

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



**“FENOMENOLOGÍA DE INTERACCIÓN ENTRE FASES EN
NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS MAGNETO-LUMINISCENTES”**

Por:

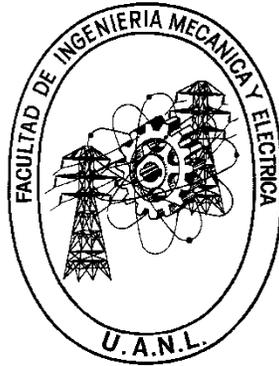
M.C. VICTOR ALFONSO ORTIZ VERGARA

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

MAYO 2024

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“FENOMENOLOGÍA DE INTERACCIÓN ENTRE FASES EN
NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS MAGNETO-LUMINISCENTES”**

Por:

M.C. VICTOR ALFONSO ORTIZ VERGARA

EN OPCIÓN AL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

MAYO 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Fenomenología de interacción entre fases en nanoestructuras híbridas magneto-luminiscentes”, realizada por el estudiante Víctor Alfonso Ortiz Vergara, con número de matrícula 1887254, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Marco Antonio Garza Navarro
Director

Dr. Virgilio Ángel González González
Co-director

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Revisor

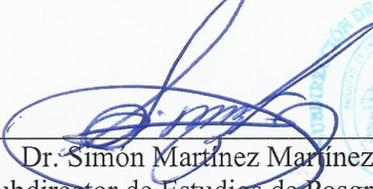
Dr. Antonio Francisco García Loera
Revisor

Dr. Eduardo Manuel Arias Marín
Revisor

Dra. Ivana Moggio
Revisor

Alejandro Estrada de la Vega
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 343

Ciudad Universitaria, a 30 de abril de 2024

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Marco Antonio Garza Navarro por su excepcional orientación, su inestimable sabiduría y su inquebrantable apoyo a lo largo de este arduo pero gratificante viaje de investigación. Sus valiosas enseñanzas y consejos han sido fundamentales para el desarrollo y la culminación de este proyecto.

Asimismo, deseo reconocer la invaluable colaboración del Dr. Virgilio Ángel González González, cuya participación y compromiso con la excelencia académica han enriquecido significativamente cada fase de esta investigación. Su dedicación y perspectiva experta han sido un verdadero motor impulsor para alcanzar los objetivos planteados.

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías, CONAHCyT, por haberme otorgado la beca que ha hecho posible la realización de este doctorado. Su respaldo financiero ha sido crucial para mi formación académica y el logro de mis metas profesionales.

Además, quiero expresar mi gratitud a mis compañeros y amigos de doctorado. Su compañerismo, apoyo mutuo y camaradería han hecho que esta etapa de mi vida sea aún más memorable y enriquecedora. Siempre estaré agradecido por los momentos compartidos y por haber estado a mi lado durante los desafíos y triunfos de este camino académico.

Igualmente enunciar mi agradecimiento a mi hermana, cuyo apoyo incondicional ha sido vital en este viaje académico. Gracias por siempre darme ánimos y consejos en los momentos de duda, temor e impulsarme a salir adelante. Finalmente, a ti Joyce cuyo amor incondicional, apoyo inquebrantable en los momentos más oscuros fue importante para finalizar este proyecto, por creer en mí cuando ni siquiera yo lo hacía, tu presencia en esta etapa es un regalo invaluable que atesoraré el resto de mi camino.

A mis padres, quienes, con su amor incondicional, sabios consejos y constante apoyo, han sido mi mayor inspiración y fortaleza. Su confianza en mí y su sacrificio han sido el motor que me impulsa a perseguir mis sueños y a convertirme en la mejor versión de mí mismo. Este logro también es suyo, y les estoy eternamente agradecido por todo lo que han hecho por mí.

Índice	
Resumen.....	1
Abstract	3
Introducción general.....	4
Hipótesis	5
Objetivo general	5
Objetivos específicos	5
CAPÍTULO 1. Antecedentes.....	6
1.1. Nanopartículas magnéticas.....	6
1.2. Magnetismo en nanopartículas magnéticas.....	8
1.3. Las ferritas espinela.....	10
1.4. Magnetismo en ferritas espinela.....	11
1.5. La magnetita.....	13
1.6. La ferrita de cobalto.....	14
1.7. Métodos de síntesis de ferritas espinela	15
1.7.1. Coprecipitación.....	16
1.7.2. Poliol.....	17
1.8. Los polímeros conjugados	18
1.9. Propiedades ópticas de los polímeros conjugados	19
1.10. Métodos de síntesis de polímeros conjugados	23
1.10.1.Oxidación electroquímica	23
1.10.2. Reacción de acoplamiento de Stille	24
1.10.3. Condensación aldólica.....	24
1.11. Nanoestructuras híbridas magneto-luminiscentes.....	26
CAPÍTULO 2. Metodología experimental	30

2.1 Síntesis de las nanopartículas magnéticas de óxido espinela (SMON)	31
2.2 Síntesis de polímero conjugado luminiscente (PCL).....	32
2.3. Reacción de modificación con imina	34
2.4. Preparación de nanoestructuras híbridas.....	35
2.5. Caracterización de las muestras	36
2.5.1. Espectroscopía infrarroja	36
2.5.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	37
2.5.3. Microscopía electrónica de transmisión	37
2.5.4. Espectroscopía de fluorescencia	37
2.5.5. Espectroscopía UV-visible	38
2.5.6. Resonancia Magnética Nuclear	38
2.5.7. Cromatografía de permeación en gel.....	39
2.5.8. Magnetometría	39
2.5.9 Caracterización magneto-óptica.....	39
CAPÍTULO 3. Resultados y Discusión	40
3.1. Caracterización cristalina y morfológica SMON-M y SMON-C.....	40
3.1.1. Muestras SMON-M y SMON-C	40
3.1.2. Sistema SMON-M/PT2U	43
3.1.3. Sistema SMON-M/PT2UI	44
3.1.4. Sistema SMON-C/PT2U.....	45
3.1.5. Sistema SMON-C/PT2UI.....	46
3.2. Caracterización espectroscópica por ATR-FTIR de SMON-M y SMON-C..	47
3.3. Caracterización espectroscópica por ATR-FTIR de PT2U y PT2UI	49
3.4. Caracterización estructural de PT2U y PT2UI.....	50

3.5. Caracterización espectroscópica por ATR-FTIR de los sistemas SMON-M/PT2U y SMON-C/PT2U.....	53
3.6. Caracterización espectroscópica por ATR-FTIR de NHM basadas en SMON-M/PT2UI y SMON-C/PT2UI.....	56
3.7. Caracterización espectroscópica por XPS para PT2U y PT2UI	59
3.8. Caracterización espectroscópica por XPS para SMON-M y SMON-C	61
3.9. Caracterización espectroscópica por XPS para NHM.....	64
3.10. Propiedades magnéticas.....	68
3.11 Propiedades ópticas.....	78
3.12 Propiedades magneto-ópticas.....	83
CAPÍTULO 4. Conclusiones y recomendaciones	85
4.1. Conclusiones.....	85
4.2. Recomendaciones.....	87
5. Referencias	88

Índice de figuras

Figura 1. Representación esquemática de la estructura magnética. a) material en bulto, b) material nanoestructurado.....	8
Figura 2. Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad en sistemas de nanopartículas en relación con su cambio de diámetro	9
Figura 3. Representación esquemática de una estructura tipo espinela	11
Figura 4. Tipos interacciones de superintercambio en ferritas	12
Figura 5. Esquema de distribución de momentos magnéticos en una celda unidad de magnetita	13
Figura 6. Esquema de la celda unidad en la magnetita	14
Figura 7. Esquema de la celda unidad en la ferrita de cobalto	15
Figura 8. Representación de enlace tipo π consecuencia de traslapes de orbitales tipo p	20
Figura 9. Formación de bandas de energía a partir del traslape de orbitales p en polímeros conjugados	21
Figura 10. Diagrama de Jablonski.....	22
Figura 11. Mecanismo de reacción de la condensación aldólica en medio básico.	25
Figura 12. Esquema general de la metodología experimental.	30
Figura 13. Diagrama flujo en que se ilustra la ruta seguida para la síntesis de SMON.	31
Figura 14. Diagrama de síntesis del polímero PT2U.....	33
Figura 15. Reacción aldólica cruzada propuesta para la obtención del polímero PT2U.....	33
Figura 16. Diagrama de síntesis para la obtención del polímero PT2UI	34
Figura 17. Reacción de modificación propuesta para la obtención del polímero PT2UI.....	34
Figura 18. Caracterización física y morfológica de SMON-M. a) Micrografía obtenida por la técnica de HAADF-STEM, b) Distribución de tamaño de partícula, c) Micrografía de alta resolución, d) Patrón de difracción de electrones.	41

Figura 19. Caracterización física y morfológica de SMON-CO. a) Micrografía obtenida por la técnica de HAADF-STEM, b) Distribución de tamaño de partícula, c) Micrografía de alta resolución, d) Patrón de difracción de electrones.	42
Figura 20. Imágenes HAADF-STEM obtenidas para las muestras de NHM: (a) M1; (b) M2; (c) M3; d) M4; e) M5; y f) M6.....	43
Figura 21. Imagen de HAADF-STEM obtenida para muestra M6.	44
Figura 22. Imágenes HAADF-STEM obtenidas para las muestras de NHM: (a) M7; (b) M8; (c) M9; d) M10; e) M11; y f) M12.....	45
Figura 23. Imágenes HAADF-STEM obtenidas para las muestras de NHM: (a) M13; (b) M14; (c) M15; d) M16; e) M17; y f) M18.....	46
Figura 24. Imágenes HAADF-STEM obtenidas para las muestras de NHM: (a) M19; (b) M20; (c) M21; d) M22; e) M23; y f) M24.....	47
Figura 25. Espectros de FTIR para las muestras AO, SMON-M y SMON-CO.....	48
Figura 26. Espectros de ATR-FTIR (izquierda) y estructura molecular (derecha) propuestas para PT2U y PT2UI.	50
Figura 27. Espectros de NMR obtenidos para las muestras a) PT2U; b) PT2UI...	51
Figura 28. Gráficos de GPC obtenidos para las muestras a) PT2U; b) PT2UI.....	52
Figura 29. Espectros de ATR-FTIR obtenidos para las muestras PT2U y SMON-M, así como para las de NHM M1 a M6.	54
Figura 30. Espectros de ATR-FTIR obtenidos para las muestras PT2U y SMON-C, así como para las de NHM M13 a M18.	55
Figura 31. Espectros de ATR-FTIR obtenidos para las muestras PT2UI y SMON-M, así como para de NHM M7 a M12.....	57
Figura 32. Espectros de ATR-FTIR obtenidos para las muestras PT2UI y SMON-C, así como para las de NHM M19 a M24.	58
Figura 33. Espectros de XPS obtenidos para PT2U: (a) C1s y (b) O1s; y PT2UI: (c) C1s, (d) O1s y (e) N1s.	60
Figura 34. Espectros de XPS para la muestra SMON-M; a) C1s, b) O1s, c) Fe2p	62
Figura 35. Espectros de XPS para la muestra SMON-C; a) C1s, b) O1s, c) Fe2p y d) Co2p.	64
Figura 36. Espectros de XPS de la zona Fe2p para las muestras a) M6, b) M12 .	65

Figura 37. Espectros de XPS de la zona Fe2p para las muestras a) M18, b) M24; y zona Co2p para las muestras c) M18, d) M24.....	66
Figura 38. Lazos de histéresis para las muestras M1, M2, M3, M4, M5 y M6 a 2 K	69
Figura 39. Parámetro δM calculado a partir de las curvas IRM y DCD para las muestras de M1 a M6.....	71
Figura 40. Lazos de histéresis para las muestras M13, M14, M15, M16, M17 y M18 a 2 K.....	73
Figura 41. Curvas de δM para las muestras desde M13 a M18.	74
Figura 42.Lazos de histéresis para las muestras desde M19 a M24 a 2K	75
Figura 43. Curvas de δM para las muestras desde M13 a M18.	76
Figura 44.Gráficos de espectroscopía de fluorescencia para las muestras PT2U y PT2UI.	78
Figura 45. Gráficos de espectroscopía de fluorescencia a) Sistema SMON-M/PT2U, c) Sistema SMON-M/PT2UI; Gráficos de Stern-Volmer b) Sistema SMON-M/PT2U, d) Sistema SMON-M/PT2UI.	80
Figura 46. Gráficos de espectroscopía de fluorescencia a) Sistema SMON-Co/PT2U, c) Sistema SMON-Co/PT2UI; Gráficos de Stern-Volmer b) Sistema SMON-Co/PT2U, d) Sistema SMON-Co/PT2UI.	82
Figura 47. Gráficos de espectroscopía de fluorescencia en presencia y ausencia de imán para las muestras; a) M1, b) M13, c) M7 y d) M19	84

Índice de tablas

Tabla 1. Comparación del magnetismo en estado masivo y en la nanoescala	7
Tabla 2. Diámetros críticos para partículas cuasi-esféricas de un solo dominio	9
Tabla 3. Comparación entre diferentes rutas de síntesis química	16
Tabla 4. Relaciones en peso de las muestras preparadas SMON/PC	35
Tabla 5. Comparativa entre las señales de la zona Fe2p de la muestra SMON-M con respecto a las muestras M6 y M12.....	67
Tabla 6. Comparativa entre las señales de la zona Fe2p de la muestra SMON-M con respecto a las muestras M18 y M24.....	68
Tabla 7. Comparativa entre las señales de la zona Co2p de la muestra SMON-M con respecto a las muestras M18 y M24.....	68
Tabla 8. Comparativa de propiedades magnéticas para el sistema SMON-M/PT2U.....	73
Tabla 9. Comparativa de propiedades magnéticas para el sistema SMON-C/PT2U.....	75
Tabla 10. Comparativa de propiedades magnéticas para el sistema SMON-C/PT2UI.....	78

ABREVIATURA	DEFINICIÓN
AO	Ácido oleico
ATR-FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier en el modo de reflectancia total atenuada
BEN	Bencil-eter
BODIPY	Borodipirrometano
Cy5.5	Cyanine5.5
D_c	Diámetro crítico
DCD	Desmagnetización DC
FITC	Fluoresceína
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HDD	Hexanodecanodiol
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
H_r	Campo coercitivo
IRM	Magnetización isotérmica remanente
KEFF	Constante de anisotropía efectiva
LED	Diodo emisor de luz
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
MEH-PPV	Poli(2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno)
MRI	Imágenes de resonancia magnética nuclear
NHM	Nanoestructuras híbridas magneto-luminiscentes
NHMs	Nanoestructuras híbridas multimodales
NPs	Nanopartículas
NRM	Resonancia magnética nuclear

OL	Oleilamina
PCs	Polímeros de condensación aldólica conjugados
PET	Transferencia fotoinducida de electrones
PFN	Poli(9,9-di(30-(1-etil-1,1-dimetilamonio) propil)-2,7-fluoren-1,4-fenileno dibromuro)
PFPV	Poli((9,9-dioctil-2,7-divinilfluoren-1-ileno)-alternante-con-(2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno))
PPE	Poli(2,5-difenileno-1,4-etinileno-3,7-dimetiloctilo)
PT2U	Poli-(tereftaldehido-undecan-2-ona)
PT2UI	Poli-(tereftaldehido-undecan-2-ona imina)
R_r	Razón de remanencia
SMON	Nanopartícula de óxidos metálicos tipos espinela
SMON-C	Nanopartículas de óxidos metálicos tipos espinela de ferrita de cobalto
SMON-M	Nanopartículas de óxidos metálicos tipos espinela de magnetita
TB_m	Temperatura de bloqueo media
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
ThPFS	Poli(sodio 9,9-di(30-sulfonatopropil)-2,7-fluoren-2,5-tienil)
TRM	Termoremanencia
UV-VIS	Espectroscopía de ultravioleta visible
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Resumen

Debido a las crecientes necesidades de la población, es importante desarrollar nuevas tecnologías, como las nanoestructuras híbridas magneto-luminiscentes (NHM), que posean características modulables según el campo de aplicación requerido. Para lograr este objetivo, es primordial contar con un conocimiento completo de los fenómenos de conectividad entre estas propiedades en dichos nuevos materiales. En este proyecto, se desarrollaron sistemas de nanoestructuras híbridas multimodales, basadas en nanopartículas magnéticas dispersas en matrices de polímeros conjugados, a fin de describir la relación que existe entre la extinción de su fluorescencia y el magnetismo colectivo en óxidos ferrimagnéticos. La síntesis de las NHM se llevó a cabo a través de una metodología de tres etapas: (1) síntesis de la fase magnética compuesta por nanopartículas de óxidos metálicos tipo espinela (SMON), como la magnetita (SMON-M) y ferrita de cobalto (SMON-C); (2) síntesis de la fase fluorescente basada en polímeros de condensación aldólica conjugados (PCs) con grupos carbonilo e imina; (3) preparación de NHM mediante la dispersión de ambas fases a distintas relaciones en peso.

Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de infrarrojo (ATR-FTIR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), resonancia magnética nuclear (NMR) de ^1H , cromatografía de permeación en gel (GPC), espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis), espectroscopía de fluorescencia y magnetometría.

De acuerdo con los resultados obtenidos a través de la técnica de TEM fue posible evaluar la morfología cuasiesférica de SMON-M y SMON-C donde presentaron tamaños de 4.31 y 4.18 nm, respectivamente, con una distribución de tamaños de partícula relativamente estrecha. Además, los análisis de ATR-FTIR y XPS indicaron que la estabilización de éstas es gracias a un anclaje de cadenas de ácido oleico y oleilamina en su superficie. También se pudo confirmar que su estructura cristalina y composición química son las esperadas para dichos sistemas. Por otro lado, a través de técnicas de ^1H NMR, GPC y XPS, se pudo confirmar la síntesis del

polímero denominado poli-(tereftaldehido-undecan-2-ona) (PT2U) y su posterior modificación con grupos imina para la obtención de poli-(tereftaldehido-undecan-2-ona imina), donde ambos PCs presentaron fluorescencia en el espectro visible. Asimismo, fue posible establecer que su emisión ocurre mediante del fenómeno de emisión inducida por agregación.

Más aún, mediante la técnica de TEM fue posible observar la formación de ensamblajes de SMON debido a su dispersión en la matriz de PCs, cuyo tamaño y densidad está determinado por el contenido en peso de la fase magnética empleada en su preparación. Además, fue posible sugerir que la interacción entre ambas fases se da a través de enlaces de coordinación entre cationes de Fe y/o Co en la superficie de las SMON y los grupos carbonilo e imina de los PCs. Lo anterior gracias a técnicas como ATR-FTIR y XPS. Se observó que las propiedades magnéticas y fluorescentes están estrictamente relacionadas con la distribución de las SMON dentro de los ensamblajes, así como también la concentración de estos. Asimismo, se observó un incremento en la extinción de fluorescencia en presencia de un campo magnético, atribuido a cambios en la conformación de las moléculas de PCs, producto del movimiento de las SMON.

Abstract

Due to the growing needs of the population, it is crucial to develop new technologies, such as magneto-luminescent nanostructured hybrids (NHM), possessing modifiable characteristics according to the required field of application. To achieve this objective, having a comprehensive understanding of the connectivity phenomena between these properties in these new materials is paramount. In this research, a systematic study of the physical properties is proposed, based on the synthesis of a family of magneto-luminescent hybrid nanostructures. These structures consist of a magnetic domain composed of spinel-type metal oxide nanoparticles, such as magnetite (SMON-M) and cobalt ferrite (SMON-C), and an optoelectronic domain represented by a luminescent conjugated polymer. Morphological and structural characterizations of these materials were conducted using spectroscopic techniques including FTIR, XPS, and transmission electron microscopy. Furthermore, their physical properties were assessed through static magnetometry and fluorescence spectroscopy. Experimental evidence indicates that the NHM morphology comprises assemblies of SMON embedded in the polymeric matrix, resulting from coordination bonds between the carbonyl and imine functional groups of the polymers and the surface of the SMON. This coordination leads to a fluorescence quenching effect as the assemblies become denser, impacting the material's magnetic response, and altering its magnetic hardness. In the presence of a magnetic stimulus, the fluorescence is extinguished by 70%.

Introducción general

En los últimos años, la creciente demanda de nuevas tecnologías ha subrayado la necesidad de desarrollar materiales con propiedades multimodales y modulables. La mayoría de las características de los materiales, como la microestructura, composición química, arreglo cristalino y tamaño del sólido en una, dos o tres dimensiones están intrínsecamente vinculadas a sus propiedades. La capacidad de modificar cualquiera de estos parámetros se ha revelado como esencial para la manipulación de estas propiedades. Un hallazgo particularmente significativo ha sido el cambio de propiedades que experimentan los materiales al reducir sus dimensiones a una escala nanométrica e integrarlos y combinarlos entre sí, generando así un nuevo espectro de materiales multifuncionales. En este contexto, el campo de los materiales híbridos magneto-luminiscentes ha surgido como un área de investigación fundamental para atender las necesidades en diversos sectores. La combinación de nanopartículas magnéticas con polímeros conjugados ha dado lugar a una amplia variedad de posibilidades, proporcionando propiedades magnéticas y luminiscentes únicas en un solo material. Sin embargo, a pesar de que existen estudios que reportan la síntesis y aplicación de dichos materiales en el área biológica aprovechando sus propiedades tanto magnéticas como ópticas, no existe evidencia experimental que explique cómo la extinción de la fluorescencia en estos materiales afecta las propiedades magnéticas o magneto-ópticas; o un estudio sistemático de los mecanismos que modifican sus propiedades ópticas, magnéticas y magneto-ópticas; ni abordan su relación con la morfología y estructura en dichos sistemas. Es por ello por lo que, este trabajo de tesis aborda la complejidad de estos materiales híbridos, focalizándose en la comprensión de los mecanismos que conectan las propiedades magnéticas, ópticas y magnetópticas. A partir, de la obtención de familias de nanoestructuras híbridas magneto-luminiscentes, se busca contribuir al avance de la aplicación práctica de estos materiales en diversas áreas tecnológicas y científicas.

Hipótesis

El desarrollo de nanoestructuras híbridas multimodales basadas en nanopartículas magnéticas, en una matriz de polímero conjugado luminiscente, permitirá describir la relación entre la extinción de la fluorescencia y el magnetismo colectivo en óxidos ferrimagnéticos.

Objetivo general

Describir la relación entre la extinción de la fluorescencia y el magnetismo colectivo en óxidos ferrimagnéticos mediante el desarrollo de nanoestructuras híbridas multimodales basadas en nanopartículas magnéticas, en una matriz de polímero conjugado luminiscente.

Objetivos específicos

- Sintetizar nanoestructuras híbridas multimodales basadas en nanopartículas magnéticas de óxido de espinela de ferritas tales como magnetita y ferrita de cobalto y dispersadas en una matriz de polímero conjugado luminiscente.
- Caracterizar las nanoestructuras híbridas multimodales mediante técnicas instrumentales para determinar su morfología, composición química, estructura molecular, propiedades magnéticas, ópticas y magneto-ópticas.
- Elucidar la conectividad entre las propiedades magnéticas, ópticas y magneto-ópticas de las nanoestructuras híbridas multimodales.

CAPÍTULO 1. Antecedentes

En este capítulo se presentan algunos de los antecedentes más relevantes acerca de los materiales que funcionan como piedras angulares para la síntesis de las nanoestructuras híbridas multimodales. Además, se incluyen algunos conceptos básicos de sus propiedades físicas y métodos de síntesis reportados en la literatura de acuerdo con el tipo de propiedades que se quieren adquirir, que se relacionan con su aplicación. Finalmente, también se abordará el estado del arte de las NHM pasando por los tipos de NHM que existen, métodos de síntesis más comunes y la problemática y retos actuales en dichos materiales.

1.1. Nanopartículas magnéticas.

En los últimos años la obtención de nuevos materiales ha sido impulsada gracias a la aplicación de nanociencia y nanotecnología, que tiene como objetivo el desarrollo, entendimiento y control de la materia en dimensiones por debajo de los 100 nm. Este tipo de materiales avanzados se conocen como nanomateriales. Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales son significativamente dependientes de las dimensiones, morfología, superficie topográfica y su arreglo en el espacio. El conocimiento de la correlación de estos parámetros con sus propiedades físicas es indispensable para la generación de conocimiento fundamental y práctico relativo al diseño y fabricación de nuevos materiales, así como su aprovechamiento en aplicaciones específicas.

De entre los materiales nanoestructurados 0D destacan las nanopartículas (NPs) magnéticas de óxidos espinela, también conocidas como ferritas espinela, debido a su alta relación entre superficie y volumen. Esta alta relación modifica sus propiedades magnéticas de manera tal que la magnetización de saturación aumenta o incluso presenta el fenómeno conocido como superparamagnetismo [1,2]. De manera general, las ferritas espinela son compuestos químicos que pueden tener hierro (Fe) en varios estados de oxidación o sustituir alguno de estos por algún otro metal de manera parcial. Dicho esto, es importante conocer las estructuras posibles y elegir el método de síntesis adecuado para su aplicación.

Por lo tanto, en los siguientes apartados se hablará de manera detallada sobre la relación que existe entre la estructura de las nanopartículas con sus métodos de síntesis, así como también con su respuesta magnética.

Las NPs magnéticas basadas en ferritas espinela destacan en el ámbito de la biomedicina como posibles sensores, marcadores celulares, inductores de hipertermia, dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, entre otros [3–5]. Algunas de las propiedades más distintivas de estos nanomateriales magnéticos son: reducción de la cantidad de dominios magnéticos a uno solo (partículas monodominio); incremento de la dependencia de fenómenos superficiales sobre sus propiedades magnéticas; y el incremento de la sensibilidad del orden magnético a la temperatura. Asimismo, la Tabla 1 presenta algunas de las características y propiedades magnéticas de las ferritas espinela y como varían cuando pasan de un estado masivo o en bulto a uno nanoestructurado. Por otro lado, la respuesta magnética de estos materiales también está estrechamente relacionada con su estructura cristalina [6].

Tabla 1. Comparación del magnetismo en estado masivo y en la nanoescala.

Propiedad	Masivo	Nanoescala
Estructura	Multidominio	Monodominio
Coercitividad	Grande	Pequeña
Momento magnético	Momento magnético pequeño	Incremento del momento magnético de 3D a 0D
Lazo de histéresis	Lazo de histéresis con un área grande	Menor área en el lazo de histéresis
Temperatura de transición magnética	Por encima de la temperatura ambiente	Muy bajas temperaturas

1.2. Magnetismo en nanopartículas magnéticas.

Para entender cómo funciona el magnetismo en sistemas nanoestructurados es importante primero describir como lo hace en un sistema masivo o en bulto. Está bien reportado que los materiales ferromagnéticos en bulto tienen una estructura magnética de tipo multidominio, donde los dominios son zonas en las que se distribuyen un grupo de momentos magnéticos que están alineados en la misma dirección y sentido. Estos dominios están separados por lo que se conoce como paredes de dominios, las cuales tienen una energía asociada a su creación y el movimiento de estas paredes es lo que da lugar a la respuesta magnética [7]. Sin embargo, como se mencionó en el apartado anterior, uno de los mayores cambios que ocurren cuando un material magnético reduce sus dimensiones hasta la escala nanométrica es precisamente en su estructura magnética. A medida que el tamaño de partícula es reducido, la formación de las paredes de dominio se vuelve energéticamente desfavorable y pasa de un régimen multidominio a uno monodominio (véase Figura 1). Esto significa que cada nanopartícula exhibe un único dominio magnético [8]. En estos sistemas los cambios en la respuesta magnética son consecuencia de la rotación coherente del momento magnético de la partícula.

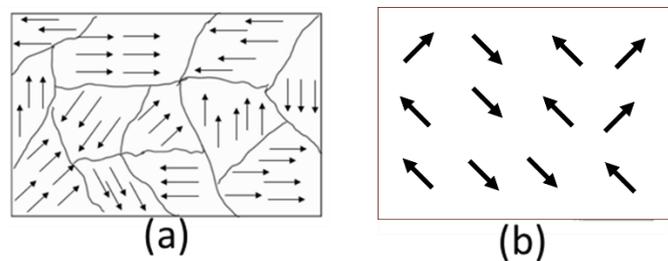


Figura 1. Representación esquemática de la estructura magnética. a) material en bulto, b) material nanoestructurado.

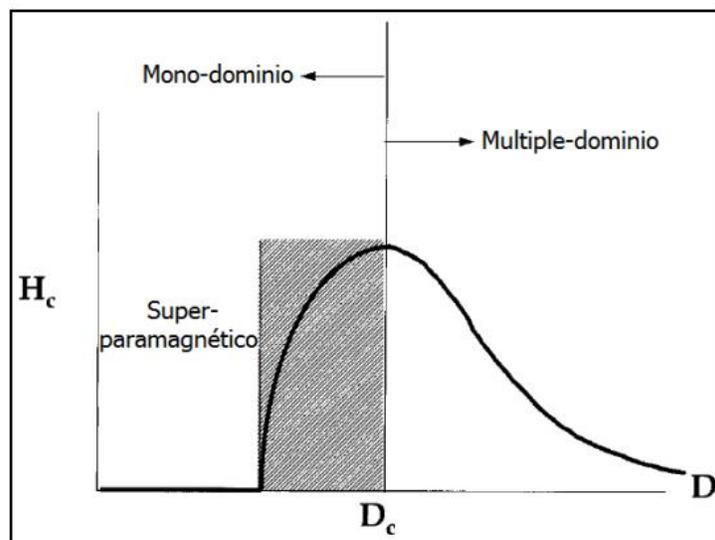


Figura 2. Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad en sistemas de nanopartículas en relación con su cambio de diámetro [7].

Además, se ha reportado que a medida que el tamaño de partícula disminuye existe un incremento en la coercitividad hasta llegar a un punto máximo asociado con un diámetro crítico (D_c). Una vez superado este diámetro, la coercitividad comenzará a disminuir debido a la reducción de la barrera energética que mantiene estable la reorientación de los momentos magnéticos en el material (véase Figura 2). Esta pérdida de la coercitividad se relaciona con el fenómeno conocido como superparamagnetismo. La Tabla 2 muestra los diámetros a los cuales partículas quasi-esféricas se vuelven de un solo dominio.

Tabla 2. Diámetros críticos para partículas quasi-esféricas de un solo dominio [9].

Material	D_c (nm)
Fe	70
Co	14
Ni	55
Fe_3O_4	128
Γ - Fe_2O_3	166

1.3. Las ferritas espinela.

Como se mencionó en apartados anteriores, existe una fuerte relación entre la estructura cristalina y las propiedades físicas, en este caso magnéticas, de los materiales. En ello radica la importancia de conocer a profundidad la estructura cristalina para tener un entendimiento pleno de los fenómenos que ocurren en el material.

De entre los distintos tipos de nanopartículas magnéticas existen las llamadas ferritas espinela. Las ferritas son una clase especial de materiales cerámicos que presentan un tipo de comportamiento magnético llamado ferrimagnetismo. Tienen una amplia gama de aplicaciones debido a la baja pérdida dieléctrica y sus propiedades magnéticas, especialmente cuando el tamaño se acerca a la escala nanométrica [6]. La estructura espinela de las ferritas, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$, fue propuesta en 1915 de forma independiente por Bragg y Nishikawa, quienes se basaron en la estructura cristalina del mineral espinela, el aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$) [10]. Las ferritas espinela se caracterizan por tener una unidad fórmula MFe_2O_4 , en donde M representa un catión metálico divalente. Estas ferritas tienen una estructura cristalina compuesta por el apilamiento compacto de aniones de oxígeno con cationes M^{2+} y Fe^{3+} ubicados en intersticios tetraédricos (sitios A) y octaédricos (sitios B) (ver figura 3) [11].

