

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BCA. DE CIÈNCIES EDUARD BOSCA
DATA: 24-03-2011
SIGNATURA: *728*
Nº ITEM: *i2228155'*

24 curts

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
REGISTRE GENERAL
ENTRADA
28 ENE 2011
Nº *6430/140*
14:01'
OFICINA AUXILIAR NÚM. 15
7005 5298



UNIVERSITAT
DE VALÈNCIA
(ICMÒL)

“Nanopartículas basadas en complejos de Fe(II) con transición de espín: Síntesis, caracterización y aplicaciones en electrónica molecular.”

Memoria que para optar al grado de Doctora en Química presenta María Monrabal Capilla

Valencia, ~~Venerable~~ **UNIVERSITAT DE VALÈNCIA**
FACULTAT DE QUIMICA

Nº 786 del registro de Tesis de la Facultad de Química

Reunido en el día de la fecha, el Tribunal de la Tesis Doctoral número *5298* defendida por *MARIA MONRABAL CAPILLA* acordó otorgar a la misma la calificación de *Excelent cum laude*
Valencia, a *11* de *MARZO* de *2011*



El secretario, *[Signature]*

UMI Number: U607196

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U607196

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

D. EUGENIO CORONADO MIRALLES, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia y **D. JOSÉ RAMÓN GALÁN MASCARÓS**, Profesor ICREA en el Institut Català d'Investigació Química.

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta Dña. María Monrabal Capilla en esta memoria, con el título: "Nanopartículas basadas en complejos de Fe(II) con transición de espín: Síntesis, caracterización y aplicaciones en electrónica molecular." ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Inorgánica en la Facultad de Química de la Universidad de Valencia.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al Grado de doctor en Química, expedimos el presente documento.

D. Eugenio Coronado Miralles

D. José Ramón Galán Mascarós

En Valencia a 25 de enero de 2011

"La paciencia es un árbol de raíz amarga pero de frutos muy dulces".

Proverbio persa.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de una forma u otra han contribuido a la realización de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar a mis directores de tesis, Eugenio Coronado y José Ramón Galán.

Gracias Eugenio por darme la oportunidad de trabajar en tu grupo y por dirigir mi tesis doctoral. Me he sentido una privilegiada por los recursos materiales, formativos y económicos con los que he contado.

Gracias JR por guiarme en este camino. Por intentar entenderme y animarme aunque a veces no fuera nada fácil. Porque a tu forma, pero me has enseñado mucho.

A los miembros del tribunal por acceder a formar parte del mismo y a los evaluadores externos por aceptar evaluar esta tesis.

Mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas con las que he colaborado a lo largo de esta tesis:

Al grupo del profesor Valentín García de la Universidad Complutense de Madrid. Gracias por acogerme como si fuera una más, por su cercanía, su amabilidad y sus ánimos. Al final conseguimos llegar a tiempo con las medidas. Gracias a Edu por las largas conversaciones junto al espectrómetro.

Al grupo del profesor Herre van der Zant de la Delft University of Technology. Gracias por aceptarme durante una semana en su grupo, introducirme en el fascinante mundo de la electrónica molecular y recordarme porqué empecé en esto. Thank you to my friend Ferry because research is much easier with your help, we have always been a good team! I wish you the best in your career, I know you will go very far, and hope we could work together again.

A Marcelo Ceolín de la Universidad de la Plata. Gracias por sus medidas de EXAFS y XANES, y por su ayuda para poder hacer las medidas de Mössbauer. Gracias por enseñarme todo lo que sé de estas técnicas, por ser tan accesible y por las innumerables correcciones. Es una pena que no puedas estar en la defensa.

Al ICMUV por dejarme usar el DLS, y sobretodo a Pablo Pardo por enseñarme a utilizarlo, aunque eso implicara intentar resolver mis inagotables dudas. Gracias a Regi por escucharme y ayudarme siempre que se lo he pedido.

A toda la gente de mi grupo, tanto los que siguen como los que ya se fueron. Me ha costado entenderos y quererlos, qué pena que estas cosas pasen cuando ya te vas. Gracias a mis primeras compañeras de pecera, Simona y Amparo, por esos intensos debates intentando arreglar el mundo. A Jorge I, por contagiarme su alegría cada vez que pasaba por su puerta. Gracias a Carlos Martí por ejercer de hermano mayor a mi llegada.

Gracias a Carlos Gómez, (por fin la tesis salió del horno), y a Sam, por su constante buen humor y su apoyo.

Al grupo de "Ramones", ahora ya casi profesores titulares: Modesto, por su sonrisa imborrable; Francisco, el alma de cualquier fiesta; Carlos Giménez, el CIDU me permitió conocer a una gran persona; Miguel, gracias sobretodo por la ayuda de estos últimos meses, has hecho que muchas cosas fueran más fáciles. Y sobretodo gracias a Antonio, por recibirme siempre con buena cara, por emplear tanto tiempo escuchándome y explicándome cosas, por hincharme a bibliografía y por estar siempre dispuesto a ayudarme. Moltes gràcies!!

Gracias a Henk por tener siempre una sonrisa y una palabra de ánimo para mí. Gracias a Ana Nácher, Martijn, Jorge II, Dani, Manuel, Toni, Alex Recuenco y Yan, mucha suerte en vuestro futuro. Gracias a Hischam por su bondad y porque en la distancia me ha hecho compañía muchas tardes.

Gracias a la "Pequeña Italia": "Michelino", Giorgio, Filippo, Elisa, Michele gracias por tu ayuda con tanto papeleo, y Diego gracias por los buenos momentos compartidos en tus primeros meses, algún día bailaré el tango tan bien como tú.

Gracias a Estela por estar siempre pendiente de nuestros papeles, vas a ser una gran madre. Gracias a Manuel y a Paco por aguantar mis largas visitas a su despacho sobretodo en mis principios.

Gracias a Ximo y a Chema por los cafés a media mañana y por ese humor tan irónico. Gracias Chema por tantas medidas hechas a mis muestras.

Gracias a Elena Pinilla y a Alicia por haber sacado esas fotos tan bonitas de mis nanis. Gracias a Helena Prima por transmitir tanta energía. Gracias a Marian por ser a veces como una madre y por su forma de encararlo todo con una sonrisa.

Gracias a Guille y a Mónica por apoyarme en momentos complicados. Moni, de vegades es difícil trobar el camí, però al final val la pena, molta sort! Gràcies Mauri per les bromes darrere del cristal i per la teua honestitat. (Lo, lo, lo, lo!!)

Gracias a Alex Gaita y Salva, he descubierto que yo también tengo mi trocito friki y me gusta. Gracias a Julia y a Concha por sus risas y sus cariñosas burlas. Gracias a Gonzalo por soportar mis bromas pesadas. Gracias Juampi por las

interminables disertaciones filosóficas, por tu buen corazón y por los alfajores de maicena.

Gràcies Eva per totes les mesures que m'has fet i per alegrar-me els dinars. Gràcies Sonso per la teua vitalitat contagiosa i per demostrar-me que en ganes tot és possible. Gracias a Pablo Gavíña por haberme hecho reír tantísimo, qué pena que tuvieras que marcharte.

Gracias Ale por estar siempre en el momento necesario, por entenderme como pocos, por tus consejos. Estás más que preparada para cualquier cosa que te propongas, no tengas miedo.

Gracias a mis chicos de la pecera. Sé que os lo he dicho millones de veces, pero...¡¡Cómo os voy a echar de menos!! Gracias a Ángel por intentar hacer de mí toda una señorita, casi lo consigues. Gracias por estar siempre dispuesto a ayudar en lo que hiciera falta, y por aguantar mis eternas charlas a las 6 de la tarde. Gracias a Efrén, por su humildad, su paciencia al explicar las cosas, sus traducciones y correcciones, por la música, y por la portada de esta tesis. Eres único y vas a llegar tan alto como te propongas. Espero que sigamos participando en muchas carreras juntos. Gracias a Jose, por conseguir sobrevivir tantas horas sentado frente a mí. Por estar siempre disponible para un café, por confiar en mí, por escucharme e intentar entenderme y ayudarme. Espero que aún tengas paciencia para unos cuantos cafés más.

Gracias a Amparo, para mí una más. Gracias por intentar que fuera más ordenada...lo seguiré intentado.

Gracias a la gente de los otros grupos del ICMol. Gracias a Fany porque sin sus avisos no hubiera hecho muchas cosas. Gracias porque siempre has acudido a mis llamadas de socorro y por resolver mis innumerables dudas. Cada vez estás más cerca, ¡¡ánimo!!

Gracias a mis compañeros de cafés, comidas y alguna que otra cena. Gracias a Ana Galet por ser la gota de cordura, a Norma por sus instructivas conversaciones, a Paco por aguantar nuestras barbaridades. Gracias Carlos por transmitirme siempre tu entusiasmo, por ser tan transparente y por no cambiar con la distancia.

Gracias a mis "hermanos" Vic y Glo. Gracias por hacerme reír tanto, por las conversaciones absurdas y por las que no lo eran. Gracias Vic por hacerme un poco más rockera, por tu otra visión de las cosas y por soportar estoicamente mis chaparrones de preguntas. Mucha suerte vayas donde vayas. Gracias Glo por hacerme participe en momentos muy importantes, por tu honestidad y comprensión. Gracias porque sé que estás siempre ahí. Eres alguien muy especial, sólo te falta darte cuenta.

Gracias a Manu por enseñarme a querer la ciencia, por creer en mí, y por la serenidad que siempre me transmites.

Gracias a Jelenita, por estar siempre tan cerca a pesar de la distancia. Gracias por los ánimos, las risas, los lloros, por ser sincera conmigo cuando es difícil serlo.

Gracias a los que están al otro lado del charco, porque siempre me han hecho sentir muy querida y muy importante. Sois de esas personas que hacen del mundo un lugar mejor.

Gracias a mi familia. A los que se fueron en estos años porque sé que estarían muy orgullosos de mí y me han hecho ser más fuerte. Gracias al resto por respetar mis silencios y por su paciencia. Costó, pero acabé. Gràcies Noe per cuidar-me sempre.

Gracias especialmente a mis padres porque sin ellos no sería quien soy, por valorar mis esfuerzos pero no premiarlos, por darme todo sin esperar nada a cambio. Sois mi ejemplo a seguir. Gracias a mi hermano, porque aunque le cueste mostrarlo, sé que me quiere y siempre ha querido lo mejor para mí.

Gracias Maty por cuidarme como lo has hecho, por nuestros bailes en el salón de casa, por los "cacus", la bolsa de agua caliente, y los abrazos fuertes. Siento que hayas tenido que sufrir tanto esta tesis. Gracias por enseñarme que la vida no es igual de fácil para todo el mundo y que Dios aprieta, a veces mucho, pero nunca ahoga.

RESUMEN

Esta tesis doctoral está organizada en 5 capítulos y está destinada al estudio de sistemas de Fe (II) que presentan el fenómeno de la transición de espín a escala nanométrica.

El **capítulo 1** contiene una introducción general sobre materiales moleculares multifuncionales, destacando aquellos ejemplos más importantes. Por otro lado, se explicará el fenómeno de la transición de espín, tratando aspectos conceptuales, los antecedentes más importantes y la situación actual.

En el **capítulo 2** se describen los diferentes procesos existentes para la obtención de diferentes tipos de nanopartículas. Además, se presenta la síntesis y caracterización de nanopartículas del polímero de coordinación unidimensional $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$, obtenidas mediante el método de micelas inversas. Estas nanopartículas, con una estrecha distribución de tamaños centrada alrededor de los 11 nm, presentan una transición de espín muy abrupta, con un ancho ciclo de histéresis térmica de unos 40K.

