum Design posee una excelente sensibilidad, además de: un campo uniforme, repetición, exactitud y confiabilidad, los modelos de los MPMS trabajan con un rango de ± 1 a ± 7 T, incluyendo muy bajas opciones de campo y medidas de capacitancia de corriente alterna y corriente continua. El sistema de detección del MPMS consiste de un dispositivo llamado SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) que a su vez consta de un anillo superconductor que tiene intercalada una delgada capa aisladora conocida como “unión débil” o “unión de Josephson” (ver Fig. 5.2.1). Este combina dos efectos la cuantización del flujo y el efecto Josephson.

La unión débil permite que el flujo atrapado en el anillo cambie en cantidades discretas bajo la acción de un campo externo (no cambiaría si todo el anillo fuera superconductor). La presencia de la unión no superconductora restringe la supercorriente, típicamente menor de 10^{-5} A. En estas condiciones, la supercorriente intenta oponerse a la entrada de flujo adicional, pero estando limitada por la unión débil no puede conseguirlo completamente y se vuelve una función periódica del flujo aplicado. Si el flujo magnético es aplicado, aparecerían corrientes que circulan por el anillo debido a la cuantización del flujo, luego estas corrientes son convertidas en voltaje sobre las uniones de Josephson. El SQUID es un convertidor de flujo magnético a voltaje eléctrico, y su voltaje de salida es una función periódica del flujo aplicado. Para linealizar la salida de voltaje con el flujo aplicado, un SQUID está usualmente implementado con un circuito de realimentación.

El SQUID es el más sensible sensor de flujo magnético que actualmente existe. Mide una variación del campo magnético con una extremadamente alta resolución, en unidades de cantidad de flujo cuantizado, igual a $2,0 \times 10^{-15}$ Wb.

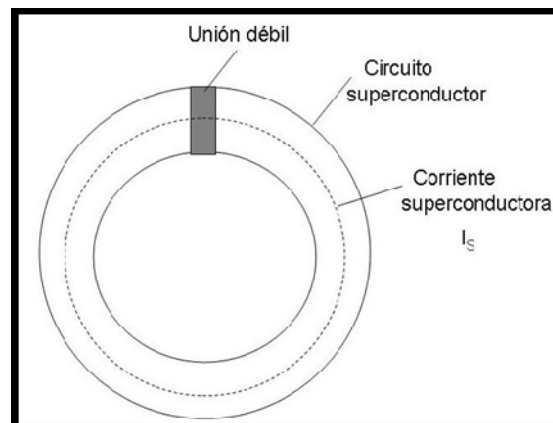


Fig. 5.2.1 Esquema de salida de voltaje en un sensor SQUID

Una medida típica de la magnetización con un SQUID consiste en mover una muestra dentro de una bobina sensora causando un cambio de flujo a través de la bobina. La corriente producida por este cambio de flujo, $\Delta\Phi$, es pasada luego a una bobina de muchas vueltas situada sobre un lado, como se muestra en la Fig. 5.2.2, donde es amplificada por el número de vueltas de esta segunda bobina.

El anillo de SQUID con sus uniones de Josephson detecta este cambio de flujo.

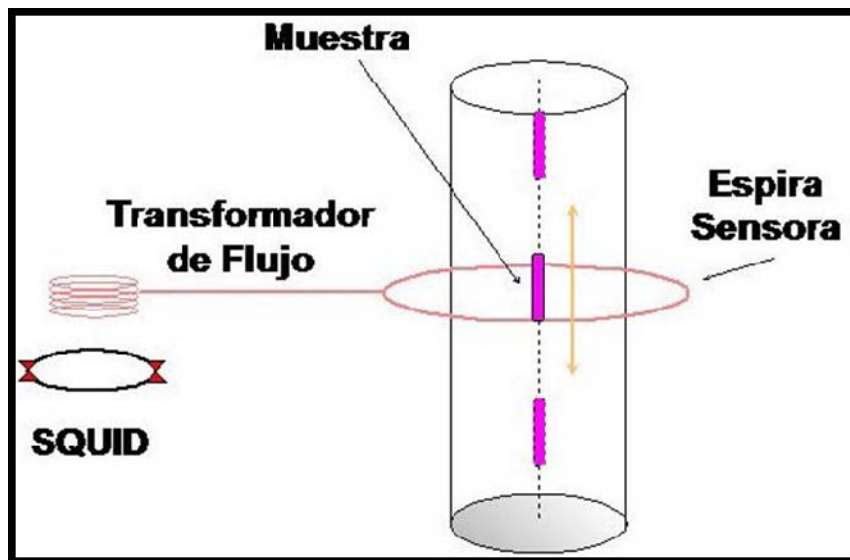


Fig. 5.2.2 Esquema de una medida mediante un sensor SQUID. Figura tomada del libro: The SQUID Handbook, John Clarke and Alex I. Braginski, Vol. I Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID systems. © 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, Weinheim.

El cambio de flujo provee el momento magnético dado por la expresión:

$$4\pi\mu = \Delta\Phi$$

Donde μ es el momento magnético. La susceptibilidad magnética por unidad de volumen estará expresada por:

$$\chi = \frac{4\pi\mu}{VB_{ext}}$$

$$\chi = \frac{\Delta\Phi}{VB_{ext}}$$

Donde V es el volumen de la muestra.

Medidas del momento magnético vs. Temperatura fueron tomadas en un magnetómetro DC MPMS-SQUID del Cavendish Laboratory (Fig. 5.2.3), Departamento de Física de la Universidad de Cambridge en ZFC y FC, en un rango de temperaturas de 10 K a 290 K, con un campo magnético de 500 Oe. Las medidas magnéticas de histéresis fueron llevadas a cabo en un rango de -60, 000 Oe a 60, 000 Oe a temperaturas de 10 K y 290K, respectivamente.

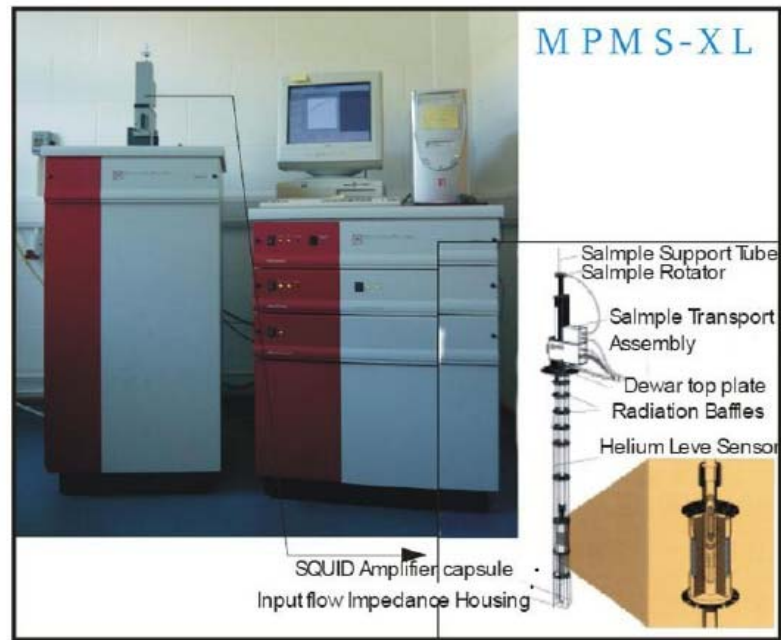


Fig. 5.2.4 Equipo MPMS-SQUID XL perteneciente al Laboratorio Cavendish de la Universidad de Cambridge (UK).

Parte III

Resultados y discusiones

Caracterización de la nanomaghemita

Capítulo 6 Caracterización Estructural, Morfológica y magnética de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

6.1 Caracterización Estructural de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por Difractometría de Rayos X

Se ha utilizado el software Cristalográfica para observar los picos principales de difracción, se ha indexado el espectro de rayos-X con el Powder Diffraction File (PDF) 39-1346 con simetría cúbica (grupo especial $P4_132$), el tamaño promedio de los nanocristalitos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fue estimado del ancho a mitad de cada uno de los picos de difracción (Fig. 6.1.1.a)) utilizando la aproximación de Debye-Sherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde λ es la longitud de onda ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) y θ es el ángulo de Bragg. Asumiendo una forma de partícula esférica el diámetro de la partícula d es obtenido al fijar $K=0,916$ donde β es el ancho de la altura máxima media de un pico de difracción (en radianes), tal como discutimos en el capítulo 4.

Se obtuvo los planos cristalográficos (hkl) de los picos en el patrón de difracción de rayos- X: Se obtuvo tamaños de grano para (110) de 4,2 nm, (220) de 5,6 nm, (311) de 5,88 nm, (400) de 5,64 nm, (422) de 6,41 nm, (511) de 7,42 nm, (440) de 6,71 nm y para (533) fue 3,8 nm. El valor promedio de los tamaños de grano nos da un diámetro de 5,7 nm.

Concluimos que el patrón de difracción de la muestra en polvo de nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ muestra la presencia de una sola fase y de picos anchos debido al tamaño manométrico de los cristalitos.

Como se mencionó en la parte introductoria el el difractograma de Rayos-X de la maghemita es muy parecido al de la magnetita, es por eso, que a escala nanoscopica es difícil diferenciar con la cual de las dos muestras estamos trabajando.

Una manera de resolver este problema es utilizando la Espectroscopía Mössbauer, a una temperatura igual a 4,2 K. Esto nos permite hallar los campos magnéticos hiperfinos característicos de la maghemita y dando un resultado confiable a este trabajo.

La Fig 6.1.1. b) hace relación a la tasa de conteo tomada para la muestra de nanomaghemita preparada en esta tesis, ambas graficas nos muestran una baja tasa de conteo o baja intensidad en los picos de difracción, la cual puede estar asociada con el tamaño de partícula.

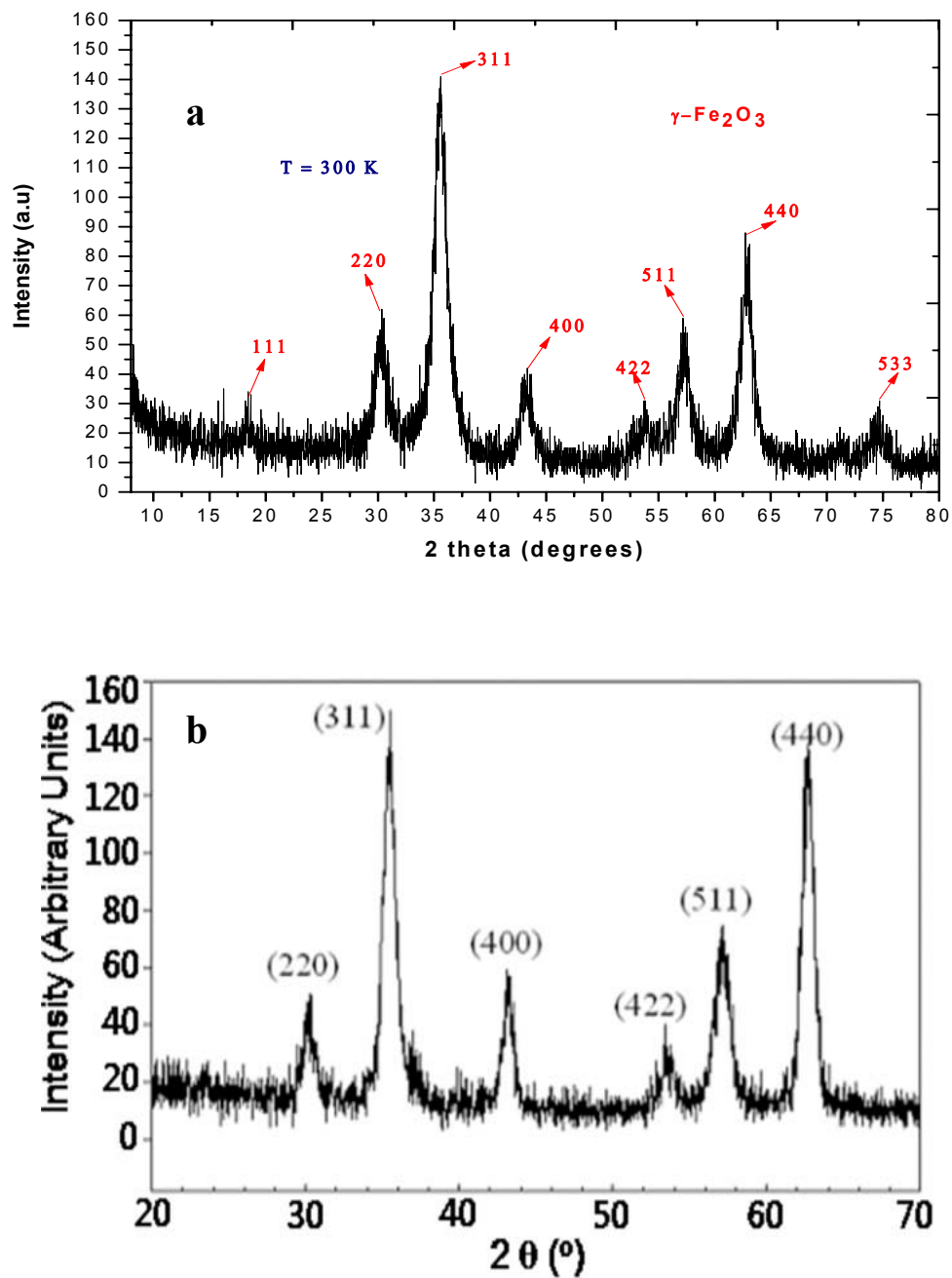


Figura 6.1.1 a) Patrón de Difracción de Rayos-X de la muestra de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. b) Patrón de Difracción de Rayos-X de nanopartículas magnéticas de maghemita de 12.5 nm estabilizadas con ácido oleico, tomada del artículo: Physical Review B Vol 80 2009 024406 Magnetic core shell nanomaghemite, Georgia et al.