Las ferritas espinela pueden cristalizar en tres tipos de estructuras distintas, que son conocidas como de espinela normal, inversa y mixta. Cada una de estas estructuras exhiben una la distribución diferente de iones M^{2+} y Fe^{3+} en los sitios A y B. En una espinela normal, los sitios A son ocupados por iones Fe^{3+} , mientras que los sitios B son ocupados por iones M^{2+} . Un ejemplo de esta espinela es la ferrita de zinc, con unidad fórmula $ZnFe_2O_4$. En el caso de las espinelas mixtas, tanto los sitios A como los B son ocupados por ambos tipos de cationes de manera aleatoria. Un ejemplo de este tipo de espinela es la ferrita de manganeso, $MnFe_2O_4$.

Por último, las espinelas inversas se caracterizan por tener los sitios A ocupados solo con iones Fe^{3+} , mientras que en los sitios B se ubica una distribución equitativa de iones M^{2+} y Fe^{3+} . La magnetita (Fe_3O_4) es un claro ejemplo de este tipo de estructura. Existen numerosos métodos de síntesis reportados para la obtención de estos sistemas, entre los que se encuentran la coprecipitación, el método sol-gel, el poliol y el hidrotermal [12–14].

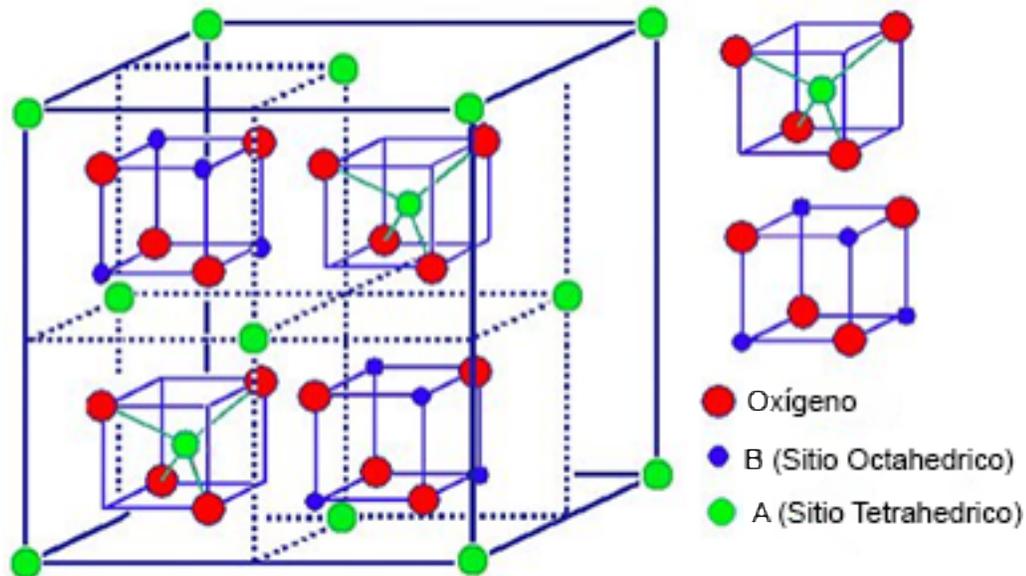


Figura 3. Representación esquemática de una estructura tipo espinela [15].

1.4. Magnetismo en ferritas espinela.

El magnetismo de las ferritas fue inicialmente explicado por Néel [16], quien postuló que la respuesta magnética se origina a partir de la suma de los momentos magnéticos de los cationes metálicos ubicados en los sitios o subceldas A y B. En consecuencia, comprender la naturaleza de la respuesta magnética requiere un análisis detallado de las interacciones entre estos cationes. Estas interacciones dependen de dos factores clave: la distancia entre ellos y el ángulo de enlace con el anión en común. Existen tres formas distintas de interacción entre los cationes (véase Figura 4). La primera ocurre entre los cationes en los sitios tetrahédricos A (AA), con un ángulo de 79° . La segunda es la interacción entre los cationes en los sitios octaédricos B (BB), con un ángulo que varía entre 90° y 125° .

Por último, se presenta la interacción entre cationes de las subredes A y B, con ángulos que van de 126° a 154° . La interacción más intensa se logra cuando los cationes se encuentran a una distancia óptima y forman un ángulo de 180° con el anión de oxígeno. Por lo tanto, las interacciones AA y BB se consideran débiles debido a sus ángulos pequeños y distancias cortas (o distancias grandes con ángulos muy grandes).

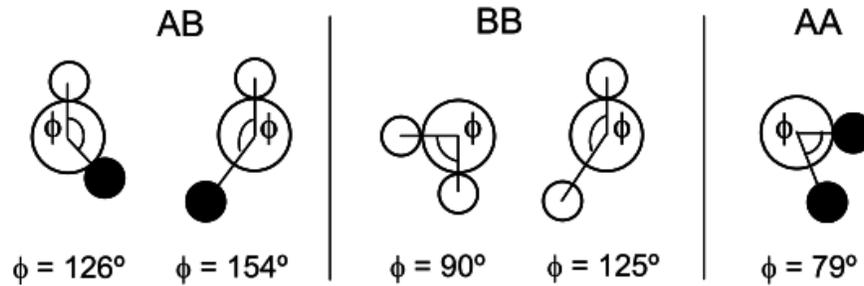


Figura 4. Tipos interacciones de superintercambio en ferritas [17].

En este contexto, la interacción más favorable es la de tipo AB, aunque no ocurre de manera directa debido a las grandes distancias entre los cationes metálicos. En cambio, se produce una interacción indirecta conocida como de superintercambio, que fue propuesta por Zenner en 1951, cuya descripción fue desarrollada por Anderson y Hasewaga en 1955 [18,19]. Esta interacción se produce entre dos cationes metálicos a través de un ion diamagnético. En el caso específico de la magnetita, y debido a la configuración electrónica del ion Fe^{3+} $[(\text{Ar})d^5]$, y la disposición paralela de sus electrones en los orbitales d; la interacción de superintercambio será más favorable en donde éste participe. Esta interacción da como resultado un acoplamiento de los momentos magnéticos de tipo antiferromagnético entre los Fe^{3+} en sitios A y B, lo cual significa que estos no contribuyen en la imanación de la magnetita (véase Figura 5). Sin embargo, ya que los cationes Fe^{2+} solo se encuentran en sitios B y la interacción de superintercambio es débil entre ellos, sus momentos magnéticos se alinean de manera paralela, dando lugar a un “arreglo” magnético neto conocido como antiferromagnetismo descompensado o ferrimagnetismo [11].

En consecuencia, son solo los momentos magnéticos de los Fe^{2+} los responsables de la respuesta magnética en la magnetita, por lo que es posible calcular su momento magnético neto como $4.0 \mu_B$ por unidad fórmula (Fe_3O_4); y $32 \mu_B$ por celda unitaria ($\mu_B =$ magnetón de Bohr).

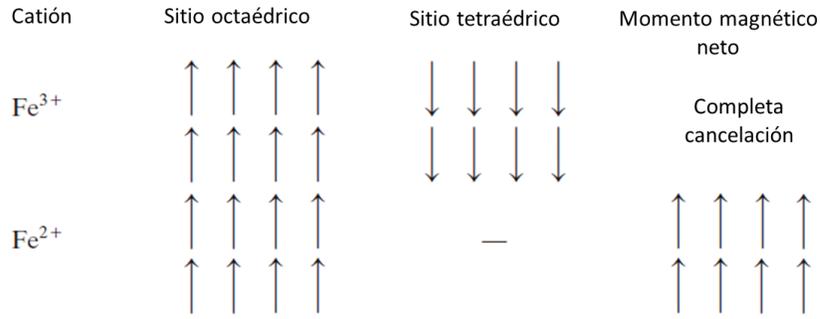


Figura 5. Esquema de distribución de momentos magnéticos en una celda unidad de magnetita [20].

1.5. La magnetita.

La magnetita es de las ferritas más antiguas conocidas por el ser humano, ya que es un mineral que se encuentra de manera común en ambientes terrestres naturales, que van desde rocas ígneas y metamórficas, hasta todo tipo de ambientes sedimentarios [21]. La estructura cristalina de la magnetita puede ser descrita a partir de una celda unitaria con simetría cúbica que contiene 64 sitios A y 32 sitios B. Para mantener la neutralidad eléctrica de la estructura, no todos estos sitios son ocupados por los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} . En concreto, solamente 8 de los 64 sitios A son ocupados por Fe^{3+} , mientras que solo 16 de los 32 sitios B son ocupados en partes iguales por Fe^{2+} y Fe^{3+} .

Con esta distribución de iones, se obtiene una carga positiva de $16 \times 3 = 48$ atribuida a los Fe^{3+} tanto en los sitios A como en los sitios B, y una carga positiva de $8 \times 2 = 16$ relacionada con los Fe^{2+} en los sitios A.

En total, se tiene una carga positiva de +64, lo cual neutraliza exactamente la carga negativa de la red de aniones de oxígeno que es de $32 \times (-2) = -64$. Siguiendo este razonamiento, la celda unidad de la magnetita puede ser concebida como dos subceldas (A y B) alternadas. Esto da como resultado una celda unidad compuesta por 8 de estas subredes, como se muestra en la Figura 6.

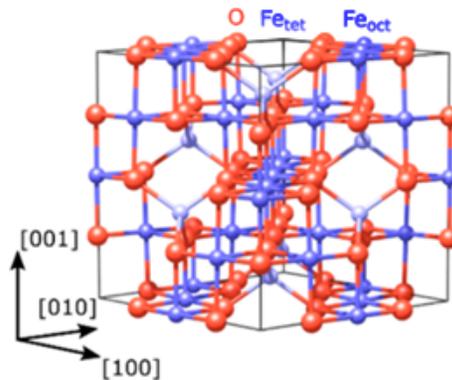


Figura 6. Esquema de la celda unidad en la magnetita [22].

1.6. La ferrita de cobalto.

Otra de las ferritas mayormente utilizadas debido a sus propiedades magnéticas particulares, como su alta anisotropía magnetocristalina y alta coercitividad (magneto duro) es la ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 . Además, muestra una excelente estabilidad química, dureza mecánica, resistencia al desgaste, facilidad de síntesis y aislamiento eléctrico. Las propiedades mencionadas anteriormente hacen que la ferrita de cobalto sea uno de los candidatos más prometedores para aplicaciones médicas, incluida la administración magnética de fármacos, la hipertermia por radiofrecuencia, las imágenes por resonancia magnética (MRI) y el diagnóstico médico [23]. Esta ferrita, al igual que la magnetita, posee una estructura cristalina de espinela inversa. Esta estructura cristalina puede describirse a partir de una celda cúbica centrada en las caras dividida en subredes A y B. La subred A está ocupada por cationes Fe^{3+} , mientras que la B se constituye por un número equitativo de cationes Fe^{3+} y Co^{2+} (véase Figura 7).

A pesar de que la estructura cristalina de la ferrita de cobalto es prácticamente la misma que la magnetita, las interacciones de superintercambio entre los cationes Co^{2+} en sitios B en relación con los Fe^{3+} en sitios A son completamente diferentes a las que ocurren entre los Fe^{3+} en sitios A y Fe^{3+} en sitios B en la magnetita. Por ello, este tipo de ferritas exhiben propiedades magnéticas distintas a la magnetita. Una de las principales diferencias entre la magnetita y la ferrita de cobalto es la dureza magnética, consecuencia de tener un valor de anisotropía magnetocristalina de un orden de magnitud mayor que la magnetita.

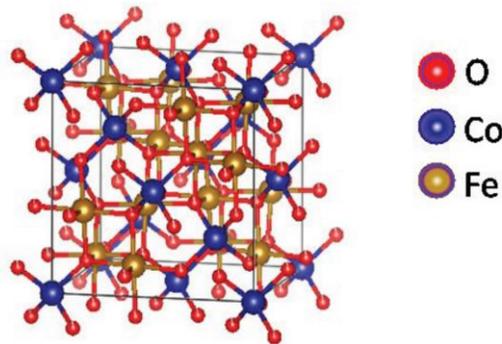


Figura 7. Esquema de la celda unidad en la ferrita de cobalto [24].

1.7. Métodos de síntesis de ferritas tipo espinela

La síntesis de nanopartículas magnéticas de óxidos metálicos tipo espinela se ha reportado por una gran variedad de métodos químicos, físicos y microbianos. Sin embargo, generalmente se utilizan los métodos de química suave, ya que permiten un mejor control de la morfología y una distribución de tamaño estrecha. En la Tabla 3 se presenta un resumen de algunos de los métodos químicos más comúnmente usados para su síntesis, así como las condiciones requeridas. Aquí se observa que entre más complicadas sean las condiciones de síntesis, tales como alta temperatura y presión o atmosfera, es posible obtener una mejor distribución de tamaño de partícula y cristalinidad. En este sentido, el desafío tecnológico de estos métodos es el control de características tales como, cristalinidad, tamaño, forma, polidispersidad y porosidad, entre otras.

Estas propiedades se ven fuertemente afectadas por parámetros de reacción durante el proceso de síntesis y estabilización. En consecuencia, estos pueden afectar las propiedades finales del sistema obtenido. Esto quiere decir que el método de síntesis y estabilización a seguir dependerá de la aplicación final del sistema. A continuación, se describirán algunas de las rutas de síntesis más comunes para la obtención de SMON.

Tabla 3. Comparación entre diferentes rutas de síntesis química para la obtención de SMON [25].

Método de síntesis	Solvente usado	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (hrs)	Tamaño de partícula (nm)	Ventajas	Desventajas
Coprecipitación	NH ₄ OH (aq), H ₂ O	70-80	2	7-231	Síntesis simple, fácilmente escalable y amigable al medio ambiente	Baja cristalinidad, distribución elevada
Poliol	EG, PEG, TEG, DEG	T. Ebullición del solvente	3-24	4.5-10	Control de tamaño y distribución, cristalinidad alta	Alta temperatura, solventes orgánicos
Hidrotermal	NaOH (aq), H ₂ O, AO,	60-200	12	5.2-18.9	Buen control de tamaño y buena cristalinidad	Alta temperatura, tiempos de reacción elevados
Sol-gel	Acetona, H ₂ O, ácido cítrico	200	36	55	Control de composición química, distribución de tamaños	Altos tiempos de reacción, solventes orgánicos
Molino de bolas	-----	1000	0.5-2	28-324	Fácil de realizar, alto rendimiento	Amplia distribución de tamaños

1.7.1. Coprecipitación

Uno de los métodos de química suave más utilizados para la síntesis de nanopartículas magnéticas es el de coprecipitación, debido a que es fácilmente escalable a nivel industrial y las condiciones de reacción son accesibles [26]. De manera general, esta técnica utiliza como precursores soluciones acuosas de sales metálicas con iones divalentes y trivalentes que se mezclan en una relación 1:2, respectivamente, que se agitan a temperatura ambiente, generalmente, en medio alcalino [27]. Debido a que el solvente comúnmente es agua, este método se considera amigable con el medio ambiente (química verde). El pH es el parámetro más importante para controlar durante el proceso. Este método es ideal para lograr que el material se disperse en medios acuosos. Sin embargo, su principal desventaja es la baja cristalinidad de las partículas obtenidas, por lo que en ocasiones es necesario realizar un tratamiento térmico posterior para mejorar esta característica. Así, se han reportado la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto, magnetita, entre otras, a través de este método [28–32].

1.7.2. Poliol

La técnica del poliol debe su nombre a que se utiliza dioles o polioles como agentes precipitantes. Es un método de síntesis que permite un mejor control en la distribución del tamaño y la morfología de la nanopartícula, debido a que la cinética de reacción es más lenta que en métodos como el de coprecipitación. Esta cinética de reacción se puede controlar variando parámetros tales como el tipo de solvente y/o surfactante usado para el control de tamaño de partícula, la temperatura de reacción, entre otros. En este método se utilizan comúnmente sales precursoras orgánicas, como lo son los acetil-acetonatos (acac^- , $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) y/o acetatos (ac , CH_3COO^-) de metales divalentes y trivalentes. Además, este tipo de ruta requiere que la reacción de síntesis sea llevada a cabo a una temperatura determinada, en reflujo y en atmósfera controlada (N_2 , Ar), por periodos conocidos de tiempo. Durante la reacción, el metal precursor se solubiliza en el diol y forma un intermediario. Este intermediario se reduce para formar núcleos que, posteriormente y con ayuda de los surfactantes presentes, se estabilizarán para formar nanopartículas [33,34].

Al respecto, A. Roca y colaboradores han reportado que al variar la relación de surfactante-precursor es posible modificar la morfología de las nanopartículas obtenidas, que van desde cuadrados, pasando por triángulos, y hasta esferas [34]. Además, la superficie de las nanopartículas magnéticas queda parcialmente recubierta por ligandos poliol hidrófobos, por lo que es fácil dispersarlas en solventes orgánicos como el hexano o tolueno.

Asimismo, se ha reportado la síntesis de magnetita y ferrita de cobalto por el método poliol utilizando como precursores acetilacetato de hierro III, acetilacetato de cobalto II, 1,2 hexanodecanodiol, así como ácido oleico y oleilamina como agentes surfactantes [35,36]. Este es un método reproducible para el desarrollo de “semillas” de ferritas y control total del tamaño, modificando la temperatura de reacción y el solvente utilizado.

Es importante señalar que en este método se precisa una temperatura de reacción relativamente alta (cercana a la temperatura de ebullición del solvente usado como medio de reacción), lo que brinda a las nanopartículas alta “cristalinidad”, así como características ferromagnéticas medibles.

1.8. Los polímeros conjugados

La cantidad de publicaciones científicas en cuanto a polímeros se refiere ha ido en aumento en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones, facilidad para sintetizarse y bajo costo de procesamiento. De manera general, un polímero es una molécula extensa, construida de unidades repetitivas más pequeñas llamadas monómeros, que están enlazadas químicamente de manera covalente. En ciertas ocasiones es más acertado llamar a la unidad repetitiva como monómero residual, debido a que algunos átomos son eliminados de la unidad monomérica durante el proceso de polimerización. El principal requerimiento para que se considere una unidad repetitiva o monómero, es simplemente que cuente con dos o más sitios de enlace a través de los cuales pueda “unirse” a otras unidades repetitivas, con la finalidad de formar una cadena polimérica.

Los polímeros han estado presentes en la historia del ser humano desde tiempos antiguos, donde ya era posible su procesamiento con la finalidad de desarrollar diversas herramientas y ropas. Algunos ejemplos son el tejido de fibras como la seda, lana, lino y algodón. Otro ejemplo es el caucho, un polímero natural que ha sido usado para la fabricación de impermeabilizantes y elásticos [37]. Los polímeros se caracterizan por tener altos valores de peso molecular entre un rango de 10,000 a 1,000,000 Da y poseer una buena ductilidad. Además, pueden clasificarse de acuerdo con su origen, estructura, comportamiento térmico, grado de polimerización y cristalinidad [20]. Durante mucho tiempo los polímeros basados en carbono fueron considerados aislantes eléctricos. Sin embargo, en 1977, un error experimental en el laboratorio de Hideki Shirakawa acabó con este paradigma. Este error experimental consistió en la adición excesiva de catalizador a una reacción de polimerización, que dio como resultado el poliacetileno semiconductor [38].

Debido a este descubrimiento, los investigadores Alan J. Heeger, Alan G. y Hideki Shirikawa fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el año 2000 [39]. A partir de ese momento, las propiedades ópticas y eléctricas de así llamados “polímeros conjugados” han adquirido cada vez más la atención de los investigadores de todo el mundo.

Los polímeros conjugados deben su nombre a la alternancia de enlaces dobles y sencillos, lo que facilita la deslocalización de electrones π . Además, debido a la rigidez de los dobles enlaces, estos presentan cierto grado de orden cristalino. Estas características permiten que los polímeros conjugados exhiban propiedades eléctricas análogas a las de un semiconductor inorgánico [40]. Más aún, debido al excelente transporte de carga, así como a la facilidad de su procesamiento y producción, la generación de conocimiento acerca de este tipo de materiales ha ido en aumento en las últimas décadas. Asimismo, su desarrollo se ha enfocado en aplicaciones tales como diodos emisores de luz, celdas solares, celdas electroquímicas emisoras de luz, láseres en estado sólido, fotodetectores, por mencionar las más relevantes [41–44].

1.9. Propiedades ópticas de los polímeros conjugados

Como se mencionó en el apartado anterior, los polímeros conjugados son capaces de transportar portadores de carga a través de su estructura molecular y, gracias a esto, exhibir propiedades acordes con los materiales semiconductores inorgánicos. Para explicar las propiedades ópticas de los polímeros conjugados es necesario primero hablar acerca de su estructura electrónica, la cual puede explicarse a través de la teoría de bandas.

El enfoque de la física para explicar la teoría de bandas está relacionado con la teoría cuántica de las estructuras atómicas. La mecánica cuántica introdujo un concepto importante, el cual indica que los electrones solo pueden ocupar ciertos estados bien definidos y estrechos en términos energéticos. Sin embargo, los átomos en un sólido cristalino no pueden ser vistos como entidades separadas, debido a su proximidad y a que están unidos químicamente con su vecino más

cercano. Esta cercanía entre átomos genera lo que se conoce como orbitales moleculares, donde la cantidad de orbitales moleculares formados será igual a la de los orbitales atómicos interactuando entre sí. La formación de estos orbitales moleculares genera un desdoblamiento de los estados energéticos atómicos, que a su vez promueve la formación de bandas de energía “continua” en el sólido. Dicho de otra manera, la asociación de estas bandas ya no es únicamente dada por átomos individuales, sino más bien al cristal en conjunto [45].

En los polímeros conjugados se puede aplicar la teoría de orbitales moleculares. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre en un metal, en un polímero conjugado, además de presentar enlaces tipo σ , también presentan enlaces tipo π . Estos enlaces se relacionan con los traslapes de orbitales atómicos tipo p (véase figura 8).

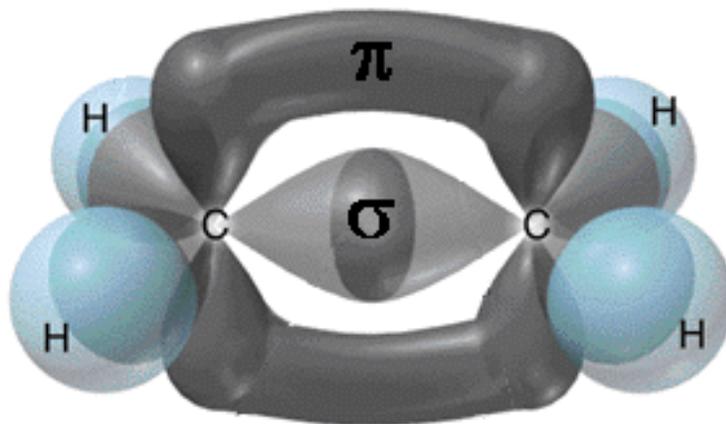


Figura 8. Representación de enlace tipo π consecuencia de traslapes de orbitales tipo p

Lo anterior genera una deslocalización de electrones a lo largo de la cadena, que se relaciona con el desdoblamiento de los orbitales; orbitales pi enlazantes (π) y pi antienlazantes (π^*) formando bandas de energía análogas a la banda de valencia y conducción de los materiales semiconductores (véase Figura 9), donde la banda relacionada a los orbitales π enlazantes es el orbital molecular “más alto” ocupado (HOMO); y la banda de los π antienlazantes el orbital molecular “más bajo” desocupado (LUMO).

Entre estos dos estados, como ocurre en semiconductores inorgánicos, existe una brecha de energía (banda prohibida) que se estrecha a medida que la longitud de conjugación de la cadena del polímero conjugado aumenta. Asimismo, a diferencia de los semiconductores inorgánicos, el transporte de carga en polímeros conjugados ocurre únicamente en la dirección en que se extiende la cadena polimérica [46].

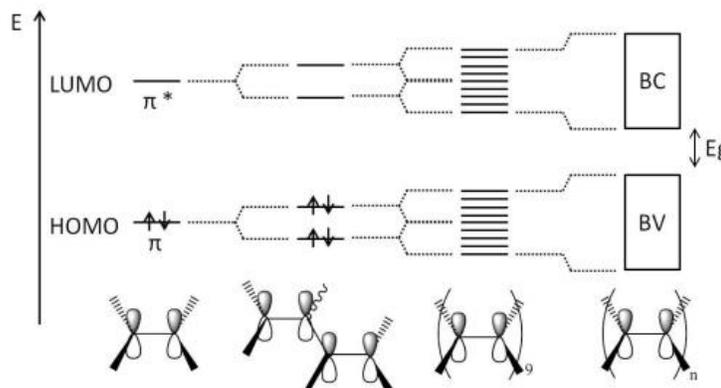


Figura 9. Formación de bandas de energía a partir del traslape de orbitales p en polímeros conjugados [46].

Una vez establecida la estructura electrónica de los polímeros conjugados, la respuesta de emisión se puede explicar como la desexcitación de una molécula que libera su energía en forma de radiación electromagnética. Este proceso se puede ejemplificar a través de un diagrama de Jablonski (véase Figura 10). Sin embargo, existen muchas vías de desexcitación posible y generalmente se clasifican en 3 categorías:

1. Proceso radiativos: Son aquellos donde ocurre la emisión de radiación electromagnética como consecuencia de que el electrón en el estado excitado vuelve a su estado electrónico fundamental. Es decir, cuando el electrón vuelve del LUMO al HOMO de manera directa, y puede clasificarse como fluorescencia o fosforescencia. Durante la fluorescencia un electrón en el estado fundamental S_0 se excita después de la absorción de radiación electromagnética y es "promovido" a un estado excitado singulete S_1 , es decir, a un estado en que este electrón se encuentra apareado.

Posteriormente el electrón regresa del estado S_1 al S_0 desprendiéndose de energía en forma de radiación electromagnética (fotón). Esta transición es muy rápida y ocurre en un tiempo de entre 10^{-5} y 10^{-8} s. Por otro lado, durante la fosforescencia, una vez que el electrón se encuentra en el estado excitado S_1 , puede ocurrir un proceso adicional, que se conoce como cruce entre sistemas, que provoca un cambio en su espín (estado excitado triplete). Cuando esto ocurre, el electrón regresa al estado fundamental S_0 desde un estado T_1 . Sin embargo, a diferencia de la fluorescencia, en este caso, la transición es más lenta y puede experimentar un retraso en el tiempo que varía generalmente de milisegundos a horas, por lo general en el orden de $>10^{-4}$ s.

2. Procesos no radiativos: Donde el estado inicialmente excitado se convierte en otro sin generar radiación electromagnética. Generalmente implican lo que se conoce como conversión interna.
3. Procesos de extinción: Ocurre cuando la molécula excitada en un principio transfiere su energía a otras moléculas o partículas a través de choques inelásticos o transferencias de carga.

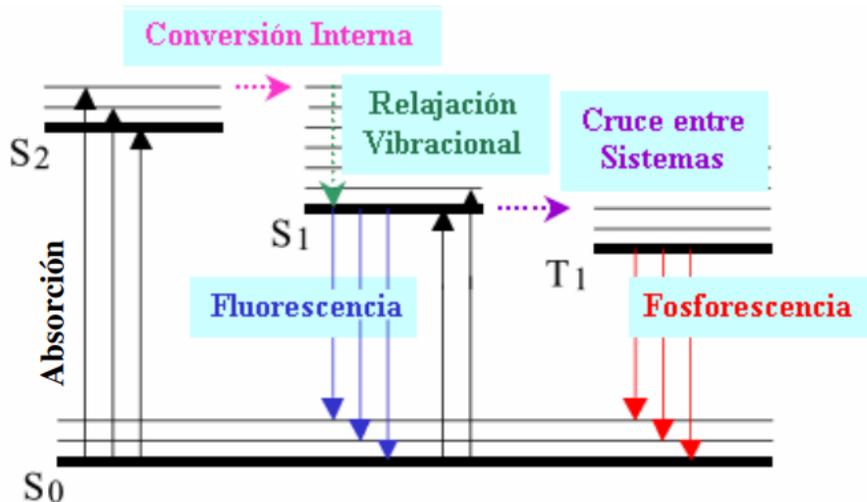


Figura 10. Diagrama de Jablonski

1.10. Métodos de síntesis de polímeros conjugados

Hasta este punto se ha explicado que las transiciones electrónicas dentro de la estructura de bandas de los polímeros conjugados son las responsables de generar su respuesta óptica. Sin embargo, la estructura electrónica también está relacionada de manera directa con el método de síntesis utilizado para la obtención del polímero conjugado. En este sentido, la selección del método de síntesis es muy importante, ya que nos permitirá manipular en mayor o menor medida la estructura de bandas conformadas por el HOMO y LUMO. De acuerdo con lo anterior, es importante conocer las ventajas y desventajas asociadas a cada uno de los diferentes métodos de obtención. A continuación, se presentan los métodos de síntesis reportados en la literatura para preparación de polímeros conjugados.

1.10.1. Oxidación electroquímica

La oxidación electroquímica es un método de los más antiguos para la síntesis de la polianilina. Fue publicado en 1862 por Letheby, quien reportó la oxidación anódica de la anilina en medio ácido, obteniendo un producto color negro azulado, insoluble en agua [47,48]. Esta ruta consiste en una reacción heterogénea llevada a cabo sobre la superficie de un electrodo de trabajo, partiendo de una solución ácida del monómero anilina y electrolito, que al ser sujeta a una corriente anódica da como resultado la formación de una película negra en la superficie del electrodo. Sin embargo, debido a que la corriente eléctrica no es selectiva, además de la reacción de interés (polimerización), ocurren reacciones parasitarias tales como la oxidación del solvente o del electrolito.

1.10.2. Reacción de acoplamiento de Stille

La reacción de Stille, también conocida como reacción de acoplamiento de Migita-Kosugi-Stille, fue reportada por primera vez en 1977 por Kosugi y colaboradores, y el siguiente año por Stille en 1978 [49]. Esta reacción utiliza acoplamientos cruzados entre compuestos orgánicos con estaño y diferentes electrófilos. Algunas de sus ventajas son que permite una regioselectividad y generalmente proporciona buenos rendimientos de reacción. Sin embargo, una de sus desventajas es que necesita ser catalizada por paladio. Así, se ha reportado la síntesis exitosa de polímeros conjugados con propiedades ópticas medibles a través de este método, tal como lo reportaron Zhenan Bao y colaboradores, quienes utilizaron como precursores el dilitio-tiofeno y el cloruro de tributilestaño, tetrahidrofurano como medio de reacción y paladio como catalizador [49]. Asimismo, Zhao Li y colaboradores utilizaron la reacción de acoplamiento de Stille para el desarrollo de polímeros conjugados que posteriormente fueron utilizados para la síntesis del difluoro-benzo-tiadiazol para dispositivos fotovoltaicos, a partir de los precursores 1,4 dibromo-2,3-difluorobenceno y 2-tributil-estano-4-octiltiofeno [50].

1.10.3. Condensación aldólica

La reacción de condensación aldólica permite la formación de compuestos altamente conjugados y la obtención de grupos carbonilo $\alpha\beta$ insaturados, especies que junto a la estructura obtenida facilitan la aparición de portadores de carga y su uso en materiales foto-sensibles. Esta reacción se da en grupos carbonilo con hidrógenos en posición α . El carbono adyacente al grupo carbonilo se conoce como carbono α y los hidrógenos unidos a él como hidrógenos α .

Como lo muestra la Figura 11, el mecanismo de la condensación aldólica transcurre con la formación de ion enolato en medio básico a consecuencia de la desprotonación del ion hidroxilo al carbono α . Este ion enolato será el encargado de realizar un ataque nucleófilo al centro deficiente de electrones (carbono carbonílico) de otra molécula, que normalmente es un aldehído o cetona. Posteriormente, ocurre una protonación debido a que un intermediario de reacción es agua. El producto

resultante es un compuesto β -hidroxicarbonílico, que luego de su deshidratación produce un doble enlace conjugado al carbonilo.