En el **capítulo 3** se describe el proceso de modificación del tamaño de las nanopartículas descritas en el capítulo anterior, llevado a cabo variando la proporción de surfactante/ H_2O en el medio. Además, con el objetivo de modificar las propiedades magnéticas de las nanopartículas obtenidas en el capítulo 2, se lleva a cabo la síntesis de nanopartículas de polímeros de la misma familia del $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$. En concreto se sintetizaron 3 nuevos tipos de nanopartículas basadas en el polímero $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{1-x}(\text{NH}_2\text{trz})_x](\text{ClO}_4)_2$, siendo $x = 0.05, 0.15$ y 0.3 , en cada caso. Estas nanopartículas siguen presentando una estrecha distribución de tamaños y una transición de espín muy abrupta y con un ancho ciclo de histéresis. Además, se observa que este ciclo se desplaza a temperaturas más próximas a la

temperatura ambiente a medida que se aumenta el porcentaje de 4-amino-1, 2, 4-triazol en la muestra. Pero al mismo tiempo se produce una disminución de la anchura de este ciclo. Por último, en este capítulo se presenta la síntesis de otro nuevo tipo de nanopartículas, obtenidas a partir de otro polímero de la misma familia, el $[\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)$. Estas nanopartículas se sintetizaron con el objetivo de estudiar el efecto de la dilución del metal en la muestra. Como resultado se obtuvieron nanopartículas que también presentan una estrecha distribución de tamaños pero en este caso la transición de espín no es tan abrupta como en los casos anteriores. Aunque sigue presentando un ciclo de histéresis térmica bastante ancho y a temperaturas próximas a la temperatura ambiente.

En el **capítulo 4** se describirán las estrategias que se han seguido para mejorar la estabilidad y afinidad sobre diferentes sustratos de las nanopartículas sintetizadas en el capítulo 2. También se hablará de los intentos realizados para depositarlas en superficies y embeberlas en diferentes matrices orgánicas e inorgánicas.

En el **capítulo 5** presentaremos la obtención de un interruptor molecular realizado poniendo en contacto nanopartículas individuales sintetizadas en el capítulo 2, con unos electrodos separados varios nanómetros. Este dispositivo exhibe "switching" y efecto memoria a temperaturas próximas a la temperatura ambiente como consecuencia de la biestabilidad intrínseca de las nanopartículas. Además demostraremos que el estado magnético de estas nanopartículas puede ser controlado eléctricamente, ya que la transición de espín en este nanodispositivo molecular puede ser inducida simplemente aplicando un voltaje, lo que puede ser de gran interés para la electrónica molecular.

Índice de contenidos

Lista de abreviaturas	7
-Capítulo 1: Introducción	
1.1.- Materiales moleculares multifuncionales.	15
1.2.- Compuestos con transición de espín.	20
1.3.- Bibliografía	39
-Capítulo 2: Nanopartículas con transición de espín basadas en el polímero [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)	
2.1.- Introducción y antecedentes	45
2.2.- Resultados y discusión	61
2.2.1.- Síntesis	62
2.2.2.- Caracterización	63
2.2.2.1.- Distribución de tamaños	63
- Dispersión dinámica de luz	
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	
- Microscopía de fuerza atómica (AFM)	
2.2.2.2.- Estructura y composición	67
- Espectroscopia infrarroja FT-IR	
- Análisis termogravimétrico (TGA)	
- Espectroscopia de rayos X	
2.2.2.3.- Medidas magnéticas	71
2.2.2.4.- Medidas de espectroscopia Mössbauer	73
2.2.2.5.- Medidas de espectroscopia Raman.	74
- Efecto de la presión.	
- Efecto de la irradiación con luz.	
2.2.2.6.- Calorimetría diferencial	84
2.2.2.7.- Caracterización adicional	85

2.3.- Conclusiones	86
2.4.- Método experimental	89
2.5.- Bibliografía	95

-Capítulo 3: Modificación del tamaño y las propiedades magnéticas de las nanopartículas con transición de espín.

3.1.- Introducción	103
3.2.- Resultados y discusión	105
A) Variación del tamaño de las nanopartículas	105
A.1.- Síntesis	105
A.2.- Caracterización	105
A.2.1.- Distribución de tamaños	105
- Dispersión dinámica de luz	
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	
A.2.2.- Estructura y composición	107
- Espectroscopia infrarroja FT-IR	
- Análisis termogravimétrico (TGA)	
- Espectroscopia de rayos X	
A.2.3.- Medidas magnéticas	111
A.2.4.- Calorimetría diferencial	112
B) Adición del ligando 4-amino-1, 2, 4-triazol.	113
B.1.- Síntesis	113
B.2.- Caracterización	113
B.2.1.- Distribución de tamaños	113
- Dispersión dinámica de luz	
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	
B.2.2.- Estructura y composición	116
- Espectroscopia infrarroja FT-IR	
- Análisis termogravimétrico (TGA)	
B.2.3.- Medidas magnéticas	119
B.2.4.- Calorimetría diferencial	121

C) Adición de zinc	123
C.1.- Síntesis	123
C.2.- Caracterización	123
C.2.1.- Distribución de tamaños	123
- Dispersión dinámica de luz	
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	
C.2.2.- Estructura y composición	125
- Espectroscopia infraroja FT-IR	
- Análisis termogravimétrico (TGA)	
C.2.3.- Medidas magnéticas	126
C.2.4.- Calorimetría diferencial	127
3.3.- Conclusiones	128
3.4.- Método experimental	129
3.5.- Bibliografía	133

-Capítulo 4: Métodos de estabilización y procesado de las nanopartículas con transición de espín.

4.1.- Introducción	137
4.2.- Resultados y discusión	143
4.2.1.- Estabilización de las nanopartículas.	143
4.2.2.- Organización 2D.	144
4.2.3.- Procesado	146
4.2.3.1.- Recubrimiento de las nanopartículas con sílice	146
4.2.3.1.1.- Síntesis	146
4.2.3.1.2.- Caracterización	147
4.2.3.1.2.1.- Distribución de tamaños	147
- Dispersión dinámica de luz	
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	
4.2.3.1.2.2.- Estructura y composición	148
- Plasma acoplado inductivamente (ICP)	
- Análisis termogravimétrico (TGA)	
4.2.3.1.2.3.- Medidas magnéticas	149

4.2.3.2.- Mezcla de las nanopartículas con polímeros neutros	150
4.2.3.2.1.- Síntesis	150
4.2.3.2.2.- Caracterización	152
- Perfilómetro.	
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	
- Análisis termogravimétrico (TGA)	
- Medidas magnéticas	
4.3.- Conclusiones	157
4.4.- Método experimental	158
4.5.- Bibliografía	159

-Capítulo 5: Dispositivos electrónicos basados en una única nanopartícula con transición de espín: Control de la biestabilidad magnética

5.1.- Introducción	165
5.2.- Resultados y discusión	168
5.2.1.- Síntesis	168
5.2.1.1.- Medidas de conductancia en electrodos auto-ensamblados	170
5.2.1.2.- Medidas de conductancia en función de la temperatura	174
5.2.1.3.- Medidas de conductancia en función del voltaje	178
5.3.- Conclusiones	180
5.4.- Método experimental	180
5.5.- Bibliografía	183

Conclusiones finales y perspectivas	187
--	------------

Anexos

A) Técnicas experimentales

A.1.- Dispersión dinámica de luz (DLS)	193
A.2.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	195
A.3.- Microscopía de fuerza atómica (AFM)	201
A.4.- Espectroscopia infrarroja (IR)	207
A.5.- Análisis termogravimétrico (TGA)	209
A.6.- Espectroscopia fina de absorción de rayos X (XAFS)	211
A.7.- Medidas magnéticas	222
A.8.- Espectroscopia Mössbauer	235
A.9.- Espectroscopia Raman	248
A.10.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	257
A.11.- Técnica de Langmuir-Blodgett	261
A.12.- Plasma acoplado inductivamente (ICP)	265

B) Electrónica molecular

B.1.- Introducción.	271
B.2.- Métodos de medición.	278
B.3.- Bibliografía.	289

Lista de abreviaturas

ν	Frecuencia de la radiación absorbida
χ	Susceptibilidad magnética
μ	Permeabilidad del sólido
χ	Susceptibilidad magnética
Θ	Constante de Weiss
τ	Fuerza de torsión
ϕ	Campo oscilante
δ	Desplazamiento isomérico
γ	Tensión superficial de un líquido cubierto por una monocapa
π	Presión superficial
$\Delta\Phi$	Variación de flujo
χ'	Susceptibilidad en fase
χ''	Susceptibilidad fuera de fase o imaginaria
γ_0	Tensión superficial del líquido puro
ρ_A	Densidad electrónica de los electrones s del absorbente
μ_B	Magnetón de Bohr
π_C	Presión de colapso
Δ_{crit}	punto de cruce donde $\Delta = P$
Θ_D	Temperatura de Debye
ω_D	Frecuencia Debye del oscilador
Γ_D	Fuerza de acoplamiento con el sumidero
ρ_E	Densidad electrónica de los electrones s del emisor
γ_{EA}	Fracción molar de espín alto
γ_{EB}	Fracción molar de espín bajo
μ_{eff}	Momento magnético efectivo
ΔE_h	Energía de las interacciones hiperfinas
ΔE_M	Desdoblamiento magnético
ΔE_Q	Desdoblamiento cuadrupolar
χ_g	Susceptibilidad magnética por gramo
ΔG	Variación en la energía libre de Gibbs
ΔH	Variación de la entalpía
ΔI	Corriente inducida
χ_M	Susceptibilidad magnética por mol o molar
Σ_M	Área superficial de la micela

χ_M^D	Contribución diamagnética de la susceptibilidad molar
χ_M^P	Contribución paramagnética de la susceptibilidad molar
χ_M^{TIP}	Paramagnetismo independiente de la temperatura
β_N	Magnetón nuclear de Bohr
Σ_S	Área molar interfacial en la frontera entre el surfactante y el disolvente
ΔS	Variación de la entropía
Γ_S	Fuerza de acoplamiento con la fuente
χ_V	Susceptibilidad magnética por unidad de volumen
11-MUA	Ácido 11-mercapto-undecanóico
1D	Monodimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
3-Fpy	3-Fluoropiridina
3-MPA	Ácido 3-mercaptopropiónico
A	Anchura de los electrodos
A	Área por molécula
AC	Corriente alterna
acac	Acetilacetato
AFM	Microscopía de fuerza atómica
AOT	Dioctil sulfosuccinato de sodio
BEDT-TTF	Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene
$B_S(y)$	Función de Brillouin
C	Constante de Curie
ca.	Circa (aproximadamente)
C_F	Capacitancia de la fuente
C_p	Capacidad calorífica
C_P	Capacitancia de la puerta
CP-AFM	Microscopio de fuerza atómica con sonda conductora
C_S	Capacitancia del sumidero
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
Cup	Cupferronato (N-nitrosofenilhidroxilamina)
d	Distancia entre dos electrodos
DAC	Diamond anvil cell
DC	Corriente continua
DLS	Dispersión dinámica de luz
DMSA	Ácido dimercaptosuccínico
DODA	Dioctadecilamina
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E_γ	Energía del rayo γ emitido

E_0	Diferencia de energía entre el estado excitado y el fundamental
E_A	Diferencia energética entre el estado fundamental y excitado del absorbente
EA	Espín Alto
E_{ad}	Energía de adición
EB	Espín Bajo
E_c	Energía de carga
E_D	Desplazamiento Doppler
E_e	Energía del estado excitado
E_E	Diferencia energética entre el estado fundamental y excitado del emisor
E_e	Fuerza del enlace
E_f	Energía del estado fundamental
EFG	Gradiente de campo eléctrico
E_R	Energía de retroceso del núcleo
EXAFS	"Extended X-Ray Absorption Fine Structure"
FFT	"Fast Fourier Transform"
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
g	Factor de Landé
G	Gas bidimensional
g	Fuerza de centrifugación
G_0	Conductancia de contacto
G_{mayor}	Valores de conductancia mayor
G_{menor}	Valores de conductancia menor
g_N	Factor nuclear de Landé
H	Campo magnético aplicado
\hbar	Constante de Plank reducida
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
Htrz	4H-1,2,4-triazol
hyetrz	4-(2'-hidroxietil)-1,2,4-triazol
I	Espín nuclear
I	Intensidad
ICP	Plasma acoplado inductivamente
ISC	"intersystem crossing"
k_B	Constante de Boltzmann
L	Impedancia del circuito
LB	Langmuir-Blodgett
LC	Líquido bidimensional comprimido
LE	Líquido bidimensional expandido
LED's	Diodos emisores de luz