6.2 Caracterización de las nanopartículas de γ - Fe_2O_3 por espectroscopía Raman

El espectro Raman (Fig.6.2.1) de nuestra muestra sintética de nanopartículas de maghemita fue indexado tomando las bandas principales de las referencias [53, 54].

Las fases son indexadas por las flechas rojas: 355, 500, 665, 730 y 1330 cm^{-1} , el ultimo pico adicional en 1560 cm^{-1} pertenece a la ferrihidrita [55, 56-57].

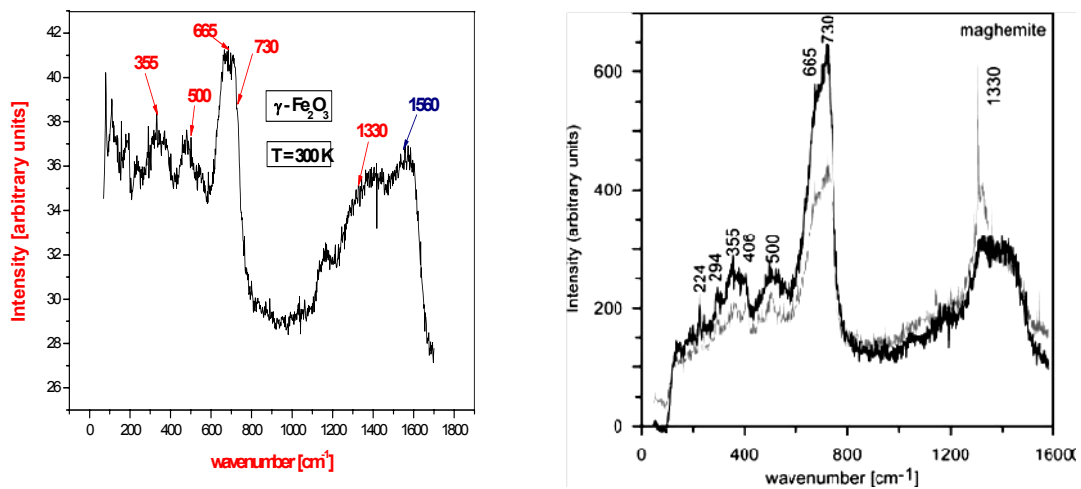


Fig. 6.2.1. Espectro Raman de las nanopartículas magnéticas de maghemita obtenidas por coprecipitación (izquierda) y espectro Raman de la maghemita en bulk (derecha, Tabla 6.2.1 muestra las bandas características)

Goethite	244	299	<u>385</u>	480	548	681
Haematite	<u>225</u>	245	290-300	412	-	-
Lepidocrocite	<u>250</u>	348	379	528	650	-
Siderite	184	287	731	<u>1090</u>	-	-
Ferrihydrite	370	510	<u>710</u>	-	-	-
Magnetite	310	540	<u>670</u>	-	-	-
Maghemite	350	512	<u>665</u>	<u>730</u>	-	-
Wuestite	595	-	-	-	-	-

Tabla 6.2.1. Bandas características en cm^{-1} para los espectros Raman de algunos óxidos de Fe (Datos tomados de la Ref. [53])

6.3 Caracterización morfológica de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

La Fig.6.3.1 a) muestra los diferentes diámetros de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, los más resaltantes son: 5,2 nm; 7,82; 7,92 y 8,4 nm. El tamaño de grano promedio es de 7,3 nm, el cual es cercano al obtenido por difracción de rayos-X anteriormente (5,7 nm).

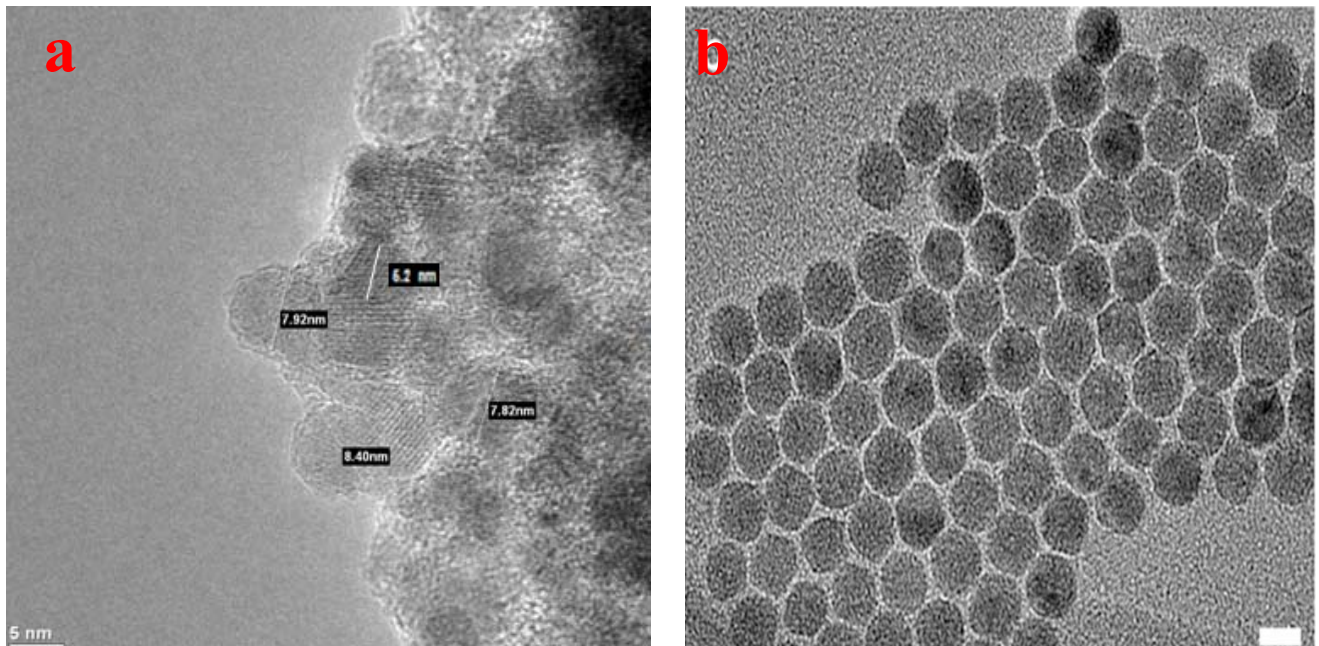


Fig. 6.3.1 a) Imagen MET que muestra la distribución de tamaños de grano para la muestra de nanopartículas de maghemita. Longitud de la barra de 5 nm. b) Imagen MET de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ indicando un diámetro de partícula uniforme de 12.5 nm. Longitud de la barra =10 nm. Imagen b) tomada de la Referencia:Physical Review B Vol 80 2009 024406 Magnetic core shell nanomaghemite, Georgia et al.

Haciendo una comparación con entre las imágenes MET observamos que la Fig. 6.3.1 b) tiene una distribución más homogénea que las obtenidas en esta tesis, puede ser que al momento de preparar la muestra para la medición yo se hallan disuelto correctamente con agua destilada o alcohol etílico, lo cual da como consecuencia una aglomeración como muestra la Fig. 6.3.1 a).

Fig. 6.3.2 muestra la distribución de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ellas son cercanamente esféricas en tamaño, pero sin distribución homogénea. Se observa un aglomerado de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, la aglomeración podría ser evitada al utilizar ácido oleico [58,59].

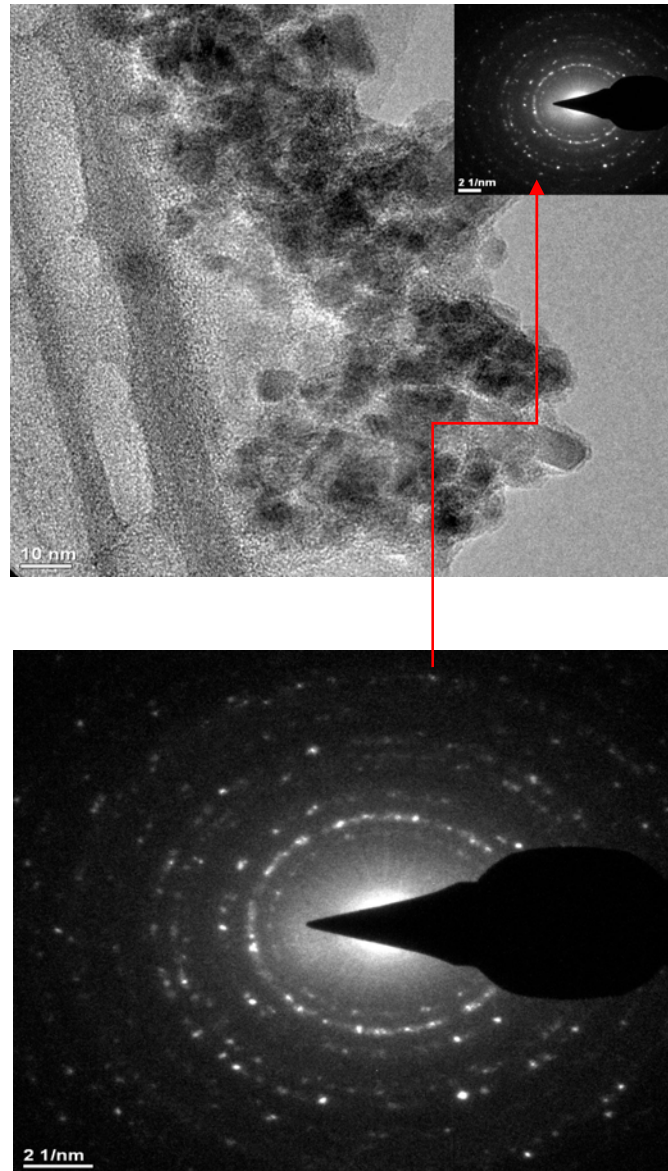


Fig. 6.3.2 Imagen MET de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con su respectivo patrón de difracción de electrones. Longitud de la barra de 10 nm.

6.4 Caracterización magnética de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por Espectroscopia Mössbauer

El espectro Mössbauer a temperatura ambiente fue realizado en una geometría de transmisión usando un multicanal de 1024 canales y con una fuente radiactiva de ^{57}Co en una matriz de Rhodio evidenciando un efecto de relajación rápida intermedia y se ajustó con una distribución de campos hiperfinos y dos dobletes superparamagnéticos como primera aproximación.

El estudio dinámico de los momentos magnéticos de las nanopartículas magnéticas de maghemita fue llevado a cabo como hemos visto a tres temperaturas (temperatura ambiente, 77K y 4,2K).

La Fig. 6.4.1a) muestra los espectros Mössbauer a temperatura ambiente y 77 K de la muestra manométrica de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5,7 nm) la cual revela el efecto de relajación superparamagnético. A temperatura ambiente, el ajuste fue hecho utilizando una distribución de campos hiperfinos y un doblete superparamagnético representando las partículas superparamagnéticas. A 77 K, el espectro fue ajustado al usar una distribución de campos hiperfinos de Fe^{3+} (Ver Tabla 6.4.1).