Si el producto tiene hidrógenos vecinos al doble enlace formado, estos son más lábiles debido a la conjugación y, por ende, la reacción puede continuar, resultando así en una polimerización [51,52].

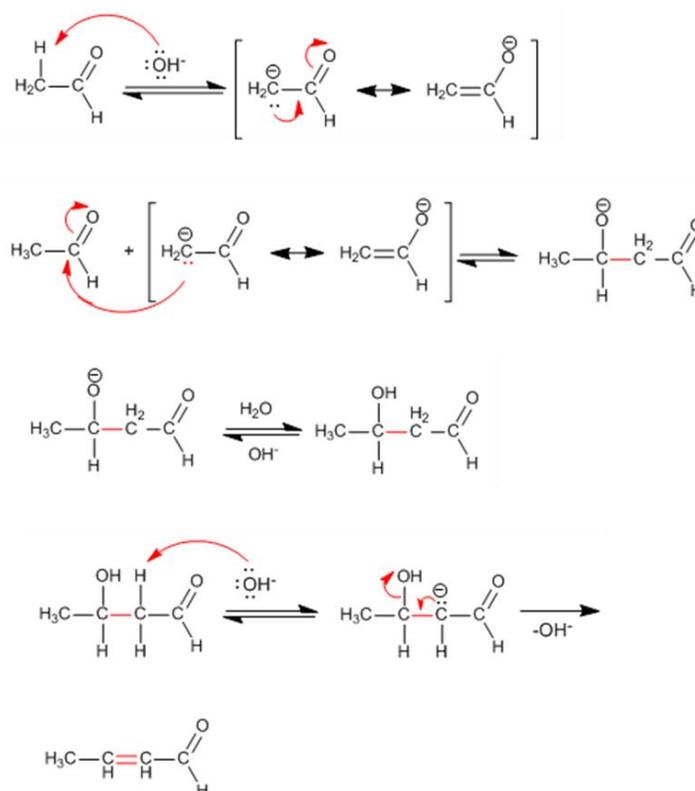


Figura 11. Mecanismo de reacción de la condensación aldólica en medio básico.

Una variante de esta reacción es cuando ésta ocurre entre dos especies distintas. Lo más común es que ocurra entre aldehídos y cetonas, lo que se conoce como condensación aldólica cruzada. Debido a la presencia de carbono α en ambas especies es posible que una de éstas pueda reaccionar consigo misma, dando como resultando productos de condensación simple. Sin embargo, es posible controlar este tipo de interacción agregando lentamente una de las especies al medio de reacción. O también empleando una reacción aldólica cruzada entre un

aldehído o cetona que tiene un hidrogeno α con un compuesto carbonilo aromático que carece de hidrogeno α , esta pequeña variación se conoce como reacción de Claisen-Schmidt [46].

Específicamente, en el año 2003 se obtuvo un oligómero luminiscente a partir de esta ruta, utilizando tereftalaldehído y acetona como precursores [52]. Asimismo, en el 2011 se sintetizó un material con compuestos aldólicos β fotoluminiscentes como indicadores de deformación en polietileno [53]. Además, en el 2020 se logró la síntesis de oligómeros y polímeros utilizando este método a partir de precursores isómeros orto-, meta-, para- del dialdehído aromático, junto con cetonas de diferentes longitudes de cadena como lo son butanona, undecanona y dodecanona [46]. También se estudiaron los efectos derivados de los cambios en la estructura de los polímeros, tales como longitud de la cadena, ubicación, tipo de cadena lateral presente y presencia de heteroátomos en la estructura. En este estudio se concluyó que el cambio en la estructura molecular de los PCs modificaba su eficiencia cuántica. Más aún, en algunos casos los posicionaba como candidatos para su uso como diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés) [46].

1.11. Nanoestructuras híbridas magneto-luminiscentes

El desarrollo de nanoestructuras híbridas que combinan funcionalidades múltiples ha atraído la atención de la comunidad científica alrededor del mundo, en virtud de su capacidad para realizar varias tareas en paralelo. Este tipo de nanoestructuras híbridas se denominan nanoestructuras híbridas multimodales (NHMs) y pueden combinar características magnéticas y ópticas. El desarrollo de estas NHMs se logra mediante la combinación de nanopartículas magnéticas, como las de óxidos espinela (SMON), y fases biológicas, como proteínas y/o moléculas orgánicas fluorescentes; polímeros inteligentes; o de materiales avanzados como los polímeros conjugados luminiscentes (PCLs). La obtención de este tipo de nanoestructuras se ha enfocado al desarrollo de tecnologías útiles en la medicina terapéutica y de diagnóstico [54–60].

De manera general se han reportado al menos tres enfoques para la síntesis de NHMs magneto-luminiscentes, de acuerdo con las etapas involucradas en el proceso [61]. El primer enfoque consiste en un proceso de 3 etapas en donde cada dominio, magnético y luminiscente, se sintetiza por separado y finalmente se unen. El segundo enfoque consiste en un proceso de dos etapas, en donde la síntesis del dominio luminiscente se realiza en presencia del magnético ya sintetizado. A través de este enfoque se consigue comúnmente una morfología tipo núcleo-coraza, en donde el núcleo es el dominio magnético y la coraza el luminiscente. Además, el tamaño final de la NHM dependerá del tamaño inicial del dominio magnético, lo que incrementa las variables a controlar, como lo es la polidispersidad de las nanoestructuras híbridas, que estará relacionada, entre otras cosas a la variación de tamaño de partícula de las SMON. Finalmente, el tercer enfoque consiste en una sola etapa, donde los precursores de ambas fases están presentes y se sintetizan en un material híbrido en un solo paso. Este tipo de síntesis se logra por métodos como el hidrotérmal.

Algunos de los métodos usados para la síntesis de NHM basadas en SMON y PCLs, que han sido conducidos a través de rutas de química suave, y que involucran la síntesis del dominio magnético y la subsecuente incorporación al dominio luminiscente, se describen a continuación. Se ha reportado la síntesis de NHM a partir de la disolución de polímeros como el poli(2,5-difenileno-1,4-etinileno-3,7-dimetiloxilo) (PPE), poli((9,9-dioctil-2,7-divinilfluoren-1-ileno)-alternante-con-(2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno)) (PFPV) y co-polímeros en bloque, como el poli(2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno) (MEH-PPV) en diclorometano; o polielectrolitos conjugados, como el poli(9,9-di(30-(1-etil-1,1-dimetilamonio) propil)-2,7-fluoren-1,4-fenileno dibromuro) (PFN) y poli(sodio 9,9-di(30-sulfonatopropil)-2,7-fluoren-2,5-tienil) (ThPFS); y posterior incorporación de SMON de magnetita [59,60,62,63]. Además, se ha reportado la síntesis de arquitecturas núcleo/coraza de SMON/ThPFS y SMON/PFN, ensambladas capa por capa [63,64]. Su síntesis se logra a partir de cuatro pasos: (1) síntesis de ThPFS y PFN [65,66]; (2) la síntesis de las SMON, por el método de Massart [67]; (3) funcionalización de SMON con

tris(hidroximetil)aminometano y recubrimiento con PFN; y (4) incorporación de la capa de ThPFS sobre SMON/PFN.

Tal como se sugiere en la literatura, existen al menos tres aspectos científicos que son relevantes para el desarrollo de este tipo de NHM: (1) comprensión de las fuentes que modifican las propiedades magnéticas de las SMON; (2) conocimiento de las características estructurales que dirigen las propiedades ópticas de los PCLs; y (3) comprensión de la interacción entre las fases magnética y óptica que componen las NHM. Aunado a lo anterior, para controlar el comportamiento de este tipo de materiales híbridos es de vital importancia contar con un conocimiento pleno de la conectividad que existe entre las propiedades físicas de las fases que las conforman, así como de los mecanismos relacionados con dicha conectividad.

Algunos de los reportes que abordan el estudio de la interacción entre fases magnética y luminiscente han considerado: (a) el desarrollo de marcadores selectivos basados en SMON funcionalizados con tintes orgánicos como sulfo-cyanine5.5 (Cy5.5) o fluoresceína (FITC), para la detección de tumores cancerígenos y el delineado preoperatorio para su tratamiento [56–58,62]; (b) la síntesis de NHM basadas en SMON estabilizadas en sílice dopada con compuestos fluorescentes (ej. rodamina), en arquitecturas tipo núcleo(sílice)-satélites(SMON), como agentes de contraste para diagnóstico médico mediante técnicas MRI y fluorescencia [62]; (c) la síntesis de NHM basadas en SMON estabilizadas en polímeros fluorescentes como el PFN, PPE, PFPV y co-polímeros en bloque como el MEH-PPV, útiles como marcadores y sensores médicos [59,60]; y (d) la modificación superficial de SMON para su ensamblaje en templetos poliméricos biocompatibles para sensado y tratamiento de tumores [68–71].

Además, se han reportado algunos trabajos en donde se evalúan las propiedades ópticas de un sistema basado en derivados de la cumarina y tiourea en presencia de hematita, y se estudia el mecanismo de extinción de la fluorescencia a fin de aprovechar dicha extinción a manera de sensor [72]. En este caso el fluoróforo se

relaciona con los grupos bencénicos enlazados a anillos α -pirona, y se indica que la extinción de la fluorescencia ocurre a través de mecanismos dinámico y estático, aunque sin relacionarlo con la estructura o algún tipo de enlace o interacción con la hematita [73].

Asimismo, se ha documentado la extinción de la fluorescencia de un sistema de borodipirrometano (BODIPY) con nanopartículas de magnetita, en el que dicha extinción se asocia con el fenómeno conocido como transferencia fotoinducida de electrones (PET, por sus siglas en inglés). De acuerdo con los autores, esta transferencia de energía es producto de un enlace entre la superficie de las nanopartículas de magnetita y el grupo trifosfato presente en la molécula fluorescente (BODIPY-ATP) [74]. Es importante hacer notar que la mayoría de los estudios documentados en la literatura se enfocan en la aplicación biológica y a su vez en la respuesta fluorescente del material. Así, no existen evidencia experimental que explique cómo la extinción de la fluorescencia en estos materiales afecta las propiedades magnéticas o magneto-ópticas de NHM. Más aún, los reportes escritos acerca de este tipo de nanoestructura no incluyen, a la fecha, un estudio sistemático de los mecanismos que modifican sus propiedades ópticas, magnéticas y magneto-ópticas; y/o su relación con la morfología y estructura en dichos sistemas.

CAPÍTULO 2. Metodología experimental

En este apartado se presenta la metodología experimental seguida para la síntesis de los sistemas de nanoestructuras híbridas multimodales desarrollados en este trabajo de investigación (véase Figura 12). La síntesis de NHM se llevó a cabo partiendo de la preparación de las fases que la conforman por separado. Así, en la primera etapa se sintetizó el dominio magnético compuesto por las nanopartículas magnéticas de óxido espinela (SMON) de magnetita (SMON-M) y ferrita de cobalto (SMON-C), a través de la ruta química del poliol. Posteriormente se realizó la síntesis del dominio luminiscente formado por el polímero conjugado luminiscente (PCL) denominado poli(tereftalaldehído-undecan-2-ona) (PT2U), por medio de la reacción de condensación aldólica cruzada; seguido de su modificación con grupos iminas, para la obtención de un nuevo polímero denominado poli(tereftalaldehído-undecan-2-ona imina) (PT2UI). Finalmente, se realizó una dispersión a diferentes relaciones en peso SMON-M/PT2U, SMON-M/PT2UI, SMON-C/PT2U y SMON-C/PT2UI. Las técnicas de caracterización que se usaron para el estudio de las características cristalinas, morfológicas, composición química, estructura molecular y de las propiedades magnéticas, ópticas y magneto-ópticas de cada una de las muestras obtenidas son descritas en la parte final de este capítulo.

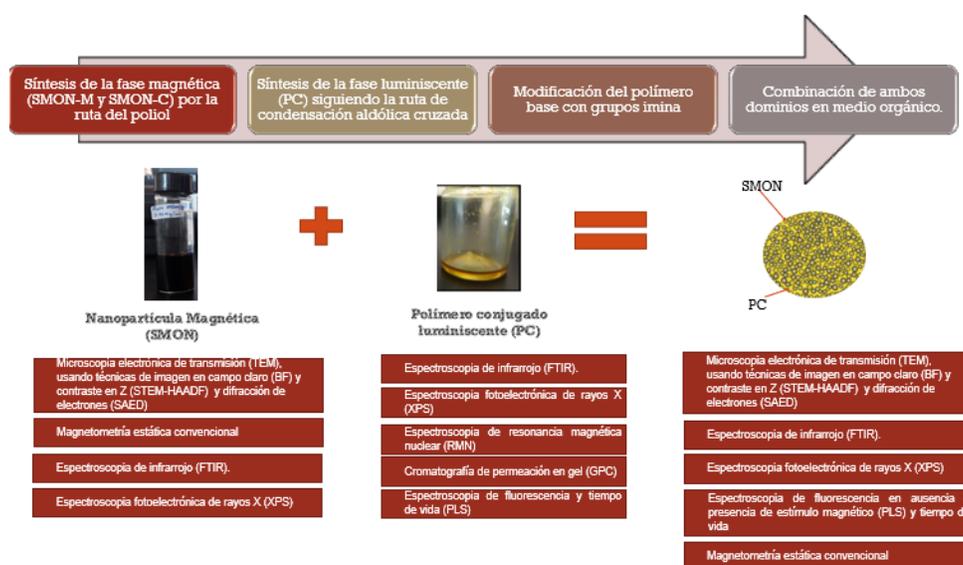


Figura 12. Esquema general de la metodología experimental.

2.1 Síntesis de las nanopartículas magnéticas de óxido espinela (SMON)

Para la síntesis de las SMON se emplearon los siguientes reactivos: acetilacetonato de hierro III [Fe(acac)₃, 99%], acetilacetonato de cobalto II [Co(acac)₂, 99%], 1,2-hexanodecanodiol [HDD, 90%], ácido oleico [AO, 90%], oleilamina [OL, 70%], bencil-eter [BEN, 99%], hexano (99%), etanol (99%) y cloroformo (CHCl₃). La síntesis de las SMON se realizó de acuerdo con la ruta propuesta por Sun y colaboradores [33, 34] con algunas modificaciones. Para la síntesis de las SMON-M, se mezclaron 2 mmol de Fe (acac)₃ con 10 mmol de HDD, 6 mmol de AO y 6 mmol de OL en un matraz de 3 bocas, utilizando 20 mL de BEN como disolvente. Asimismo, para la síntesis de SMON-C se mezclaron en un matraz de tres bocas 2 mmol de Fe(acac)₃, 1 mmol de Co(acac)₂ con 10 mmol de HDD, 6 mmol de AO, 6 mmol de OL y 20 mL de BEN como disolvente. Posteriormente, se armó el sistema mostrado en la Figura 13. Tal como se muestra, la boca central del matraz de tres bocas se conectó un condensador, en la boca izquierda un termómetro y en la boca derecha una manguera para mantener la reacción bajo un flujo constante de nitrógeno (pureza 3.8).

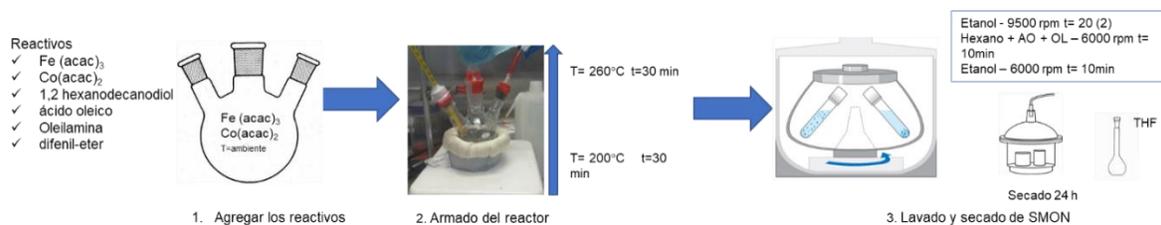


Figura 13. Diagrama flujo en que se ilustra la ruta seguida para la síntesis de SMON.

En un inicio se elevó la temperatura del medio de reacción a 200 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, la temperatura se incrementó a 260°C y se mantuvo así durante otros 30 minutos, bajo condiciones de reflujo, agitación magnética y flujo constante de nitrógeno. Luego de transcurrido este periodo, las soluciones resultantes se dejaron enfriar, de manera natural, hasta alcanzar temperatura ambiente para su posterior lavado. Para su lavado se utilizaron 40 mL de etanol y se centrifugó a 9500 RPM a una temperatura de 4°C

durante 20 min. Este proceso se repitió dos veces, removiendo el sobrenadante en cada repetición. Luego, se agregaron 20 mL de hexano acompañados de 50 μ L de OL y 50 μ L de AO y se centrifugó a 6000 RPM a una temperatura de 20°C durante 10 minutos. Esto con la finalidad de retirar surfactante que no se hubiera adherido bien a la superficie de las SMON o aglomerados que se pudieran haber formado. Después, se retiró cuidadosamente el sobrenadante y se almacenó en otro tubo para su posterior dispersión en etanol. Esta dispersión se llevó a cabo con la finalidad de retirar cualquier rastro de hexano, OL o AO en exceso. Finalmente, se retiró el solvente del tubo y se dejó secar a vacío durante 24 h. Para su manejo, se formularon dispersiones a concentraciones de 23.8 mg/mL y 34.1 mg/mL para las SMON-M y SMON-C, respectivamente, utilizando cloroformo como medio.

2.2 Síntesis de polímero conjugado luminiscente (PCL)

Para la síntesis del polímero conjugado PT2U se utilizaron los siguientes reactivos: tereftalaldehído (99%), 2-undecanona (99%), hidróxido de sodio [NaOH, 97%], etanol (99%), sulfato de magnesio anhidro (99.5%), éter etílico (99%), cloroformo [CHCl_3 , 99.9%] y ácido clorhídrico (HCl). El polímero conjugado PT2U se sintetizó a través de la reacción conocida como condensación aldólica cruzada, usada previamente para la síntesis de polímeros conjugados [46]. La síntesis de PT2U se llevó a cabo de la siguiente manera (véase Figura 14). Primero, se preparó el medio de reacción, agregando 0.34 g de NaOH a 20 mL de etanol a un matraz de tres bocas, donde se mantuvo en agitación durante 20 min a temperatura ambiente. Enseguida, se agregó 1 g de tereftalaldehído y se mantuvo en agitación durante otros 20 min. De manera simultánea se prepararon 10 mL de una solución 1:5 en volumen de 2-undecanona:etanol. Una vez disuelto el tereftalaldehído, la solución de 2-undecanona/etanol se agregó gota a gota con ayuda de una jeringa por una de las bocas del matraz. Luego, se elevó la temperatura a 70°C y se dejó reaccionar por 20 min hasta obtener una solución café cobrizo. Inmediatamente después se agregaron 15 mL de una solución 1:1 en volumen HCl:H₂O al sistema y se dejó reaccionar durante 20 min. Como consecuencia, la solución cambió a un color amarillo con un

precipitado naranja, el cual es el PT2U. Posteriormente, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agregaron 20 mL de éter etílico para separar la fase acuosa de la fase orgánica, usando para ello un embudo de separación.

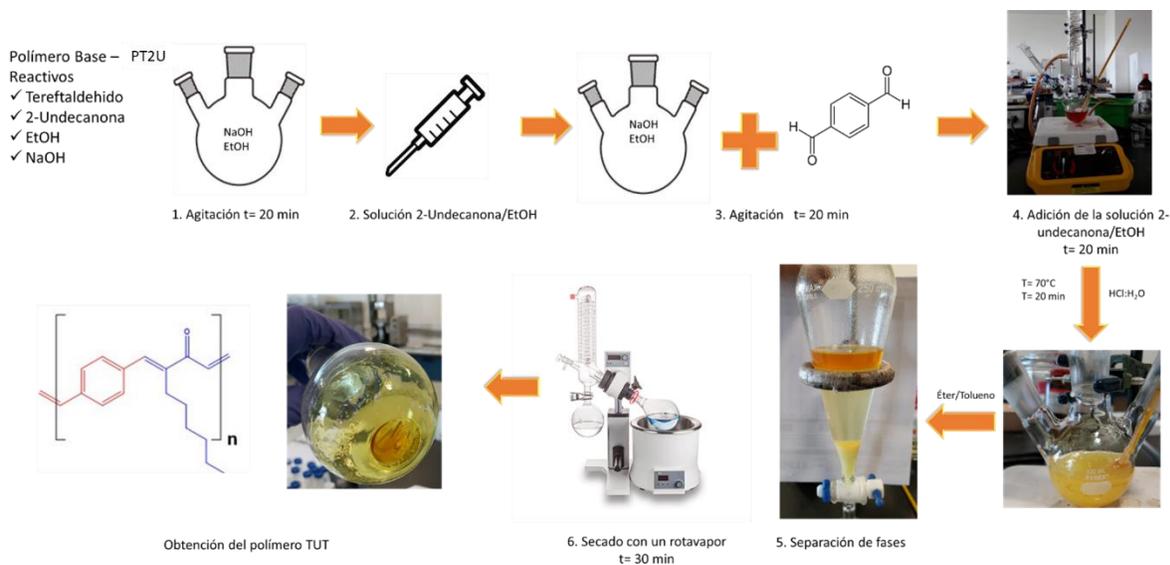


Figura 14. Diagrama de síntesis del polímero PT2U

Además, para garantizar la eliminación de la fase acuosa se agregaron 3 g de sulfato de magnesio como agente secante; y con ayuda de papel filtro y embudo, se filtró la fase orgánica para remover el sulfato de magnesio y así obtener el producto final. Por último, con ayuda de un rotaevaporador, se dejó secar el polímero durante 40 min. De acuerdo con lo anterior, la reacción propuesta para la síntesis del PT2U es la que se ilustra en la Figura 15. Finalmente, se formuló una solución a una concentración de 24.3 mg/mL utilizando cloroformo como medio para su posterior manejo.

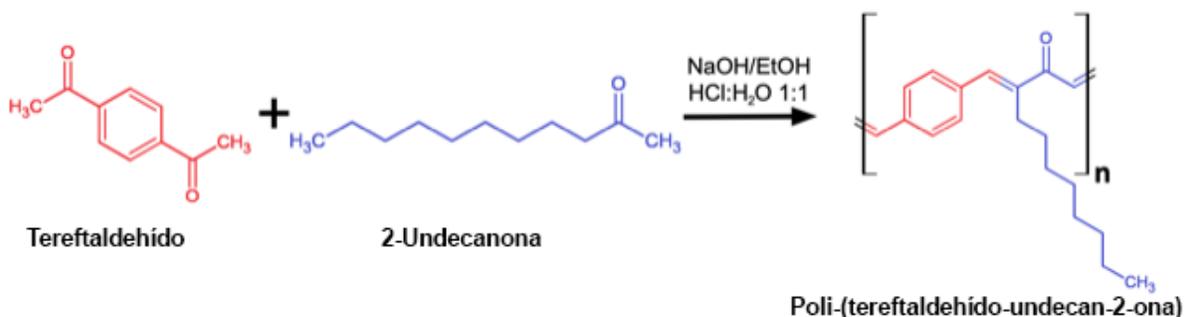


Figura 15. Reacción aldólica cruzada propuesta para la obtención del polímero PT2U.

2.3. Reacción de modificación con imina

Para la modificación del polímero con grupos imina se utilizaron los siguientes reactivos: PT2U, ácido acético (99%), butilamina (99.5%), tolueno (99.5%) y cloroformo (99%). La reacción de modificación se llevó a cabo de la siguiente manera (véase Figura 16). Primero, se agregaron 60 mL de tolueno en un matraz bola (reactor), seguido de 1 g de PT2U (sintetizado de acuerdo con el apartado 2.3). Posteriormente, se agregó butilamina en relación de 2 Eq-g con respecto al PT2U y 5 gotas de ácido acético. Enseguida, se conectó el reactor a una trampa Dean-Stark, que a su vez fue montado en un condensador, y se elevó la temperatura del medio reacción a 110°C. La reacción de modificación se llevó a cabo a esta temperatura, bajo condiciones de reflujo y agitación magnética durante 2 h. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se extrajo el solvente con ayuda de un rotaevaporador. Con base en lo anterior, la Figura 17 muestra la reacción de modificación propuesta para la obtención del PT2UI. Finalmente, se formuló una solución a una concentración de 15.16 mg/mL utilizando cloroformo como medio para su posterior manejo.

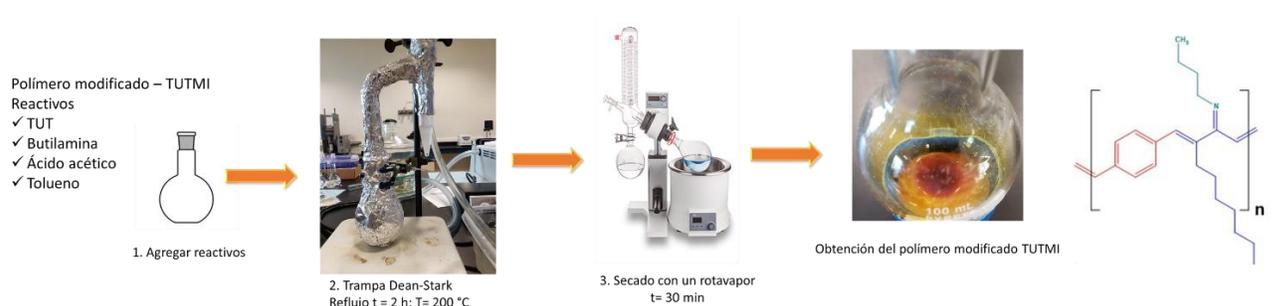


Figura 16. Diagrama de síntesis para la obtención del polímero PT2UI

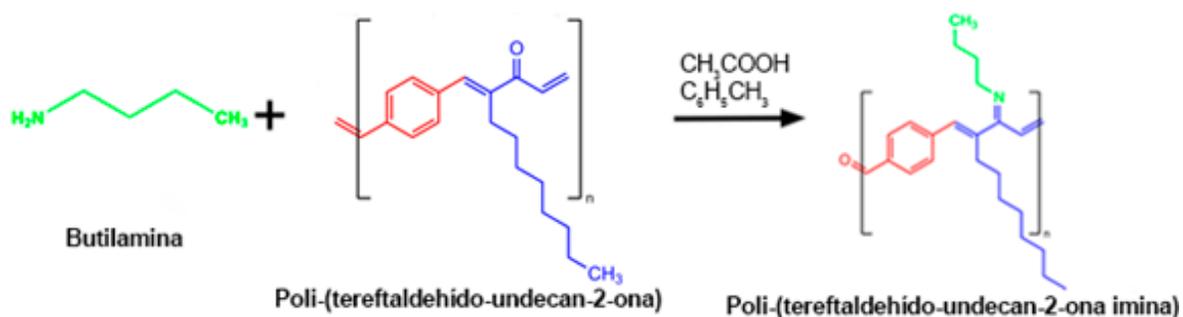


Figura 17. Reacción de modificación propuesta para la obtención del polímero PT2UI.

2.4. Preparación de nanoestructuras híbridas

Una vez sintetizadas ambas fases por separado y dispersos en el mismo medio (CHCl_3), se llevó a cabo la preparación de los sistemas de NHM. Esto se logró a través de su mezcla mediante sonicación en un baño de ultrasonido (35 kHz) durante 10 min. Se prepararon 4 sistemas de NHM, denominados SMON-M/PT2U, SMON-M/PT2UI, SMON-C/PT2U y SMON-C/PT2UI; y cada muestra de estos sistemas se obtuvo a las razones en peso SMON/PC indicadas en la Tabla 4. Es importante hacer notar que el peso de PCL (PT2U o PT2UI) fue el mismo para las 24 muestras preparadas.

Tabla 4. Relaciones en peso de las muestras preparadas SMON/PC.

Nombre	Sistema	Peso PC (mg)	Peso SMON (mg)	Relación en peso SMON/PC
M1	SMON-M/PT2U	10	1	0.1
M2	SMON-M/PT2U	10	2	0.2
M3	SMON-M/PT2U	10	3	0.3
M4	SMON-M/PT2U	10	4	0.4
M5	SMON-M/PT2U	10	5	0.5
M6	SMON-M/PT2U	10	10	1
M7	SMON-M/PT2UI	10	1	0.1
M8	SMON-M/PT2UI	10	2	0.2
M9	SMON-M/PT2UI	10	3	0.3
M10	SMON-M/PT2UI	10	4	0.4
M11	SMON-M/PT2UI	10	5	0.5
M12	SMON-M/PT2UI	10	10	1
M13	SMON-C/PT2U	10	1	0.1

M14	SMON-C/PT2U	10	2	0.2
M15	SMON-C/PT2U	10	3	0.3
M16	SMON-C/PT2U	10	4	0.4
M17	SMON-C/PT2U	10	5	0.5
M18	SMON-C/PT2U	10	10	1
M19	SMON-C/PT2UI	10	1	0.1
M20	SMON-C/PT2UI	10	2	0.2
M21	SMON-C/PT2UI	10	3	0.3
M22	SMON-C/PT2UI	10	4	0.4
M23	SMON-C/PT2UI	10	5	0.5
M24	SMON-C/PT2UI	10	10	1

2.5. Caracterización de las muestras

2.5.1. Espectroscopía infrarroja

Se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) para la caracterización de las fases SMON y PCL, así como de las nanoestructuras híbridas. Esto con la finalidad de identificar interacciones entre el agente estabilizador y las SMON; elucidar la estructura molecular de PCL y su posible modificación; así como para determinar posibles interacciones entre fases en las muestras de NHM que se prepararon. Para ello se empleó un espectrómetro modelo IRPrestige-21, marca Shimadzu. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un intervalo de número de onda de entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

2.5.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utilizó para la caracterización de SMON, PT2U, PT2UI y de muestras selectas de NHM, a fin de identificar la manera en que la fase magnética se encuentra dispersa en la luminiscente, así como la naturaleza química o física de la unión entre ambas. Para ello se usó un espectrómetro modelo K-Alpha, marca Thermo-Scientific, con una fuente de radiación Al-K α ($E = 1.5 \text{ keV}$). Se obtuvieron los espectros de alta resolución C1s, O1s, N1s, Fe2p y Co2p que fueron procesados mediante la sustracción de su línea base y posterior deconvolución, a fin de elucidar de manera precisa el estado químico de estos elementos.

2.5.3. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se empleó para identificar la morfología y cristalinidad de las SMON, así como la morfología de las NHM preparadas. Todas las muestras se prepararon de la siguiente manera. Se tomó una alícuota de las dispersiones preparadas (SMON o NHM) y se depositaron tres gotas de cada una sobre distintas rejillas de cobre recubiertas con una película de carbón con patrón lacey (lacey-carbon). Luego, se dejó secar cada muestra durante 2 h previo a su estudio. Para la caracterización de las muestras se emplearon las técnicas de imagen por campo claro (BF), contraste en Z (HAADF-STEM) y difracción de electrones (SAED). La caracterización de las muestras se realizó en un microscopio electrónico de transmisión modelo Titan G2 80-300, marca FEI, a un voltaje de aceleración de 300 kV.

2.5.4. Espectroscopía de fluorescencia

La técnica de espectroscopía de fluorescencia se utilizó para determinar la longitud de onda de excitación y emisión de SMON, PT2U y PT2UI, así como para elucidar la posible variación de éstas en los espectros obtenidos para las muestras de NHM. Para obtener los espectros se usó una celda de cuarzo de 1 x 1 cm, que fue llenada con 3 mL de dispersión con concentración conocida de cada muestra.