LIESST	"light-induced excited spin-state trapping"
LSF	"Least Squares Fit"
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
M	Magnetización
MCBJ	Uniones por rotura susceptibles de ser controladas mecánicamente
MPMS	"Magnetic Property Measurement Systems"
MPS	3-(mercaptopropil) trimetoxi silano
M_w	Masa molecular relativa
N_A	Número de Avogadro
NaDBS	Dodecibencenosulfonato de sodio
N_{eff}	"Effective number of counts"
NH ₂ -trz	4-amino-1,2,4-triazol
OFET	Transistores orgánicos de efecto de campo
OLED	Diodos orgánicos emisores de luz
ox	oxalato
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVTMS	Poli(viniltolueno-co- α -metilestireno)
pz	pirazina
q	Gradiente del campo eléctrico
Q	Momento cuadrupolar del núcleo
r	Distancia metal-ligando
r_c	radio de un núcleo de cristalización estable
R_e	Radio nuclear del estado excitado
r_{EA}	Distancia metal-ligando en el estado de espín alto
r_{EB}	Distancia metal-ligando en el estado de espín bajo
R_f	Radio nuclear del estado fundamental
R_h	Radio hidrodinámico
R_M	Radio micelar
RMI	Resonancia magnética de imagen
RMN	Resonancia magnética nuclear
RSO	Opción de muestra alternante
S	Espín total
SAM's	Monocapas autoensambladas
S_c	nivel de sobresaturación crítico
SDS	Dodecilsulfato sódico
SET	"Single-electron transport"

SPM	Microscopía de sonda de barrido
SQUID	"Superconducting Quantum Interference Device"
STM	Microscopía túnel de barrido
STM-BJ	Uniones por rotura susceptibles de ser controladas por STM
T	Temperatura
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
T_c	Temperatura crítica de la transición en transiciones de primer orden, a la cual $\gamma_{EA} = \gamma_{EB} = 0.5$
$T_c \uparrow$	Temperatura crítica de la transición en el modo de calentamiento
$T_c \downarrow$	Temperatura crítica de la transición en el modo de enfriamiento
TE	Transición de espín
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
TEOS	Tetraetoxisilano
TEY	"Total electron yield"
TGA	Análisis termogravimétrico
T_M	Temperatura de la muestra
TOPO	óxido de trioctilfosfina
T_R	Temperatura de referencia
trz	1,2,4-triazolato
TTF	tetratiofulvaleno
UV-vis	ultravioleta-visible
V	Voltaje
V_c	Voltaje crítico
V_{FS}	Voltaje fuente-sumidero
VHF	Muy alta frecuencia
V_M	Volumen de la micela
V_P	Voltaje de puerta
VSM	Magnetómetro de muestra vibrante
V_W	Volumen de agua de la micela
XAFS	"X-Ray Absorption Fine Structure"
XANES	"X-Ray Absorption Near Edge Structure"
XAS	"X-Ray Absorption Spectroscopy"
Y_f	Rendimiento cuántico de fluorescencia
ZFS	Desdoblamiento a campo nulo
μ_D	Potencial electroquímico del sumidero
μ_S	Potencial electroquímico de la fuente
ω	ratio [H ₂ O]/[NaAOT] empleada en la síntesis de nanopartículas
η_0	Viscosidad del disolvente

CAPÍTULO 1:

Introducción

CAPÍTULO 1: Introducción

Las llamadas “nuevas tecnologías” de finales del siglo XX, nos han presentado los inicios del siglo XXI marcados por una aceleración continua en la carrera por mejorar y miniaturizar los dispositivos y materiales que “facilitan” nuestra vida. Esta demanda social por sistemas más robustos, más ligeros, más rápidos, más eficientes, más versátiles o más pequeños supone un desafío constante para la búsqueda de nuevos materiales capaces de alcanzar los requisitos exigibles para formar parte del mercado. Toda nueva tecnología (desde el tren de alta velocidad a las pequeñas baterías de nuestros teléfonos móviles, pasando por los nuevos implantes quirúrgicos) necesita del desarrollo de un conjunto amplio de materiales con propiedades muy específicas.

Hasta la revolución nanotecnológica, los materiales más utilizados en dispositivos y aplicaciones comerciales estaban compuestos por sólidos inorgánicos con unas propiedades bien conocidas. Sin embargo, la necesidad de nuevas piezas funcionales de tamaños cada vez más pequeños, está llevando estos materiales al límite de su miniaturización. Siguiendo el proceso de fabricación llamado “top-down”, por el que un sistema macroscópico va siendo dividido en piezas más pequeñas hasta alcanzar el tamaño deseado, se pueden fabricar unidades de estos materiales con dimensiones nanométricas. Sin embargo, puesto que algunas propiedades de estos materiales son macroscópicas, la disminución de tamaño conlleva muchas veces la pérdida de estas propiedades, al dejar de ser un sistema macroscópico, dejando al mismo tiempo de ser útiles.

1.1.- Materiales moleculares multifuncionales.

Además de este límite relacionado con el tamaño, hay una segunda posibilidad de mejora donde los materiales clásicos inorgánicos están también en clara desventaja: la complejidad física de los sistemas. La posibilidad de combinar diferentes propiedades

en un mismo objeto puede dar lugar a nuevas aplicaciones y tecnologías que no han sido explotadas hasta ahora, puesto que no existían los materiales adecuados para ello. El desarrollo de materiales inteligentes, que sean capaces de responder a un estímulo externo será clave a la hora de diseñar nuevas aplicaciones tecnológicas.

En estos dos desafíos, la química molecular puede y debe jugar un papel fundamental al aprovechar la versatilidad química para diseñar nuevas moléculas o sistemas supramoleculares con las propiedades físicas, químicas o biológicas deseadas. Los denominados materiales moleculares presentan la posibilidad de combinar sus propiedades intrínsecas (tamaño nanoscópico, procesabilidad, biocompatibilidad, transparencia, plasticidad, etc) con propiedades ópticas, eléctricas y/o magnéticas de interés tecnológico, a partir de herramientas y procesos químicos bien conocidos.¹

Una estrategia atractiva para obtener materiales multifuncionales consiste en construir sólidos híbridos formados por dos redes moleculares independientes que presenten una propiedad física de interés, de manera que ambas propiedades co-existan en el material resultante.² Además, la ventaja de estos materiales moleculares, respecto de los sólidos inorgánicos, reside en que las interacciones entre dos redes moleculares pueden ser controladas en su magnitud y direccionalidad, ya que vendrán determinadas por las interacciones intermoleculares.

Los materiales moleculares multifuncionales que más se han estudiado son aquellos que combinan propiedades eléctricas y magnéticas. La estrategia seguida ha consistido en obtener sales formadas por una red catiónica de donadores orgánicos π -electrónicos del tipo tetratíofulvaleno (TTF) (Figura 1.1), que se encuentran parcialmente oxidadas y que permiten la deslocalización electrónica, y una red aniónica de complejos moleculares de coordinación que introduce momentos magnéticos (Figura 1.2).³

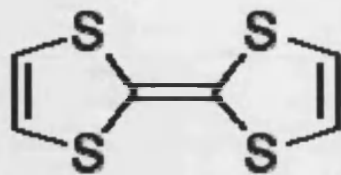


Figura 1.1.- Tetratiofulvaleno (TTF).

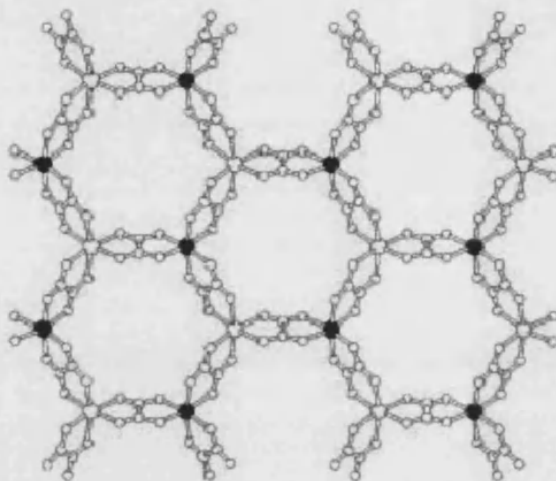


Figura 1.2.- Red aniónica bidimensional de estequiometría $[M^{II}M^{III}(ox)_3]$

El primer material molecular donde coexisten dos propiedades cooperativas de interés tecnológico, el ferromagnetismo y la conductividad metálica, fue sintetizado en el año 2000 en nuestro grupo y causó un gran impacto en la comunidad científica. El compuesto está formado por capas aniónicas ferromagnéticas del complejo $[MnCr(oxalato)_3]^-$ en alternancia con capas del dador BEDT-TTF (Figura 1.3). Actúa como ferromagneto por debajo de 5.5 K y es metálico por debajo de al menos 0.2 K.⁴ La baja dimensionalidad es otra originalidad adicional de este material. De hecho, su magneto-resistencia presenta una gran anisotropía.

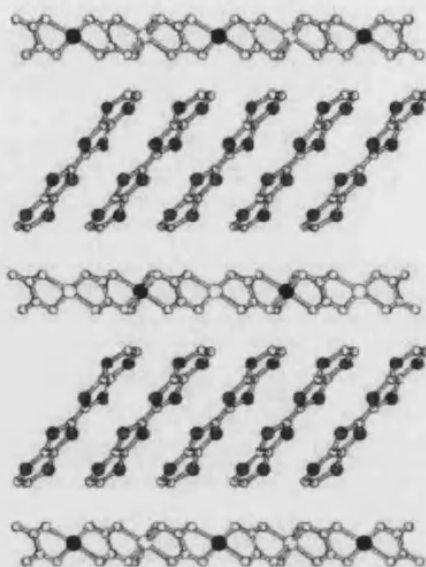


Figura 1.3.- Complejo $[\text{MnCr}(\text{oxalato})_3]$ en alternancia con capas del dador BEDT-TTF.

Otra de las ventajas de los materiales moleculares reside en la posibilidad de cambiar las propiedades de las moléculas componentes manteniendo una misma estructura, para estudiar en detalle la sinergia entre diferentes propiedades. Siguiendo este camino, se diseñaron varias familias de conductores moleculares magnéticos, a partir de capas aniónicas de tris(oxalato) bimetálico con otros metales (Co^{II} , Rh^{III} , etc...), que se alternan con capas catiónicas con otros derivados del TTF, como el BEST, BETS o BET. De esta forma, se obtuvieron compuestos cristalinos multifuncionales multicapa con propiedades que varían desde aislantes a metálicos o desde paramagnéticos a ferromagnéticos, manteniendo las características estructurales globales de tal forma que las correlaciones entre las dos propiedades pueden ser apropiadamente examinadas y determinadas.⁵

Otro tipo importante de materiales multifuncionales lo componen aquellos que combinan ferromagnetismo y quiralidad. El acoplamiento entre ambos fenómenos da

lugar al conocido como dicroísmo magneto-quiral. Inicialmente se observó este débil fenómeno en un material paramagnético en disolución,⁶ pero se esperaba que la magnitud de este fenómeno fuese mucho mayor en un sistema ferromagnético quirale. Aunque hay muchos ejemplos de ferromagnetos quirales con temperaturas críticas del orden de 5-15 K,^{7, 8} ha sido muy recientemente cuando se ha podido estudiar el fenómeno del dicroísmo magnetoquiral en un complejo polimérico bimetálico basado en el ligando oxalato.⁹

Íntimamente relacionada con la clase anterior de compuestos, encontramos aquellos materiales que combinan conductividad eléctrica con quiralidad. El interés por este nuevo tipo de materiales radica en la posibilidad de observar en los mismos una anisotropía magnetoquiral eléctrica que puede ser de interés en espintrónica. Esto es debido a que en los conductores quirales eléctricos, la resistencia no sólo depende de la magnitud de la polarización de espín, sino también de su dirección. Aunque la anisotropía magneto-quiral observada hasta el momento es bastante pequeña, se ha observado en nanotubos de carbono.¹⁰

Dentro de los materiales que combinan propiedades magnéticas y ópticas, también cabe destacar los complejos con transición de espín. Son sistemas biestables capaces de interconvertirse entre dos estados con diferentes propiedades magnéticas y ópticas a partir de un estímulo externo (temperatura, luz, presión, etc...). Esto los hace susceptibles de ser aplicados como sensores, interruptores moleculares, almacenamiento de datos o dispositivos de pantalla.¹¹ Estos compuestos los trataremos con mayor detalle más adelante.