En el patrón de distribución de probabilidad de campos hiperfinos (Fig. 6.4.1b) muestra cinco picos cuyos centros fueron calculados a través de curvas gaussianas obteniendo 51,3; 48,6; 43,2; 23,4 y 17,1 Tesla, respectivamente (ver lado derecho). En la Espectroscopia Mössbauer la temperatura de bloqueo (T_B) puede ser obtenida cuando el área de distribución magnética es igual al área superparamagnética, obtenida en el ajuste [51, 60, 61], Es decir, si las áreas tienen un porcentaje idéntico relativo al 50%.

Por tanto a 77 K el área total de los dos picos principales asociados a la distribución magnética de campos hiperfinos da un porcentaje de 71,4% asumidos a la maghemita sin relajación, y los picos restantes correspondientes a la relajación magnética dan 28,6%.

Ahora bien como el área de la distribución magnética es mayor que el área superparamagnética, debemos aumentar la temperatura para obtener una mayor contribución en el área superparamagnética, luego si asumimos este modelo la T_B debería encontrarse en el rango de 100 K de acuerdo a las medidas de susceptibilidad magnética como veremos en la siguiente sección 6.5.

Debido a que la muestra inicial consistía de magnetita y como esta fue oxidada para obtener maghemita, medidas a helio líquido fueron necesarias para observar si la muestra estaba totalmente oxidada. El espectro Mössbauer de la muestra obtenida a 4,2 K es mostrado en la Fig 6.4.2. El espectro fue ajustado con dos campos magnéticos de la maghemita característica, es decir que no existe componente alguna de magnetita. La tabla 6.4.1 muestra los parámetros hiperfinos Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente, 77 K y 4,2 K.

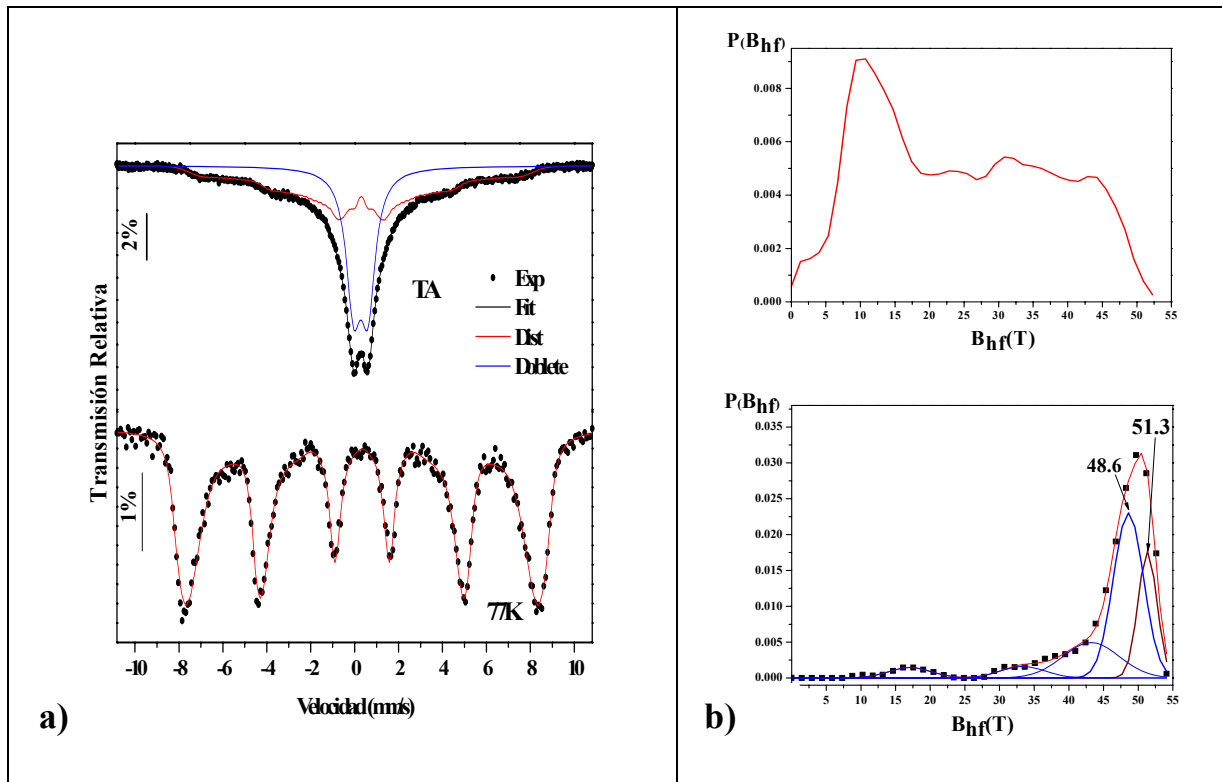


Fig. 6.4.1 a) Espectro Mössbauer de nanopartículas de maghemita a temperatura de ambiente y 77 K. b) La distribución de campos magnéticos hiperfinos se encuentran al lado derecho.

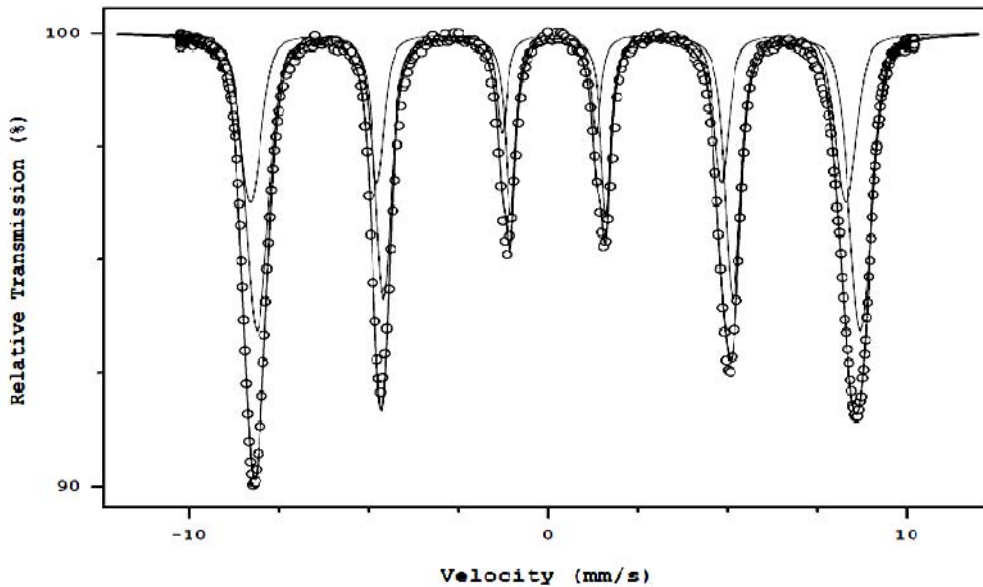


Fig. 6.4.2 Espectro Mössbauer a 4,2 K mostrando los dos campos magnéticos típicos de la maghemita.

Table 6.4.1 Parámetros hiperfinos Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente, 77 K y 4,2 K.

Sitios	Temp. (K)	δ (mm/s) \pm 0.03	ϵ, Δ (mm/s) \pm 0.02	B_{hf} (Tesla)(+)	Área (%) \pm 3
Distribución de Fe ³⁺ Doblete SP	RT	0,403	0,00	12,3	54,8
		0,397	0,71(*)		45,2
Fe ³⁺ Tetra (Pico 1)	77	0,447	-0,002	48,6	48,1
Fe ³⁺ Oct (Pico 2)		0,447	-0,002	51,3	23,3
Pico 3		0,477	-0,002	43,2	19,3
Pico 4		0,477	-0,002	33,4	5,0
Pico 5		0,447	-0,002	17,1	4,3
Fe ³⁺ (Tetra)	4,2	0,136	-0,014	51,4	35,4
Fe ³⁺ (Oct)		0,406	0,006	52,1	64,6

(*) Representa el doblete superparamagnético.

δ es el corrimiento isomérico relativa al Fe- α , ϵ y Δ son el desdoblamiento cuadrupolar y A es la fracción espectral que obtuvimos del ajuste.

(+) B_{hf} es el campo hiperfino más probable. SP=Superparamagnético

El espectro Mössbauer a 77 K de la muestra de nanomaghemita puede ser comparado con el espectro Mössbauer de la maghemita nanocristalina a 80 K en la Fig. 2.1 d). Ambas muestran una distribución ancha en las líneas de transmisión resonante del espectro Mössbauer. El corrimiento isomérico es cercano en valor en nuestro caso de acuerdo a la Tabla 6.4.1 el corrimiento isomérico con respecto a la muestra de nanopartículas magnéticas de maghemita es 0,447 mm/s. En el caso de la Tabla 2.1 el valor del corrimiento isomérico es de 0.45 mm/s. La distribución de campos magnéticos hiperfinos en el caso de la muestra de maghemita a 77 K también nos da una idea de la inhomogeneidad de las nanopartículas magnéticas, asociando un campo promedio para cada monodominio.

Observando las medidas Mössbauer a temperatura ambiente, a nitrógeno líquido y a helio, podemos observar que las formas de las líneas han variado con la temperatura, así mismo las áreas también son función de la temperatura, indicando entonces que el tiempo de relajación es función de la temperatura, de acuerdo a la Ec. 2.6. Por lo tanto, para un análisis más detallado de esta evolución térmica de estas áreas se requiere más medidas en el rango de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta la de helio líquido, para poder determinar el factor f Mössbauer, que da información dinámica del ión Mössbauer en la red cristalina. La medida a helio nos indica que el tiempo de relajación superparamagnética es cercano al tiempo de escala de la espectroscopia Mössbauer que se evidencia observando los sextetos característicos de la maghemita a dicha temperatura.

6.5 Caracterización magnética de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ utilizando el sensor SQUID

Las curvas de histéresis magnéticas con campos magnéticos aplicados hasta 60 kOe y a las temperaturas de 10 K y 290 K (Fig.6.5.1) muestran que la muestra tiene comportamiento superparamagnético, la cual es típica de las partículas magnéticas a escala nanométrica. A la temperatura ambiente (290 K) la cual está por encima de la temperatura de bloqueo (T_B) la curva presenta coercitividad cercana a cero, la cual es causada por la presencia de mono-dominios magnéticos. Este tipo de comportamiento magnético significa la pérdida de coercitividad y remanencia. El campo coercitivo hallado a 10 K fue de 229 Oe indicando que la temperatura de bloqueo es mucho más alta que esta temperatura.