Las muestras se caracterizaron en un espectrómetro modelo Luminiscence LS 55, marca Pelkin-Elmer, en un intervalo de longitud de onda de entre 300 y 700 nm.

Además, se realizó un estudio de fluorescencia en función del tiempo, también conocido como medición del tiempo de vida, a fin de cuantificar la duración del excitón generado para los polímeros PT2U y PT2UI, así como para algunas muestras de NHM, luego de ser excitadas con radiación electromagnética. Esta medición se condujo usando una celda de cuarzo de 1 x 1 cm; un volumen de 3 mL de dispersión con concentración conocida; y excitando la muestra con un láser con longitud de onda de 370 nm. Para ello se empleó un espectrofluorómetro modular modelo PTI QuantaMaster-8450-22-C, marca Horiba Scientific.

2.5.5. Espectroscopía UV-visible

La caracterización por espectroscopía de UV-visible de PT2U y PT2UI se realizó para determinar la magnitud de la longitud de onda donde estos materiales exhiben su máximo de absorción de radiación electromagnética. Se obtuvieron los espectros de estas muestras usando una celda de cuarzo de 1 x 1 cm, que fue llenada con dispersiones de PCL con concentración conocida. La medición de los espectros se llevó a cabo en un espectrómetro modelo UV-Vis-NIR Cary series 5000, marca Agilent Technologies, en un intervalo de longitud de onda de entre 200 nm y 800 nm.

2.5.6. Resonancia Magnética Nuclear

Las muestras PT2U y PT2UI fueron caracterizadas por la técnica de resonancia magnética nuclear (NMR) de ^1H a fin de determinar su estructura molecular. Para ello se empleó un espectrómetro Jeol de 300 MHz, usando cloroformo deuterado (CDCl_3) como solvente.

2.5.7. Cromatografía de permeación en gel

Las muestras PT2U y PT2UI fueron analizadas por la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) para conocer el peso molecular antes y después de la reacción de modificación a la que fue sujeto el PT2U. Para este estudio se utilizó un cromatógrafo modelo PL-GPC50 (GPC) Plus Integrated SEC/GPC, marca Agilent Technologies. Este cromatógrafo cuenta con detectores de índice de refracción y ultravioleta, con columnas de poliestireno-divinilbenceno.

2.5.8. Magnetometría

La caracterización magnética de SMON y NHM se llevó a cabo con la finalidad de evaluar su respuesta magnética, así como para elucidar posibles variaciones asociadas con la relación en peso SMON/PCL en cada muestra. Las muestras fueron preparadas en cápsulas para magnetometría, donde se depositó el material en dispersión y se dejó secar a vacío. La caracterización magnética incluyó la medición de lazos de histéresis, también conocidos como curvas $M(H)$, usando un intervalo de campo magnético de entre -70 a 70 kOe, a una temperatura de 2 K. Asimismo, se obtuvieron curvas de termo-remanencia (TRM) a un campo de saturación conocido, en un intervalo de temperatura de entre 2 y 105 K. Finalmente se midieron curvas de magnetización isotérmica remanente (IRM) y desmagnetización DC (DCD) para determinar posibles interacciones entre las SMON en las NHM, así como la naturaleza de dicha interacción. El estudio se realizó con un magnetómetro modelo MPMS3, marca Quantum Design.

2.5.9 Caracterización magneto-óptica

La conectividad entre las fases magnética y luminiscente en las familias de NHM sintetizados se evaluó a partir de la medición de fluorescencia en presencia de un estímulo magnético. Se utilizó una celda de cuarzo 1 x 1 cm, que fue llenada con 3 mL de solución de las muestras evaluadas y durante la medición se adhirieron 2 imanes en cada lado de la celda aplicando un campo magnético total en el centro de la celda con un valor de 800 Oe. Esta medición se realizó en un espectrómetro modelo Luminiscence LS 55, marca Pelkin-Elmer, en un intervalo de longitud de onda de entre 300 y 700 nm.

CAPÍTULO 3. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales sintetizados para este proyecto. En primera instancia se abordará el estudio de las características cristalinas y morfológicas por la técnica de TEM para las SMON-M y SMON-C. Además, se observará la morfología de las NHM sintetizadas a diferentes relaciones en peso de los sistemas SMON-M/PT2U, SMON-M/PT2UI, SMON-C/PT2U y SMON-C/PT2UI. Esto estará seguido del análisis espectroscópico realizado a través de la técnica de ATR-FTIR para las muestras SMON-M, SMON-C, PT2U, PT2UI y algunas muestras selectas de NHM. Posteriormente, se abordará la caracterización estructural llevada a cabo a los PCs mediante las técnicas de NMR y GPC. A continuación, se analizarán por separado los materiales SMON y PCs y algunas muestras selectas de NHM por medio de la técnica de XPS. Luego, se presentará y discutirá la respuesta magnética observada mediante la medición de curvas $M(H)$, TRM, IRM y DCD de algunos materiales híbridos, seguida de lo obtenido a través de la medición de propiedades ópticas de PT2U, PT2UMI y NHM por espectroscopía de fluorescencia. Finalmente, se abordarán los resultados obtenidos de la caracterización magneto-óptica de muestras selectas de NHM.

3.1. Caracterización cristalina y morfológica SMON-M y SMON-C

3.1.1. Muestras SMON-M y SMON-C

En la Figura 18 se presenta un resumen de las características cristalinas y morfológicas de la muestra SMON-M. La Figura 18a muestra una imagen del microscopio en modo campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF-STEM) obtenida para las nanopartículas SMON-M sintetizadas a través de la ruta del polioli, cuya morfología es cuasi-esférica. En la Figura 18b se observa la distribución de tamaño de nanopartícula obtenida de la medición de aproximadamente 230 nanopartículas. A partir del análisis de los datos experimentales con el modelo estadístico de Gauss se obtuvo una media de 4.31 nm y una desviación estándar

de ± 0.84 nm. Además, en la Figura 18c se observa una imagen de en campo claro (BF) a altas magnificaciones donde es posible apreciar el arreglo atómico regular en una nanopartícula, cuya distancia interplanar es de 2.8 Å. Esta distancia interplanar es congruente con la reportada para la familia de planos {220} de la estructura cristalina de la magnetita (véase JCPDS:19-0629). En la Figura 18d se muestra el patrón de difracción de electrones (SAED) en donde se identifican anillos de Debye relacionados con las familias de planos {220}, {311} y {400}, característicos de la estructura espinela inversa de la magnetita (véase JCDPS:19-0629).

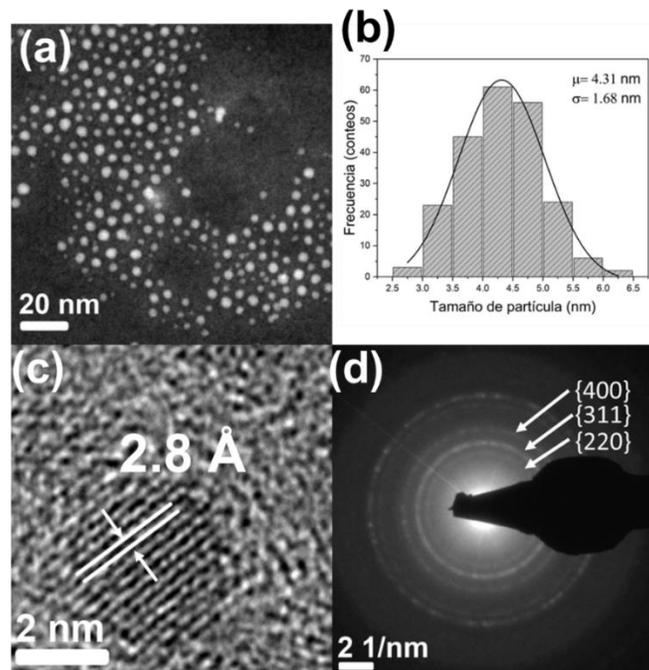


Figura 18. Caracterización física y morfológica de SMON-M. a) Micrografía obtenida por la técnica de HAADF-STEM, b) Distribución de tamaño de partícula, c) Micrografía de alta resolución, d) Patrón de difracción de electrones.

En la Figura 19 se resumen las características morfológicas y cristalinas obtenidas para SMON-C. En la Figura 19a se presenta una imagen de HAADF-STEM donde se aprecia la morfología cuasi-esférica de las nanopartículas.

Además, en la Figura 19b se muestra la distribución de tamaño de partícula obtenida a partir de la descripción de las mediciones experimentales con el método estadístico de Gauss donde se midieron 230 partículas. De esta descripción se obtuvo un tamaño medio de 4.18 nm y una desviación estándar de ± 0.54 nm. En la Figura 19c se presenta una imagen de BF a altas magnificaciones donde se identifica un arreglo periódico de átomos, cuya distancia interplanar es de 2.4 Å, que es congruente con la reportada para la familia de planos {222} de la ferrita de cobalto (véase JCDPS: 22-1086). Finalmente, en la Figura 19d se presenta un patrón SAED en el que se observan anillos relacionados con las familias de planos {311}, {400} y {311} de la ferrita de cobalto (véase JCDPS: 22-1086). Esta evidencia nos indica que las SMON-M y SMON-C sintetizadas a partir de la ruta del poliol tienen una estructura cristalina congruente con la reportada para la magnetita y ferrita de cobalto, respectivamente. Además, que cuenta con un tamaño de partícula de aproximadamente 4 nm y una distribución de tamaño relativamente estrecha.

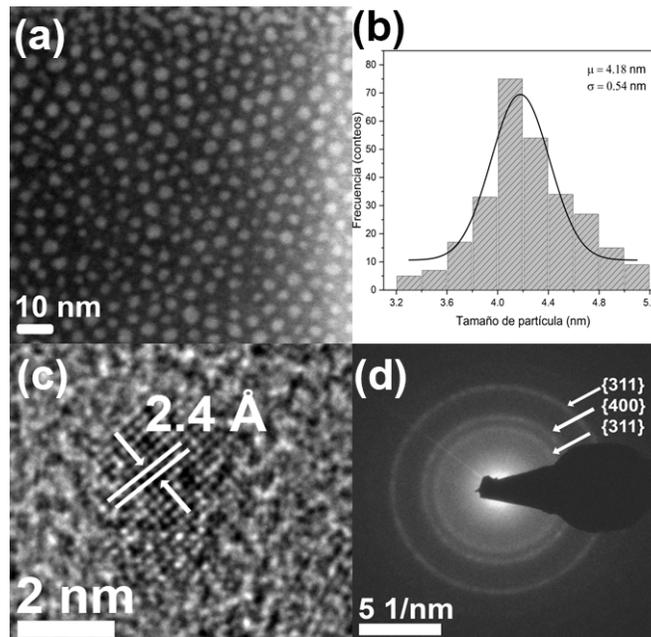


Figura 19. Caracterización física y morfológica de SMON-CO. a) Micrografía obtenida por la técnica de HAADF-STEM, b) Distribución de tamaño de partícula, c) Micrografía de alta resolución, d) Patrón de difracción de electrones.

3.1.2. Sistema SMON-M/PT2U

En la Figura 20 se muestran imágenes obtenidas a través de la técnica de HAADF-STEM para las muestras del sistema SMON-M/PT2U. Como se observa, en M1 no parece haber algún tipo interacción, o al menos no visible, entre las SMON y el PC (véase Figura 20a). Sin embargo, a medida que se incrementa el contenido en peso de SMON-M en las NHM se identifica la formación de ensambles de nanopartículas (puntos brillantes) embebidas en la matriz polimérica de PT2U, con un tamaño aproximado de 180 nm, para el caso de M2 (véase Figura 20b). Más aún, en M3 se observa que la distancia media entre partículas va disminuyendo debido a un incremento en el contenido en peso de SMON-M en el templete de PT2U (véase Figura 20c). Asimismo, en M4 se distingue una morfología esférica hueca, así como el crecimiento del ensamble (véase Figura 20d), que alcanza un tamaño de 350 nm para M5 (véase Figura 20e). En M6 se puede observar un cambio en la morfología de estos ensambles, así como un incremento notable de hasta 1200 nm (véase Figura 20f). Además, se aprecia que las nanopartículas guardan cierto orden en el interior del ensamble (véase Figura 21).

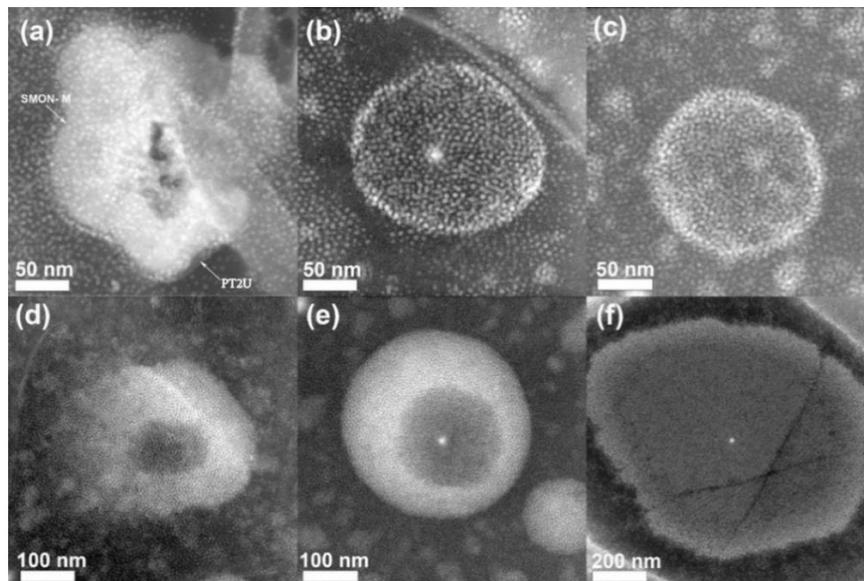


Figura 20. Imágenes HAADF-STEM obtenidas para las muestras de NHM: (a) M1; (b) M2; (c) M3; d) M4; e) M5; y f) M6

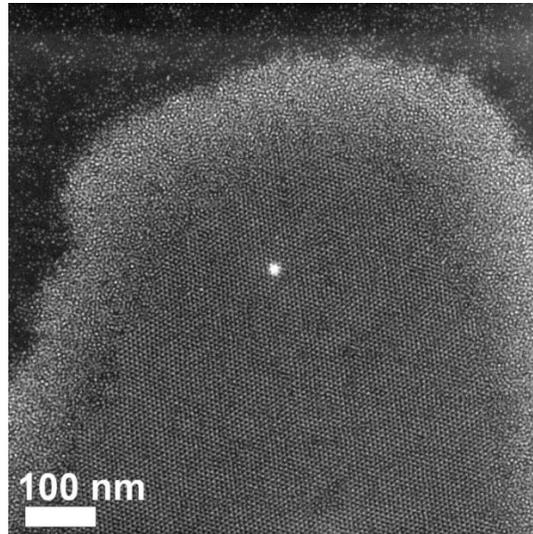


Figura 21. Imagen de HAADF-STEM obtenida para muestra M6.

3.1.3. Sistema SMON-M/PT2UI

En la Figura 22, se presentan micrografías adquiridas mediante la técnica de HAADF-STEM de las muestras de NHM basadas en SMON-M/PT2UI. En la muestra M7, las partículas exhiben una separación aparente del polímero circundante. A medida que el contenido en peso de SMON-M aumenta, se inicia la formación de ensambles que parecen estar delimitados por un halo de polímero. En la muestra M8, se observa la presencia de un ensamble que parece estar envuelto por el polímero con un tamaño de 577 nm. Posteriormente se observa una variación en el tamaño de los ensambles pasando por tamaños de 662 nm, 550 nm, 433 nm y 520 nm para las muestras M9, M10, M11 y M12, respectivamente. Es importante resaltar que a diferencia de los sistemas con PT2U, en este caso, el tamaño de los ensambles no parece estar vinculado al contenido en peso de las nanopartículas. Además, se observan áreas con huecos en algunos de los ensambles, los cuales podrían ser el resultado de la interacción del haz de electrones durante la adquisición de las imágenes.

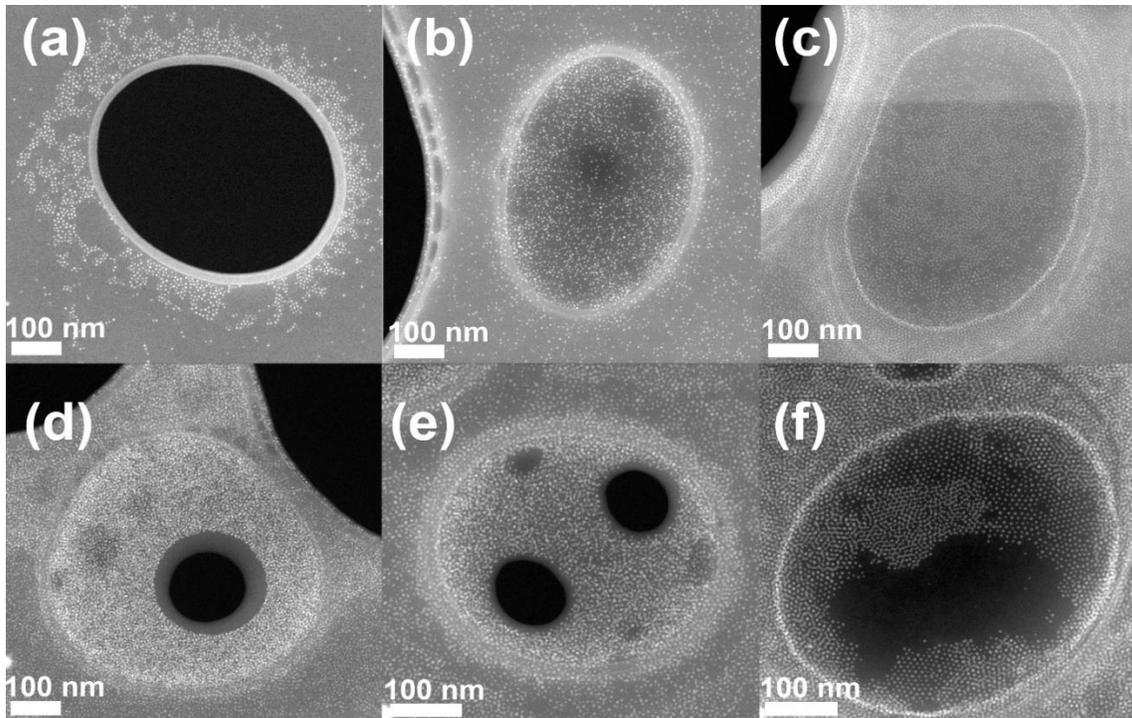


Figura 22. Imágenes HAADF-STEM obtenidas para las muestras de NHM: (a) M7; (b) M8; (c) M9; d) M10; e) M11; y f) M12.

3.1.4. Sistema SMON-C/PT2U

En la Figura 23 se presentan imágenes obtenidas mediante la técnica HAADF-STEM para las muestras del sistema SMON-C/PT2U. A diferencia del sistema SMON-M/PT2U, se aprecia que las muestras M13, M14 y M15 no denotan, al menos no de manera visible, algún tipo de arreglo morfológico. No obstante, a partir de la muestra M16 comienzan a formarse ensambles de forma ovoide, con un diámetro de 370 nm, en su dimensión más larga. A medida que se incrementa el contenido en peso de SMON-C en las NHM estos ensambles adquieren geometrías más irregulares y crecen, alcanzando un tamaño de hasta 1000 nm en su dimensión más larga (M17). Además, se detecta una modificación en la distancia promedio entre las nanopartículas dentro de los ensambles, junto con un cierto orden entre éstas (véase Figuras 23e y f).

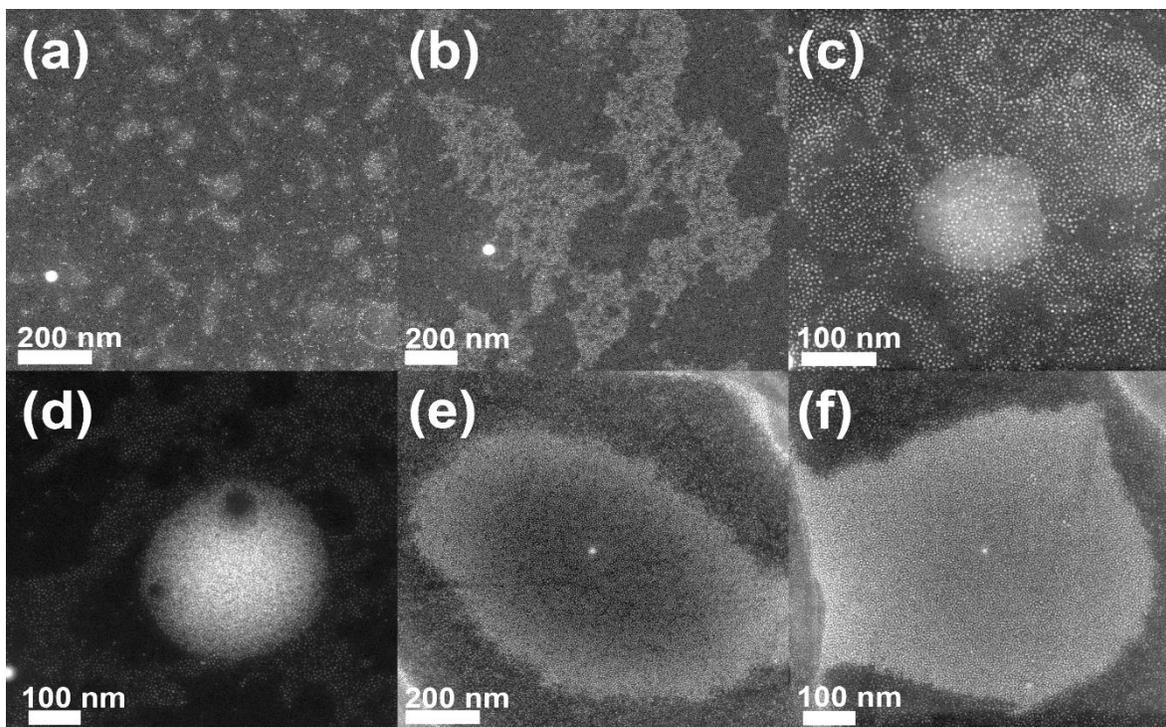


Figura 23. Imágenes HAADF-STEM obtenidas para las muestras de NHM: (a) M13; (b) M14; (c) M15; d) M16; e) M17; y f) M18

3.1.5. Sistema SMON-C/PT2UI

En la figura 24 se presentan las imágenes obtenidas a través de la técnica de HAADF-STEM para las muestras basadas en SMON-C/PT2UI. A diferencia de los sistemas antes descritos, en este caso se aprecia la formación de ensambles incluso para la muestra de NHM con menor contenido de SMON-C (M19). El tamaño de estos ensambles es de aproximadamente 374 nm, 544 nm, 428 nm, 370 nm, 460 nm, 862 nm para las muestras M19, M20, M21, M22, M23 y M24 respectivamente. Asimismo, como ocurre en los sistemas de NHM con SMON-M, el tamaño de los ensambles no sigue una tendencia con respecto al incremento de contenido en peso de nanopartículas. Además, se observa que existe una disminución en la distancia promedio entre partículas dentro de los ensambles, que se relaciona con el incremento de contenido de SMON-C en las NHM.

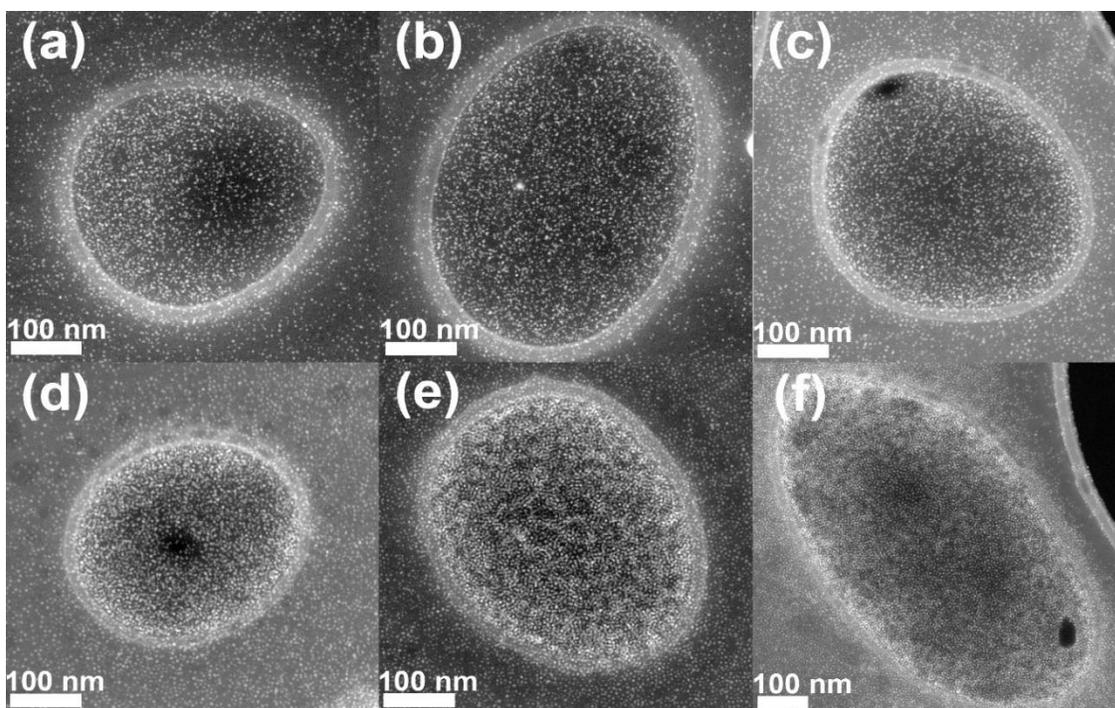


Figura 24. Imágenes HAADF-STEM obtenidas para las muestras de NHM: (a) M19; (b) M20; (c) M21; d) M22; e) M23; y f) M24

A fin de elucidar el origen de la morfología observada en cada sistema, se realizó un estudio a través de la técnica de ATR-FTIR, tanto de las fases por separado como de algunas muestras de NHM. Los resultados obtenidos de estos estudios se discuten en los siguientes apartados.

3.2. Caracterización espectroscópica por ATR-FTIR de SMON-M y SMON-C

En la Figura 25 se muestran los espectros ATR-FTIR obtenidos para las muestras SMON-M, SMON-C y de ácido oleico (AO) analizado como referencia. En el espectro medido para el reactivo AO se observan bandas de absorción a 1713 cm^{-1} , relacionada con la vibración de estiramiento de enlaces C=O en grupos carbonilo; 1466 cm^{-1} , asociada a la vibración de enlaces O-H fuera del plano en grupos carboxilo; 1284 cm^{-1} y 937 cm^{-1} , que corresponden al estiramiento de los enlaces C-O y O-H, respectivamente. Asimismo, en el espectro de SMON-M se identifican dos señales alrededor de 1531 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} , que corresponden al estiramiento

asimétrico y simétrico del anión carboxilato (COO^-); y otras dos a 617 cm^{-1} y 448 cm^{-1} , que corresponden al estiramiento Fe-O en sitios tetraédricos y octaédricos [75,76]. De manera análoga, el espectro de SMON-C denota señales a 1562 cm^{-1} y 1419 cm^{-1} , correspondientes a los estiramientos del anión carboxilato (COO^-), así como dos señales a 596 cm^{-1} y 404 cm^{-1} , que corresponden a los estiramientos de Fe-O y Co-O [77]. La presencia de las bandas relacionadas con aniones carboxilatos y la desaparición de la banda de los grupos C=O en los espectros de las muestras de SMON sugieren que las nanopartículas fueron estabilizadas durante la síntesis debido a que iones carboxilato fueron adsorbidos en su superficie. Esto es congruente con los resultados obtenidos por TEM, donde se observa que las partículas se encuentran dispersas con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 4 nm y una relativamente estrecha distribución de tamaño.

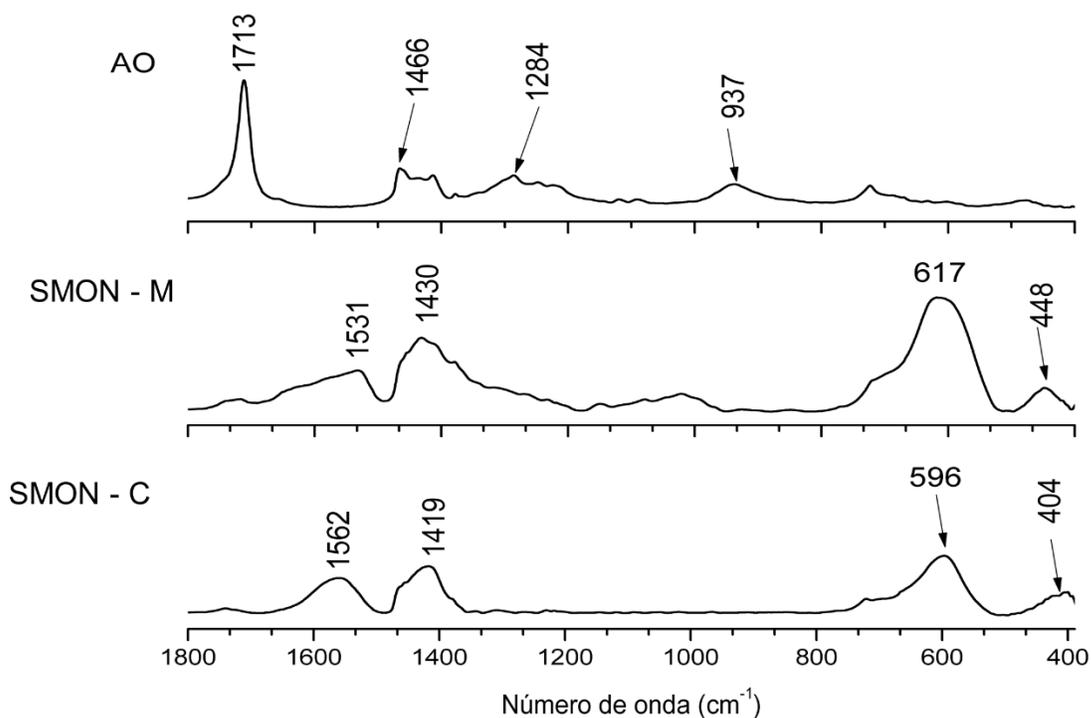


Figura 25. Espectros de FTIR para las muestras AO, SMON-M y SMON-C

3.3. Caracterización espectroscópica por ATR-FTIR de PT2U y PT2UI

En la Figura 26 se observa el espectro de ATR-FTIR del polímero base denominado PT2U y de su modificación con grupos imina, PT2UI. En el espectro de PT2U se observan bandas de absorción a 2923 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} , relacionadas con la vibración asimétrica y simétrica de C-H en metilenos, respectivamente; a 1704 cm^{-1} se identifica la banda asociada al estiramiento de grupos carbonilo C=O; a 1660 cm^{-1} se observa la vibración de enlaces C=C en cadena alifática; a 1604 cm^{-1} la vibración de enlaces C=C en anillos aromáticos; a 1211 cm^{-1} flexión de enlaces C-H; la banda a 833 cm^{-1} se relaciona con balanceo de H-C=C-H en anillos aromáticos; la señal a 725 cm^{-1} se atribuye al balanceo de C-H en metilenos; y finalmente, la señal a 532 cm^{-1} se asocia al balanceo fuera del plano de enlaces C-H en anillos aromáticos [78].