Respecto de la miniaturización, los materiales moleculares existen ya a nivel nanoscópico (tamaño de las moléculas) y existen una gran cantidad de herramientas químicas para preparar sistemas moleculares con una funcionalidad definida. El gran reto para la nanociencia en este sentido es sobre todo físico, ya que no existen en la tecnología actual dispositivos capaces de interactuar de forma controlada con una molécula aislada, y tampoco se han desarrollado óptimamente las técnicas para organizar moléculas individuales sobre soportes sólidos.

Otra de las posibilidades de la química molecular estriba en el crecimiento controlado de nanoobjetos a partir de monómeros moleculares. Esta aproximación bottom-up para nanopartículas está siendo intensamente explorada en los últimos años. En este caso son las propiedades químicas de las moléculas quienes dictaminan el proceso de autoensamblado y autoorganización de las mismas, y por lo tanto el tamaño y forma definitivo de las nanopartículas, que pueden ser preparadas por procesos de baja energía (en disolución).

En este trabajo pretendemos abordar la nanoestructuración de materiales moleculares biestables basados en compuestos con transición de spin, con el fin de estudiar cómo el tamaño afecta a este proceso. Por otra parte, pretendemos aprovechar este proceso para diseñar memorias/interruptores moleculares de tamaño nanométrico.

1.2.- Compuestos con transición de espín.

La transición de espín (TE) fue observada por primera vez en 1931 por Cambi y colaboradores en una serie de complejos N, N' sustituidos de tris(ditiocarbamato)hierro(III).¹²⁻¹⁴ Al mismo tiempo, Pauling y col. encontraron comportamientos magnéticos anómalos similares en hidróxidos de ferrihemoproteína.¹⁵ Tuvieron que pasar dos décadas hasta que los fundamentos de la teoría del campo de ligandos fueron establecidos para dar explicación a estos comportamientos anómalos. Fue entonces cuando Orgel sugirió como posible causa la existencia de un equilibrio entre estados de espín.¹⁶ Poco después, Griffith y col. observaron dicho equilibrio térmico entre estados de espín en muchas hemoproteínas.¹⁷ Por su parte, Martin, White y col. publicaron la primera interpretación teórica del comportamiento magnético de los complejos de tris(ditiocarbamato)hierro(III).^{18, 19}

En 1964 Baker y Bobonich describieron un inusual comportamiento cooperativo en los complejos $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$ (X = S, Se) y $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ (donde phen = 1,10-fenantrolina y bipy = 4,4'-bipiridina), que representan los primeros sistemas con

transición de espín de hierro(II), pese a no llegar a asociarlo con una transición de espín entre los estados de espín $S = 0$ y $S = 2$ propios del Fe(II).²⁰ Serían König y Madeja quienes tres años después establecieron definitivamente la naturaleza de la transición de espín en dichos complejos mediante el estudio completo de sus propiedades magnéticas y de los espectros Mössbauer correspondientes.²¹ Poco después, Barefield, Busch y Nelson,²² por un lado, y Sacconi²³ por otro, revisaron toda la fenomenología relativa a los complejos de hierro, cobalto y níquel que presentaban momentos magnéticos anómalos.

Durante la década de 1970 el número de compuestos que presentaban transición de espín, así como el número de estudios detallados sobre sus propiedades físicas se vio incrementado rápidamente. La prueba de ello son los trabajos de revisión publicados por H. Goodwin (1976),²⁴ P. Gülich (1981)²⁵ y E. König y colaboradores (1985)²⁶ donde se recoge la mayor parte de los trabajos publicados durante dicho periodo. Desde entonces ha aumentado considerablemente el número de científicos interesados en esta disciplina, así como el número de artículos publicados sobre la misma.²⁷

El grado de conocimiento alcanzado en los últimos años permite vislumbrar la utilización de compuestos con transición de espín como materiales para la construcción de una variedad de dispositivos magnéticos, electrónicos y ópticos

Los compuestos con TE son conmutables, mediante estímulos externos, entre dos estados en competición termodinámica: el estado de espín bajo (EB), estable por debajo de una cierta temperatura crítica y el de espín alto (EA) estable por encima de dicha temperatura. Ambos estados se diferencian en sus propiedades magnéticas, ópticas y estructurales. Este fenómeno tiene lugar generalmente en sistemas con configuraciones electrónicas $[\text{Ar}]3d^4-3d^7$. En la bibliografía encontramos ejemplos de complejos de cobalto (II),²⁸⁻³¹ y hierro (III),^{32, 33} que presentan TE, pero la mayor parte de los estudios se han dirigido hacia los complejos del ion hierro (II),³⁴⁻³⁸ principalmente porque se trata de los complejos que presentan transiciones más abruptas y se refleja en un cambio de un sistema diamagnético (EB) a paramagnético (EA). También facilita el estudio de estos sistemas el hecho de que la TE en los complejos de hierro (II) puede ser estudiada por multitud de técnicas físicas: espectroscopía Mössbauer, susceptibilidad

magnética, espectrometría UV-Vis, etc...

Consideraciones del campo de ligandos.

Un metal de transición al coordinarse formando un complejo sufre un desdoblamiento de los orbitales d .³⁹ En el caso de los complejos octaédricos, se rompe la degeneración dando lugar a dos subgrupos de orbitales de diferente simetría: e_g^* (d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$) y t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} y d_{zx}). Estos últimos son no-enlazantes y por tanto de menor energía que los e_g^* , de naturaleza antienlazante.⁴⁰ La separación energética entre estos dos grupos de orbitales se denomina desdoblamiento del campo de ligandos y se simboliza con el parámetro $10 Dq$. Éste depende del metal en cuestión, de su estado de oxidación, de los ligandos que le rodean y de la distancia metal-ligando.

Para sistemas con más de un electrón hemos de tener en cuenta también la repulsión interelectrónica. En función de la misma, y de la fuerza del campo de ligandos, podremos prever la existencia de dos configuraciones electrónicas distintas, una de espín alto (EA) y otra de espín bajo (EB), las cuales se diferencian por la población relativa de sus orbitales. Así, en el caso en el que la energía de repulsión interelectrónica, P , sea mayor que la de desdoblamiento del campo cristalino, los electrones d cumplen la regla de máxima multiplicidad de Hund y el complejo adopta el estado de EA, mientras que en el caso contrario el complejo adoptará el estado de EB. Los complejos de hierro (II), por debajo de cierto Δ_{crit} presentan un estado de EA paramagnético $^5T_{2g}$ ($t_{2g}^4 e_g^2$), y por encima presentan el estado de EB diamagnético $^1A_{1g}$ (t_{2g}^6) (Figura 1.4).

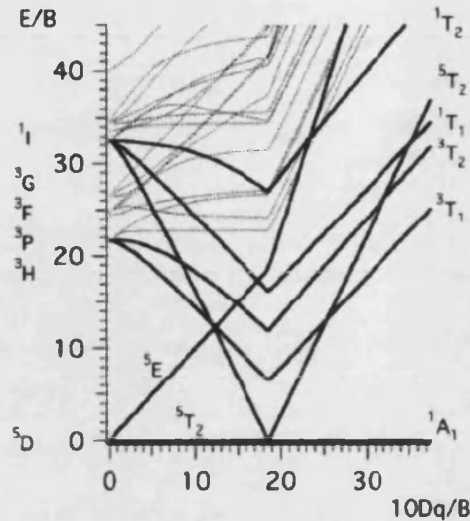


Figura 1.4.- Diagrama de Tanabe-Sugano para un complejo de un metal de transición con configuración d^6 .

En los alrededores del punto de cruce, (Δ_{crit}), donde Δ y P tienen valores similares, la diferencia en energía entre el estado fundamental de EB y el de EA es del orden de la energía térmica ($k_B T$). En esta región singular nace una nueva familia de compuestos denominados de transición de espín. Éstos pueden adoptar ambos estados de espín e interconvertirse de manera controlada, detectable y reversible bajo el efecto de estímulos externos como la temperatura,^{27, 41-44} presión,^{27, 45} absorción de molécula huésped,⁴⁶⁻⁴⁸ transición de fase estructural (cristal-cristal líquido)⁴⁹ o irradiación de luz^{27, 50-52} (Figura 1.5).

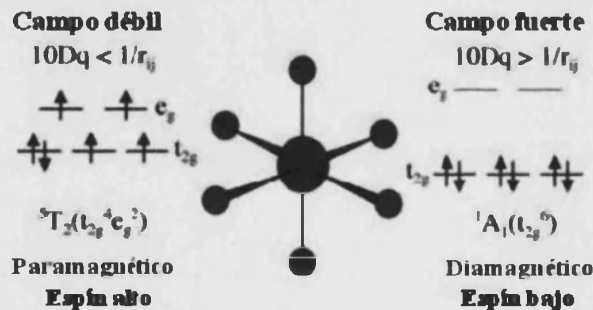


Figura 1.5.- Representación de los dos posibles estados para un complejo de Fe(II) octaédrico.

Las propiedades de estos complejos varían al pasar de un estado al otro. Algunos de estos cambios son comunes para los distintos metales. En el caso del Fe(II):

El color varía al cambiar de estado debido a la modificación de las transiciones *d-d*. Normalmente se observa una variación del blanco o amarillo en el EA, al morado o rojo en el EB.⁵³ Hay que tener en cuenta que los ligandos pueden tener transiciones $\pi-\pi^*$ que enmascaran este cambio de color.

En el estado de EB el complejo es diamagnético, con todos los electrones apareados ($S=0$); en el estado de EA es paramagnético, con cuatro electrones desapareados ($S=2$).

La distancia metal-ligando (r) es sustancialmente mayor en los complejos en EA que en EB. Esto es debido a que en el estado de EA, dos de los seis electrones *d* se encuentran en orbitales antienlazantes (e_g); mientras que en el estado de EB los seis electrones se hallan en orbitales no-enlazantes (t_{2g}). La diferencia en las distancias metal-ligando entre ambos estados es de unos 0.2 Å ($\Delta r = r_{EA} - r_{EB} \sim 0.2$ Å).⁴⁴ Así pues, un cambio considerable de tamaño tiene lugar durante la transición de espín, no sólo en las distancias de enlace sino también en los ángulos. Consecuentemente, las moléculas experimentan un cambio drástico de Δ con la TS, que se estima de $\Delta_{EB}/\Delta_{EA} \approx (\Delta R_{EA}/\Delta R_{EB})^n$ con $n = 5-6$. Por ejemplo $\Delta_{EB} \approx 1.75\Delta_{EA}$ para el Fe(II). Esta estimación abandona la dependencia angular de Δ y considera que ΔR es el parámetro de cambio estructural más importante.⁵⁴

Podemos obtener una representación más clara de este hecho si consideramos los pozos de potencial de los dos estados con la distancia metal-ligando en el eje x (Figura 1.6).