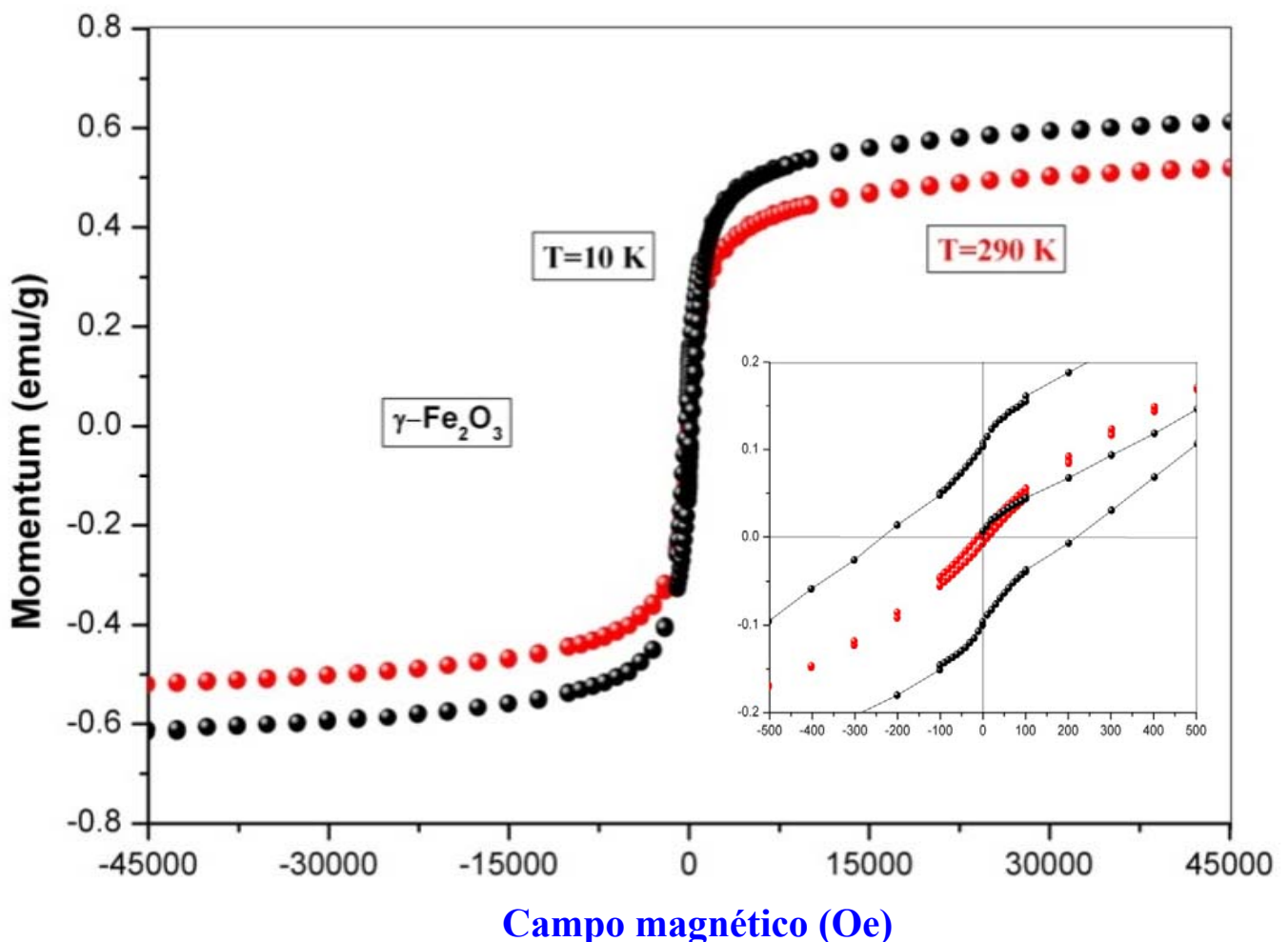


Fig. 6.5.1 Curvas de Histéresis de los nanocristalitos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con temperaturas a 10 K y 290 K.

La data obtenida fue ajustada utilizando la ecuación de Langevin:

$$M(H) = M_s \left[\coth \left(\frac{M(R)\mu_0 H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{M(R)\mu_0 H} \right] + \lambda \mu_0 H$$

donde $k_B=1.38 \times 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann, la temperatura de medida $T=290$ K. La integral del momento de la nanopartícula es $M(R) = M_s V_{\text{mag}}$ donde V_{mag} corresponde al volumen de la nanopartícula y M_s es la magnetización de saturación, λ el exceso de susceptibilidad incluyendo una contribución diamagnética y $\mu_0 H$ el campo magnético aplicado con la permeabilidad del vacío $\mu_0=4\pi \times 10^{-7}$ T-m/A [62].

De la Fig 6.5.2, la magnetización de saturación es $M_s= 0.035$ A-m⁻¹ a temperatura ambiente.

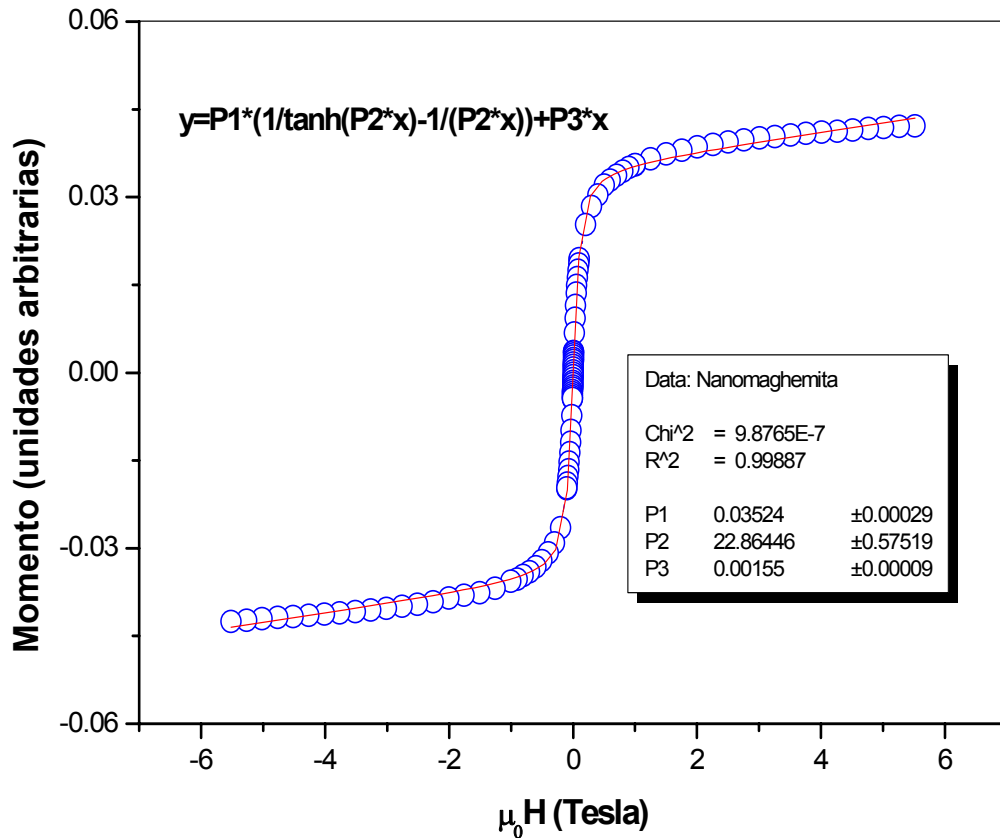


Fig. 6.5.2 Ajuste de la curva de histéresis a temperatura de ambiente de las nanopartículas magnéticas de maghemita con campo aplicado de 6 T a 290 K.

Tres parámetros con valores iniciales de: $P1=0,035$, $P2=22,87$, $P3=0,0015$ fueron usados reduciendo la ecuación de Langevin en:

$$y = P1*(1/\tanh(P2*x)-1/(P2*x))+P3*x,$$

donde $P1=M_s$, $P2=M_s V_{msg}/K_B T$, $\lambda=P3$ y $\chi= \mu_0 H$.

Por tanto, los valores iniciales de los parámetros ajustados son: $P1 = 0,03524 \pm 0.00029$, $P2 = 22,86446 \pm 0.57519$, $P3 = 0,00155 \pm 0.00009$. El V_{mag} obtenido fue de 261nm^3 . Seguido del procedimiento de la referencia [63], asumiendo que todas las partículas son esféricas sin interacciones mutuas y tomando en cuenta que $V_{mag} = \pi D^3/6$, luego el diámetro magnético tiene el valor $D= 7,93$ nm el cual es cercano al tamaño de la partícula.

Fig.6.5.3 muestra las curvas de cero field cooling (ZFC) y field cooling (FC) obtenidas al aplicar un campo magnético de 500 Oe mostrando un ancho máximo típico en la curva ZFC de las partículas superparamagnéticas. La temperatura de bloqueo (T_B) es definida como la temperatura a la cual la curva ZFC exhibe una cúspide, en nuestro caso T_B es 105,3 K [64]. Cálculos similares de la temperatura de bloqueo están dados para las partículas magnéticas de maghemita [65]. La curva de FC muestra comportamiento irreversible con respecto a la curva ZFC hasta la temperatura $T_{irr}=135$ K. Cuando la T_{irr} es mayor que T_B sugiere la ocurrencia de la interacción moderada de partícula-partícula [66].

Es importante adicionar que la temperatura de bloqueo no indica una transición de fase o un cambio en el estado magnético de la muestra, simplemente nos da idea del estado superparamagnético de las nanopartículas obtenidas. Por otro lado, la temperatura de irreversibilidad si nos indica un cambio del estado superparamagnético de la muestra a un estado magnético o ferrimagnético, en el caso de la maghemita.

Podemos decir entonces que el estudio dinámico de los momentos magnéticos de las nanopartículas magnéticas de maghemita puede ser llevado a cabo a través de las curvas de susceptibilidad (sin campo y con campo) vs temperatura, sujetas bajo un campo externo constante.

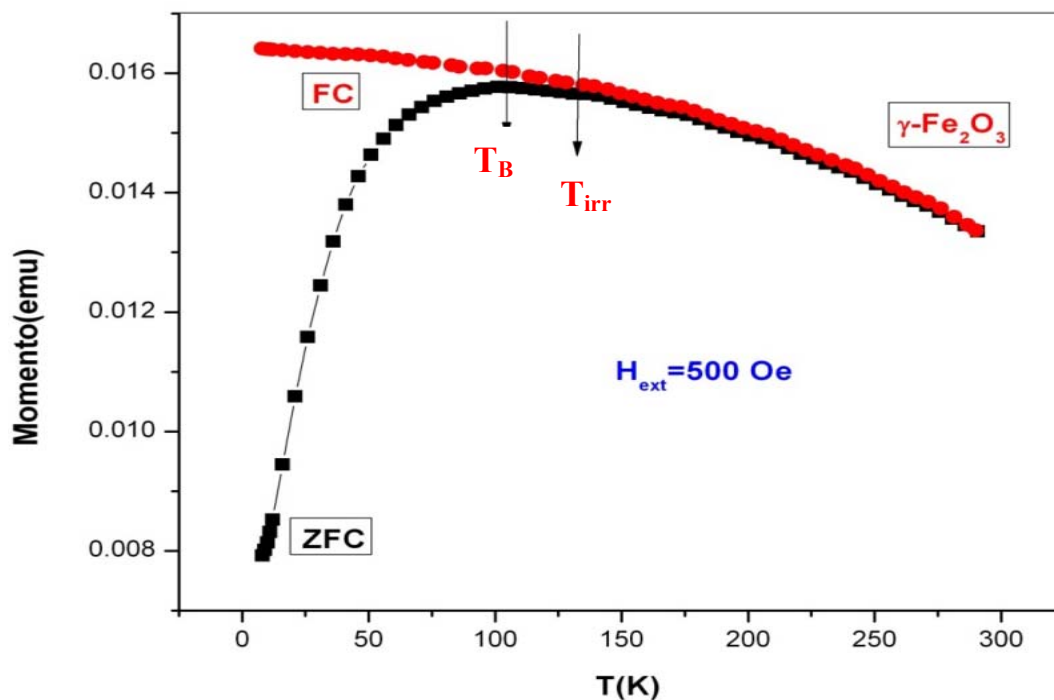


Fig. 6.5.3 Dependencia de la temperatura del momento magnético en los casos ZFC y FC con campo aplicado de 500 Oe para partículas de 5,7 nm.

El método de síntesis química de co-precipitación afecta críticamente las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas de óxido de Hierro. Generalmente, los valores de magnetización de saturación (M_s) hallados en materiales nanoestructurados son usualmente más pequeños que los de la fase macrocristalina correspondiente probando que no ocurre ningún cambio en la configuración iónica [37]. En consecuencia, valores experimentales para la magnetización de saturación M_s en nanopartículas magnéticas de óxido de hierro han sido reportados en un rango de 30-80 emu g^{-1} , más pequeño que el valor magnético macrocristalino 100 emu g^{-1} . Además, nanopartículas de magnetita no son muy estables bajo condiciones ambientales y son fácilmente oxidadas a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al ser disueltas en un medio ácido, con el objetivo de evitar la posible oxidación en el aire, la síntesis de nanopartículas de magnetita debe ser llevada a cabo bajo condiciones anaeróbicas.

CONCLUSIONES

Nanopartículas magnéticas de nanomagnetita (Fe_3O_4) han sido preparadas utilizando el método de co-precipitación, utilizando la razón estequiométrica Fe(II)/Fe(III) en la relación 2:1, Fe_3O_4 fue oxidada al ajustar el pH de la solución a un valor de 3,5 con el objetivo de obtener la fase de nanopartículas magnéticas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cuyo diámetro fue aproximado a 5,7 nm de acuerdo a la fórmula de Scherrer.