En el espectro obtenido de PT2UI se observa que la huella dactilar es bastante similar a la vista en PT2U. No obstante, existe una obvia disminución de la intensidad en las bandas relacionadas con los grupos carbonilo de la cetona, así como su corrimiento hipsocrómico hacia 1712 cm^{-1} . Además, se identifica un incremento en la intensidad en la banda de 1373 cm^{-1} , atribuida a flexiones fuera del plano de C-H en metilos, y la aparición de una señal a 1650 cm^{-1} , que es característica del estiramiento C=N de grupos imina [79]. Estos espectros, así como los de los sistemas híbridos fueron normalizados a la banda de lo metilenos. Además, estos resultados aportan evidencia que sugiere la sustitución, al menos parcial, de los grupos carbonilo del PT2U con grupos imina en el PT2UI. Así, en la Figura 26 se ilustra la estructura propuesta para cada uno de estos polímeros. A fin de validar esta estructura molecular, se procedió a su caracterización estructural por medio de las técnicas de NMR y GPC. Los resultados de estos estudios se discuten a continuación.

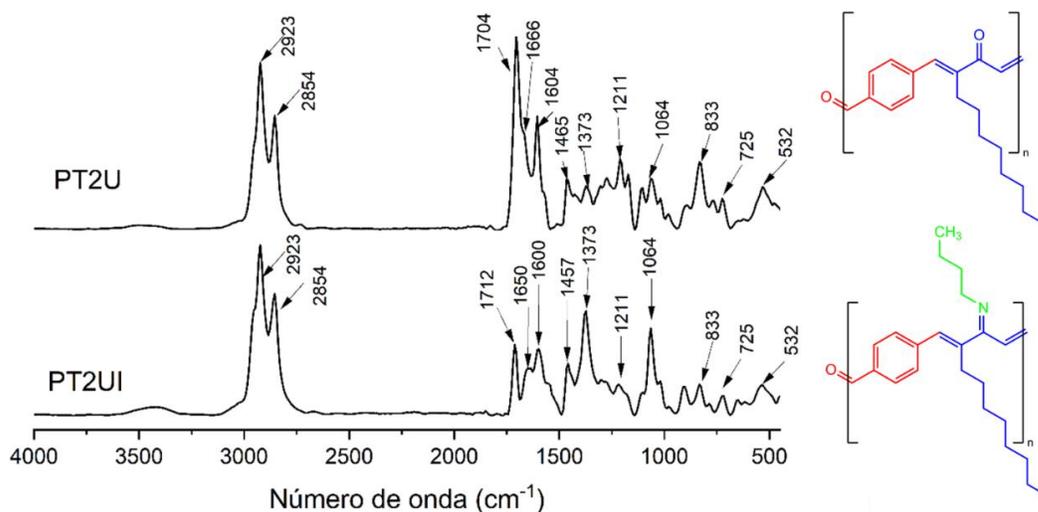


Figura 26. Espectros de ATR-FTIR (izquierda) y estructura molecular (derecha) propuestas para PT2U y PT2UI.

3.4. Caracterización estructural de PT2U y PT2UI.

La Figura 27 muestra el espectro de ^1H NMR obtenido para las muestras de PT2U y PT2UI. Para facilitar la interpretación de estos datos experimentales, se simularon los espectros de ^1H NMR a partir de modelos de las moléculas propuestas para PT2U y PT2UI (véase Figura 26). Como se muestra en los insertos en la Figura 27, estos modelos incluyen una unidad repetitiva con una unidad estructural de cada uno de los monómeros tereftaldehído (unidad roja) y 2-undecanona (unidad azul); y dos unidades terminales, una derivada del monómero tereftaldehído (UTT) y otra del 2-undecanona (UTU). También se consideró la conversión de los grupos carbonilos aldehídicos y cetónicos a grupos imina en la molécula modelada para PT2UI (véase inserto en Figura 27b).

De acuerdo con los datos experimentales obtenidos para las muestras de PT2U y PT2UI, las señales de desplazamiento químico en los espectros de ^1H NMR se atribuyen a (véase Figura 27): (β , γ) protones en el anillo bencénico en UTT (H-Ar), de 7.90 a 7.79 ppm; (δ) protones del enlace C=C trisustituido ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}-\text{H}$), en 7.62 ppm; (μ) la señal de los protones del enlace C=C disustituido vecino del grupo

carbonilo en UTU (HCR-CR-H), a 7.42 ppm para PT2U y a 7.48 ppm para PT2UI; (π) señal de protones bencénicos con dos enlaces C=C como sustituyentes (C=C-Ar-H-C=C), a 7.38 ppm; (ξ) protones del enlace C=C disustituídos en la cadena principal [H-CAr=C(CR=O)-H], en 6.89 ppm; (τ) protones del enlace C=C disustituídos vecino del anillo bencénico de UTU [H-CAr=C(CR=O)], a 6.74 ppm; (η) protones del metileno vecino del grupo carbonilo e imina de UTU [R-(C=O)-CH₂], [R-(C=N)-CH₂], a 2.73 ppm para PT2U y 2.68 ppm para PT2UI; (κ) protones del primer sustituyente metileno en el enlace C=C trisustituído [-(C=O)-C(CH₂)=CAr-], a 2.37 ppm para el PT2U y 2.38 ppm para el PT2UI; (ϕ_1) protones del segundo metileno en la cadena alifática (R-CH₂-R), a 1.68 ppm para el PT2U y 1.69 ppm para PT2UI; (ϕ) protones de los metilenos a lo largo de la cadena alifática [R-(CH₂)₆-R], a 1.28 ppm; (ρ) protones del metilo terminal de la cadena alifática, a 0.87 ppm. Además, se observa una señal a 3.32 ppm (θ), que corresponde a protones del primer sustituyente metileno en el enlace disustituído C=N correspondiente a grupos imina. Esta señal indica que si bien la conversión de grupos carbonilos cetónicos no fue completa, si fue al menos de manera parcial, lo cual es congruente con lo obtenido en el estudio de ATR-FTIR. Finalmente, se observa una señal a 9.99 ppm (α) para el PT2U, que corresponde al protón aldehído (-CH=O) de UTT; mientras que en el PT2UI ésta aparece a 8.24 ppm, y se relaciona con los protones de grupos imina (-HC=NR). Este resultado apunta a que la conversión de carbonilos aldehídicos fue completa.

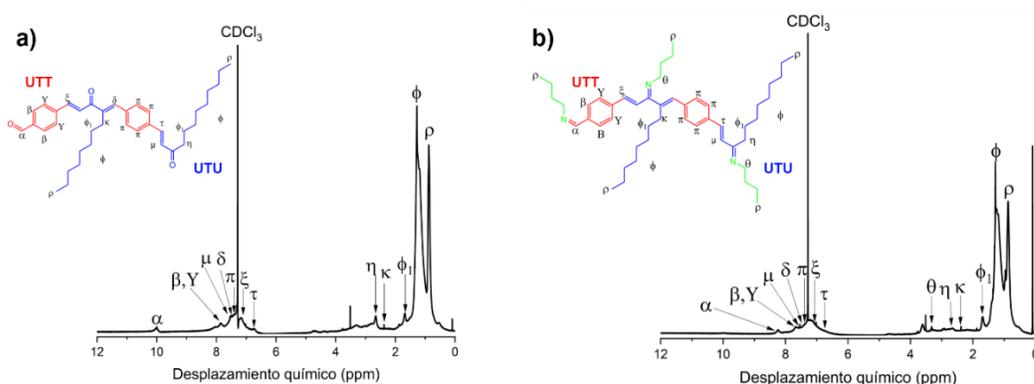


Figura 27. Espectros de NMR obtenidos para las muestras a) PT2U; b) PT2UI.

En la Figura 28 se muestran las curvas de distribución de peso molecular obtenidas mediante GPC para PT2U y PT2UI. Aquí se observa que existe un ligero incremento en los valores de la distribución de peso molecular después de la modificación de PT2U, para quien se obtuvieron $M_p = 2.73$ kDa, $M_n = 2.12$ kDa, $M_w = 8.74$ kDa, y $M_z = 48.34$ kDa. Además, se aprecia que la polidispersidad luego de su modificación se mantuvo constante, $PDI = 4$. De estos datos se puede deducir que no existe ruptura de cadenas durante la reacción de modificación. Asimismo, que el ligero incremento en los valores de la distribución de peso molecular puede deberse al aumento del peso molecular de la unidad repetitiva luego de la modificación. Una vez que la estructura y peso molecular de ambos polímeros fue resuelta, se llevó a cabo el estudio de los sistemas de NHM sintetizados mediante la técnica de ATR-FTIR, a fin de elucidar la interacción entre SMON y PC y entender la formación de los ensamblados observados por TEM.

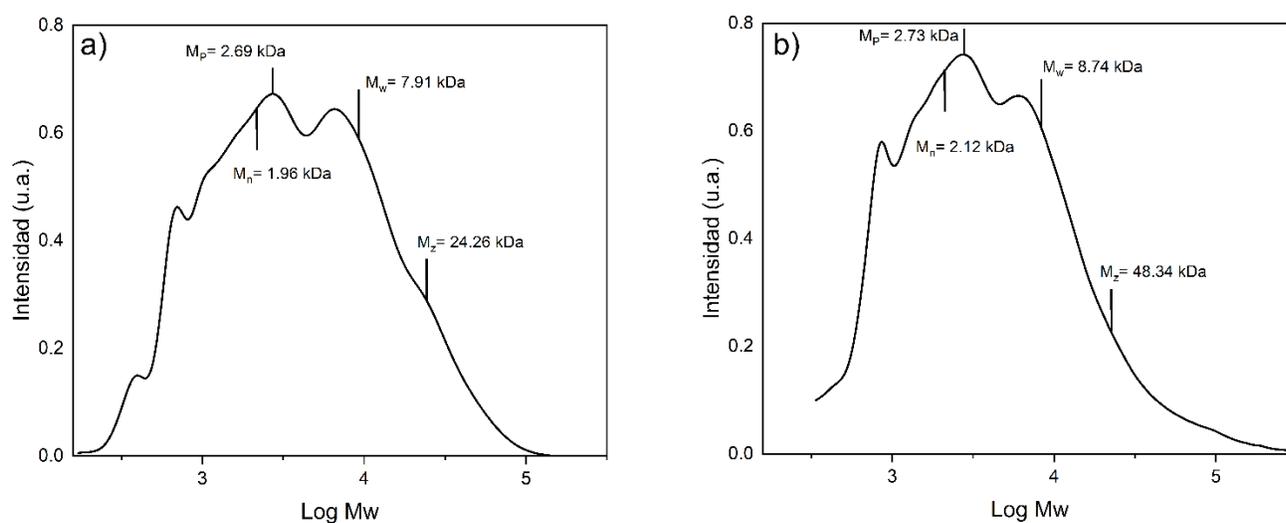


Figura 28. Gráficos de GPC obtenidos para las muestras a) PT2U; b) PT2UI.

3.5. Caracterización espectroscópica por ATR-FTIR de los sistemas SMON-M/PT2U y SMON-C/PT2U

En las Figuras 29 y 30 se muestran los espectros ATR-FTIR obtenidos para SMON-M, SMON-C y PT2U, así como los que se midieron para las NHM de los sistemas SMON-M/PT2U y SMON-C/PT2U. Los espectros de las muestras de NHM exhiben una huella dactilar similar a la del PT2U. Sin embargo, existen corrimientos, disminución en la absorción de algunas bandas y aparición de nuevas con respecto a lo observado en el espectro del PC, mismas que a continuación se mencionarán. Para ambos sistemas, SMON-M/PT2U y SMON-C/PT2U, se observa un ligero corrimiento hipsocrómico en la señal del grupo carbonilo a 1706 cm^{-1} , así como una disminución de su intensidad. Sin embargo, para el sistema con SMON-C también se detecta la disminución de intensidad de la señal de 1604 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento de C=C de anillos aromáticos (véase Figura 30). Estas variaciones en intensidad de la absorción parecen relacionarse con el incremento en peso de SMON en las NHM de ambos sistemas. Para identificar esta disminución se tomó como referencia la banda de absorción a 2923 cm^{-1} . Asimismo, se identifican señales alrededor de 1534 y 1424 cm^{-1} para las muestras del sistema SMON-M/PT2U, que pueden relacionarse con la vibración asimétrica y simétrica de aniones carboxilatos en las SMON (véase Figura 29). Finalmente, se tiene una señal que varía tanto en intensidad como en posición, de 650 a 604 cm^{-1} , a medida que se incrementa el contenido de SMON-M, y que corresponde al estiramiento del enlace Fe-O (véase Figura 29). Por otro lado, para el sistema con SMON-C se nota una señal con un ligero corrimiento a 596 cm^{-1} , relacionada con la vibración del enlace Fe-O (véase Figura 30). Con base en esta evidencia experimental es posible sugerir que la disminución de la intensidad de la señal relacionada con el grupo carbonilo y la banda de C=C, como resultado del incremento en el contenido en peso de SMON-M y SMON-C, puede asociarse con una modificación en su momento dipolar a consecuencia de la interacción con la fase magnética, que a su vez podría favorecer la formación de los ensamblajes de SMON observados por TEM (véase Figura 20 y 23).

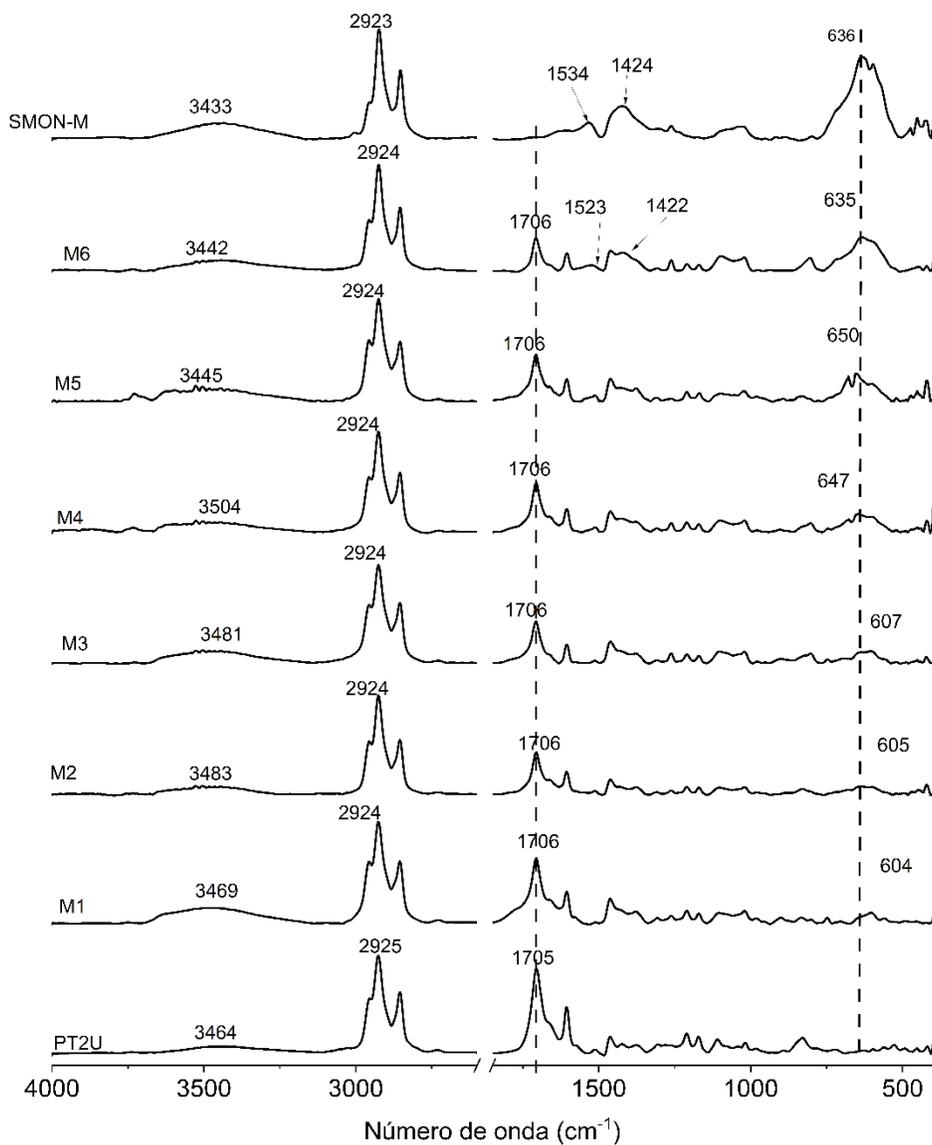


Figura 29. Espectros de ATR-FTIR obtenidos para las muestras PT2U y SMON-M, así como para las de NHM M1 a M6 normalizados con respecto a la banda de 2925 cm^{-1} .

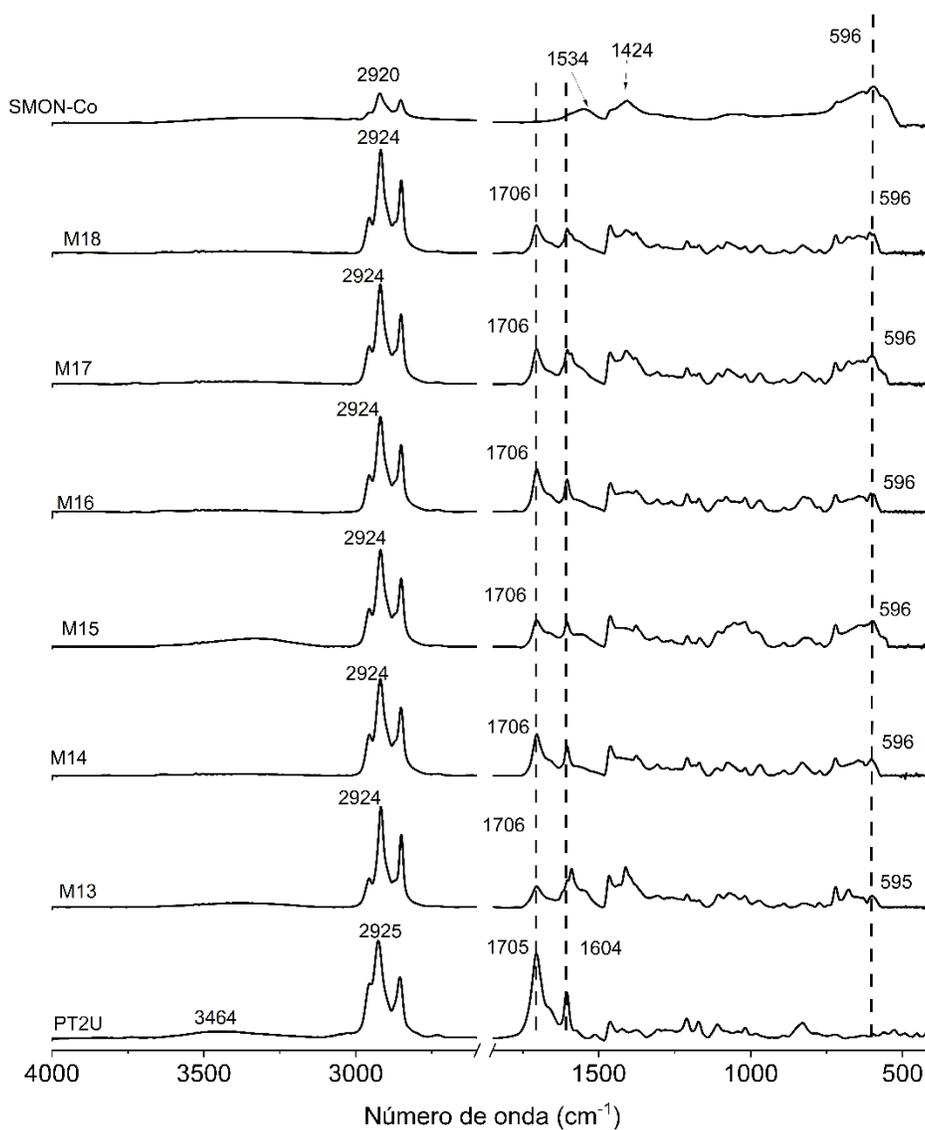


Figura 30. Espectros de ATR-FTIR obtenidos para las muestras PT2U y SMON-C, así como para las de NHM M13 a M18 normalizados con respecto a la banda de 2925 cm^{-1} .

3.6. Caracterización espectroscópica por ATR-FTIR de NHM basadas en SMON-M/PT2UI y SMON-C/PT2UI

En las Figuras 31 y 32 se observan los espectros ATR-FTIR obtenidos para SMON-M, SMON-C, PT2UI y los sistemas SMON-M/PT2UI y SMON-C/PT2UI. Los espectros de NHM muestran bandas de absorción semejantes al PT2UI. No obstante, se observan desplazamientos y disminución en la absorción de ciertas bandas, así como la aparición de nuevas en comparación a lo que se vio en el espectro del PC. A continuación, se describen estas diferencias. En ambos sistemas, SMON-M/PT2UI y SMON-C/PT2UI, se nota un ligero corrimiento hipsocrómico en la señal del grupo carbonilo a 1706 cm^{-1} , así como disminución de su intensidad. Además, se identifica la disminución en la intensidad de la banda de absorción a 1650 cm^{-1} , relacionada con la vibración del enlace C=N. Los cambios en estas bandas parecen estar asociados al incremento en peso de SMON en ambos sistemas. Para validar la disminución en la absorción de estas bandas se tomó como referencia la banda a 2923 cm^{-1} , relacionada con los metilenos. Además, se presentan señales en 1550 y 1407 cm^{-1} para el sistema SMON-C/PT2UI, que están relacionadas con la vibración asimétrica y simétrica de aniones carboxilatos en las SMON (véase Figura 32). Finalmente, se tiene una señal que varía tanto en intensidad como en posición, de 627 a 635 cm^{-1} , a medida que se incrementa el contenido de SMON-M, y que corresponde al estiramiento del enlace Fe-O (véase Figura 31). Asimismo, en el sistema con SMON-C se detecta una señal con un ligero corrimiento a 596 cm^{-1} , relacionada con la vibración del enlace Fe-O en SMON-C (véase Figura 31). A partir de estos resultados experimentales, es posible indicar que la reducción en la intensidad de las señales atribuida a grupos carbonilos e iminas, como consecuencia del aumento en el contenido de peso de SMON-M y SMON-C, se relaciona con la perturbación de su momento dipolar debido su interacción con las SMON. Esta interacción física, a su vez, promueve la formación de los ensambles de SMON observados en las imágenes de TEM (véase Figuras 22 y 24).

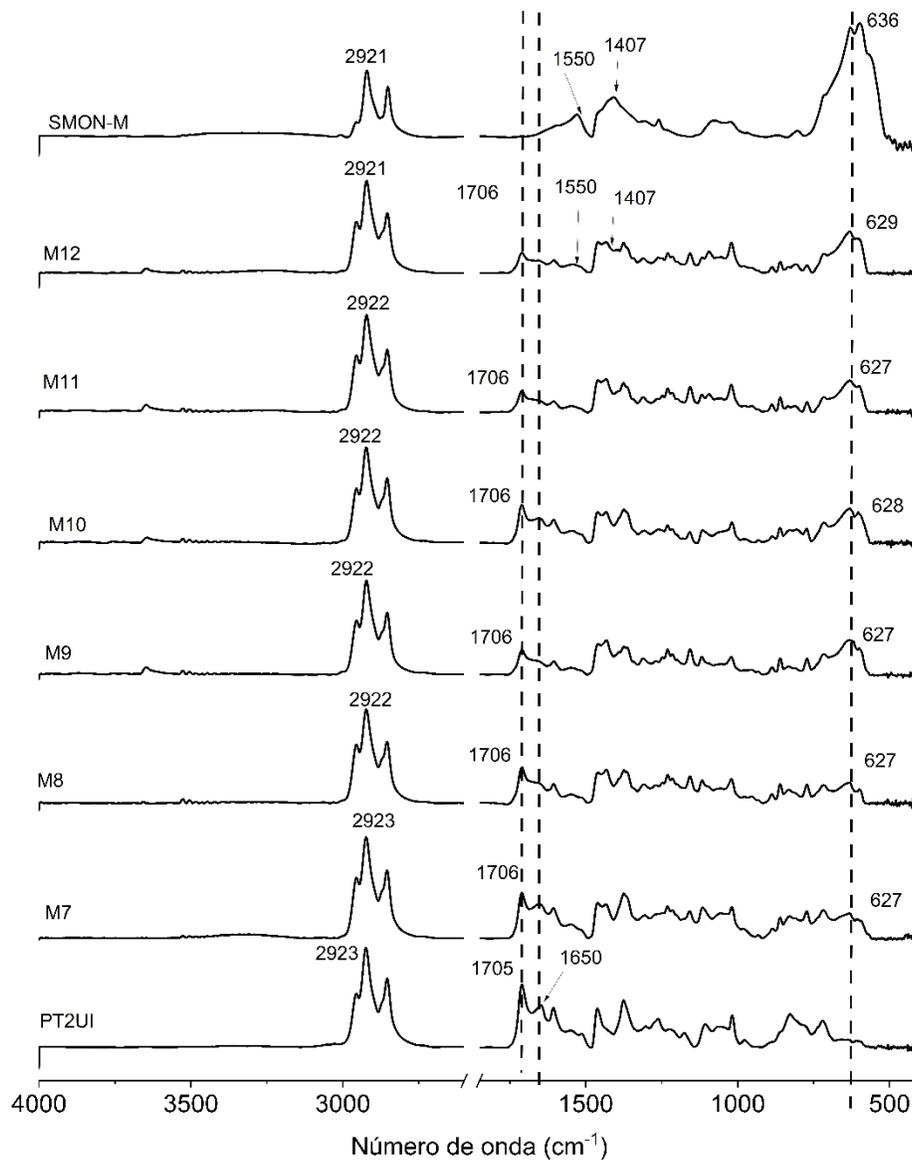


Figura 31. Espectros de ATR-FTIR obtenidos para las muestras PT2UI y SMON-M, así como para de NHM M7 a M12.

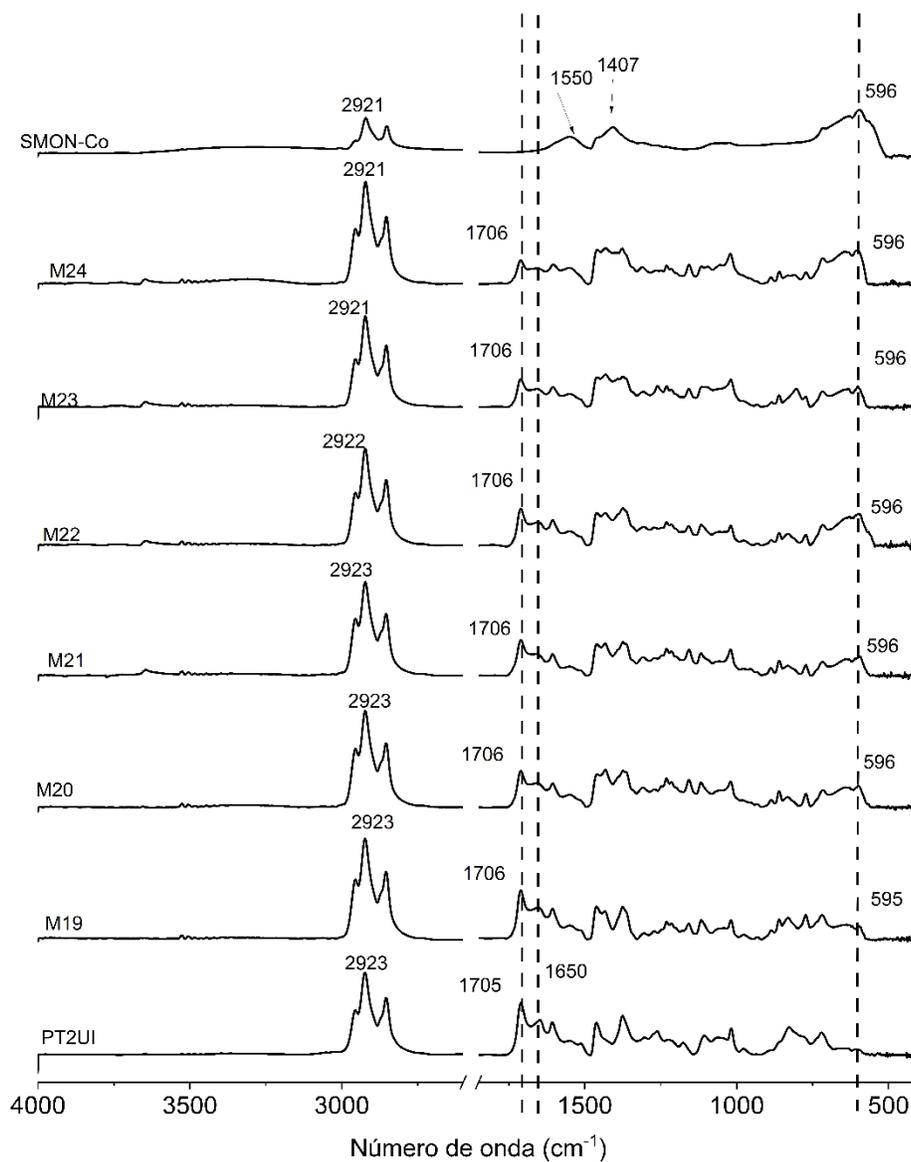


Figura 32. Espectros de ATR-FTIR obtenidos para las muestras PT2UI y SMON-C, así como para las de NHM M19 a M24.

A fin de obtener más información relacionada con la interacción entre SMON y PC en los sistemas de NHM, se procedió a su caracterización por la técnica de XPS. En el siguiente apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos de dicha caracterización.

3.7. Caracterización espectroscópica por XPS para PT2U y PT2UI

Para dilucidar la posible interacción entre SMON y PC, primeramente, se identificaron mediante XPS las señales de los materiales involucrados por separado. Así, la Figura 33 presenta los espectros de XPS obtenidos para PT2U y PT2UI. El espectro C1s de PT2U muestra 5 señales relacionadas con fotoelectrones emitidos desde C en (véase Figura 33a): C=C de grupos fenilo y cadena alifática a 283.9 eV; C-C/C-H de cadena alifática a 284.6 eV; C=C-O/C-O de equilibrio ceto-enólico a 285.5 eV; C=O de grupos cetona y aldehído a 286.7 eV; y C-O-C a 287.7 eV, que pudiera relacionarse con trazas de éter etílico ocluido durante la síntesis de este polímero. Asimismo, el espectro O1s de PT2U denota señales a 531.2, 532 y 533.3 eV asociadas con O en C=O (grupos cetona y aldehído), C=C-O/C-O (equilibrio ceto-enólico) y C-O-C (éter etílico ocluido), respectivamente (véase Figura 33b). Estas señales concuerdan con lo obtenido por las técnicas de ATR-FTIR y ^1H NMR, y corroboran la estructura molecular propuesta para el PT2U.

Asimismo, en la Figura 33c ilustra el espectro del C1s obtenido para PT2UI. En dicho espectro se observan señales a 283.9, 284.6, 285.3, 286.1, 286.9 y 287.9 eV relacionadas con C=C (aromático y alifático), C-C/C-H, C=N/C-N, C=C-O/C-O, C=O y C-O-C, respectivamente. Además, el espectro del O1s de este polímero muestra señales asociadas a C=O, C=C-O y C-O-C en 531.1, 531.9 y 533.0 eV, respectivamente (véase Figura 33d). Finalmente, en el espectro N1s de PT2UI se identifican señales a 398.3 y 399.4 eV, que corresponde a N=C y N-C, respectivamente, atribuibles a los grupos imina (véase Figura 33d). Estos resultados corroboran la estructura molecular propuesta para el PT2UI.