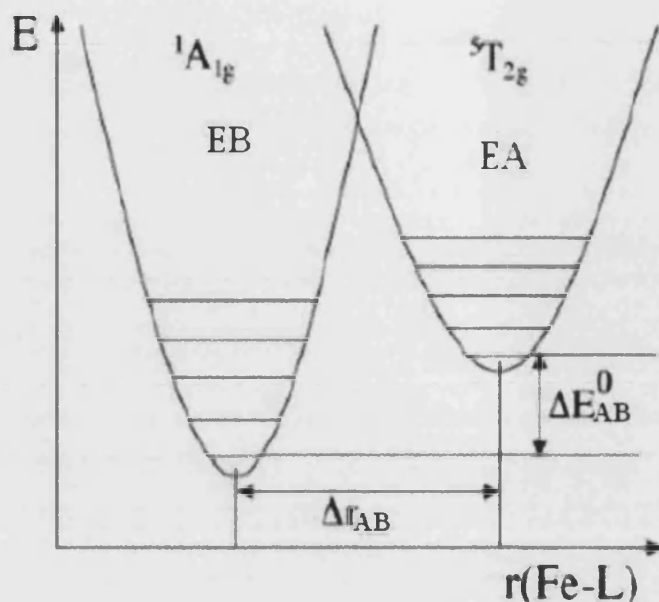


Figura 1.6.- Curvas de energía potencial de los estados EB y EA.

El punto crítico (Δ_{crit}) en el diagrama de Tanabe-Sugano, donde el estado fundamental cambia, se corresponde con el punto de intersección de los dos pozos de potencial. Esta configuración nuclear en la que accidentalmente los estados de EA y EB son degenerados nunca será el estado fundamental. Puesto que $r = r_{EA} - r_{EB}$ es grande y $10Dq$ depende de $1/r^5$, siempre tendremos $10Dq^{EA} < 10Dq_{crit} < 10Dq^{EB}$. Es decir, cierto intervalo de $10Dq$ es en realidad inaccesible. A partir de determinaciones estructurales mediante difracción de rayos X, sabemos que los valores típicos para r_{EA} son de entre 2.16 y 2.2 Å, y para r_{EB} son de entre 1.96 y 2 Å. Teniendo en cuenta estos datos y aplicando la condición de que $\Delta E_{AB}^0 \propto k_B T$, podemos definir intervalos de $10Dq$ para los cuales se pueden esperar compuestos únicamente de EA, de EB o que presenten transición de espín.⁴⁴

$$\begin{array}{ll}
 10Dq^{EA} < 11000 \text{ cm}^{-1} & \text{Complejos EA} \\
 \left. \begin{array}{l}
 10Dq^{EA} \text{ 11500-12500 cm}^{-1} \\
 10Dq^{EB} \text{ 19000-21000 cm}^{-1}
 \end{array} \right\} & \text{Complejos con transición de espín} \\
 10Dq^{EB} > 21500 \text{ cm}^{-1} & \text{Complejos EB}
 \end{array}$$

Queda claro que el intervalo en el que puede darse la transición de espín es bastante estrecho (Figura 1.7). Lo cual explica el porqué pequeños cambios en la esfera de coordinación o incluso en la red cristalina pueden permitir o impedir la transición de espín, o simplemente modificar la temperatura de transición.⁵⁵

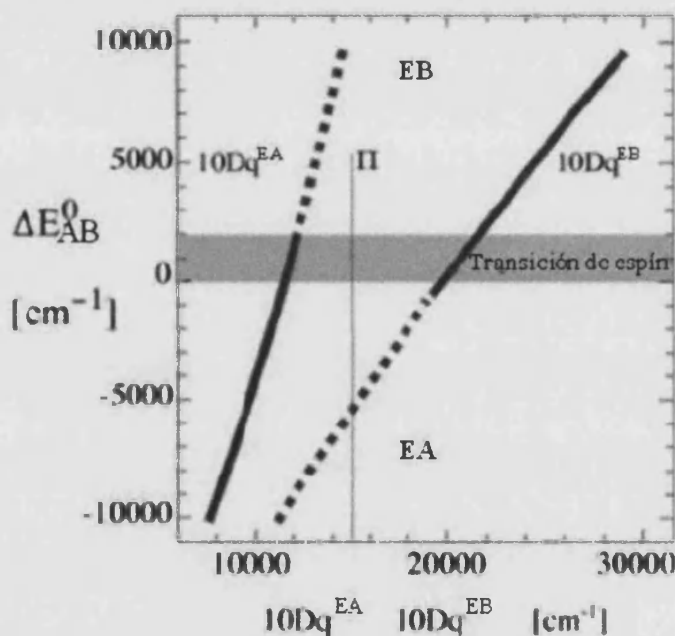


Figura 1.7.- Representación de las regiones donde son estables cada uno de los estados (EA, EB o Transición de espín).²³

En la figura 1.6 se hacen evidentes las condiciones necesarias para que tenga lugar una transición de espín térmica: la diferencia de energía en el punto cero, ΔE_{AB}^0 , ha de ser del orden de la energía térmica y además $\Delta E_{AB}^0 > 0$. Esta última condición se impone debido a que la entropía del EA es mayor que la del EB. La razón de esta mayor entropía es la degeneración de espín del estado de EA y sobretodo a su mayor densidad de niveles vibracionales.⁵⁶ Cuando se cumplen estas condiciones, puede darse la población del estado de EA a elevadas temperaturas.⁵⁷

Aunque el origen del fenómeno de transición de espín es puramente molecular, la manifestación macroscópica del sólido es el resultado de la interacción cooperativa entre las moléculas que constituyen el material. La naturaleza cooperativa de la conversión de espín ha estimulado mucho interés dado que las transiciones de fase de primer orden que se producen acompañadas de histéresis térmica confieren a estos materiales un cierto grado de memoria, que podría ser potencialmente aprovechada en futuras aplicaciones. La cooperatividad deriva del acoplamiento electrón- fonón en el estado sólido entre las moléculas que sufren la transición de espín, que lleva a interacciones a larga distancia a lo largo de la red cristalina, y de ese modo a características diferentes de la transición.⁵⁸ Estas interacciones podrían ilustrarse como una presión interna, que crece con el aumento de las especies EB e interactúa con todas las moléculas del cristal con la misma intensidad, independientemente de las distancias.⁵⁹

Es posible explicar el carácter continuo, discontinuo, histéresis o incluso la temperatura crítica $T_{1/2}$ (temperatura para la cual la fracción molar de especies EA y EB es 0.5) en términos de la termodinámica de transiciones de fase debida a Slichter y Drickamer.^{60, 61}

Si se considera un número N de moléculas que pueden dar lugar a TS, cada molécula podrá existir en el estado HS o en el estado LS, de manera que podemos definir la fracción molar de las moléculas HS como γ_{HS} , siendo la fracción molar de moléculas LS $1 - \gamma_{HS}$. En ausencia de interacciones intermoleculares podemos introducir

en la expresión de la energía libre de Gibbs, G, un término para la entropía de mezcla, S_{mix} . Este término representa las diferentes posibilidades de distribución de las poblaciones HS (γ_{HS}) y LS ($1 - \gamma_{HS}$), para el total de moléculas N. La entropía de mezcla S_{mix} se expresa como:

$$S_{mix} = k [N \ln N - \gamma_{EA} N \ln \gamma_{EA} N - (1 - \gamma_{EA}) N \ln (1 - \gamma_{EA}) N] \quad (1)$$

que puede reescribirse como:

$$S_{mix} = -R[\gamma_{EA} \ln \gamma_{EA} - (1 - \gamma_{EA}) \ln(1 - \gamma_{EA})] \quad (2)$$

donde R es la constante de gases. S_{mix} es máxima para $\gamma_{EA} = 0.5$ y desaparece para $\gamma_{EA} = 0$ o 1. Al tener en cuenta el término S_{mix} , la expresión de la energía libre de Gibbs queda:

$$G = \gamma_{EA} G_{EA} + (1 - \gamma_{EA}) G_{EB} - T S_{mix} \quad (3)$$

donde G_{EA} y G_{EB} corresponden a las energías libres de Gibbs para los estados electrónicos EA y EB, respectivamente. La derivada parcial de G con respecto a γ_{EA} es

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}} \right) = \Delta G + RT \ln \left(\frac{\gamma_{HS}}{1 - \gamma_{HS}} \right) \quad (4)$$

La condición de equilibrio termodinámico para la TS a cualquier temperatura y presión es:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}} \right)_{T,P} = 0 \quad (5)$$

por lo que

$$\ln \left(\frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}} \right) = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (6)$$

Teniendo en cuenta que $\Delta G = 0$ cuando $\gamma_{EA} = \gamma_{EB} = 0.5$ y que por tanto $T_{1/2} = \Delta H/\Delta S$, se obtiene

$$\gamma_{EA} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}}\right)\right]} \quad (7)$$

Las interacciones moleculares vienen reflejadas en el modelo de Slichter y Drickamer por un parámetro de interacción, G_{int} .

$$G_{int} = \Gamma \gamma_{EA} (1 - \gamma_{EA}) \quad (8)$$

donde Γ es el parámetro de la cooperatividad.

Tomando G_{EB} como el origen de energías, podemos escribir,

$$G = \gamma_{EA}\Delta H + \Gamma \gamma_{EA} (1 - \gamma_{EA}) + T[R\gamma_{EA}\ln\gamma_{EA} + R(1 - \gamma_{EA})\ln(1 - \gamma_{EA}) - \gamma_{EA}\Delta S] \quad (9)$$

Esta ecuación permite representar curvas de energía libre, G , frente a fracción molar de EA, γ_{EA} , para diferentes valores de ΔH , ΔS , Γ y T . Teniendo en cuenta de nuevo, la condición de equilibrio se llega a

$$\ln\left(\frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

Si $\Delta G < 0$ el estado electrónico de las moléculas es EA y cuando $\Delta G > 0$ el estado de las moléculas es el EB. En condiciones de equilibrio termodinámico, $\Delta G = 0$ y $\gamma_{EA} = \gamma_{EB}$. Si además, se tiene en cuenta la influencia de la presión en la TS, se introduce un nuevo término en la ecuación, quedando:

$$\ln\left(\frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) = \frac{\Delta H + P\Delta V + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

Resumiendo, la ecuación de estado puede escribirse de la forma siguiente:

$$\ln\left[\frac{1-\gamma_{EA}}{\gamma_{EA}}\right] = \frac{[\Delta H + P\Delta V + \Gamma(1 - 2\gamma_{EA}) - T\Delta S]}{RT}$$

siendo γ_{EA} la fracción molar de EA. ΔH y ΔS son las variaciones de entalpía y entropía por mol involucradas en la TS y se pueden obtener directamente a partir de las medidas de calorimetría (C_p vs. T), y ΔV es el cambio de volumen molar asociado a la TS que se suele obtener directamente de las medidas de difracción de Rayos X a bajas temperaturas (este término es despreciable a presión atmosférica). Es importante resaltar que la relación $\Delta H/\Delta S$ corresponde a la temperatura característica de la transición, T_c o $T_{1/2}$, a la cual $\gamma_{EA} = \gamma_{EB} = 0.5$, y se obtiene directamente de la curva de conversión de espín. Por otro lado, se considera que el término $P\Delta V$ es puramente entálpico y aumenta principalmente la diferencia de energía libre entre las fases EA y EB.

El parámetro de la cooperatividad, Γ , representa la tendencia que tiene una molécula o centro activo, en un estado de espín determinado, a rodearse de moléculas o centros activos con el mismo espín. Por tanto, Γ es un reflejo de la eficacia con que se transmiten a lo largo del cristal los cambios estructurales asociados a la transición de espín vía interacciones intermoleculares y es responsable de la manifestación cooperativa de las propiedades físicas del sistema.

La ecuación de estado hace posible estimular los comportamientos más representativos de las curvas TS, que van desde la transición gradual o equilibrio de espín ($\Gamma = 0$) a una transición de primer orden y con histéresis ($\Gamma > 2RT_c$) (figura 1.8 izquierda y centro, respectivamente). Si se modifica esta ecuación de la manera conveniente pueden estimularse también transiciones incompletas con fracciones residuales de EA y/o EB a temperaturas bajas y altas respectivamente, o incluso transiciones en dos etapas (figura 1.8 derecha).