El estudio dinámico de los momentos magnéticos de las nanopartículas de maghemita se llevo a cabo mediante las técnicas de Espectroscopía Mössbauer a TA y las medidas magnéticas, ambas indican que la muestra en polvo de nanopartículas magnéticas de nanomaghemita exhibe un comportamiento superparamagnético. Además, las medidas de susceptibilidad magnética vs. Temperatura indican una temperatura de bloqueo de $T_B = 105,3 \text{ K}$.

El difractograma de Rayos-X de la muestra en polvo de nanopartículas magnéticas de nanomaghemita muestra un patrón de difracción semejante al de la magnetita a temperatura de ambiente por lo cual no es sencillo concluir a primera aproximación si se tiene una sola fase de maghemita pura.

Entonces, de lo mencionado se puede concluir que a temperatura ambiente es difícil identificar si la muestra corresponde a magnetita o maghemita. Sin embargo, las medidas Mössbauer a 77 K fueron ajustadas utilizando una distribución de campos hiperfinos, las cuales confirman la presencia de dos campos magnéticos de maghemita (48,6 T para el sitio A y 51,3 T para el sitio B).

De los resultados obtenidos por Espectroscopia Mössbauer a 4,2 K se observa que la muestra posee una fase de nanomaghemita, esto es posible de identificar debido a que al realizar el ajuste del espectro Mössbauer se observan los corrimientos isoméricos y campos magnéticos hiperfinos típicos de la maghemita correspondientes a las dos subredes A y B donde A representa los sitios tetraédricos y B los sitios octaédricos, esto es: $B_{\text{hf,A}} = 51,4 \text{ T}$, $\delta_A = 0,136 \text{ mm/s}$ y $B_{\text{hf,B}} = 52,1 \text{ T}$, $\delta_B = 0,406 \text{ mm/s}$, respectivamente.

Las formas de las líneas y las áreas varían con la temperatura indicando que el tiempo de relajación es función de la temperatura, de acuerdo a la Ec. 2.6. y permite determinar el factor f Mössbauer, que da información dinámica del ión Mössbauer en la red cristalina.

La medida a helio indica que el tiempo de relajación superparamagnética es cercano al tiempo de escala de la espectroscopia Mössbauer que se evidencia observando los sextetos característicos de la maghemita a dicha temperatura.

Por otro lado, a pesar de que las medidas MET muestran nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con poca dispersión, estas imágenes muestran buena cristalinidad de acuerdo a la data obtenida por Difracción de Rayos-X. En estas imágenes se muestran las nanopartículas más resaltantes con simetría esférica con un tamaño de diámetro desde 5,2 hasta 8,4 nm.

Finalmente, las medidas Raman muestran las bandas características de la maghemita esperada, mostrando que esta técnica es útil de una manera análoga a la difracción de Rayos-X para la identificación de fases presentes en la muestra en polvo, y por último se utilizó los datos de las medidas magnéticas obtenidas por el sensor SQUID para calcular el diámetro magnético (D) de las nanopartículas magnéticas de maghemita como un método alternativo a la aproximación de Scherrer, mediante el ajuste de los datos con una función de Langevin, obteniendo $D= 7,93$ nm.

APÉNDICE A

Métodos de preparación de nanopartículas magnéticas como maghemita y su influencia sobre sus propiedades magnéticas

Diversas técnicas han sido reportadas con el objetivo de producir nanopartículas de maghemita y otros óxidos de Fe. Estas incluyen láser pirólisis [67], método de coprecipitación [68], métodos electroquímicos [69], método sol-gel (es decir, la formación en un polímero orgánico o matriz de silica) [70], técnica de aerosol [71], método de microemulsión con surfactantes iónicos [38], métodos físicos como aleación mecánica [72], deposición de películas [73], separación de partículas por cromatografía magnética [74] y sono-química [75].

En general, al variar las condiciones de síntesis, es posible obtener diferentes tamaños, formas, composiciones, y grados de agregación de partículas ultrafinas, conduciendo por tanto a una variedad de propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas de los productos finales. En este contexto, debe ser enfatizado que los métodos de preparación afectan las propiedades magnéticas de las nanopartículas magnéticas de maghemita u otros. Por tanto uno debe ser muy cuidadoso al momento de comparar y discutir los datos de medidas magnéticas incluso para muestras que exhiben la misma distribución de tamaños pero que fueron preparadas por diferentes métodos de preparación. Algunas rutas de preparación de nanopartículas de maghemita son descritas en esta sección.

Como ya ha sido expuesto en la parte introductoria de esta tesis, maghemita es el óxido de hierro más utilizado con un amplio rango de impacto en la tecnología moderna. Esta atribución es usualmente asignada debido a su estabilidad química y física en combinación con sus propiedades magnéticas ideales tales como por ejemplo, una magnetización de saturación alta y alta coercitividad, lo cual conduce a su primera aplicación en la manufacturación de cintas magnéticas en los últimos 30 años del siglo XX.

Láser pirólisis es otra técnica confiable que es comúnmente usada para sintetizar muestras de maghemita a nanoescala. La ventaja de este método es inherente a la producción de partículas de maghemita altamente uniforme, las cuales son libres de impurezas. Su aplicación fue propiamente estudiada por Veintemillas-Verdaguer et al. quienes prepararon muestras de maghemita en polvo con un tamaño en el rango de 3 a 7 nm [76]. La síntesis empezó con un calentamiento de una solución de hierro pentacarbonyl (e.d., $\text{Fe}(\text{CO})_5$) en isopropanol por una onda-continua de láser de CO_2 el cual inicio y mantuvo la reacción química. Hierro pentacarbonyl fue por tanto descompuesto en hierro y monóxido de carbono. Con el objetivo de obtener hierro férrico gamma, aire fue introducido en la zona de reacción, lo cual condujo a la formación oxidativa de maghemita. Fue luego mostrado que las partículas de maghemita preparadas de esta manera son bien cristalizadas y muestran un bajo grado de agregación (Ver Fig.A.1).

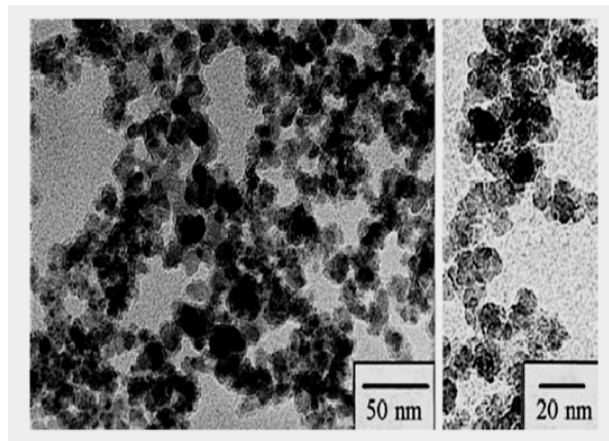


Fig. A.1. Imágenes TEM de nanopartículas de maghemita sintetizadas por láser pirólisis. Reimpresión del artículo de [76]. S. Veintemillas-Verdaguer et al., *Mat. Lett.* 35. 227 (1998). © 1998. Elsevier Science B. V.

El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Una de sus aplicaciones más interesantes radica en la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de esta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo utilizando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles.

Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final [77].

El método sol-gel ha sido usado en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales nanoestructurados. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponente. Fig. A.2 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido de pequeñas esferas de óxido de silicio sintetizadas por el método sol-gel. Las dispersiones de nanopartículas son termodinámicamente metaestables, debido a su muy alta área superficial, lo que representa una contribución positiva a la entalpía libre del sistema. Si las energías de activación no son lo suficientemente altas, se produce una evolución de la dispersión de nanopartículas causando un aumento en el tamaño de las

nanopartículas por un proceso de maduración de Ostwald (Ostwald ripening). Por lo tanto, las nanopartículas altamente dispersas están estabilizadas sólo cinéticamente y no pueden producirse en condiciones que superen un cierto umbral, por lo que se prefieren los métodos de la llamada «química suave». Un método que se utiliza comúnmente para estabilizar las nanopartículas es depositarlas en un soporte, generalmente un óxido metálico, para impedir su sinterización, re-cristalización y agregación. Este tipo de materiales nanoestructurados soportados son de gran utilidad en áreas como la catálisis, aplicaciones ópticas, médicas, entre otras. Los métodos clásicos de depósito de nanopartículas en óxidos metálicos son:

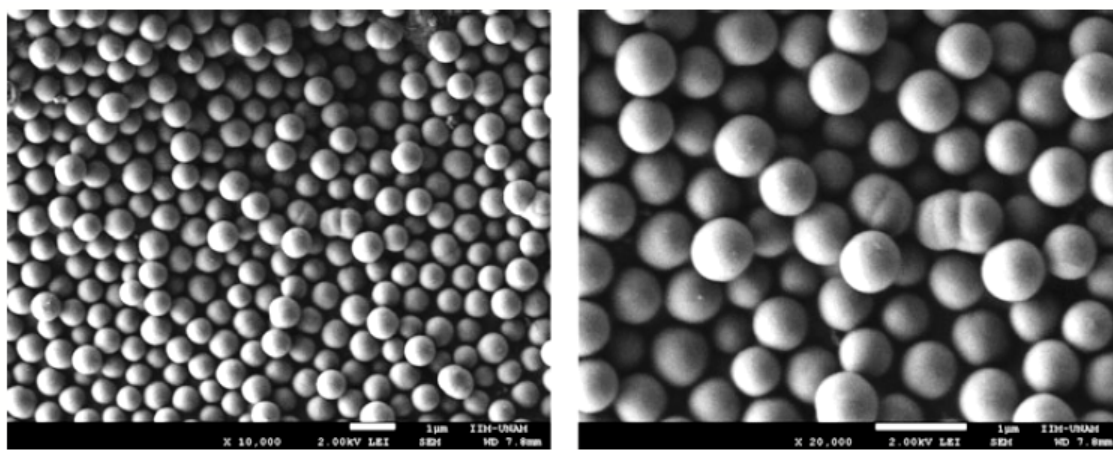


Fig. A.2. Microscopia Electrónica de barrido (MEB) de pequeñas esferas de óxido de silicio sintetizadas por el método sol-gel.

1) La impregnación, que consiste en el llenado de los poros del soporte con una solución del precursor metálico (normalmente una sal) en el que el volumen puede ser el necesario para llenar el volumen de poros o bien un exceso de volumen que luego de un período de maduración es removido por evaporación, de tal forma que el precursor metálico y su contra-ión permanecen sobre la superficie del soporte. Éste es un método sencillo y barato, por tanto, es el método clásico de preparación de catalizadores a nivel industrial; sin embargo, con la desventaja de que se tiene muy poco control de la manera en que interacciona el precursor metálico con el soporte, además de que no se logra una eliminación eficiente del contra-ión del precursor metálico. Una vez que se logra la interacción de los precursores metálicos con el soporte, el material obtenido se somete a tratamientos térmicos en mezclas de gases reductoras u oxidantes, para obtener las nanopartículas depositadas en el soporte [78].

2) Adsorción iónica, en este método se puede utilizar tanto la adsorción de aniones como de cationes. Los cationes pueden ser adsorbidos a través de interacción electrostática con los grupos superficiales del soporte cargados negativamente (O^-), esto se logra cuando el pH de la solución en la que está suspendido el soporte es superior al punto isoléctrico del soporte (PIE). Las especies aniónicas pueden ser adsorbidas en los grupos superficiales del

soporte cargados positivamente (OH_2^+), cuando el pH de la solución es inferior al PIE. Las superficies de óxidos o hidróxidos pueden ser protonadas o deprotonadas dependiendo del pH de la solución. El valor en el cual la carga eléctrica total de la superficie es cero es el punto de carga cero, que tiene el mismo valor en pH que el PIE.