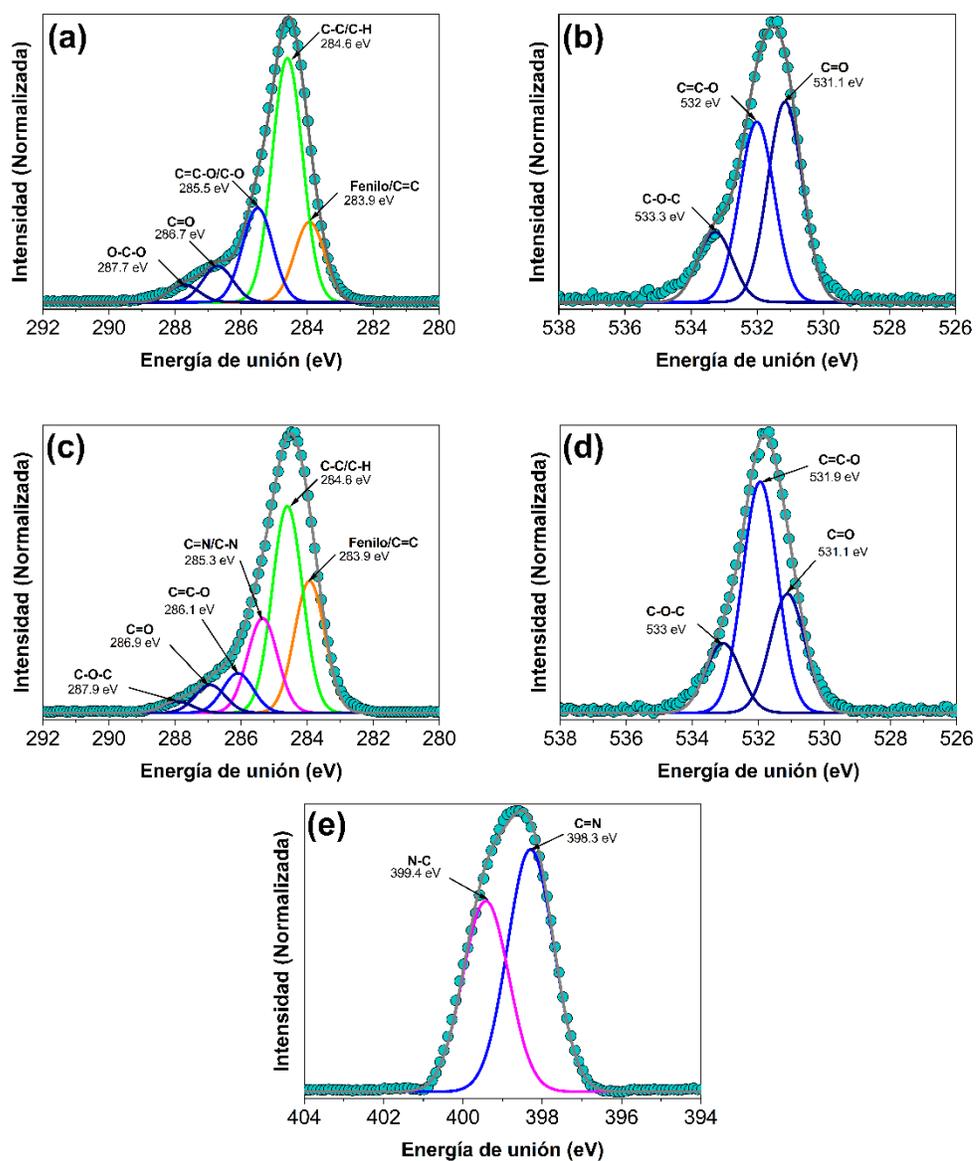


Figura 33. Espectros de XPS obtenidos para PT2U: (a) C1s y (b) O1s; y PT2UI: (c) C1s, (d) O1s y (e) N1s.

3.8. Caracterización espectroscópica por XPS para SMON-M y SMON-C

En la Figura 34 se presenta los espectros C1s, O1s y Fe2p obtenidos mediante XPS para SMON-M. En el espectro C1s se identifican señales a 283.8, 284.6, 285.2 y 286.3 eV que corresponden a fotoelectrones emitidos desde C en C=C, C-C/C-H, C-N y C-O, respectivamente (véase Figura 34a). Asimismo, el espectro O1s muestra picos relacionados con O-C=O*, C-OH y O*-C=O (* indica el elemento involucrado en la fotoemisión) a 531.7, 532.4 y 533.7 eV, respectivamente (véase Figura 34b). Estas señales son congruentes con lo obtenido mediante ATR-FTIR y están relacionadas con las moléculas de ácido oleico y oleilamina adheridas a la superficie de las SMON. Más aún, el espectro O1s denota una señal a 529.9 eV, que se relaciona con oxígeno en la red cristalina de un óxido de hierro (Red-O).

Al respecto, la Figura 34c ilustra el espectro Fe2p obtenido para SMON-M. En este espectro se pueden identificar las componentes espín-órbita $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ a 710.5 y 724.1 eV, respectivamente. Como se ha propuesto en la literatura, estas componentes pueden deconvolucionarse en 10 picos relacionados con multipletes de cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} en los sitios octaédricos (B) y tetraédricos (A) de la estructura cristalina de la magnetita [80,81]. Así, en la componente $2p_{3/2}$ se pueden identificar picos a: 709.7 eV, relacionado con Fe^{2+} en sitios B; 711.0 y 712.7 eV, atribuidos a Fe^{3+} en sitios B y A, respectivamente; así como picos satélite a 714.6 y 718.3 eV, correspondientes a fotoemisiones tipo “shakeup” desde cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} , respectivamente. Además, en la componente $2p_{1/2}$ se observan picos a 723.2 eV, atribuido a Fe^{2+} en sitios B; 724.8 y 726.6 eV, asociado a Fe^{3+} en sitios B y A, respectivamente; y picos satélite a 728.7 y 732.1 eV, relacionados con Fe^{2+} y Fe^{3+} , respectivamente. Estos picos son congruentes con los esperados para la estructura de espinela inversa de la magnetita. Más aún, de acuerdo con el cálculo del área bajo la curva de los picos atribuidos a cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} , en cualquiera de las componentes $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, la relación de cationes Fe^{3+}/Fe^{2+} es 1.7. Este valor es cercano al esperado para la magnetita estequiométrica de 2 (Fe_3O_4).

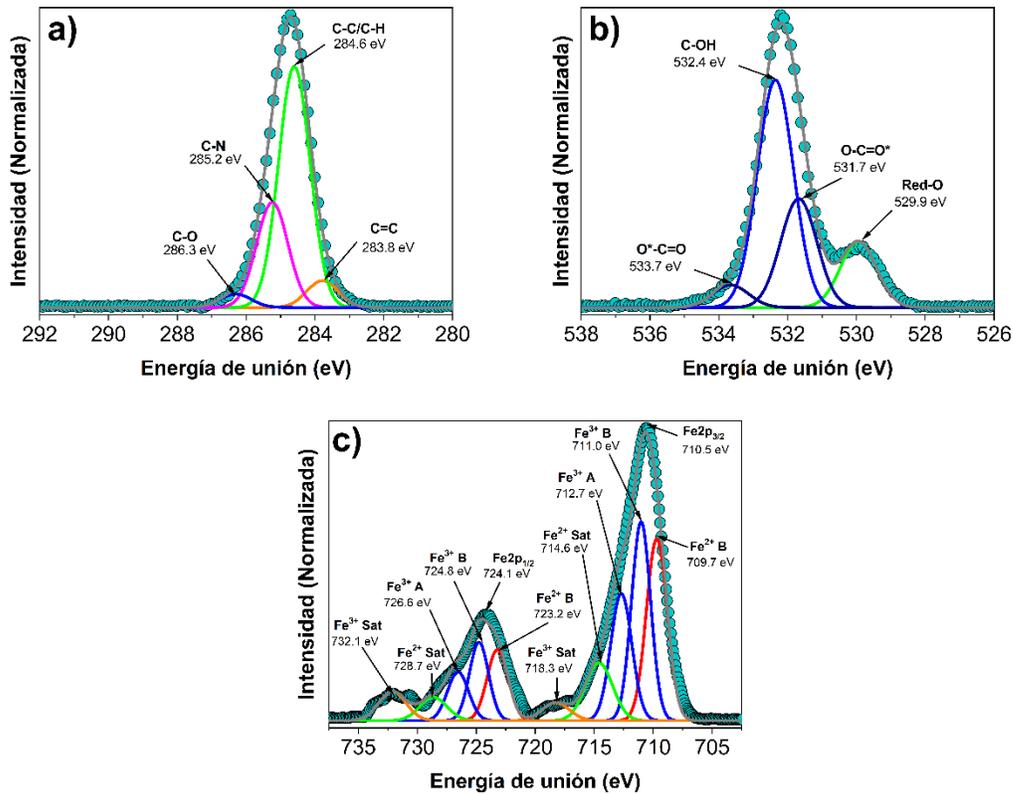


Figura 34. Espectros de XPS para la muestra SMON-M; a) C1s, b) O1s, c) Fe2p

Por otro lado, la Figura 35 muestra los espectros C1s, O1s, Fe2p y Co2p medidos mediante XPS para SMON-C. En el espectro C1s se identifican señales atribuibles a C=C, C-C/C-H, C-N, C-O, C=O y O-C=O a 283.9, 284.6, 285.4, 286.4, 287.5 y 288.5 eV, respectivamente (véase Figura 35a). Además, el espectro O1s denota señales relacionadas con O-C=O*, C-OH y O*-C=O a 530.8, 531.9 y 533.1 eV (véase Figura 35b). Estas señales se relacionan con las moléculas de ácido oleico y oleilamina usadas como agente estabilizante para el control de tamaño de partícula. Asimismo, se identifica una señal a 529.5 eV que se asocia a oxígeno en la red cristalina de las SMON (véase Figura 35b).

Además, en la Figura 35c se muestra la deconvolución de las componentes $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del espectro Fe2p obtenido para SMON-C [82]. De la deconvolución de la componente $2p_{3/2}$ se obtienen picos a 710.0 y 712.7 eV que se pueden atribuir a

fotoelectrones emitidos desde Fe^{3+} en sitios B y A, respectivamente, en la estructura cristalina de la ferrita de cobalto; así como una señal satélite a 717.6 eV. De manera análoga, la componente $2p_{1/2}$ denota señales a 723.5 y 726.1 eV, relacionadas con Fe^{3+} en sitios B y A, respectivamente; y un satélite a 732.4 eV.

La Figura 35d muestra la deconvolución de las componentes $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del espectro Co2p obtenido para SMON-C [82]. Aquí se identifican picos a 780.3 y 796.0 eV, relacionados con Co^{2+} en sitios B; 782.7 y 798.2 eV, atribuibles a Co^{2+} en sitios A; así como satélites de las componentes $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ a 786.1 y 802.8 eV, respectivamente. Considerando el área bajo la curva de los picos en los espectros Fe2p y Co2p, se puede indicar que, por unidad fórmula (CoFe_2O_4), 1.2 y 0.8 de los cationes Fe^{3+} se encuentran en sitios B y A, respectivamente; mientras que 0.72 y 0.28 de los Co^{2+} se ubican en sitios B y A, respectivamente. Este resultado es similar a otro previamente reportado en la literatura, en donde se siguió la ruta del poliol para la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto [82].

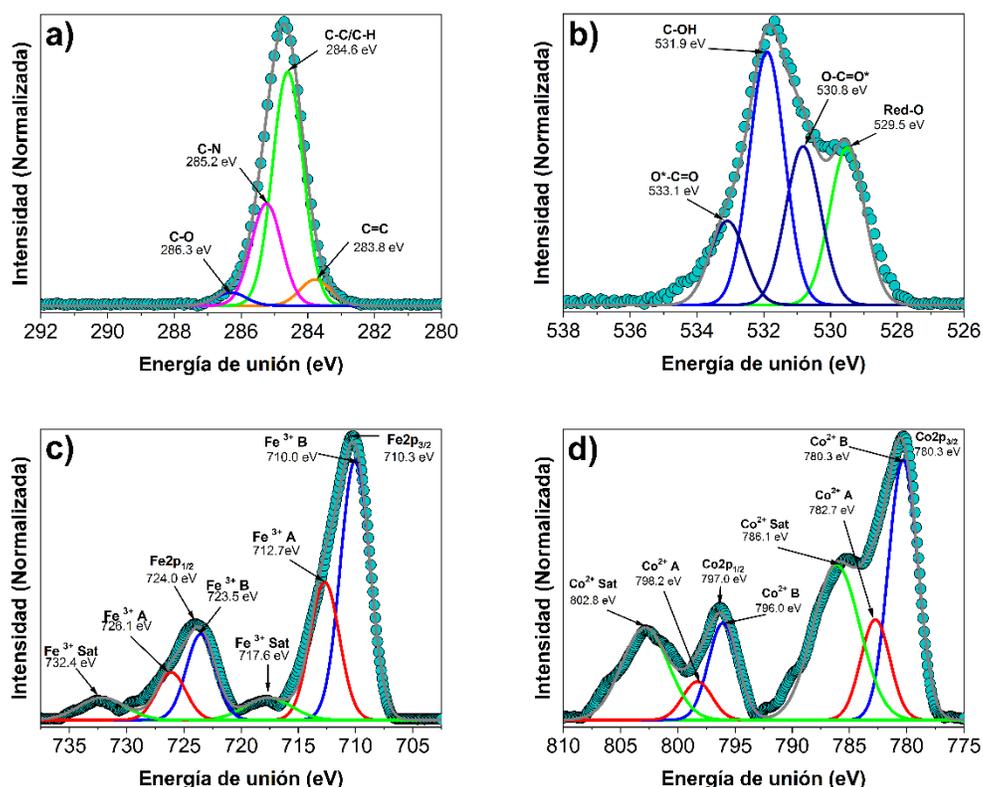


Figura 35. Espectros de XPS para la muestra SMON-C; a) C1s, b) O1s, c) Fe2p y d) Co2p.

3.9. Caracterización espectroscópica por XPS para NHM

Una vez que se analizaron los espectros XPS de las SMON sintetizadas, se procedió a la medición de los espectros de algunas muestras selectas de NHM. Es importante mencionar que para la deconvolución de estos espectros se consideraron los mismos parámetros usados para el análisis de los espectros de SMON-M y SMON-C. La Figura 36 ilustra los espectros Fe2p obtenidos para M6 y M12, donde se identifican las señales relacionadas con los multipletes de cationes Fe en sitios B y A. No obstante, cómo se ilustra en la Tabla 5, éstas denotan corrimientos de entre 0.2 y 1.9 eV respecto a lo obtenido para SMON-M. Asimismo, la Figura 37 muestra los espectros Fe2p y Co2p medidos para M18 y M24. Aquí es posible observar los picos relacionados con fotoelectrones emitidos desde cationes

Fe y Co en sitios B y A, tal como se identificaron en SMON-C, aunque con corrimientos de hasta 2.1 eV (véase Tablas 6 y 7).

Los corrimientos de estas señales pueden explicarse de la siguiente manera. Durante la medición de un espectro de XPS, rayos X impactan la muestra, fotogenerando electrones que se desprenden de su superficie. Estos fotoelectrones abandonan la superficie de la muestra con una energía cinética que se relaciona con la energía que los mantenía anclados al nivel energético del cual fueron desprendidos (energía de unión). Dicha energía es susceptible de cambiar dependiendo del ambiente químico en que se encuentra el elemento ionizado. Por ello, es posible elucidar el enlace químico en el cual participan los elementos identificados en este tipo de experimentos. Ahora bien, si consideramos que durante la preparación de las NHM las SMON no sufren ningún cambio en su composición química, el corrimiento observado puede relacionarse con un cambio en el ambiente químico en el cual están dispersas. Así, apoyándonos en la evidencia recabada mediante ATR-FTIR, es posible sugerir que el corrimiento de las señales relacionadas con fotoelectrones emitidos desde cationes Fe y Co son el resultado de enlaces de coordinación entre las SMON y las moléculas de PC, que ocurren debido a la interacción entre los cationes en su superficie y los grupos carbonilo e imina.

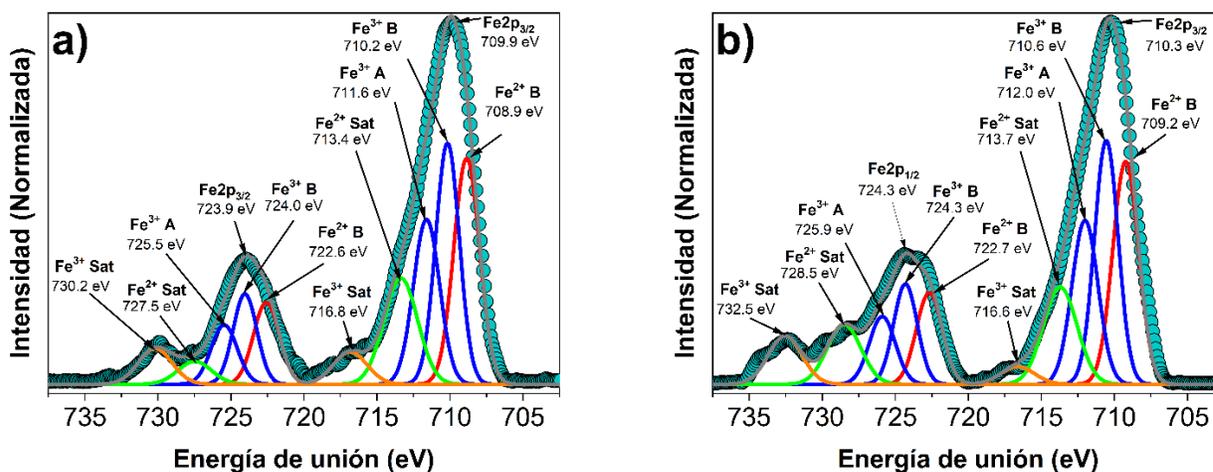


Figura 36. Espectros de XPS de la zona Fe2p para las muestras a) M6, b) M12

Tabla 5. Comparativa entre las señales de la zona Fe2p de la muestra SMON-M con respecto a las muestras M6 y M12.

Señal	SMON-M	M6	Corrimiento	M12	Corrimiento
Fe2p _{3/2}	710.5	709.9	0.6	710.3	0.2
Fe ²⁺ B	709.7	708.9	0.8	709.2	0.5
Fe ³⁺ B	711	710.2	0.8	710.6	0.4
Fe ³⁺ A	712.7	711.6	1.1	712	0.7
Fe ²⁺ Sat	714.6	713.4	1.2	713.7	0.9
Fe ³⁺ Sat	718.3	716.8	1.5	716.6	1.7
Fe2p _{1/2}	724.1	723.9	0.2	724.3	0.2
Fe ²⁺ B	723.2	722.6	0.6	722.7	0.5
Fe ³⁺ B	724.8	724	0.8	724.3	0.5
Fe ³⁺ A	726.6	725.5	1.1	725.9	0.7
Fe ²⁺ Sat	728.7	727.5	1.2	728.5	0.2
Fe ³⁺ Sat	732.1	730.2	1.9	732.5	0.4

*Todos los valores de energías de unión están expresados en unidades de electrónvoltio (eV)

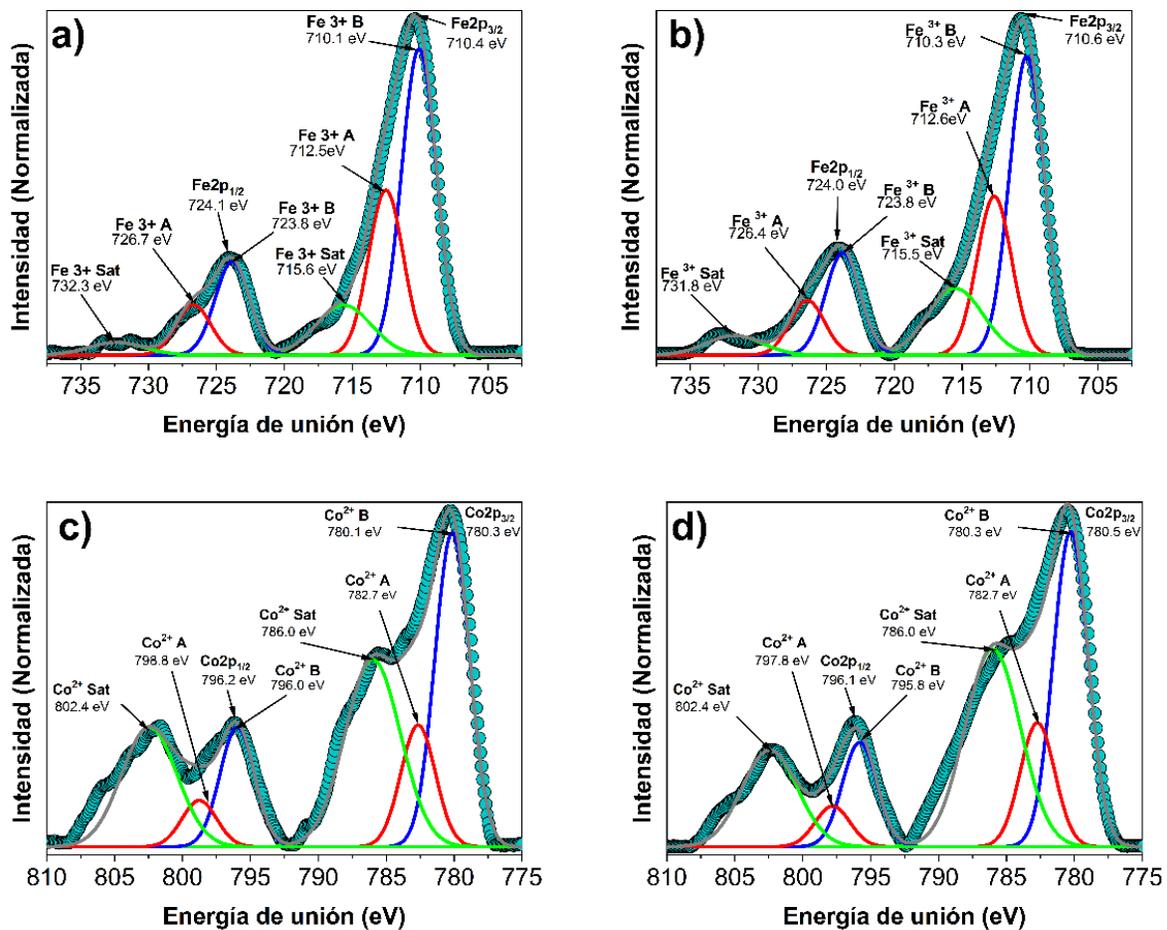


Figura 37. Espectros de XPS de la zona Fe2p para las muestras a) M18, b) M24; y zona Co2p para las muestras c) M18, d) M24

Tabla 6. Comparativa entre las señales de la zona Fe2p de la muestra SMON-C con respecto a las muestras M18 y M24.

Señal	SMON-C	M18	Corrimiento	M24	Corrimiento
Fe2p _{3/2}	710.3	710.4	0.1	710.6	0.3
Fe ³⁺ B	710.0	710.1	0.1	710.3	0.3
Fe ³⁺ A	712.7	712.5	0.2	712.6	0.1
Fe ³⁺ Sat	717.6	715.6	2	715.5	2.1
Fe2p _{1/2}	724.0	724.1	0.1	724.0	0
Fe ³⁺ B	723.5	723.8	0.3	723.8	0.3
Fe ³⁺ A	726.1	726.7	0.6	726.4	0.3
Fe ³⁺ Sat	732.4	732.3	0.1	731.8	0.6

**Todos los valores de energías de unión están de unidades de electronvoltio (eV)*

Tabla 7. Comparativa entre las señales de la zona Co2p de la muestra SMON-C con respecto a las muestras M18 y M24.

Señal	SMON-C	M18	Corrimiento	M24	Corrimiento
Co2p _{3/2}	780.3	780.3	0	780.5	0.2
Co ²⁺ B	780.3	780.1	0.2	780.3	0
Co ²⁺ A	782.7	782.7	0	782.7	0
Co ²⁺ Sat	786.1	786.0	0.1	786.0	0.1
Co2p _{1/2}	797.0	796.2	0.8	796.1	0.9
Co ²⁺ B	796.0	796.0	0	795.8	0.2
Co ²⁺ A	798.2	798.8	0.6	797.8	0.4
Co ²⁺ Sat	802.8	802.4	0.4	802.4	0.4

**Todos los valores de energías de unión están de unidades de electronvoltio (eV)*

3.10. Propiedades magnéticas

En la Figura 38 se presentan las curvas $M(H)$ obtenidas para NHM del sistema SMON-M/PT2U (M1 a M6) a una temperatura de 2 K. Estas curvas fueron normalizados a su momento magnético máximo para evaluar sus características histeréticas. En este sentido, los lazos de histéresis de las muestras denotan características tales como coercitividad (H_c) y razón de remanencia (R_r) congruentes con lo esperado para materiales ferromagnéticos. Además, se observa una tendencia relacionada con el contenido en peso de SMON-M en NHM, donde la magnitud de H_c disminuye desde 0.278 kOe a 0.205 kOe a medida que éste aumenta; mientras que R_r lo hace desde valores de 0.28 hasta 0.20. Esta variación puede atribuirse a un cambio en la anisotropía efectiva (K_{eff}) del material, relacionada con las interacciones entre nanopartículas dentro de los ensambles SMON-M/PT2U. Estas interacciones pueden ser de intercambio o dipolares y han sido propuestas en otros sistemas con especies orgánicas [83].

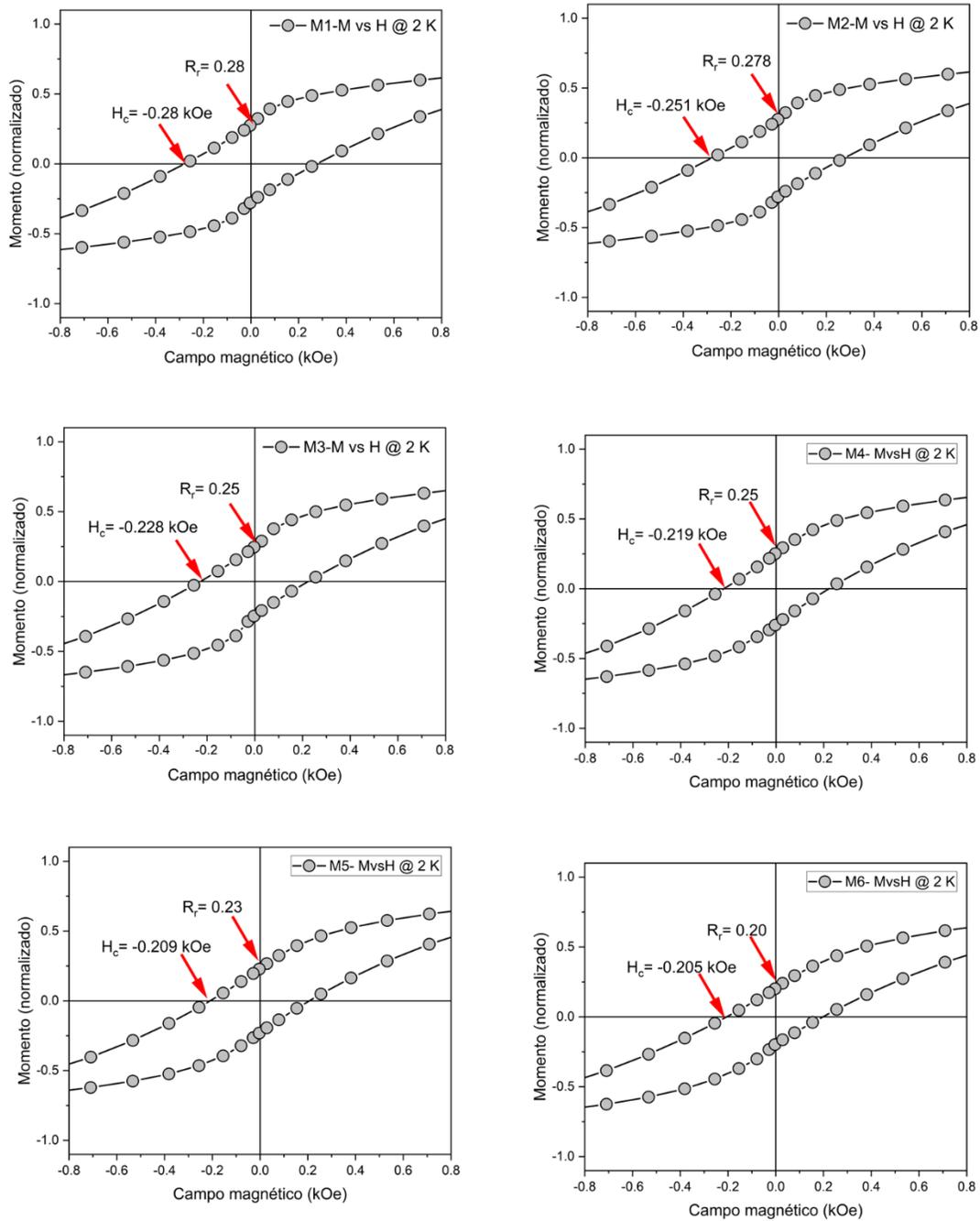


Figura 38. Lazos de histéresis para las muestras M1, M2, M3, M4, M5 y M6 a 2 K

A fin de elucidar la naturaleza de las interacciones se obtuvieron curvas IRM y DCD para las muestras de este sistema, a una temperatura de 2 K. Al respecto, se ha reportado que las curvas IRM y DCD de un grupo de nanopartículas no interactuantes pueden relacionarse entre sí mediante la ecuación de Wohlfarth de la siguiente manera [84]:

$$\frac{M_{r_{DCD}}}{M_{r_{max}}} = 1 - 2 \left(\frac{M_{r_{IRM}}}{M_{r_{max}}} \right) \quad (1)$$

donde $M_{r_{DCD}}$, $M_{r_{IRM}}$ y $M_{r_{max}}$, corresponden a la magnetización remanente DCD, magnetización remanente IRM y magnetización remanente relativa a la saturación del material, respectivamente. Dicho esto, la desviación al comportamiento predicho por la ecuación (1) puede describirse mediante el parámetro δM de la siguiente manera [85]:

$$\frac{M_{r_{DCD}}}{M_{r_{max}}} = 1 - 2 \left(\frac{M_{r_{IRM}}}{M_{r_{max}}} \right) + \delta M \quad (2)$$

El parámetro δM indica el tipo de interacción entre las nanopartículas magnéticas. Una desviación negativa del comportamiento predicho por la ecuación de Wohlfarth es evidencia de interacciones desmagnetizantes de largo alcance, que ocurren debido al acoplamiento dipolo-dipolo entre nanopartículas; mientras que una desviación positiva indica interacciones magnetizantes de corto alcance, atribuidas al acoplamiento de intercambio entre nanopartículas muy cercanas. En la Figura 39 se muestran las curvas del parámetro δM obtenidas desde M1 hasta M6. Estas curvas se obtuvieron evaluando la ecuación (2) con los datos experimentales obtenidos de las mediciones IRM y DCD de dichas muestras. En las curvas δM de M1 y M2 se observan interacciones desmagnetizantes de largo alcance, mientras que para M3 se identifica una ligera desviación a altos campos hacia interacciones magnetizantes. Este resultado es congruente con lo observado por TEM, donde en M3 se tienen ensambles con mayor número de nanopartículas y menor distancia media entre ellas. Más aún, M4, M5 y M6 denotan desviaciones hacia interacciones desmagnetizantes, lo cual puede relacionarse con el crecimiento de los ensambles y la interacción entre ellos a través de la matriz no magnética de PT2U.