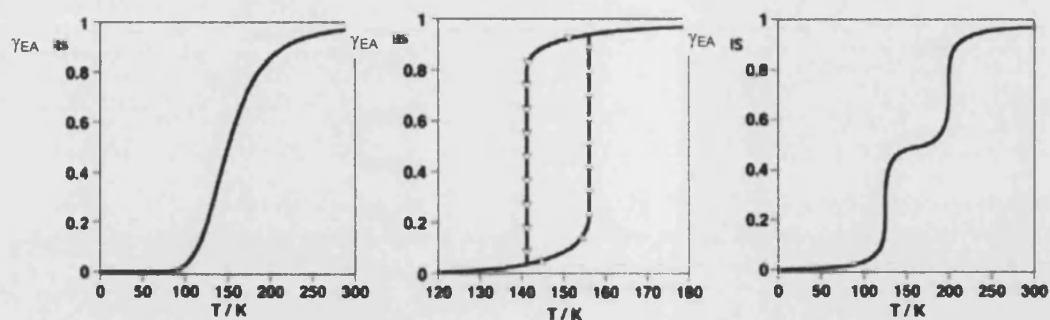


Figura 1.8.- Tipos principales de curvas de transición de espín representadas en la forma de γ_{EA} frente a T: gradual (izquierda), abrupta y con histéresis (centro) y en dos etapas (derecha).

El parámetro γ_{EA} se obtiene normalmente a partir de medidas magnéticas, espectroscopía Mössbauer (en el caso de compuestos con hierro), espectroscopía electrónica (en el visible) y vibracional o incluso a partir de medidas de difracción de Rayos X.

Este modelo, al igual que otros equivalentes explica los aspectos principales de la transición de fase. Por lo tanto, es insensible con respecto a pequeñas modificaciones estructurales y electrónicas, que afectan drásticamente a la cooperatividad y al campo de ligandos del centro metálico. Estas modificaciones vienen inducidas normalmente por grupos voluminosos, o ligandos capaces de dar lugar a apilamiento π o a interacción por puentes de H, pero también por la presencia de moléculas de disolvente y aniones en la red cristalina.

Otro punto importante es la aparición de polimorfismo, que puede surgir a raíz de pequeñas diferencias en el proceso de cristalización, tales como temperaturas distintas, métodos distintos, mezclas de disolventes, etc. Por desgracia, la racionalización de estos factores es relativamente difícil, dado que no son siempre coherentes de un sistema a otro y por lo general son impredecibles. La mayoría de estos aspectos se ilustran en el subapartado dedicado a los compuestos monoméricos.

Debido a las diferentes características de los dos estados, el fenómeno de la transición de espín se puede seguir mediante varias técnicas. Por un lado se encuentran las que permiten investigar las configuraciones electrónicas de los centros con TE como son: Espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe , espectroscopia electrónica (UV-vis), la espectroscopia IR y las medidas de susceptibilidad magnética. Por otro lado, encontramos técnicas que permiten obtener los parámetros termodinámicos asociados a la TS, entre las que se encuentran las medidas de calorimetría (DSC). Por último, los métodos de resolución estructural permiten estudiar los cambios estructurales que tienen lugar en la esfera de coordinación de los centros con TE, así como cambios en la red cristalina. Entre los distintos métodos encontramos la difracción de Rayos X (para polvo y monocristal), estudios de radiación sincrotrón (XAS o "X-ray Absorption Spectroscopy", EXAFS o "Extended X-ray Absorption Fine Structure", XANES o "X-ray absorption near edge structure", NFS o "Nuclear Forward Scattering").⁶²

Otra característica interesante del fenómeno de la transición de espín es que ofrece la posibilidad de controlar los estados de espín mediante irradiación con luz.⁴⁴ Actualmente hay numerosos procesos en las redes de comunicación que implican conexiones ópticas. Por ejemplo la información se transfiere a largas distancias en forma de señales ópticas que se propagan a través de fibras ópticas. Por ello es de gran importancia el diseño de materiales que sensibles a estímulos ópticos que puedan ser incorporados en fotosistemas.

La foto-inducción de la TE fue observada por primera vez por primera vez por McGarvey y Lawthers en disolución a temperaturas relativamente altas,⁶³ sin embargo, el tiempo de vida media de los estados inducidos era muy corto. Más adelante, en 1984 Decurtins y colaboradores observaron por primera vez el proceso de foto-inducción de la TE en estado sólido a bajas temperaturas para el complejo $[\text{Fe}(\text{1-propiltetrazol})_6](\text{BF}_4)_2$.^{50, 64} Se descubrió que irradiando la muestra con luz verde ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) se podía llevar a cabo la transición de EB a EA. El fenómeno fue denominado LIESST (light-induced excited spin-state trapping).

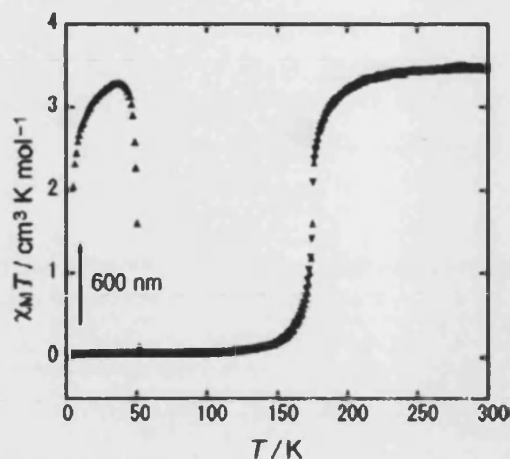


Figura 1.9.- Ejemplo de variación de la susceptibilidad magnética en un sistema que presenta efecto LIESST.⁶⁵

Este fenómeno se basa en el hecho de que si a temperaturas suficientemente bajas, en las que el estado de EB está totalmente poblado, irradiamos el sistema con luz de una determinada longitud de onda, existe una probabilidad no nula de relajación a través de los estados de espín intermedio por mecanismos de cruce entre sistemas "intersystem crossing" (ISC) permitidos por acoplamiento espín-órbita de segundo orden.^{66, 67} La relajación desde los estados de espín intermedio puede ocurrir de nuevo por medio de dos procesos ISC, uno implica la relajación al estado fundamental (EB) y otro al metastable (EA) donde las moléculas permanecerán atrapadas siempre que $k_B T$ sea suficientemente menor que E_{AB}^0 . La foto-excitación durante un período de tiempo suficiente, implica la población total del estado metaestable EA, a costa del despoblamiento del EB, con lo que se invierte la población de los estados. El estado metaestable HS puede volver al estado LS de partida irradiando con luz roja ($\lambda = 820$ nm), el llamado efecto LIESST inverso,^{66, 68} o simplemente aumentando la temperatura.

Aplicaciones

En algunos casos concretos, los materiales moleculares de Fe (II) exhiben un cambio en el estado de espín:

- A temperatura ambiente.
- Estable después de sucesivos ciclos.
- A bajo "addressing power" (alrededor de 5 mW/cm^2).
- Con corto "addressing time", puesto que la transición es simplemente de naturaleza electrónica (escala de nanosegundos).
- Con histéresis térmica cuando la transición entre los dos estados viene acompañada por efectos cooperativos.⁶⁹

Estas características son interesantes para aplicaciones como: interruptores moleculares, almacenamiento de datos o dispositivos de pantalla.

Los interruptores moleculares son sistemas que tienen una posición "ON" y otra "OFF", y que pueden pasar de una a otra mediante la aplicación de un estímulo externo.⁷⁰

Con respecto al diseño de dispositivos de pantalla, no fue hasta los años 80 que los sistemas con transición de espín se postularon para este fin. Para ello deben cumplir una serie de características, como por ejemplo: presentar una transición abrupta; con histéresis térmica de una cierta anchura, idealmente centrada en torno a la temperatura ambiente; una transición acompañada por una respuesta fácilmente detectable como un cambio de color; ser completa tanto a baja como a alta temperatura; ser químicamente estable y no presentar fatiga después de varios ciclos.^{11, 71} Hasta la fecha, los compuestos de hierro (II)-1, 2, 4-triazol son los que han dado resultados más prometedores en estos aspectos.

Las primeras aplicaciones de este tipo de sistemas en un dispositivo de pantalla

fueron realizadas por Kahn y colaboradores.¹¹ El sustrato consiste en una placa de aluminio, sobre la cual existen puntos resistivos, organizados en filas y en columnas, y electrodos conectores. Sobre dicho sustrato se deposita una capa del compuesto de triazol mediante serigrafía, empleando una tinta formada por una suspensión del compuesto en una resina, que sirve a su vez de soporte y de protección contra el entorno. Los puntos resistivos actúan como disipadores del calor (Figura 1.10). A temperaturas por encima de la $T_{c\uparrow}$ el compuesto pasa de color rosa-violeta a blanco, y la información, traducida en forma de cambio en las propiedades ópticas, se queda almacenada en el sistema siempre que éste se encuentre dentro del bucle de histéresis. Para borrarla es necesario enfriar por debajo de $T_{c\downarrow}$, lo cual se consigue mediante un elemento Peltier.

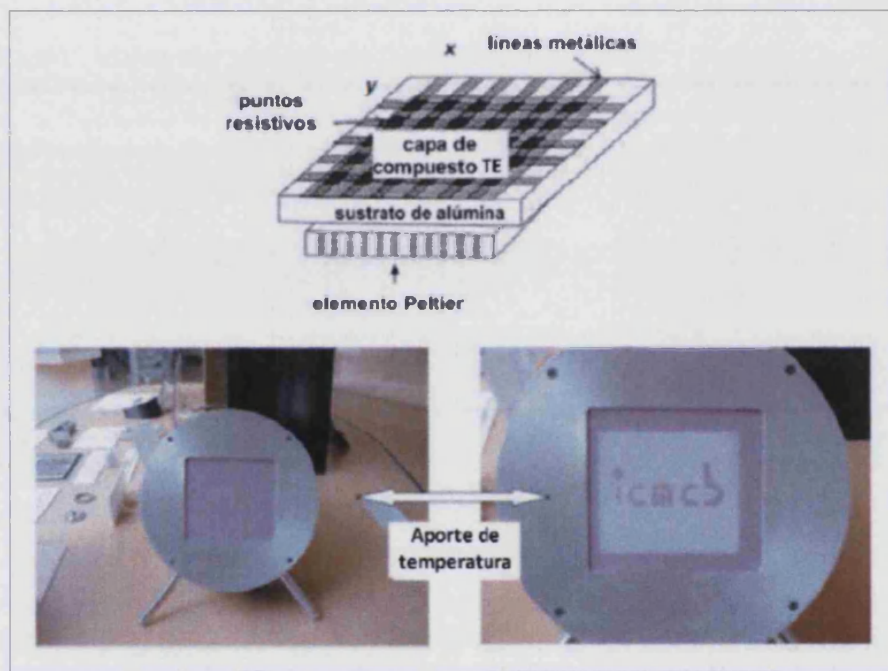


Figura 1.10.- Representación esquemática del dispositivo ideado por Kahn para la implementación de materiales con transición de espín sobre superficies. Evidencia del cambio de color inducido por el aporte de temperatura en unos puntos localizados del dispositivo.

Dentro de este campo, también se ha considerado el uso de complejos de TE

como sensores, debido a su elevada sensibilidad a cambios de presión, humedad, o de temperatura. Por ejemplo, en algunos casos el estado de espín está gobernado por la sinergia entre la transición de espín y el proceso de hidratación-deshidratación. Esto ocurre en sistemas, como por ejemplo el compuesto $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{A}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A=3-nitrofenil-sulfonato).⁷² Al aumentar la temperatura, las moléculas de agua no coordinadas se liberan, y a continuación se produce una transición de espín abrupta desde el estado metaestable de bajo espín al estado de alto espín. Este fenómeno viene acompañado de un pronunciado termocromismo, el color cambia del violeta al blanco. Una vez el material inicial, de color violeta, se ha vuelto blanco al calentar, permanece blanco (en el estado de EA) cuando se lleva a temperatura ambiente. El material no puede volver al estado de EB hidratado a temperatura ambiente sin sufrir una descomposición. Estos materiales se pueden usar en sistemas en los que es necesaria la detección de una temperatura específica de una forma sencilla, precisa e irreversible.