3) Depósito-Precipitación (DP), que consiste en el depósito de un óxido hidratado o de un hidróxido sobre la superficie de un soporte, como resultado de un aumento gradual y homogéneo del pH de la solución en la que el soporte es suspendido. Los agentes basificantes típicos son los hidróxidos, como el NaOH, o el KOH, los carbonatos o las bases de retardo como la urea. El precipitado puede ser nucleado por la superficie del soporte, y cuando se lleva a cabo correctamente toda la fase activa es ligada al soporte sin que permanezca flotando en la solución. Este método así como las adsorciones iónicas presentan la ventaja sobre la impregnación de que la mayor parte de los contraiones del precursor metálico pueden eliminarse de manera eficiente por medio de lavados repetidos de las muestras luego del depósito del precursor metálico. Como en los métodos anteriores, la obtención de las nanopartículas depositadas se logra luego de un tratamiento térmico del precursor metálico en interacción con el soporte, en atmósferas de gases reductoras u oxidantes, dependiendo de las propiedades químicas de la especie depositada y el estado de oxidación deseado del material depositado. El tamaño y la morfología de partículas soportadas es altamente dependiente de los parámetros utilizados durante la síntesis (temperatura de depósito, tiempo de contacto, pH, tipo de gas y temperatura utilizada durante el tratamiento térmico), del soporte utilizado (características electrónicas, morfológicas, defectos superficiales, etc.), y del precursor metálico. Las Figs.A.4 y A.5 muestran ejemplos de catalizadores compuestos por nanopartículas de oro soportadas en óxido de titanio preparadas por el método de depósito precipitación, utilizando urea como base de retardo. En la Fig.A.4 se muestran el catalizador en polvo, una imagen de microscopía electrónica del mismo, la distribución de tamaños de partícula obtenidos y una imagen MET de alta resolución de una nanopartícula de oro. En la Fig.A.5 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de oro soportadas en cristales de óxido de titanio.

4) Depósito de coloides. En principio el tamaño promedio y la distribución del tamaño de partícula pueden ser controlados seleccionando adecuadamente las condiciones de síntesis. La ventaja de usar una ruta coloidal para preparar materiales metálicos soportados radica en el hecho de que las condiciones de preparación pueden ser manipuladas para obtener partículas con una distribución de tamaños estrecha en torno al tamaño deseado, inclusive por este método puede ser controlada la forma de las partículas. Existen reportados en la literatura una buena cantidad de métodos para la síntesis de coloides metálicos, en los que se han utilizado una gran cantidad de reductores como el citrato de sodio, tiocianato de sodio, poli(etilen-imina), cloruro de tetrakis[hidroximetil]fosfonio y borohidruro de sodio [79, 80, 81]. Como se mencionó arriba también pueden utilizarse

estabilizantes. Las nanopartículas metálicas pueden ser inmovilizadas en el soporte sumergiéndolo en la suspensión coloidal, seguido por un proceso de lavado y secado. En una preparación exitosa las partículas una vez soportadas no deberían ser significativamente más grandes que las obtenidas en el sol; para lograr lo anterior se requiere mantener un delicado balance entre varios parámetros tales como la naturaleza y concentración del estabilizante, la relación metal/estabilizante y, por supuesto, la naturaleza del soporte. En principio, el depósito de partículas coloidales no es un problema [82] a menos que sea necesario remover el estabilizante por tratamiento térmico.

5) Depósito fotoquímico. Se basa en que ciertos cationes metálicos con potenciales redox apropiados pueden ser depositados en el soporte y reducidos por fotoelectrones creados por la iluminación de semiconductores, tales como óxidos de zinc, tungsteno y titanio. El mecanismo de fotorreducción ha sido ampliamente estudiado [83]. En este método se pueden utilizar también estabilizantes orgánicos, para evitar el crecimiento desmedido de las partículas tales como PVA y PVP [84].

Los soportes que no tienen un bandgap adecuado (Fe_2O_3 y SnO_2) normalmente no son adecuados para ser utilizados como soportes en este método [85]. La desventaja de este método es que su eficacia es muy sensible a las características tanto del bulto como de la superficie del soporte. La mayor ventaja es que no es necesario tratar térmicamente las muestras ya que luego de la preparación, el metal se encuentra reducido por la irradiación con UV.

Recientemente, un nuevo proceso de síntesis de nanopartículas de maghemita uniformes ha sido propuesto por Itoh y Sugimoto[86]. El cual está basado en el renombrado método sol-gel, el cual fue inventado y desarrollado por Sugimoto y que a su vez permite la preparación general de partículas monodispersas con varios tamaños y morfologías en largas cantidades. Con la ayuda de esta técnica, ellos inicialmente sintetizaron monocristales elipsoidales de hematita de partículas de akaganeita incluyendo una cierta cantidad de iones PO_4^{3-} en sus interiores.

La conversión de hematita tuvo lugar en la presencia de $0,5 \text{ mol/dm}^3$ de NaNO_3 y $0,06 \text{ mol/dm}^3$ de HCl , dichas suspensiones fueron vertidas para un envejecimiento en un **autoclave** a una temperatura de 140°C por 24 horas. El aspecto del radio y el tamaño promedio de las partículas de hematita fue demostrado de ser fuertemente gobernado por una variación de la concentración de los iones PO_4^{3-} , los cuales han sido incorporados dentro de una estructura interna de partículas de akaganeite. Una aproximación análoga fue también aplicada para la producción de partículas uniformemente esféricas y elipsoidales de hematita policristalina, esta vez en la presencia de ácido nitrilotriacético y iones SO_4^{2-} como un controlador de la forma de la partícula, respectivamente. Aquellas partículas de hematita bien definidas fueron luego reducidas en magnetita en un flujo de hidrogeno de $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ a 330°C por 6 horas. La magnetita en polvo resultante fue subsecuentemente expuesta a un flujo de aire de $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ a 240°C por 2 horas, proceso que eventualmente terminó en la formación de partículas de maghemita. El análisis detallado de los productos

finales que las partículas de maghemita, preparadas de esta manera, exhiben la misma forma y tamaño que las partículas originales de hematita (Ver Fig.A.3), por tanto este método es útil para la producción en masa de nanopartículas según la aplicación deseada.

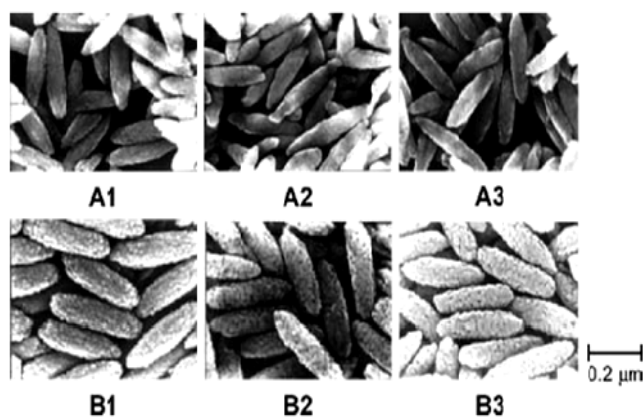


Fig. A.3. Fila superior: Microgramas MEB de monodominios elipsoidales de hematita (A1) y sus derivados, magnetita (A2) y maghemita (A3); Fila inferior: Microgramas MEB de hematitas elipsoidales policristalinas (B1) y sus derivados, magnetita (B2) y maghemita (B3). Reimpreso de [86]. H. Itoh y T. Sugimoto, *J. Colloid Interf. Sci.* 265, 283 (2003). © 2003, Elsevier Science B.V. Longitud de la barra, 2 μm .

MICROEMULSIÓN

Se define una microemulsión como un sistema conformado por una fase acuosa, una fase orgánica y un tensoactivo, siendo dicho sistema una solución ópticamente isotrópica y estable. En escala macroscópica la microemulsión parece ser homogénea, pero molecularmente es heterogénea. La estructura interna de una microemulsión a una temperatura dada, está determinada por la proporción de sus constituyentes; la estructura consiste de gotitas esféricas, ó una fase bicontinua. De acuerdo a la Fig.A.4 si la concentración de agua es alta, la estructura interna de la microemulsión consiste de pequeñas gotas de la fase orgánica (micelas) en una fase continua de agua. Con un incremento en la concentración de la fracción orgánica, se obtiene una fase bicontinua sin una forma definida. Con una alta concentración de la fase orgánica, se forma una estructura con pequeñas gotas de agua (micelas inversas), también conocida como microemulsión inversa [87].

El tensoactivo utilizado juega un papel importante en la preparación de microemulsiones, ya que es una especie química con una naturaleza o estructura polar-no polar, que tiende a localizarse entre las fases orgánica y acuosa, formando una capa monomolecular adsorbida en la interfase (Fig.A.5). Como se observa, la molécula está compuesta de dos partes fundamentales, una es la parte que contiene al grupo polar, el cual es afín a la fase acuosa, y la otra parte contiene al grupo no-polar, el cual es afín a la fase orgánica de la microemulsión. Debido a la área interfacial grande, el tensoactivo dispone de un medio adecuado para satisfacer su afinidad dual, y por lo tanto puede producir un sistema con

energía libre inferior a aquella de las fases separadas. La ubicación del tensoactivo en la interfase, impide el paso de moléculas que van de la superficie al interior del líquido en busca de un estado de menor energía, disminuyendo el fenómeno de tensión superficial.

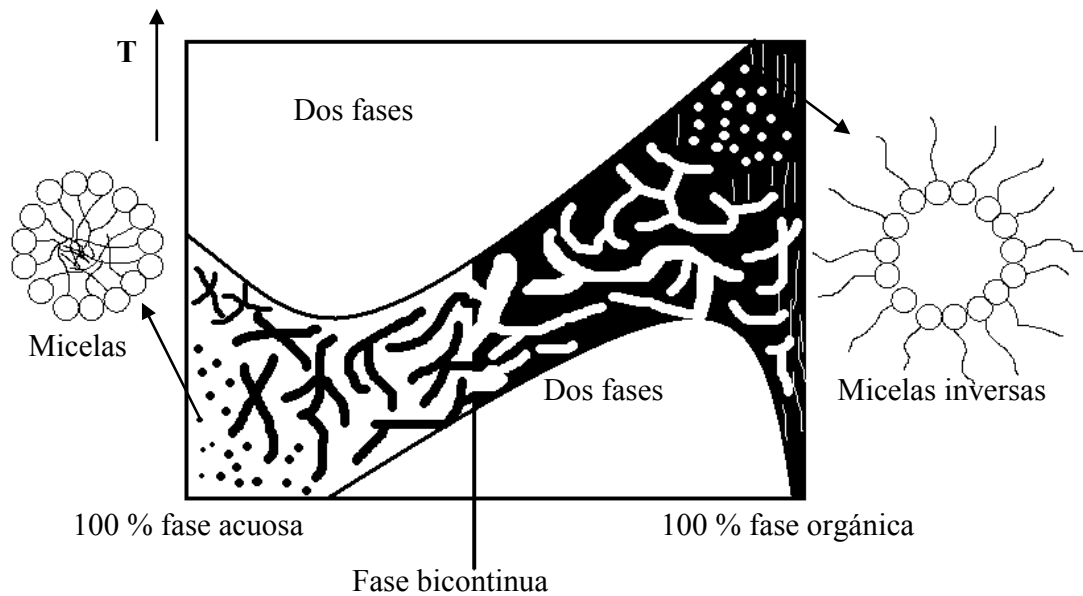


Fig.A.4. Estructura microscópica de una microemulsión a una concentración dada de tensoactivo, como función de la temperatura y concentración de agua [87].

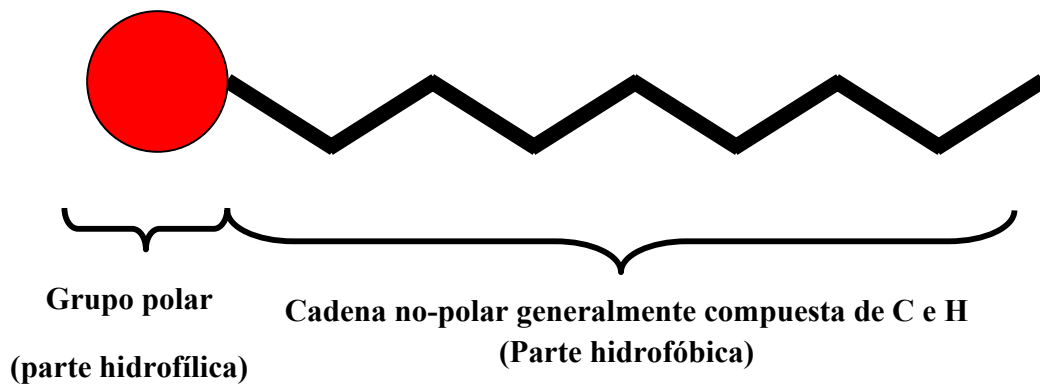


Fig.A.5. Representación esquemática de un tensoactivo [88].

Otro aspecto importante de los tensoactivos, es que la concentración de éstos a la cual se forman micelas se le llama concentración micelar crítica (CMC), al alcanzar dicha concentración ocurren cambios importantes en la formación de una microemulsión, siendo [88, 89].