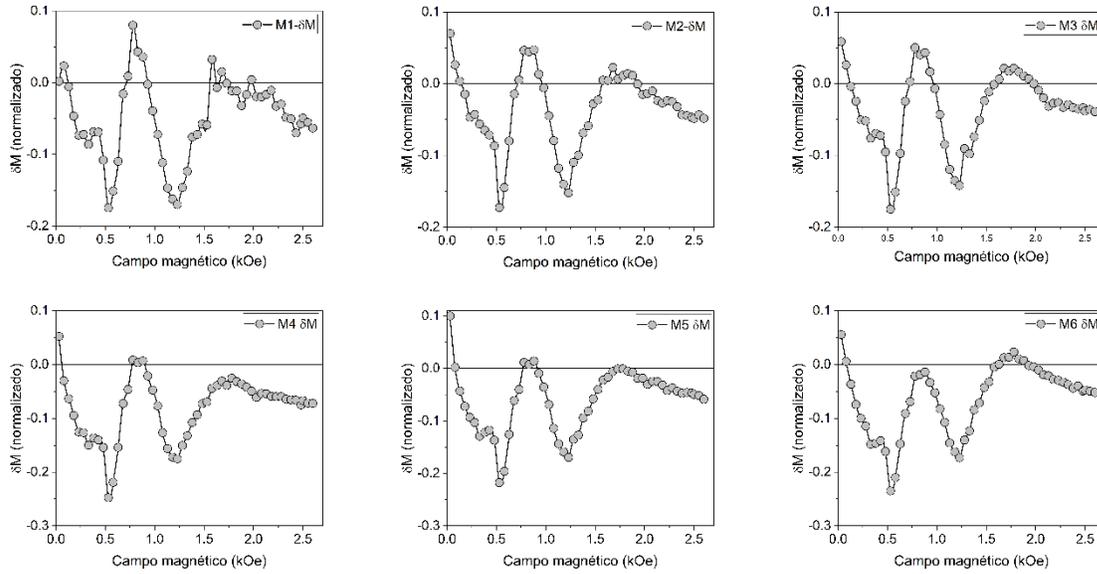


Figura 39. Parámetro δM calculado a partir de las curvas IRM y DCD para las muestras de M1 a M6.

En consideración de estos resultados, es posible sugerir que el cambio en las propiedades histeréticas de las NHM son producto de la variación en la anisotropía efectiva debido a las interacciones entre partículas y ensambles de éstas. Para obtener más información al respecto, se procedió a calcular el valor de la K_{eff} para cada una de las muestras. De acuerdo con la literatura, el valor de la K_{eff} puede estimarse a partir de la temperatura de bloqueo media (T_{Bm}). La T_{Bm} representa la temperatura a la cual la remanencia obtenida de una curva normalizada de termoremanencia (TRM) alcanza la magnitud de 0.5. Dicho esto, el valor de la K_{eff} puede calcularse de la siguiente manera:

$$K_{\text{eff}} = \frac{25k_b T_{Bm}}{V_p} \quad (3)$$

Donde k_B y V_P son la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K) y el volumen de partícula, respectivamente. A partir de curvas de TRM se obtuvo el valor de T_{Bm} para las muestras desde M1 hasta M6. A partir de este valor se calculó la K_{eff} . Estos dos valores, así como una comparación de las propiedades histeréticas de cada muestra de este sistema se presentan en la tabla 8. La variación de K_{eff} es

congruente con lo observado en las imágenes de TEM, donde la muestra con mayor separación media entre partículas (M1) es la que tiene mayor valor de K_{eff} . Asimismo, la disminución de la distancia media entre partículas ocasiona un decremento en el valor de K_{eff} , como es el caso para la M6.

Tabla 8. Comparativa de propiedades magnéticas para el sistema SMON-M/PT2U

Muestra	T_{Bm}	H_c (kOe)	R_r	K_{eff} ($\times 10^4 J/m^3$)
M1	4.17	-0.28	0.28	4.29
M2	4.15	-0.251	0.278	4.28
M3	4.05	-0.228	0.25	4.17
M4	3.96	-0.219	0.25	4.07
M5	3.85	-0.209	0.23	3.96
M6	3.69	-0.205	0.20	3.80

Asimismo, se evaluó la respuesta magnética del sistema SMON-C/PT2U. Al respecto, la Figura 40 muestra las curvas $M(H)$ obtenidas a 2 K para las NHM de dicho sistema. Como se ilustra en esta figura, las curvas muestran valores de H_c y R_r atribuibles a una respuesta ferromagnética. Es importante hacer notar que para este sistema se observan valores de coercitividad de dos órdenes de magnitud mayores a los del sistema SMON-M/PT2U. Esto se debe a que la dureza magnética de la ferrita de cobalto es mayor que la dureza de la magnetita. Además, se observa que la tendencia de los valores de coercitividad va en incremento cuando se aumenta contenido de SMON-C, pasando de valores desde 10 kOe hasta 11.65 kOe; así como de la razón de remanencia, que varía de 0.23 a 0.29.

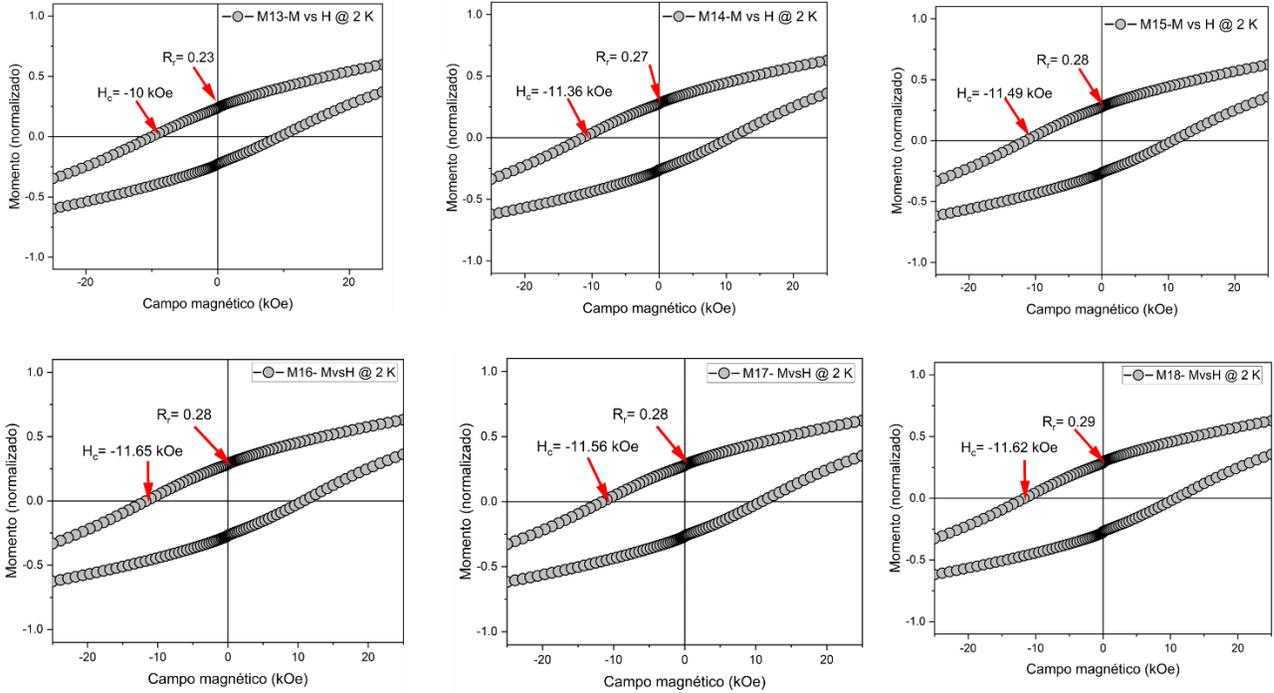


Figura 40. Lazos de histéresis para las muestras M13, M14, M15, M16, M17 y M18 a 2 K

Estas variaciones en las propiedades histeréticas pueden estar relacionadas con las interacciones de las NPs con la matriz no magnética que a su vez modifican el valor de la K_{eff} en cada muestra. Por lo tanto, se decidió evaluar la naturaleza de dichas interacciones a partir de los datos de las curvas de IRM y DCD, utilizando la ecuación 2 para calcular el parámetro δM . En la Figura 41 se presentan dichas curvas para las muestras del sistema SMON-C/PT2U. A diferencia del sistema SMON-M/PT2U, aquí se observa que durante todo el intervalo existen interacciones magnetizantes, excepto para M13, donde existe una desviación hacia interacciones desmagnetizantes a campos altos. Además, a medida que existe un incremento en el contenido de SMON-C y al disminuir la distancia media entre éstas, la naturaleza de las interacciones se vuelve notablemente magnetizante. Este resultado es congruente con el incremento en los valores de coercitividad en los lazos de histéresis.

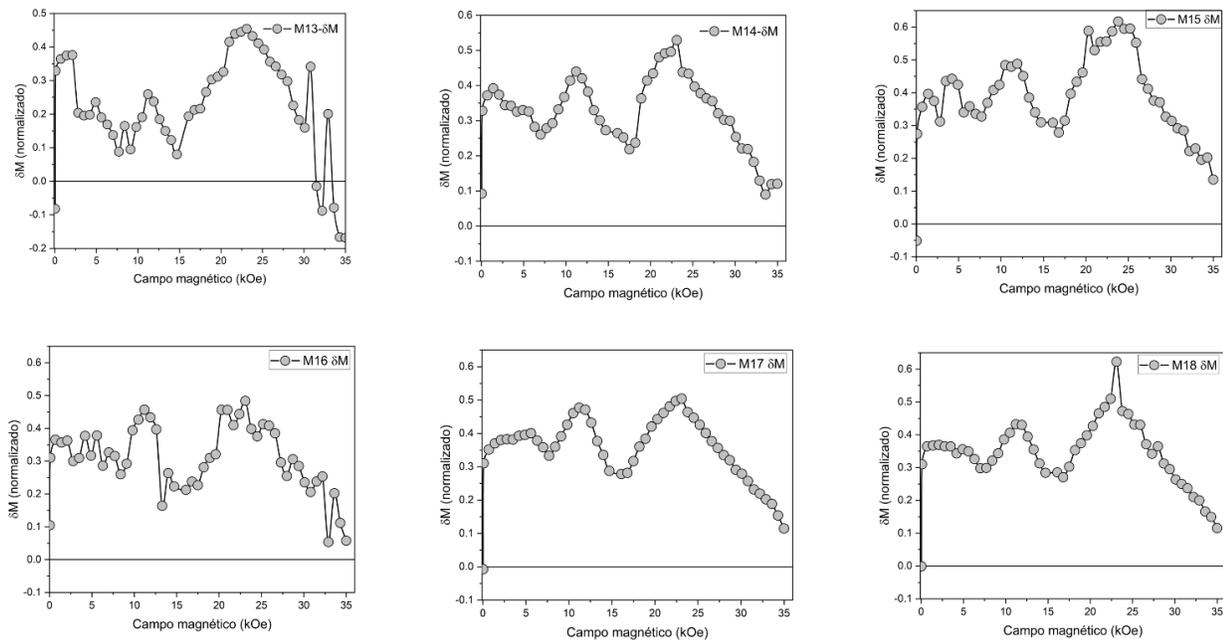


Figura 41. Curvas de δM para las muestras desde M13 a M18.

En la tabla 9 se presentan los valores de T_{Bm} , K_{eff} , H_c y R_r de las NHM de este sistema. A diferencia del sistema SMON-M/PT2U, en éste se observa que la muestra con menor contenido de SMON-C tiene el menor valor de K_{eff} , mientras que la de mayor contenido de NPs tiene mayor valor de K_{eff} . Este incremento en la K_{eff} a su vez es congruente con interacciones de intercambio de tipo magnetizante, y concuerda con lo observado por TEM, donde a mayor contenido de nanopartículas se observan ensamblajes más poblados (véase figura 23).

Tabla 9. Comparativa de propiedades magnéticas para el sistema SMON-C/PT2U

Muestra	T_{Bm}	H_c (kOe)	R_r	K_{eff} ($\times 10^4 J/m^3$)
M13	37.76	-10.01	0.24	38.88
M14	38.34	-11.36	0.27	39.49
M15	37.58	-11.50	0.28	38.70
M16	38.43	-11.64	0.29	39.58
M17	37.56	-11.56	0.28	38.71
M18	39.76	-11.63	0.29	40.95

En la figura 42 se presentan las curvas $M(H)$ que se obtuvieron para el sistema SMON-C/PT2UI, a una temperatura de 2 K. En todos los casos se observan características histeréticas medibles, congruentes con una respuesta ferromagnética. Asimismo, se identifica un incremento en los valores de H_c que es proporcional al contenido en peso de SMON-C, que varía desde desde 7.14 kOe hasta 11.56 kOe para las muestras M19 y M24, respectivamente. Además, los valores de R_r van desde 0.15 a 0.29 para dichas muestras.

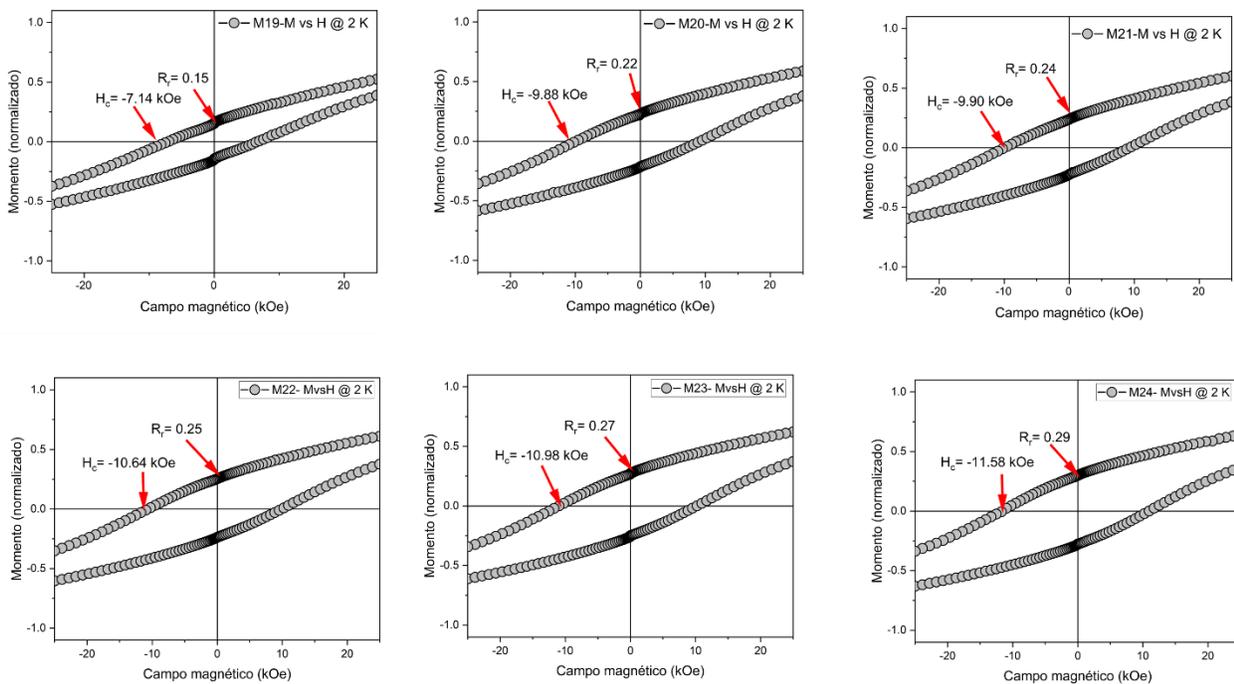


Figura 42. Lazos de histéresis para las muestras desde M19 a M24 a 2K

Como lo muestra la Figura 43, este comportamiento está asociado a la interacción de tipo magnetizante entre las SMON-C en los ensambles, así como y entre las diferentes poblaciones de ensambles en las muestras.

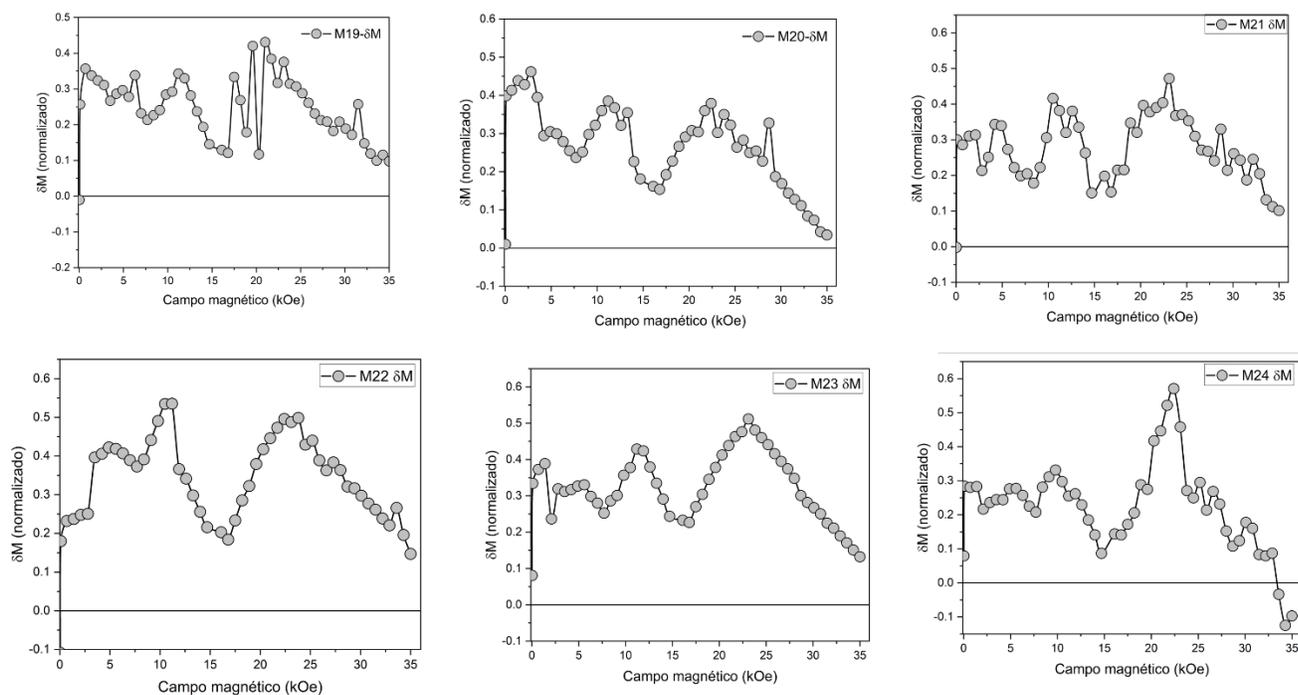


Figura 43. Curvas de δM para las muestras desde M13 a M18.

Finalmente, en la tabla 10 se presenta un resumen de las propiedades histeréticas de cada muestra dentro de este sistema, así como el valor de T_{Bm} y K_{eff} obtenido. Se observa que la muestra con mayor contenido de SMON-C es la que presenta el valor máximo de K_{eff} . Este incremento guarda coherencia con las interacciones de intercambio descritas en la Figura 43, y se alinea con lo observado mediante TEM

Tabla 10. Comparativa de propiedades magnéticas para el sistema SMON-C/PT2UI

Muestra	T_{Bm}	H_c (kOe)	R_r	K_{eff} (x 10⁴J/m³)
M19	38.10	-7.11	0.17	39.23
M20	39.48	-9.88	0.22	40.67
M21	39.70	-9.92	0.24	40.87
M22	38.73	-10.64	0.25	39.89
M23	39.19	-10.98	0.26	40.36
M24	40.71	-11.58	0.28	41.93

3.11 Propiedades Ópticas

En la Figura 44 se presentan los resultados obtenidos de la medición por espectroscopía de fluorescencia de los polímeros PT2U y PT2UI. Se observa que ambos polímeros absorben y emiten en el intervalo visible, aunque se identifica un ligero corrimiento batocrómico de los máximos de excitación y emisión de PT2UI respecto a los observados para PT2U. Además, se observa un incremento en la intensidad de la excitación y emisión de PT2UI en relación con las de PT2U. Este resultado concuerda con la sustitución parcial de grupos carbonilo con grupos imina, que fue elucidada a través de las técnicas de ATR-FTIR, NMR y GPC, ya que se ha reportado anteriormente que el oxígeno es un elemento que funciona como extintor de la fluorescencia [86]. Es importante mencionar que las soluciones utilizadas para estas mediciones se prepararon a la misma concentración, a fin de evitar que el cambio en intensidad fuera producto de la concentración del fluoróforo.

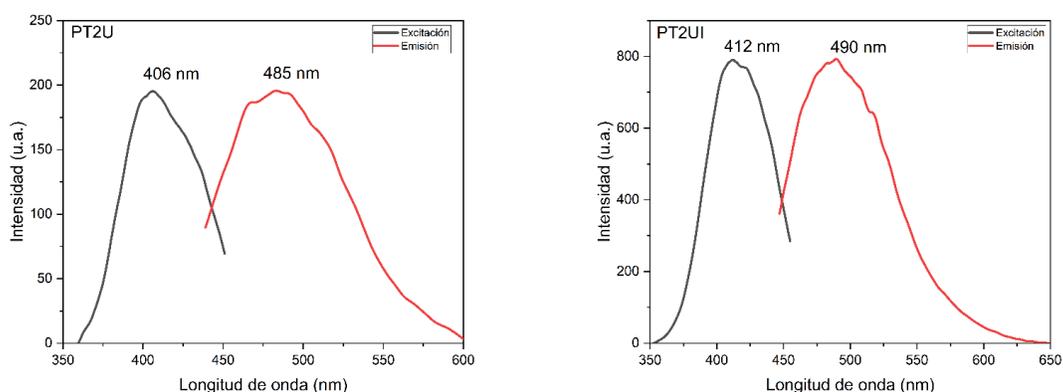


Figura 44. Gráficos de espectroscopía de fluorescencia para las muestras PT2U y PT2UI.

Por otro lado, se realizó la medición del rendimiento cuántico de ambos polímeros utilizando una solución con una concentración relacionada con 0.1 de valor de absorbancia (determinada por la técnica de UV-Vis). Sin embargo, no fue posible obtener un valor medible del rendimiento cuántico. Además, se realizó la medición de tiempo de vida para PT2U y PT2UI, de la que se obtuvieron valores de 1.2 ns y 2 ns, respectivamente. De acuerdo con lo anterior, las señales de excitación y emisión que se observan muy seguramente son producto del acoplamiento entre

las cadenas de los polímeros, lo que da lugar a un fenómeno conocido como emisión inducida por agregación. De hecho se ha reportado que la inclusión de grupos C=O y C=N en la estructura molecular de polímeros puede favorecer dicho fenómeno [87].

En la figura 45a y 45c se presentan los espectros de fluorescencia de NHM de los sistemas SMON-M/PT2U y SMON-M/PT2UI, respectivamente. En estos espectros se observa que a medida que se incrementa el contenido en peso de SMON-M existe un corrimiento batocrómico en los máximos de excitación y emisión, así como el abatimiento de la intensidad de la fluorescencia. Este fenómeno se conoce en la literatura como extinción de la fluorescencia [86]. Al respecto, existen dos mecanismos de extinción de fluorescencia conocidos como extinción estática y dinámica. El mecanismo dinámico de extinción se debe principalmente al decaimiento de la intensidad de fluorescencia, producto de la colisión del fluoróforo con el extintor en el medio en el estado excitado. Esta interacción puede modelarse mediante la ecuación lineal de Stern-Volmer:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q] \quad (4)$$

donde la I_0 y I son las intensidades de la emisión de fluorescencia en estado estacionario en ausencia y en presencia del extintor, respectivamente; K_{SV} es la constante de extinción de Stern-Volmer; y $[Q]$ es la concentración del extintor de la fluorescencia [88]. En las Figuras 45b y 45d se muestran los gráficos relacionados con el modelo de Stern-Volmer realizados para ambos sistemas, SMON-M/PT2U y SMON-M/PT2UI, utilizando concentraciones de extintor (SMON-M) de entre 0.2 y 0.5 mM. De este análisis se obtiene valores de $K_{SV} = 3770 \text{ M}^{-1}$ y 3650 M^{-1} para los sistemas con PT2U y PT2UI, respectivamente. Ya que esta constante se relaciona con la efectividad del extintor para “apagar” la fluorescencia, este resultado sugiere que existe una mayor “fuerza” de interacción en el sistema de SMON-M/PT2U. Además, es posible observar que existe una desviación del comportamiento lineal predicho por Stern-Volmer a partir de la concentración de 0.86 mM, que corresponde a la muestra M2 en el sistema SMON-M/PT2U; y la muestra M8 en el

sistema SMON-M/PT2UI (véase el inserto figura 45b y 45d). Esta desviación positiva está relacionada con la existencia de más de un mecanismo de decaimiento en la intensidad de fluorescencia [89]. Por ello se puede asegurar que la pérdida de la intensidad de la fluorescencia ocurre a través de un mecanismo de extinción dinámica para aquellas concentraciones que siguen el comportamiento predicho por Stern-Volmer; mientras que para aquellas que se desvían de este comportamiento existe, al menos, una componente de extinción estática. Dicha componente puede relacionarse con la formación de un complejo en el estado fundamental entre el extintor y el fluoróforo. La formación de este complejo es congruente con la evidencia recabada a través de XPS, que sugiere la existencia de enlaces de coordinación entre cationes superficiales de las SMON y los grupos carbonilo e imina de las moléculas de PCL, y que promueven la formación de los ensamblajes vistos mediante TEM.

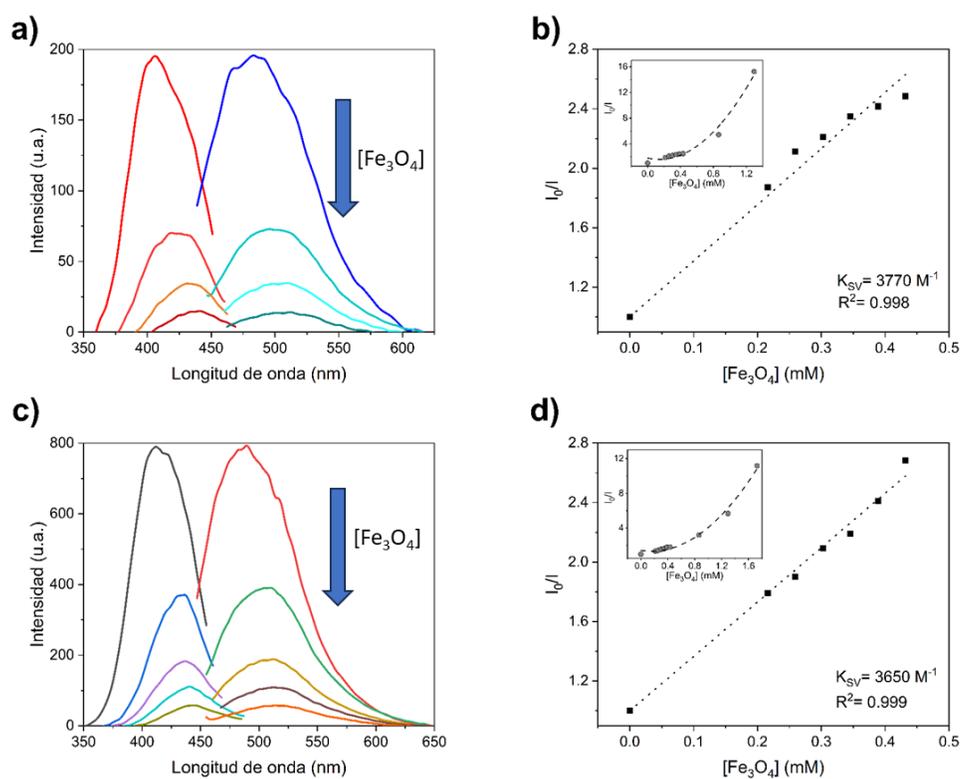


Figura 45. Gráficos de espectroscopía de fluorescencia a) Sistema SMON-M/PT2U, c) Sistema SMON-M/PT2UI; Gráficos de Stern-Volmer b) Sistema SMON-M/PT2U, d) Sistema SMON-M/PT2UI.

Por otro lado, en la figura 46a y 46c se presentan los espectros de emisión y excitación obtenidos para los sistemas SMON-Co/PT2U y SMON-Co/PT2UI. En estos se identifica una tendencia similar a la observada en los sistemas con SMON-M, ya que a medida que se incrementa el contenido de SMON-C existe corrimiento batocrómico de los máximos de excitación y emisión, así como la extinción de la fluorescencia. Asimismo, se realizó el modelado con la ecuación de Stern-Volmer para estas muestras, utilizando soluciones con concentraciones desde 0.2 hasta 1.6 mM (véase Figuras 46b y 46d). Esto a fin de elucidar si existe más de un mecanismo involucrado en el decaimiento de la fluorescencia. De este modelado se obtuvo que los sistemas exhiben un comportamiento congruente con Stern-Volmer hasta una concentración de 0.5 mM, es decir hasta las muestras M13 y M19, de los sistemas SMON-Co/PT2U y SMON-Co/PT2UI, respectivamente. En este sentido, la K_{SV} de los sistemas SMON-Co/PT2U y SMON-Co/PT2UI es de 3700 M^{-1} y 2450 M^{-1} , respectivamente. El cambio en el valor de la K_{SV} nos indica que, al menos dentro de ese intervalo de concentración, la extinción dinámica de la fluorescencia con SMON-C es más efectiva para el polímero PT2U.

No obstante, a concentraciones mayores de 0.5 mM de SMON-C se produce una pérdida en la linealidad del modelo, lo que sugiere que existe más de un mecanismo implicado en el decaimiento de la fluorescencia. Esto implica que a bajas concentraciones de SMON-C el decaimiento es ocasionado por un mecanismo dinámico por colisiones, pero a medida que se incrementa el contenido en peso, ocurre una contribución de extinción estática. Este resultado es análogo a lo observado para los sistemas preparados con SMON-M, y concuerda con la evidencia experimental recabada mediante XPS y TEM.

Además, en el sistema SMON-C/PT2UI se observa que a mayor concentración de SMON-C existe una ligera diferencia en la magnitud de la intensidad del máximo de excitación con respecto al de emisión (véase Figura 46c). Esta ligera diferencia puede estar relacionada con algún otro mecanismo de extinción. Por ello, se realizó un estudio del tiempo de vida para estos sistemas de NHM, específicamente para las muestras M19 y M21. Los resultados de este estudio mostraron una disminución

del tiempo de vida con respecto al valor medido para PT2UI de 2 ns, a valores de 1.8 y 1.7 ns para M19 y M21, respectivamente. Esta diferencia en el valor del tiempo de vida sugiere que existe una transferencia de carga entre el polímero PT2UI y las SMON-C, que ocurre desde el LUMO del polímero hacia la estructura de bandas de las SMON. Esta transferencia de carga puede verse favorecida por la formación de complejos de coordinación entre las SMON y las moléculas de PCL, que sugirieron los resultados obtenidos por XPS.