Para algunas aplicaciones en particular, como en resonancia magnética de imagen (MRI), es más interesante diseñar sensores que exploten el cambio en las propiedades magnéticas. La MRI es una técnica no invasiva que utiliza el fenómeno de la resonancia magnética para obtener información sobre la estructura y composición del cuerpo a analizar. Es utilizada principalmente en medicina para obtener información de los tejidos ya que puede distinguir entre tejido sano y enfermo en función de la relajación de la magnetización de los protones del agua.

Recientemente se ha logrado utilizar como agente de contraste en esta técnica el complejo con transición de espín: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_2)\text{H}](\text{ClO}_4)_3$ (L = (4'-(4'''-piridil)-1,2':6'1''-bispirazolilpiridina). Ya que presenta diferencias muy significativas en la velocidad de relajación de los protones, en un intervalo de temperaturas bastante estrecho. Esto es debido a la transición de espín térmicamente inducida, ya que el aumento en la velocidad de relajación aparece por la presencia del momento magnético asociado con el estado de alto espín del Fe, siendo este aumento muy sensible a la fracción de hierro en EA. Al aumentar la temperatura esta fracción aumenta, y con ella la velocidad de relajación, lo cual permite distinguir zonas del cuerpo con mayor temperatura, como ocurre con el tejido tumoral.⁷³

Los compuestos con transición de espín también se han propuesto para sistemas de almacenamiento de memoria. En contraste con los interruptores anteriormente explicados, estos sistemas representan un componente estático. El estado "ON" también debe cambiar al "OFF" mediante estímulos externos, como ocurre en los interruptores moleculares, pero la información almacenada tiene que permanecer. Para obtener esta propiedad de memoria este fenómeno debe ir acompañado de histéresis. Normalmente, cuanto mayor es el grado de cooperatividad entre los centros metálicos, mayor es el ancho del ciclo de histéresis. La rigidez de la red cristalina está asociada con la cooperatividad. Ésta se puede obtener mediante enlaces covalentes o interacciones moleculares (π - π , enlaces de hidrógeno). Es por ello que en sistemas mononucleares, con interacciones intermoleculares débiles, observamos transiciones graduales. En el caso en el que los centros activos estén unidos mediante enlaces covalentes la cooperatividad se puede incrementar. Es el caso de algunos compuestos 2D o 3D, entre los que se encuentran los sistemas de Fe (II) con ligandos de la familia del 1, 2, 4-triazol.⁶⁹

Uno de los principales retos en el diseño de sistemas de memoria de base molecular es el control del tamaño de los clusters con transición de espín que presentan histéresis térmica. El objetivo es diseñar sistemas de escala nanométrica, ya que para alcanzar altas densidades de información por unidad de superficie, el tamaño de las unidades de almacenamiento debe ser el menor posible, sin llegar al tamaño de las moléculas, puesto que, como hemos descrito, una sola molécula no puede tener efecto memoria. Por eso nos hemos propuesto estudiar la preparación de sistemas lo más pequeños posibles que presenten TE y efecto memoria. Estudiaremos pues nanopartículas de estos materiales y determinaremos cómo varían las propiedades características (temperatura de la transición, histéresis) al variar la composición y el tamaño de las mismas.

1.3.- Bibliografía.

1. Miller, J. S., *Advanced Materials* **1990**, 2, 98-99.
2. Kunio Awaga, E. C. a. M. D., *MRS Bulletin* **2000**, 25, 52-57.
3. Coronado, E., *Anales de la Real Sociedad Española de Química* **2003**, 2, 151-157.
4. Eugenio Coronado, J. R. G.-M., Carlos J. Gómez-García, Vladimir Laukhin., *Nature* **2000**, 408, 447-449.
5. Eugenio Coronado, J. R. G.-M., *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 66-74.
6. G. L. J. A. Rikken, E. R., *Nature* **1997**, 390, 493-494.
7. E. Coronado, C. J. G.-G., A. Nuez, F. M. Romero, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4615-4617.
8. M. Minguet, D. L., E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D.B. Amabilino, J. Veciana., *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2002**, 41, 586-589.
9. Train, C. G., Ruxandra; Krstic, Vojislav; Chamoreau, Lise-Marie; Ovanesyan, Nikolai S.; Rikken, Geert L. J. A.; Gruselle, Michel; Verdaguer, Michel, *Nature Materials* **2008**, 7, 729-734.
10. Rikken G. L., F. J., Wyder P., *Physical review letters* **2001**, 87, 236602.
11. Kahn, O.; Martinez, C. J., *Science* **1998**, 279, 44-48.
12. Cambi, L. S., L., *Berichte der deutschen chemischen Gesell* **1931**, 10.
13. Cambi, L. S., L., *Berichte der deutschen chemischen Gesell* **1933**, 66.
14. L. Cambi, L. M., *Berichte der deutschen chemischen Gesell* **1937**, 70, 2067.
15. Charles D. Coryell, F. S., Linus Pauling, *Journal of the American Chemical Society* **1937**, 59, 633-642.
16. Orgel, L. In Proc. 10th Solvay Conference, Brussels, 1956; Stoops, R., Ed. Brussels, 1956.
17. P. George, J. B., J. S. Griffith, *Haematin Enzymes*. Pergamon Press: New York, 1961.
18. H. Ewald, R. L. M., I. Ross, A. H. White, *Proceedings of the Royal Society Serie A* **1964**, 280, 235-257.
19. R. M. Golding, W. C. T., C. R. Kanekar, R. L. Martin, A. H. White., *Journal of Chemical Physics* **1966**, 45, 2688.
20. W. A. Baker Jr., H. M. B., *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184-1188.
21. Konig, E. M., K., *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48-55.

22. E. K. Barefield, D. H. B., S. M. Nelson, *Quarterly Reviews* **1968**, *22*, 457.
23. Sacconi, L., *Pure and Applied Chemistry* **1971**, *27*, 161-191.
24. Goodwin, H. A., *Coordination Chemistry Reviews* **1976**, *18*, 293-325.
25. Gütllich, P., *Structure and bonding* **1981**, *44*, 83-195.
26. König, E.; Ritter, G.; Kulshreshtha, S. K., *Chemical Reviews* **1985**, *85*, 219-234.
27. P. Gütllich, H. A. G., *Topics in Current Chemistry* **2004**, 233-235.
28. Zarembowitch, J., *New J. Chem.* **1992**, *16*, 255-267.
29. A. B. Gaspar, M. C. M., V. Niel, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 9-10.
30. Goodwin, H. A., *Topics in Current Chemistry* **2004**, *234*, 786.
31. Itana Krivokapic, M. Z., Max Lawson Daku, Alfredo Vargas, Cristian Enachescu, Christina Ambrus, Philip Tregenna-Piggott, Nahid Amstutz, Elmars Krausz, Andreas Hauser, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 364-378.
32. P. J. van Koningsbruggen, Y. M., H. Oshio, *Topics in Current Chemistry* **2004**, *233*, 259-324.
33. M. Nihei, T. S., Y. Maeda, H. Oshio, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 2606-2621.
34. Toflund, H., *Coordination Chemistry Reviews* **1989**, *94*, 67-108.
35. P. Gütllich, A. H., *Coordination Chemistry Reviews* **1990**, *97*, 1-22.
36. Gutlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A., *Coord. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419-427.
37. Halcrow, M. A., *Polyhedron* **2007**, *26*, 3523-3576.
38. Halcrow, M. A., *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2493-2514.
39. Shriver, D. F. A., P. W., *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press: Oxford: 1999; p 749.
40. Hauser, A., *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* **2004**, *233*, 49-58.
41. Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C., *Dalton Trans.* **2005**, 2062-2079.
42. Ana B. Gaspar, V. K., Maksym Seredyuk and Philipp Gütllich, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 2661-2676.
43. Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Muñoz, M. C., *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *236*, 121-141.
44. Gutlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H., *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1994**, *33*, 2024-2054.
45. Gütllich, P.; Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B., *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1811-1829.

46. J. A. Real; E. Andrés; M. C. Muñoz; M. Julve; T. Granier; A. Bousseksou; Varret, F., *Science* **1995**, *268*, 265-267.
47. G. J. Halder; C. J. Kepert; B. Moubaraki; K. S. Murray; Cashion, J. D., *Science* **2002**, *298*, 1762-1765.
48. Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S., *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 4861-4865.
49. A.B. Gaspar, M. S., P. Gütllich, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2399-2413.
50. Decurtins, S.; Gutlich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A., *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1-4.
51. Létard, J.-F., *J. Mater. Chem.* **2006**, 2550-2559.
52. Bonhommeau, S.; Molnár, G.; Galet, A.; Zwick, A.; Real, J. A.; McGarvey, J. J.; Bousseksou, A., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 4069-4073.
53. Stassen, A. F. Tetrazole Coordination Compounds with FeII and CuII. University of Leiden, Leiden, The Netherlands, 2002.
54. Hauser, A., *Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 2741.
55. Roubeau, O. Solid State Properties of Triazole-Based Fe(II) Materials. Leiden University, Leiden, 2002.
56. Sorai, M.; Seki, S., *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 555-570.
57. Quesada, M. Spin-Transition Frameworks based on Bistetrazole and Triazine Ligands. Leiden University, Leiden, 2007.
58. Hauser, A.; Gutlich, P.; Spiering, H., *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4245-4248.
59. Hauser, A.; Jętic, J.; Romstedt, H.; Hinek, R.; Spiering, H., *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *192*, 471-491.
60. C. P. Slichter, H. G. D., *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142.
61. Honig, J. M., *Journal of Chemical Education* **1999**, *76*, 848.
62. Gutlich, P.; Goodwin, H. A., *Topics in Current Chemistry* **2004**, *233*, 1-47.
63. McGarvey, J. J.; Lawthers, I., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1982**, 906-907.
64. S. Decurtins, P. G., K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174-2178.
65. Haruna Torigoe, H. H., Shinobu Arata, Masahiro Yamada, and Naohide Matsumoto, *Chemistry Letters* **2005**, *34*, 956-957.

66. Hauser, A., *Coordination Chemistry Reviews* **1991**, *111*, 275-290.
67. Hauser, A., *Comments Inorg. Chem* **1995**, *17*, 17-40.
68. Hauser, A., *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543-548.
69. Letard, J. F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L., *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III* **2004**, *235*, 221-249.
70. *Anexo B de esta tesis.*
71. Kahn, O.; Krober, J.; Jay, C., *Advanced Materials* **1992**, *4*, 718-728.
72. Garcia, Y.; vanKoningsbruggen, P. J.; Codjovi, E.; Lapouyade, R.; Kahn, O.; Rabardel, L., *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 857-858.
73. Danuta, R. C. R. M. K. The use of Spin Crossover complex $[Mx+(L2)Hw]AN)_z$ as a magnetic resonance imaging contrast agent. . EP2072062, 2009-06-24 2009.

CAPÍTULO 2:

**Nanopartículas con
transición de espín
basadas en el polímero
[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)**

CAPÍTULO 2: Nanopartículas con transición de espín basadas en el polímero [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄).

2.1.- Introducción y antecedentes.

Continuando con lo apuntado en la introducción de esta tesis, uno de nuestros objetivos era la preparación y el estudio de nanopartículas monodispersas con TE.

La obtención de nanopartículas, como veremos más adelante, se puede llevar a cabo mediante una amplia variedad de métodos de síntesis. Para el desarrollo y la comprensión de dichos métodos es necesario entender previamente el mecanismo de formación de nanopartículas.

En primer lugar, describiremos las etapas de nucleación y crecimiento implicadas en el mecanismo de formación de nanopartículas. Aunque ambas etapas están íntimamente relacionadas, las trataremos por separado para mayor simplicidad.

Nucleación

Es la etapa inicial del proceso de obtención de nanopartículas, responsable de la formación de los núcleos o gérmenes de cristalización.