- El cambio brusco de la tensión superficial: esto está en función del tipo de tensoactivo utilizado, y de la interacción con la fase orgánica del sistema principalmente.
- El cambio en la conductividad: ésta dependerá del tipo de tensoactivo utilizado, el cual puede ser iónico o anfótero. Para el caso de tensoactivos iónicos, al incrementar la

concentración de éstos, la conductividad tiende a estabilizarse en un determinado valor, indicando que se ha alcanzado la CMC. Por otro lado los tensoactivos anfóteros, tienden a incrementar o disminuir la conductividad del sistema, siendo un tanto más complejo determinar su CMC.

- El cambio en la viscosidad del sistema: dependerá principalmente del tipo de cadena no-polar que posea el tensoactivo utilizado, tomando en cuenta que conforme la longitud de la cadena no-polar sea mayor, la viscosidad del sistema se incrementará.

- El cambio en el pH del sistema: estará en función de las propiedades de los componentes de la microemulsión, sin embargo, hay un efecto importante de los grupos que conforman el tensoactivo utilizado.

- Por tanto el tipo de microestructura formada se controla con la naturaleza del tensoactivo, su concentración, la temperatura y la estructura molecular de la fase orgánica[90].

En el caso de las microemulsiones inversas, la cantidad de gotas dependerá del agua adicionada y el tamaño de las gotas dependerá de la fase orgánica y del tensoactivo utilizado[91].

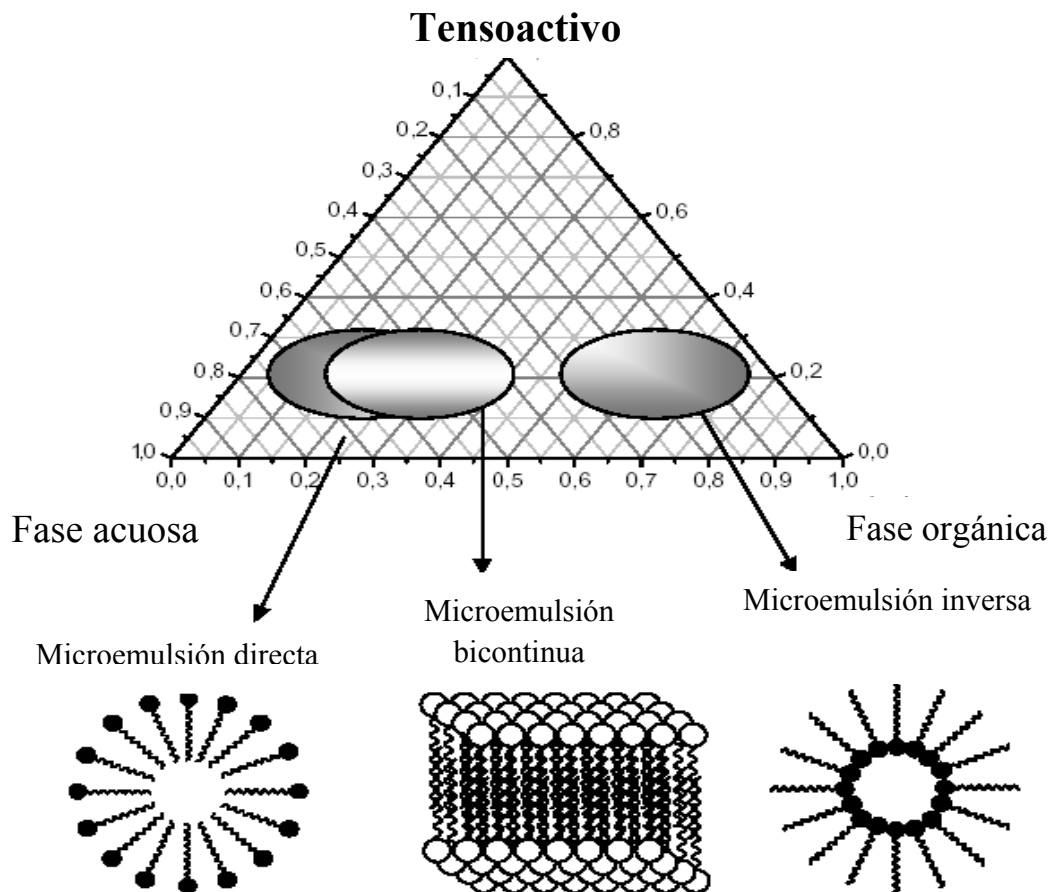


Fig.A.6. Diagrama de fases de una microemulsión [87].

En la Fig.A.6. se muestra el diagrama de fases de las microemulsiones, debe tomarse en cuenta, que el tamaño de las gotas de la microemulsión está influenciada principalmente por la relación agua/tensoactivo, un incremento de esta proporción a concentración

constante de tensoactivo, podría incrementar el diámetro promedio de las gotas, por otro lado, cuando la cantidad de agua y orgánico se mantienen constantes, un incremento en la cantidad de tensoactivo podría incrementar el número de gotas.

Experimentalmente, al adicionar la fase acuosa a la fase orgánica (orgánico + tensoactivo), se observa inicialmente una solución turbia, al continuar la adición de la fase acuosa desaparece la turbidez, formándose de manera espontánea la microemulsión, la cual es totalmente transparente a simple vista[88].

Una de las más importantes propiedades de los sistemas micelares es su disponibilidad para solubilizar una gran variedad de especies; por otro lado se pueden llevar a cabo reacciones tanto orgánicas como inorgánicas, con el objetivo de obtener diversos productos que van desde la síntesis de fármacos hasta la obtención de partículas metálicas[87,92].

Finalmente se fusionará el conocimiento de las microemulsiones con la síntesis de los catalizadores en solución. Fue Gault en colaboración con Friberg quienes tuvieron la idea de utilizar las microemulsiones para la preparación de catalizadores[93]. Por su parte Boutonnet *et al.*[86, 94], mencionan que el método de microemulsión hace posible preparar pequeñas partículas de metal con una distribución y composición más uniforme.

De acuerdo a lo anterior, la microemulsión puede ser concebida como pequeños compartimentos hechos de los enlaces hidrofílicos del tensoactivo y agua; en el interior hidrofílico de las gotas formadas pueden disolverse materiales, tales como metales de transición y sales que sirven como precursores de la partícula de metal requerida [95].

Finalmente, películas delgadas han sido también hallados por ser beneficiosas en las nanotecnología moderna. Ellas son, por ejemplo, sintetizadas con la ayuda de técnicas de sputtering [96, 97] cuando las capas de maghemita son formadas en la presencia de presiones parciales controladas de argón y oxígeno.

Apéndice B

Publicaciones

Hyperfine Interact
DOI 10.1007/s10751-013-0864-x

Mössbauer study of intermediate superparamagnetic relaxation of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles

**J. A. Ramos Guivar · A. Bustamante · J. Flores ·
M. Mejía Santillán · A. M. Osorio · A. L. Martínez ·
L. De Los Santos Valladares · C. H. W. Barnes**

© Springer Science+Business Media Dordrecht 2013

Abstract In the present work, we have synthesized and characterized magnetic nanoparticles of maghemite γ -Fe₂O₃ to study their structural and magnetic properties. For the preparation, magnetite precursor, were oxidized by adjusting the pH = 3.5 at about 80 °C in an acid medium. The mean size of the maghemite particles calculated from the X-ray diffractogram was around 5.7 nm. Mössbauer spectroscopy measurements at room temperature show their superparamagnetic behavior. Furthermore, Mössbauer measurements were carried out at 77 K and 4.2 K in order to find the typical hyperfine fields of the maghemite. Magnetite phase was not found. FC and ZFC magnetization curves measured at 500 Oe indicate a blocking temperature of 105.3 K. The magnetization measurements also show almost zero coercivity at RT.

Proceedings of the 13th Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, (LACAME 2012), Medellín, Colombia, 11–16 November 2012.

J. A. Ramos Guivar (✉) · A. Bustamante · J. Flores
Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas,
Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14-0149, Lima 14, Perú
e-mail: aguivar@gmail.com

M. Mejía Santillán
Laboratorio de Suelos, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14-0149,
Lima 14, Perú

Referencias

1. Katerina Kluchova, R. Zboril, Jiri Tucek, *Biomaterials* 30 2855-2863, **2009**.
2. A. Jasper Nijdam, Theodore R. Nicholson, Jhon P. Shapiro, *Current Nanoscience* 5 88-102, **2009**.
3. G. F. Goya, V. Grazú, M. R. and Ibarra, *Current Nanoscience* 4 1-16, **2008**.
4. R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, and P. Bezdicka, in *Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*, edited by M. Mashlan, M. Miglierini, and P. Schaaf, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (**2003**), Vol. 94, p. 21.
5. R. Zboril, M. Mashlan, and D. Petridis, *Chem. Matter.* 14, 969 (2002).
6. J. Ensling, P. Gütlich, R. Klinger, W. Meisel, H. Jachow, and E. Schwab, *Hyperfine Interact.* 111, 143 (**1998**).
7. G. Ennas, G. Marongiu, A. Musinu, A. Falqui, P. Ballviano, and R. Caminiti, *J. Matter. Res.* 14, 1570 (**1999**).
8. X. W. Teng, D. Black, N. J. Watkins, Y. L. Gao, and H. Yang, *NanoLett.* 3, 261 (**2003**).
9. J. Depeyrot, E. C. Sousa, R. Aquino, F. A. Tourinho, E. Dubois, J.-C. Bacri, and R. Perzynski, *J. Magn. Magn. Mater.* 252, 375 (**2000**).
10. T. Liu, L. Guo, Y. Tao, Y. B. Wang, and W. D. Wang, *Nanostruct.Matter.* 11, 487 (**1999**).
11. S. W. Tao, X. Q. Liu, X. F. Chu, and Y. S. Shen, *Sensor Actuat. B-Chem.* 61, 33 (**1999**).
12. M. Z. Zayat, F. del Monte, M. P. Morales, G. Rosa, H. Guerrero, C. J. Serna, and D. Levy, *Adv. Mater.* 15, 1809 (**2003**).
13. R. D. McMichael, R. D. Schull, L. J. Swarzendruber, L. H. Bennett, and R. E. Watson, *J. Magn. Magn. Mater.* 111, 29 (**1992**).
14. J. Tejada, R. F. Ziolo, and X. X. Zhang, *Chem. Mater.* 8, 1784 (**1996**).
15. R. Dronskowski, *Adv. Funct. Mater.* 11, 27 (**2001**).
16. S. Nasradani and A. Raman, *Corros. Sci.* 34, 1355 (**1993**).

17. J. D. Fabris, M. F. de Jesus Filho, J. M. D. Coey, W. da N. Mussel, and A. T. Goulart, *Hyperfine Interactions*. 110, 23 (1997).
18. M. P. Morales, C. Pecharroman, T. Gonzales-Carreño, and C. J. Serna, *J. Solid State Chem*, 108, 158 (1994).
19. K.V. P.M. Shafi, A. Ulman, A. Dyal, X. Z. Yan, N. L. Yang, C. Estournes, L. Fournes, A. Wattiaux, H. White, and M. Rafailovich, *Chem. Mater.* 14, 1778 (2002).
20. T. Belin, N. Guigue- Millot, T. Caillot, D. Aymes, and J. C. Niepce, *J. Solid State Chem.* 163, 459 (2002).
21. I. I. Diakonov, *Eur. J. Mineral*, 10, 17 (1998).
22. A.N. Shmakov, G. N. Kryukova, S. V. Tsybulya, A. L. Chuvilin, and L. P. Solovyeva, *J. Appl. Crystallogr.* 28, 141 (1995).
23. Z. Somogyvári, E. Sváb, G. Meszarós, K. Kreskov, I. Nedkov, I. Sajó, and F. Bourée, *Appl. Phys.A-Mater.* 74, S1077 (2002).
24. R. Keller and E. Schimidbauer, *J. Magn. Magn. Mater.* 162, 85 (1996).
25. F. C. Voogt, T. Hibma, G. L. Zhang, M. Hoefman, and L. Niesen, *Surf. Sci.* 331-333, 1508 (1995).
26. E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Foriani, A. M. Tesla, J.-M. Grenèche, and J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* 221, 63 (2000).
27. H. Kachkachi, A. Ezzir, N. Noguès, and E. Tronc, *Eur. Phys. J. B* 14, 681 (2000).
28. G. M. da Costa, E. De. Grave, and E. Tronc, R.E.Vandenberghe, *Hyperfine Interact.* 117, 207 (1998).
29. A. R. Dinesen, C. T. Pedersen, and C. B. Koch, *J. Therm. Anal. Calorim.* 64, 1303 (2001).
30. X. S. Ye, D. S. Lin, Z. K. Liao, and L. D. Shang, *J. Appl. Phys. D: Appl. Phys.* 31, 2739 (1998).
31. J. Mazo-Zuluaga, C. A. Barrero, J. Díaz-Terán, and A. Jerez, *Hyperfine Interact.* 148/149, 153 (2003).
32. R. W. Chantrell, N. Y. Ayoub, and J. Popplewell, *J. Magn. Magn. Mater.* 53, 199 (1985).