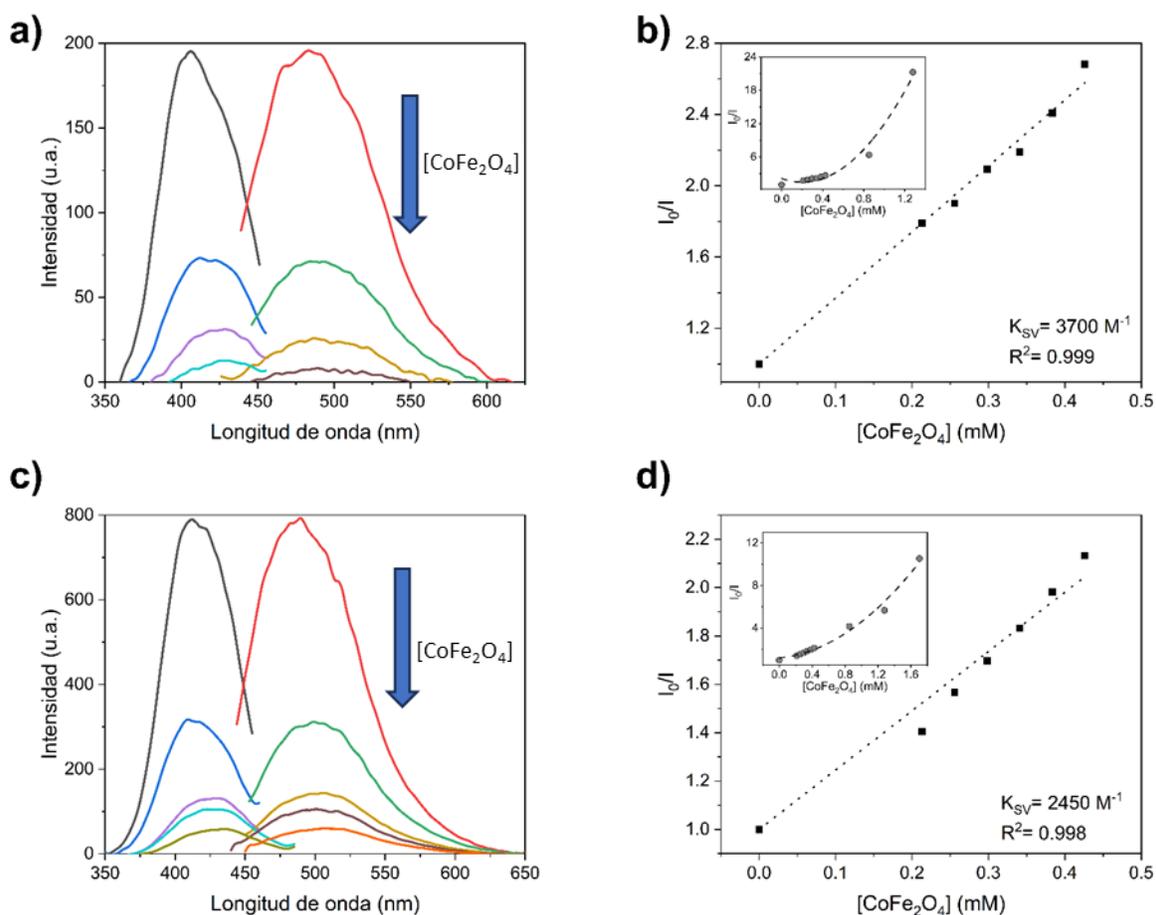


Figura 46. Gráficos de espectroscopía de fluorescencia a) Sistema SMON-Co/PT2U, c) Sistema SMON-Co/PT2UI; Gráficos de Stern-Volmer b) Sistema SMON-Co/PT2U, d) Sistema SMON-Co/PT2UI.

3.12 Propiedades magneto-ópticas

En la Figura 47 se presentan los gráficos obtenidos durante la medición de espectroscopía de fluorescencia convencional y en presencia de un campo magnético estático de 800 Oe. Este campo magnético se aplicó en el centro de la celda para la medición de la fluorescencia de las muestras M1, M13, M7 y M19. En estos gráficos se observa que M1, M13 y M19 exhiben una extinción de fluorescencia de entre el 70-80% al aplicarse el campo magnético; mientras que la muestra M7, denota una de aproximadamente un 53.42%. Con base en la evidencia experimental recabada en este trabajo de investigación, se propone que la extinción de la fluorescencia en presencia de un campo magnético está relacionada con un cambio en la conformación de las moléculas de polímero como consecuencia del movimiento de las nanopartículas en los ensambles. Este movimiento promueve un cambio en el apilamiento de las moléculas de PCL, reduciendo en cierta medida el fenómeno de emisión inducida por agregación observado para PT2U y PT2UI.

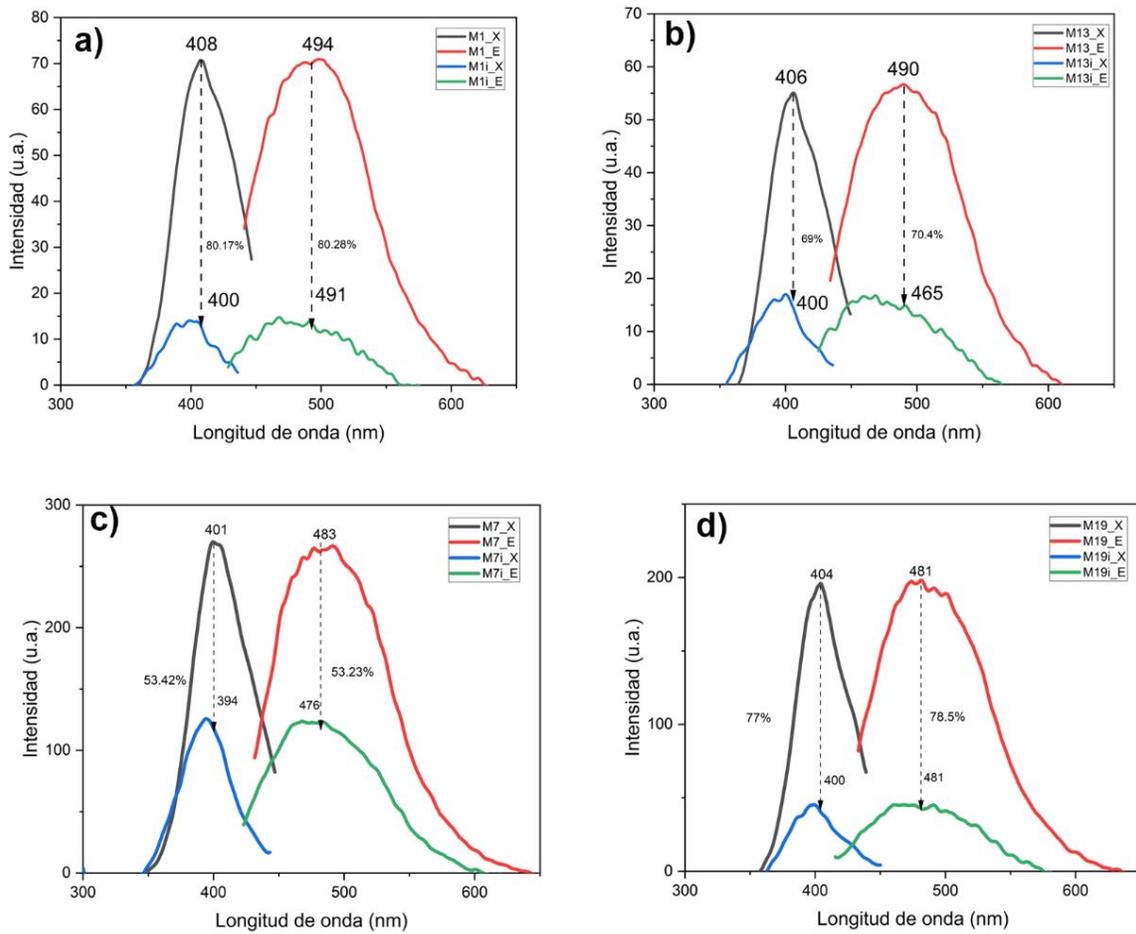


Figura 47. Gráficos de espectroscopía de fluorescencia en presencia y ausencia de imán para las muestras; a) M1, b) M13, c) M7 y d) M19

CAPÍTULO 4. Conclusiones y recomendaciones

4.1. Conclusiones

En este trabajo de investigación se reportó el desarrollo de nanoestructuras híbridas multimodales basadas en nanopartículas magnéticas en una matriz de polímero conjugado, a fin de describir la relación que existe entre la extinción de su fluorescencia y el magnetismo colectivo de óxidos ferrimagnéticos. La síntesis de estas nanoestructuras híbridas se llevó a cabo en tres etapas: (1) síntesis del dominio magnético de SMON-M y SMON-C; (2) síntesis del dominio luminiscente de PT2U y PT2UI; y (3) preparación de NHM mediante la dispersión de ambas fases a distintas relaciones en peso.

Los resultados obtenidos de la caracterización morfológica por TEM de SMON-M y SMON-C indicaron que éstas muestran un tamaño de partícula promedio de 4.31 y 4.18 nm, respectivamente, así como una relativamente estrecha distribución de tamaño. De acuerdo con los espectros de ATR-FTIR y XPS de estas muestras, las características morfológicas de las SMON se relacionan con la estabilización brindada por las moléculas de ácido oleico y oleilamina adheridas a su superficie. Además, se observó que su estructura cristalina y composición química es congruente con la esperada para magnetita y ferrita de cobalto.

Asimismo, la caracterización estructural y espectroscópica, a través de las técnicas de ^1H NMR, GPC, ATR-FTIR y XPS de PT2U y PT2UI mostró que es posible la obtención de un polímero con unidades repetitivas conformadas por unidades estructurales tereftaldehido y undecanona, a través la ruta de condensación aldólica cruzada; así como la modificación parcial de grupos carbonilo del PT2U con imina para la obtención del PT2UI. Más aún, de acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopía de fluorescencia, ambos polímeros exhiben características fotoluminiscentes medibles en el intervalo visible. Además, el reemplazo de los grupos carbonilo del PT2U por grupos imina provoca un incremento sustancial en la intensidad de la fluorescencia del PT2UI, así como un ligero corrimiento batocrómico en su máximo de excitación y emisión. No obstante, de la medición del rendimiento

cuántico de ambos polímeros fue posible deducir que su fluorescencia se debe al fenómeno conocido como emisión inducida por agregación.

La caracterización morfológica de los sistemas de NHM mostró la formación de ensambles de SMON en matrices de PC, cuyo tamaño y densidad está relacionada con el contenido en peso de la fase magnética que se usó para su preparación. La evidencia experimental recabada a través de las técnicas espectroscópicas de ATR-FTIR y XPS, sugiere que este fenómeno se debe a la interacción entre cationes Fe y/o Co, en la superficie de las SMON, y los grupos carbonilo e imina de las moléculas de PT2U y PT2UI, que promueve la formación de enlaces de coordinación. Asimismo, a través de la medición de sus propiedades físicas, fue posible elucidar que sus características magnéticas y ópticas son dependientes de la manera en que las SMON se ensamblan en el PC. Más aún, se observó una marcada extinción de la fluorescencia de los PC al medir las propiedades ópticas de las NHM en presencia de un campo magnético. Esto se debe al cambio en la conformación de las moléculas de polímero como consecuencia del movimiento de las nanopartículas en los ensambles, que modifica su emisión inducida por agregación.

Finalmente, de acuerdo con la evidencia experimental obtenida en este proyecto de tesis es seguro decir que la hipótesis que sustenta este trabajo de investigación fue corroborada, de manera que se concluye que el desarrollo de nanoestructuras híbridas multimodales basadas en nanopartículas magnéticas, en una matriz de polímero conjugado luminiscente, permitió describir la relación entre la extinción de la fluorescencia y el magnetismo colectivo en óxidos ferrimagnéticos.

4.2. Recomendaciones

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, a partir de los cuales fue posible describir la extinción de la fluorescencia y el magnetismo colectivo en óxidos ferrimagnéticos, se recomienda realizar una modificación en la metodología de síntesis de los PC aumentando el tiempo de reacción de la condensación. Esto con la finalidad de obtener polímeros de diferentes longitudes de cadena, y obtener así un rendimiento cuántico medible a concentraciones diluidas. Además, se recomienda realizar un estudio de solubilidad en diferentes solventes para los PC y evaluar cómo afecta a sus propiedades de fluorescencia. Asimismo, se aconseja realizar un estudio del cálculo de la banda prohibida de los PC a través de técnicas electroquímicas para tener un mayor conocimiento de su estructura de bandas. También se recomienda proponer una metodología de síntesis de NHM en simultaneo, donde se utilice el PC como agente protector de las SMON y evaluar el cambio en sus características morfológicas, así como también sus propiedades físicas.

Por otro lado, se recomienda realizar mediciones de propiedades ópticas en presencia de diferentes magnitudes de campo magnético para observar si existe algún efecto significativo. Asimismo, se recomienda realizar mediciones magnéticas en presencia de un estímulo óptico variando condiciones tales como tiempo de exposición del estímulo óptico antes o durante la medición. Finalmente, se recomienda el seguimiento de esta investigación hasta la implementación de este tipo de materiales en dispositivos optoelectrónicos.

5. Referencias

- [1] R.A. Harris, P.M. Shumbula, H. Van Der Walt, Analysis of the interaction of surfactants oleic acid and oleylamine with iron oxide nanoparticles through molecular mechanics modeling, *Langmuir*. 31 (2015) 3934–3943. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00671>.
- [2] S.M. Abdollah, F. Fereshteh, F. Nazanin, Synthesis and modification of iron oxide nanoparticles (magnetite) for biomedical applications, *Res. J. Biotechnol.* 12 (2017) 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>.
- [3] L. Shi, Y. Hu, D. Feng, Y. He, Y. Yan, Magnetically-accelerated photo-thermal conversion and energy storage based on bionic porous nanoparticles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 217 (2020) 110681. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110681>.
- [4] R.M. Kershi, Spectroscopic, elastic, magnetic and optical studies of nanocrystallite and nanoferro-fluids Co ferrites towards optoelectronic applications, *Mater. Chem. Phys.* 248 (2020) 122941. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122941>.
- [5] A. Manohar, D.D. Geleta, C. Krishnamoorthi, J. Lee, Synthesis, characterization and magnetic hyperthermia properties of nearly monodisperse CoFe₂O₄ nanoparticles, *Ceram. Int.* (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.298>.
- [6] P.G. Prashanth Kumar, R.. Shoukat Ali, A.S. Jagadisha, S.D. Umesh, Synthesis and studies of Cr doped Zn ferrites, *Mater. Today Proc.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.014>.
- [7] D.L. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke, Magnetic properties of nanostructured materials, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1770–1783. <https://doi.org/10.1021/cm960077f>.
- [8] Z.R. Stephen, F.M. Kievit, M. Zhang, Magnetite nanoparticles for medical MR imaging, *Mater. Today*. 14 (2011) 330–338. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70163-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70163-8).
- [9] M.A.G. Navarro, Desarrollo de compósitos quitosán/MFe₂O₄ y descripción de su viscoelasticidad magnética, *Uanl.* (2009). <http://riacti.uanl.mx/id/eprint/135>.
- [10] R.J. Hill, J.R. Craig, G. V. Gibbs, Systematics of the spinel structure type, *Phys. Chem. Miner.* 4 (1979) 317–339. <https://doi.org/10.1007/BF00307535>.
- [11] D.S. Mathew, R.S. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chem. Eng. J.* 129 (2007) 51–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>.
- [12] S. Shanmugam, B. Subramanian, Evolution of phase pure magnetic cobalt ferrite nanoparticles by varying the synthesis conditions of polyol method, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 252 (2020) 114451. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114451>.
- [13] A. Loukanov, N. El Allaoui, A. Omor, F.Z. Elmadani, K. Bouayad, N. Seiichiro, Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ ferrite: Sol–gel and hydrothermal synthesis routes effect on structural, magnetic and dielectric properties, *J. Neurol. Sci.* (2020) 116544. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123888>.
- [14] P. Iranmanesh, S. Tabatabai Yazdi, M. Mehran, S. Saeednia, Superior magnetic properties of Ni ferrite nanoparticles synthesized by capping agent-free one-step coprecipitation route at different pH values, *J. Magn. Mater.* 449 (2018) 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.040>.

- [15] N. Maji, H.S. Dosanjh, Ferrite Nanoparticles as Catalysts in Organic Reactions: A Mini Review, *Magnetochemistry*. 9 (2023). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9060156>.
- [16] J.S. Smart, The Néel Theory of Ferrimagnetism, *Am. J. Phys.* 23 (1955) 356–370. <https://doi.org/10.1119/1.1934006>.
- [17] V. Blanco-Gutiérrez, Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas MFe₂O₄ (M:elemento de transición), 2011.
- [18] P.W. Anderson, H. Hasegawa, Considerations on double exchange, *Phys. Rev.* 100 (1955) 675–681. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.675>.
- [19] C. Zener, Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with Perovskite structure, *Phys. Rev.* 82 (1951) 403–405. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.403>.
- [20] W. D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering, An Introduction*, 7th ed, John Wiley & Sons, Inc, 1991.
- [21] C. Jimenez-Lopez, C.S. Romanek, D.A. Bazylnski, Magnetite as a prokaryotic biomarker: A review, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*. 115 (2010) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2009jg001152>.
- [22] E. Zaki, Z. Jakub, F. Mirabella, G.S. Parkinson, S. Shaikhutdinov, H.J. Freund, Water Ordering on the Magnetite Fe₃O₄ Surfaces, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 2487–2492. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00773>.
- [23] S. Amiri, H. Shokrollahi, The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science, *Mater. Sci. Eng. C*. 33 (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>.
- [24] Dedi, N. Idayanti, T. Kristiantoro, G.F.N. Alam, N. Sudrajat, Magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by mechanical alloying, *AIP Conf. Proc.* 1964 (2018) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.5038285>.
- [25] N.N. Al-Rawi, B.A. Anwer, N.H. Al-Rawi, A.T. Uthman, I.S. Ahmed, Magnetism in drug delivery: The marvels of iron oxides and substituted ferrites nanoparticles, *Saudi Pharm. J.* 28 (2020) 876–887. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2020.05.003>.
- [26] M.O. Besenhard, A.P. LaGrow, A. Hodzic, M. Kriechbaum, L. Panariello, G. Bais, K. Loizou, S. Damilos, M. Margarida Cruz, N.T.K. Thanh, A. Gavriilidis, Co-precipitation synthesis of stable iron oxide nanoparticles with NaOH: New insights and continuous production via flow chemistry, *Chem. Eng. J.* 399 (2020) 125740. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125740>.
- [27] K.K. Kefeni, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba, Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 215 (2017) 37–55. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>.
- [28] T. Saragi, B.L. Depi, S. Butarbutar, B. Permana, Risdiana, The impact of synthesis temperature on magnetite nanoparticles size synthesized by co-precipitation method, *J. Phys. Conf. Ser.* 1013 (2018). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1013/1/012190>.
- [29] A. Radoń, D. Łukowiec, M. Kremzer, J. Mikuła, P. Włodarczyk, Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Materials (Basel)*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11050735>.
- [30] M.S.A. Darwish, H. Kim, H. Lee, C. Ryu, J.Y. Lee, J. Yoon, Synthesis of magnetic ferrite nanoparticles with high hyperthermia performance via a controlled co-precipitation method,

Nanomaterials. 9 (2019) 1–22. <https://doi.org/10.3390/nano9081176>.

- [31] Y.B. Kannan, R. Saravanan, N. Srinivasan, K. Praveena, K. Sadhana, Synthesis and characterization of some ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 12000–12008. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5347-y>.
- [32] D.D. Andhare, S.R. Patade, J.S. Kounsalye, K.M. Jadhav, Effect of Zn doping on structural, magnetic and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized via. Co-precipitation method, *Phys. B Condens. Matter.* 583 (2020) 412051. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412051>.
- [33] S.A.M.K. Ansari, E. Ficiarà, F.A. Ruffinatti, I. Stura, M. Argenziano, O. Abollino, R. Cavalli, C. Guiot, F. D'Agata, Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and functionalization for biomedical applications in the Central Nervous System, *Materials (Basel)*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12030465>.
- [34] Alejandro Gómez Roca, Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina, Universidad Complutense de Madrid, 2009.
- [35] A.E. de la Vega, M.A. Garza-Navarro, J.G. Durán-Guerrero, I.E. Moreno Cortez, R. Lucio-Porto, V. González-González, Tailoring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters, *J. Nanoparticle Res.* 18 (2016) 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3325-1>.
- [36] and G.L. Shouheng Sun, Hao Zeng, David B. Robinson, Simone Raoux, Philip M. Rice, Shan X. Wang, Controlled Synthesis of MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$ and Zn) Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 273–279. <https://doi.org/10.1002/asia.201300068>.
- [37] J.W. Gooch, *Natural Polymers*, 2011. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8_7797.
- [38] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 578–580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.
- [39] T.N. Foundation, Nobel Prize in Chemistry 2000 Electrically Conductive Plastic The Discovery of Polyacetylene Film : The Dawning of an Era, (2000).
- [40] Z. Di Yu, Y. Lu, J.Y. Wang, J. Pei, Conformation Control of Conjugated Polymers, *Chem. - A Eur. J.* (2020). <https://doi.org/10.1002/chem.202000220>.
- [41] J. Yang, B. Xiao, A. Tang, J. Li, X. Wang, E. Zhou, Aromatic-Diimide-Based n-Type Conjugated Polymers for All-Polymer Solar Cell Applications, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201804699>.
- [42] M.Y. Wong, Recent Advances in Polymer Organic Light-Emitting Diodes (PLED) Using Non-conjugated Polymers as the Emitting Layer and Contrasting Them with Conjugated Counterparts, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 6246–6281. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5702-7>.
- [43] S. Inal, J. Rivnay, A.O. Suiu, G.G. Malliaras, I. McCulloch, Conjugated Polymers in Bioelectronics, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 1368–1376. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00624>.
- [44] G. Zhang, Z.A. Lan, X. Wang, Conjugated Polymers: Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 15712–15727. <https://doi.org/10.1002/anie.201607375>.

- [45] M.T.S. Chani, K.S. Karimov, F.A. Khalid, S.A. Moiz, Polyaniline based impedance humidity sensors, *Solid State Sci.* 18 (2013) 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.01.005>.
- [46] M.A.G. Ábrego, Síntesis y modificación de polímeros y oligómeros conjugados obtenidos mediante la condensación de Claisen-Schmidt, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2020.
- [47] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, “Polyaniline”: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synth. Met.* 13 (1986) 193–205. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(86\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(86)90070-6).
- [48] J.E. Osorio-Fuente, C. Gómez-Yáñez, M. de los Á. Hernández-Pérez, F. Pérez-Moreno, Camphor Sulfonic Acid-hydrochloric acid codoped polyaniline/polyvinyl alcohol composite: Synthesis and characterization, *J. Mex. Chem. Soc.* 58 (2014) 52–58.
- [49] Z. Bao, W. Chan, L. Yu, Synthesis of Conjugated Polymer by the Stille Coupling Reaction, *Chem. Mater.* 5 (1993) 2–3. <https://doi.org/10.1021/cm00025a001>.
- [50] Z. Li, J. Lu, S.C. Tse, J. Zhou, X. Du, Y. Tao, J. Ding, Synthesis and applications of difluorobenzothiadiazole based conjugated polymers for organic photovoltaics, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3226–3233. <https://doi.org/10.1039/c0jm04166a>.
- [51] S. Carranza, Síntesis Y Caracterización De Nuevos Copolímeros Semiconductores, (2013).
- [52] R. Cabriales, Elaboración Y Caracterización Optoelectrónica De Películas Delgadas De Polímero Semiconductor, (2013).
- [53] F.A.B. A, S.V. B, Compuestos β -aldólicos fotoluminiscentes como indicadores de deformación en polietileno, XIV (2011) 62–68.
- [54] H. Gu, P.L. Ho, K.W.T. Tsang, C.W. Yu, B. Xu, Using biofunctional magnetic nanoparticles to capture Gram-negative bacteria at an ultra-low concentration, *Chem. Commun.* 3 (2003) 1758–1759. <https://doi.org/10.1039/b305421g>.
- [55] K. Du, Y. Zhu, H. Xu, X. Yang, Multifunctional magnetic nanoparticles: Synthesis modification and biomedical applications, *Prog. Chem.* 23 (2011) 2287–2298.
- [56] H. Gu, K. Xu, Z. Yang, C.K. Chang, B. Xu, Synthesis and cellular uptake of porphyrin decorated iron oxide nanoparticles - A potential candidate for bimodal anticancer therapy, *Chem. Commun.* (2005) 4270–4272. <https://doi.org/10.1039/b507779f>.
- [57] J. Cheon, J.H. Lee, Synergistically integrated nanoparticles as multimodal probes for nanobiotechnology, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1630–1640. <https://doi.org/10.1021/ar800045c>.
- [58] D. Rawat, P.B. Barman, R.R. Singh, Multifunctional magneto-fluorescent NiZnFe@CdS core-shell nanostructures for multimodal applications, *Mater. Chem. Phys.* 231 (2019) 388–396. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.028>.
- [59] P. Howes, M. Green, A. Bowers, D. Parker, G. Varma, M. Kallumadil, M. Hughes, A. Warley, A. Brain, R. Botnar, Magnetic conjugated polymer nanoparticles as bimodal imaging agents, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 9833–9842. <https://doi.org/10.1021/ja1031634>.
- [60] Z. Ali, A.Z. Abbasi, F. Zhang, P. Arosio, A. Lascialfari, M.F. Casula, A. Wenk, W. Kreyling, R. Plapper, M. Seidel, R. Niessner, J. Knöll, A. Seubert, W.J. Parak, Multifunctional nanoparticles for dual imaging, *Anal. Chem.* 83 (2011) 2877–2882. <https://doi.org/10.1021/ac103261y>.

- [61] M. Stepanova, A. Dubavik, A. Efimova, M. Konovalova, E. Svirshchevskaya, V. Zakharov, A. Orlova, Magneto-Luminescent Nanocomposites Based on Carbon Dots and Ferrite with Potential for Bioapplication, (2022) 1–15.
- [62] M.F. Kircher, U. Mahmood, R.S. King, R. Weissleder, L. Josephson, A Multimodal Nanoparticle for Preoperative Magnetic Resonance Imaging and Intraoperative Optical Brain Tumor Delineation, *Cancer Res.* 63 (2003) 8122–8125.
- [63] B. Sun, Y. Zhang, K.J. Gu, Q.D. Shen, Y. Yang, H. Song, Layer-by-layer assembly of conjugated polyelectrolytes on magnetic nanoparticle surfaces, *Langmuir.* 25 (2009) 5969–5973. <https://doi.org/10.1021/la804217w>.
- [64] M. Sun, B. Sun, Y. Liu, Q.-D. Shen, S. Jiang, Dual-Color Fluorescence Imaging of Magnetic Nanoparticles in Live Cancer Cells Using Conjugated Polymer Probes, *Sci. Rep.* 6 (2016) 22368. <https://doi.org/10.1038/srep22368>.
- [65] F. Huang, H. Wu, D. Wang, W. Yang, Y. Cao, Based on Polyfluorene, *Society.* 16 (2004) 708–716. <http://dx.doi.org/10.1021/cm034650o>.
- [66] F. Huang, X. Wang, D. Wang, W. Yang, Y. Cao, Synthesis and properties of a novel water-soluble anionic polyfluorenes for highly sensitive biosensors, *Polymer (Guildf).* 46 (2005) 12010–12015. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.034>.
- [67] F. Vereda, J. De Vicente, R. Hidalgo-Álvarez, Influence of a magnetic field on the formation of magnetite particles via two precipitation methods, *Langmuir.* 23 (2007) 3581–3589. <https://doi.org/10.1021/la0633583>.
- [68] A.S. de Dios, M.E. Díaz-García, Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects, *Anal. Chim. Acta.* 666 (2010) 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.03.038>.
- [69] A.P.F. Monteiro, L.D. Caminhas, J.D. Ardisson, R. Paniago, M.E. Cortés, R.D. Sinisterra, Magnetic nanoparticles coated with cyclodextrins and citrate for irinotecan delivery, *Carbohydr. Polym.* 163 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.091>.
- [70] M. Szekeres, I.Y. Tóth, R. Turcu, E. Tombácz, The effect of polycarboxylate shell of magnetite nanoparticles on protein corona formation in blood plasma, *J. Magn. Magn. Mater.* 427 (2017) 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.017>.
- [71] I.Y. Tóth, D. Nesztor, L. Novák, E. Illés, M. Szekeres, T. Szabó, E. Tombácz, Clustering of carboxylated magnetite nanoparticles through polyethylenimine: Covalent versus electrostatic approach, *J. Magn. Magn. Mater.* 427 (2017) 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.011>.
- [72] C.Y. Wen, H.Y. Xie, Z.L. Zhang, L.L. Wu, J. Hu, M. Tang, M. Wu, D.W. Pang, Fluorescent/magnetic micro/nano-spheres based on quantum dots and/or magnetic nanoparticles: Preparation, properties, and their applications in cancer studies, *Nanoscale.* 8 (2016) 12406–12429. <https://doi.org/10.1039/c5nr08534a>.
- [73] A.S. Al-Kady, M. Gaber, M.M. Hussein, E.-Z.M. Ebeid, Structural and fluorescence quenching characterization of hematite nanoparticles, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 83 (2011) 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.08.052>.
- [74] C.J. Yu, S.M. Wu, W.L. Tseng, Magnetite nanoparticle-induced fluorescence quenching of adenosine triphosphate - BODIPY conjugates: Application to adenosine triphosphate and pyrophosphate sensing, *Anal. Chem.* 85 (2013) 8559–8565. <https://doi.org/10.1021/ac400919j>.
- [75] S. Aliramaji, A. Zamanian, Z. Sohrabijam, Characterization and Synthesis of Magnetite

- Nanoparticles by Innovative Sonochemical Method, *Procedia Mater. Sci.* 11 (2015) 265–269. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.022>.
- [76] L. Zhang, R. He, H.C. Gu, Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2611–2617. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.023>.
- [77] S. Ramanavičius, R. Žalnėravičius, G. Niaura, A. Drabavičius, A. Jagminas, Shell-dependent antimicrobial efficiency of cobalt ferrite nanoparticles, *Nano-Structures and Nano-Objects.* 15 (2018) 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.03.007>.
- [78] J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, *Encycl. Anal. Chem.* (2006) 1–23. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.
- [79] A.K. Saini, C.M. Carlin, H.H. Patterson, Confirmation of the presence of imine bonds in thermally cured polyimides, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 31 (1993) 2751–2758. <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080311111>.
- [80] D. Wilson, M.A. Langell, XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe₃O₄ nanoparticles as a function of temperature, *Appl. Surf. Sci.* 303 (2014) 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.006>.
- [81] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>.
- [82] Y. Kumar, A. Sharma, M.A. Ahmed, S.S. Mali, C.K. Hong, P.M. Shirage, Morphology-controlled synthesis and enhanced energy product (BH)_{max} of CoFe₂O₄ nanoparticles, *New J. Chem.* 42 (2018) 15793–15802. <https://doi.org/10.1039/c8nj02177e>.
- [83] D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, A. Ardu, F. Orrù, D. Fiorani, S. Laureti, D. Rinaldi, G. Muscas, G. Concas, G. Piccaluga, Beyond the effect of particle size: Influence of CoFe₂O₄ nanoparticle arrangements on magnetic properties, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2005–2013. <https://doi.org/10.1021/cm303352r>.
- [84] E.P. Wohlfarth, Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles, *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 595–596. <https://doi.org/10.1063/1.1723232>.
- [85] M. Blanco-Mantecón, K. O’Grady, Interaction and size effects in magnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 296 (2006) 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.580>.
- [86] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>.
- [87] Y. Chen, J.W.Y. Lam, R.T.K. Kwok, B. Liu, B.Z. Tang, Aggregation-induced emission: Fundamental understanding and future developments, *Mater. Horizons.* 6 (2019) 428–433. <https://doi.org/10.1039/c8mh01331d>.
- [88] M.H. Gehlen, The centenary of the Stern-Volmer equation of fluorescence quenching: From the single line plot to the SV quenching map, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 42 (2020) 100338. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.100338>.
- [89] W.R. Laws, P.B. Contino, Fluorescence quenching studies: Analysis of nonlinear Stern-Volmer data, *Methods Enzymol.* 210 (1992) 448–463. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(92\)10023-7](https://doi.org/10.1016/0076-6879(92)10023-7).