33. M. Godhino, J. L. Dormann, N. Noguès, P. Prenè, E. Tronc, and J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144, 369 (1995).
34. S. J. Oh, D. C. Cook, and H. E. Townsend, *Hyperfine Interact.* 112, 59 (1998).
35. Steen Morup, *Proceedings of the Indian National Science Academy, ICAME* 1981, 91-107.
36. D. Vollath, D. V. Szabó, R. D. Taylor, and J. O. Willis, *J. Matter. Res.* 12, 2175 (1997).
37. M. J. Tueros, L. A. Baum, R. A. Borzi, S. J. Stewart, R. C. Mercader, S. G. Marchetti, J. F. Bengoa, and L. V. Mogni, *Hyperfine Interact.* 148, 103 (2003).
38. V. J., Bihn, S. T. Purcell, V. Semet, F. Feschet, *Appl. Surf. Sci.* 130-132, 803 (1998).
39. Young Soo Kang, D. Banerjee, S. Risbud, Jhon Rabolt and Pieter Stroeve, *Chem. Mater.* 8 2209-2211, 1986.
40. A. A. Novakova, V. Y. Lanchinskaya, A. V. Volkov, T. S. Gendler, T. Y. Kisevela, M. A. Moskvina et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 258-259, 35 (2003).
41. J. Lee, T. Isobe, M. Senna, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 109, 121 (1996).
42. *Nuclei and particles, An introduction to Nuclear and Subnuclear Physics, Second Edition, Emilio Segrè, chapter 3, page 94 (1977). Edit. The Benjamin/ Cummings Publishing Company, Inc.*
43. *Física Nuclear, W. E. Burcham, capítulo 6, página 173 (1974). Editorial REVERTÈ, S. A.*
44. *FISICA, Volumen III: FUNDAMENTOS CUANTICOS Y ESTADISTICOS, Marcelo Alonso y Edward J. Finn, capítulo 1, página 37 (1976). Edit. Fondo Educativo Interamericano, S. A.*
45. H.P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures, (Wiley, New York, 1970), p. 514.*
46. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, R. M. Cornell, U. Schwertmann, page 172, second edition, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA. (2003).*
47. C. V. Raman, *Nature* 108 (1921) 367.

48. Dionisio Bermejo, Introducción a la espectroscopía Raman, Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Monografía Química 31, ISBN: 0827028067, Washington, **1983**.
49. Jhon R. Ferraro, Introductory Raman Spectroscopy, second edition, page 96, ELSEVIER, **2003**.
50. C. W. Oatley, Scanning Electron Microscopy I. The instrument, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **1988**.
51. Mössbauer spectroscopy and Transitions Metal Chemistry: Fundamentals and Applications, Philipp Gütlich et al Edit. Springer, **2011**.
52. Brand, R.A.: Normos Programs. Duisburg University (**1989**).
53. Leila Rebbouh, Raphael P. Hermann, and Fernande Grandjean, Physical Review B 76 174422, **2007**.
54. Monica Hanesch, Geophys. J. Int. 177 941-948, **2009**.
55. De Faria, D. L. A., Venario Silva et al, J. Raman Spectrosc. 28 873-878, **1997**.
56. Mazzeti L. and Thislethwaite, J. Raman Spectrosc. 33 104-111, **2002**.
57. Li Wei, Muhr Hervé, Plasari Edouard, Journal of Crystal Growth 342 21-27, **2012**.
58. D.-X. Chen et al, Journal of Applied Physics 105, 083924 (**2009**).
59. Taeghwan Hyeon, Su Seong Lee, Jongman Park, Yunhee Chung, and Hyon Bin Na, J. Am. Chem. Soc. 123 12798-12801, **2001**.
60. Robert E. Vandenberghe and Eddy De Grave, Chap. 3 in Mössbauer Spectroscopy – Tutorial Book, Y. Yoshida and G. Langouche (eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2013**.
61. Steen Morup, Proceedings of the Indian National Science Academy, ICAME **1981**, 91-107.
62. S. Morup, C.A. Oxborrow, P. V. Hendriksen, M. S. Pedersen, M. Hanson, C. Johanson, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140 409-410, **1995**.
63. S. Disch et al., New Journal of Physics 14(**2012**) 013025, supplementary information.
64. C. Pascal et al., Chem. Mater. **1999**, 11, 141-147.

65. Georgia C. Papaefthymiou et al, Physical Review B, 80 024406, **2009**.
66. J. A. H. Coaquira et al., IEEE Transactions on Magnetism, Vol. 45, N° 10, October **2009**.
67. O. Bomati-Miquel, M. P. Morales, C. J. Serna, and S. Veintemillas-Verdaguer, IEEE T. Magn. 38, 2616 (**2002**).
68. J. R. Jeong, S. J. Lee, J. D. Kim, and S. C. Shin, Phys. Status Solidi B 241, 1593 (**2004**).
69. L. Zhang, G. C. Papaefthymiou, and J. Y. Ying, J. Appl. Phys. 84, 6892 (**1997**).
70. C. Cannas, G. Concas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, and C. Sangregorio, J. Mater. Chem. 12, 3141 (**2002**).
71. S. Y. Lin, J. Ferg, P. Biswas, R. Enzweiler, and P. Boolchand, J. Magn. Mater. 159, 405 (**1996**).
72. N. Randrianantoandro, A. M. Mercier, M. Hervieu, and J.-M. Grenèche, Matter. Lett. 47, 150 (**2001**).
73. T. Tepper, C. A. Ross, and G. F. Dionne, IEEE T. Magn. 40, 1685 (**2004**).
74. T. Nomizu, K. Yamamoto, and M. Watanabe, Anal. Sci. 17, i177 (**2001**).
75. D. Vollath, D. V. Szabó, R. D. Taylor, J. O. Willis, and K. E. Sickafus, Nanostruct. Mater. 6, 941 (**1995**).
76. S. Veintemillas-Verdaguer, M. P. Morales, and C. J. Serna, Mat. Lett. 35, 227 (**1998**).
77. De Jong, K. P. (**2009**). Synthesis of Solid catalysts. Weinheim: Wiley-VCH.
78. Bond, C. G., Louis, C., y Thompson, D. T. (**2006**). Catalysis by gold, 1a ed. Londres: Imperial College Press.
79. Zanella, R., Delannoy, L., y Louis, C. (**2005**). "Mechanism of deposition of gold precursor onto TiO₂ during preparation by deposition-precipitation with NaOH and with urea and by catión absorption". Applied Catalysis A, 291, 62-72.
80. Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., y Louis, C. (**2002**). "Alternative methods for the preparations of gold nanoparticles supported on TiO₂". Journal of Physical Chemistry B, 106 (31), 7634-7642.

81. Turkevich, J. Hiller, J., y Stevenson, P. C. **(1951)**. "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold". *Discuss. Faraday Soc.*, 11, 55-75.
82. Martra, G., Prati, L., Manfredotti, C., Biella, S., Rossi, M., y Coluccia, S. **(2003)**. "Nanometersized gold particles supported on SiO₂ by deposition of gold sols from Au(Phh₃)₃Cl". *Journal of Physical Quemistry B*, 107, 5433.
83. Fernandez, A., Caballero, A., Gonzales-Elipe, A. R. Herrmann, J. -H., Dexpert, H., & Villain, F. **(1995)**. "In situ EXAFS study of the photocatalytic reduction and deposition of cold on coloidal titania". *Journal of Physical Quemistry*, 99, 3303-3309.
84. Grunwaldt, J.-D., y Baiker, A. **(1999)**. "Preparation of supported gold catalysts for low temperature CO oxidation via "Size Controlled" gold colloids". *Journal of Catalysis*, 181, 223.
85. Li, D., McCann, J. T. Gratt, M., y Xia, Y. **(2004)**. "Photocatalytic deposition of gold nanoparticles on electrospun nanofibers of titania". *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 46, 1222-1244.
86. H. Itoh and T. Sugimoto, *J. Colloid Interf. Sci.* 265, 283 **(2003)**.
87. Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S. y Boutonnet, M. **(2004)**. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A Vol. 265, No2*, pp. 207-219.
88. Ochoa Gómez, J. R., Muñoz Hernández, M., Sasia Santos, P. M., Gómez, N., Río, F., Díaz de Apodaca, E., Valle, B., Escudero, F. J. y Fernández Sánchez, M. C. **(2003)**. *Revista iberoamericana de polímeros*. Vol. 4, pp. 14-29.
89. Guveli, D.E., Kayes, J. B. y Davis, S.S. **(1979)**. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 72, No. 1, pp.131-163.
90. Salager, J. L. **(1993)**. Universidad de los Andes, Escuela de Ingeniería Química. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos, pp. 1-21.
91. Nicholson, J.D., Doherty, J.V. y Clarke, J.H.R. **(1981)**. "Dynamic Light Scattering from Water Microemulsions" in *Organic Media Microemulsions*, Ed. I.D. Robb, Plenum Press, New York and London, pp. 33-47.
92. Chidambaram N., Burgess D. J. **(2000)**. *AAPS Pharmsci*. pp.1-11.
93. Corolleur C., Tomanova D., Gault F. G. **(1972)**. *Journal of catalysis*. Vol. 24, pp. 401-408.

94. Boutonnet M. Kizling J., Stenius P., Maire G. **(1982)**. Colloid surface. Vol. 5, pp. 209-220.
95. Mittal K. L., Mukerjee P. **(1976)**. The wide world of micelles. Symposium on micellation, solubilization and microemulsions. Albany N. Y., pp. 1-2.
96. S. A. M. Tofail, I. Z. Rahman, M. A. Rahman, D. Sutton, and S. B. Newcomb, J. Magn. Mater. 242, 588 **(2002)**.
97. Y. Ishii, A. Tejada, O. Ishii, S. Ohta, S. Hattoni, and K. Makino, IEEE T. Magn. 16, 1114 **(1980)**.

Agradecimientos

Agradezco a mi asesor de Tesis, Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez en la realización de esta Tesis de Licenciatura, por su apoyo incondicional en cada momento y por hacer que la Física siempre sea tan comprensible y extraordinaria; y por supuesto, por haberme encaminado e iniciado en la rama de la Ciencia más extraordinaria, la Nanotecnología.

Agradezco también a la Ing. Ana María Osorio por haber ayudado en el proceso de síntesis química, a la Lic. Miriam Mejía Santillan por haber realizado las medidas de Microscopía Electrónica de Transmisión y Espectroscopía Raman de la muestra descrita en esta tesis durante su estadía en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Cinvestav, Unidad Saltillo. México.

Estoy agradecido también con Dr. F. E. Wagner del Departamento de Física de la Universidad Técnica de Munich, Alemania, por llevar a cabo las medidas Mössbauer a Helio (4.2 K) y al Dr. J. Coaquira y a la Mg. L. León de la Universidad de Brasilia por llevar a cabo las medidas Mössbauer a nitrógeno líquido 77 K, y al Dr. Luis De Los Santos Valladares del Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge, por realizar las medidas magnéticas. Todas estas medidas contribuyeron a una publicación internacional y a hacer fructífera la realización de esta tesis de Licenciatura.

El presente trabajo de tesis fue también financiado parcialmente por el Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, a través del concurso de becas, para la elaboración de tesis de pregrado en el 2013.

Agradezco también esta tesis a mi madre Nely Guivar Ramírez, por su apoyo en cada instante de mi vida, por su dedicación, consejería, entrega y confianza en mi persona. Además, a mi abuelo Juan Ofelio Ramos Torres por nunca negarme la dicha de verlo sonreír y apoyarme durante toda mi carrera, y a mi padre Juan Moisés Ramos T. y a mis Profesores de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y de otras universidades del extranjero por su tiempo en la discusión y entendimiento de diversos problemas de Física.