LaMer y Dinegar introdujeron el concepto de “nucleación explosiva” (Burst Nucleation),¹ según el cual, en el proceso de formación de nanopartículas monodispersas, se generan muchos núcleos al mismo tiempo, y a continuación empiezan a crecer sin nucleación adicional. De esta forma, como todas las partículas nuclean casi simultáneamente, sus “historias” de crecimiento son prácticamente las mismas. Esto hace posible el control en la distribución de tamaños del conjunto de partículas. De aquí se deduce que para preparar nanopartículas monodispersas es necesario que la nucleación no tenga lugar durante el proceso de crecimiento, es decir, que las dos etapas no coincidan en el tiempo.

Para separar estas dos etapas, se pueden utilizar técnicas de cristalización heterogénea u homogénea. La cristalización heterogénea consigue separar las

etapas de nucleación y crecimiento mediante una separación física de ambas etapas, es decir, los núcleos cristalinos una vez formados son retirados de la disolución e introducidos en una nueva disolución, donde tendrá lugar la etapa de crecimiento. Esta técnica permite, por ejemplo, la formación de nanopartículas con estructura "core-shell", nanopartículas con una composición química en el núcleo diferente a la de la capa externa.

Nosotros nos centraremos en la técnica de cristalización homogénea, según la cual los núcleos se forman y crecen en la misma solución sin la utilización o presencia de ningún núcleo de cristalización

En la etapa de nucleación, existe una elevada barrera energética para llegar a la formación de los núcleos cristalinos, ya que se cambia espontáneamente de un sistema homogéneo a uno heterogéneo. La gráfica de LaMer (Figura 2.1) permite visualizar cómo esta barrera de energía induce la "nucleación explosiva". Este modelo describe cómo la concentración de las especies en solución, C , cambia con el tiempo, según van teniendo lugar las diferentes etapas de formación de las partículas.

Durante el periodo previo a la etapa de nucleación, denominado de *prenucleación* o de *inducción*, las sales precursoras se disuelven y comienzan a producirse las reacciones químicas que generan las especies primarias de soluto. Por consiguiente, la concentración C aumenta hasta alcanzar un valor crítico C_{Min} , necesario para que se empiecen a formar núcleos con radios $r > r_c$ (Siendo r_c el radio de un núcleo de cristalización estable, es decir, que ya no se redisuelve). A partir de ese instante, el sistema experimenta una transición de un estado metaestable a un estado inestable, y se inicia el proceso de la *nucleación*. En esta etapa, el grado de sobresaturación es suficientemente elevado como para sobrepasar la barrera energética de la nucleación. Como consecuencia de la formación de los núcleos cristalinos, la concentración C empieza a disminuir hasta alcanzar de nuevo el valor de C_{Min} , para el que la velocidad neta de nucleación es cero. Por debajo de este nivel, el sistema entra en la siguiente etapa, la etapa de crecimiento, en la que la nucleación efectiva se ha detenido y las partículas inician su incremento.

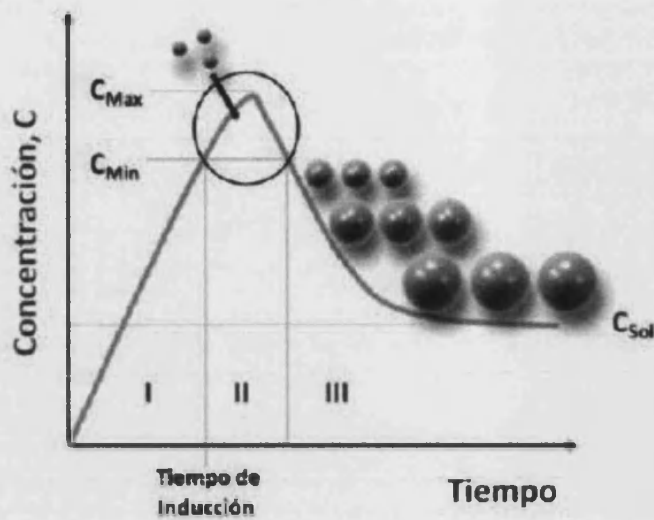


Figura 2.1.- Gráfica de LaMer.

En contraposición al método simple e intuitivo de LaMer, se ha desarrollado un modelo basado en la termodinámica. La variación de la energía libre de Gibbs, ΔG , debida a la formación de un núcleo, viene dada por la suma de dos términos: la variación de la energía libre debida a la formación del volumen V del núcleo, ΔG_{vol} , que es una cantidad negativa cuando la solución está sobresaturada, y la variación de la energía libre debida a la formación de la superficie del núcleo, ΔG_{sup} , que es una cantidad positiva, y por tanto desfavorable al crecimiento del núcleo. De modo que se puede escribir:

$$\Delta G = \Delta G_{vol} + \Delta G_{sup} \quad (1)$$

Considerando que los núcleos son esféricos y de radio r , podemos reescribir la ecuación (1) como:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2)$$

Siendo ΔG_v la variación de energía libre entre los monómeros en solución y la unidad de volumen del material bulk ($r \rightarrow \infty$); y γ la energía superficial libre por unidad de área, la cual caracteriza la tensión interfacial entre la superficie del cristal en formación y la solución sobresaturada en la que se encuentra el núcleo.²

Operando:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V_m} RT \ln S + 4\pi r^2 \gamma \quad (3)$$

siendo V_m el volumen molar del material precipitado y S la sobresaturación.

Según la ecuación (3):

- En soluciones no sobresaturadas ($S < 1$), ΔG es siempre positiva y crece con r , de modo que la precipitación química no es espontánea en estas condiciones.

- En soluciones sobresaturadas ($S > 1$), la competencia entre los términos de superficie y de volumen da como resultado que ΔG exhiba un máximo positivo, $\Delta G_{\text{máx}}$, cuando el radio alcanza un valor crítico $r = r_c$, que es el valor mínimo que un núcleo debe tener para persistir y no redisolverse en la disolución (Figura 2.2). Este máximo relativo de energía es la energía de activación de la nucleación, o energía necesaria para formar un núcleo estable.

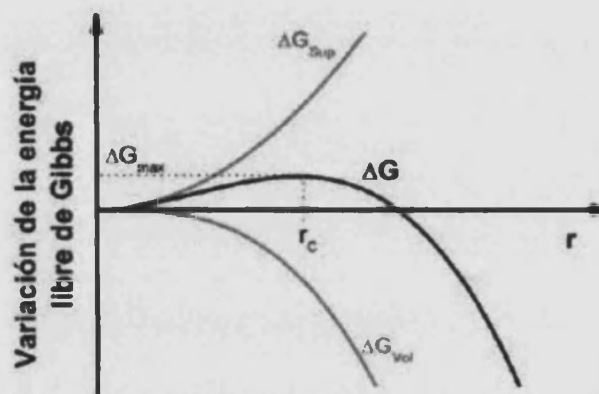


Figura 2.2.- Dependencia de la variación de la energía libre de Gibbs asociada a la formación de un núcleo esférico, con respecto a su radio r en una solución sobresaturada.

Imponiendo en la ecuación (3) la condición de punto crítico, $d(\Delta G)/dr = 0$, se obtiene el valor de r_c .

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (4)$$

Asimismo, conocido r_c es fácil obtener el valor de $\Delta G_{m\acute{a}x}$. Así pues, se deduce que:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^2} = \frac{4\pi\gamma r_c^2}{3} \quad (5)$$

Según este modelo termodinámico, la estabilidad de los núcleos en solución depende de su tamaño. Una vez generado un núcleo, la energía libre debe reducirse, por tanto, si:

- $r < r_c$, su disolución será energéticamente favorable.
- $r > r_c$, el núcleo tenderá a crecer espontánea e irreversiblemente.

Si la velocidad a la que aumentan el número de partículas N la definimos como la tasa de nucleación, podemos escribirla en la forma de la ecuación de Arrhenius:

$$J = \frac{dN}{dt} = J_{m\acute{a}x} \exp(-\Delta G_{m\acute{a}x}/k_B T) \quad (6)$$

Donde $J_{m\acute{a}x}$ es el factor preexponencial. Por tanto, la tasa de nucleación depende principalmente de los parámetros T , γ y S .

Sin embargo, cabe añadir, que este modelo termodinámico tiene algunas limitaciones con respecto a las nanopartículas. Mientras que generalmente se asume que γ y ΔG_v son constantes, estos dos parámetros dependen fuertemente del tamaño de las nanopartículas. A medida que la partícula disminuye, la proporción entre los átomos de la superficie y los del interior aumenta drásticamente. Como resultado, aparece una fuerza directora muy fuerte, que minimiza la energía libre de la superficie, reconstruyendo la estructura de la superficie o del cristal.

En este punto, podemos afirmar, en contraste con la simplicidad de la gráfica de LaMer, que es difícil definir exactamente el nivel de sobresaturación crítico al cual comienza la nucleación. Aunque desde el punto de vista práctico, es razonable establecer el nivel de sobresaturación crítico (S_c) en el punto en el que la tasa de nucleación es tan elevada que el número de núcleos aumenta a pesar de que haya pequeños núcleos que se redisuelvan.

Crecimiento

Como ya se ha comentado, una condición necesaria para obtener nanopartículas monodispersas, es que se produzca el crecimiento de las mismas sin nucleación adicional.

Los primeros estudios teóricos en este campo fueron realizados por Reiss.³ En su modelo, conocido como modelo de "crecimiento por difusión", la velocidad de crecimiento depende exclusivamente del flujo de monómeros suministrados a las partículas.

Recientemente, Talapin y colaboradores presentaron otra aproximación al problema, realizaron una simulación numérica de la evolución del tamaño de partícula con el tiempo en una disolución, mediante el método de Monte Carlo.⁴

Tanto el estudio teórico de Reiss como las simulaciones, revelan dos mecanismos subyacentes para el control de la distribución de tamaños:

1) El efecto "focusing" es un mecanismo dirigido cinéticamente que tiene lugar cuando el proceso de crecimiento es controlado por difusión y el grado de sobresaturación es elevado. En este caso, los núcleos más pequeños crecen más rápidamente y la distribución de tamaños se hace cada vez más estrecha, llegando a obtener nanopartículas monodispersas.

2) Cuando la sobresaturación es baja, tiene lugar el "envejecimiento Ostwald" (Ostwald ripening). En este mecanismo, las partículas más pequeñas se redisuelven y las partículas mayores crecen porque reciben monómeros de las partículas que se han disuelto, consiguiendo como en el caso anterior, nanopartículas monodispersas.

En la obtención de nanopartículas con transición de espín que se presenta en este trabajo, las condiciones de síntesis (baja concentración de los reactivos) es de suponer que nos encontramos en un caso de "envejecimiento de Ostwald", en el cual las nanopartículas pequeñas se disolverían consiguiendo una mayor homogeneidad de la muestra.

Métodos de síntesis

A continuación se intentará clasificar los métodos de síntesis de nanopartículas en 6 grandes grupos generales en función del proceso químico que da lugar a la obtención de las nanopartículas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que esta división de métodos es totalmente arbitraria y artificial y que existen métodos que podrían encuadrarse indistintamente en más de uno de estos apartados, al igual que podrían establecerse otros grupos tomando otros criterios. A continuación pasaremos a explicar brevemente estos grupos ayudándonos de algunos ejemplos típicos.

Métodos basados en reacciones de reducción

Se utilizan para la obtención de nanopartículas de metales de transición, y sobretodo de metales nobles, como el oro. Dentro de este grupo, y centrándonos en el caso de nanopartículas de metales nobles, podemos dividir estos métodos en dos subgrupos, aquellos en los que se ven involucradas dos fases, como el método de Brust-Schiffrin⁵ o la variación Gittins-Caruso;⁶ y los que implican la reducción en una sola fase acuosa por medio de citrato introducida por Turkevich^{7, 8} y refinada por Frens.⁹ En todos los casos se producen partículas casi esféricas en un intervalo de tamaños variable.

Como parece evidente en estos casos, la elección del reductor es de gran importancia. Algunos ejemplos de reductores, además del ya mencionado citrato, son la hidracina o el borohidruro de sodio. Otros reductores, como los aminoácidos, se han usado de manera satisfactoria para la obtención de partículas de oro. En la síntesis de nanobarras de oro¹⁰ y partículas de plata¹¹ se ha usado el crecimiento asistido de nanopartículas mediante luz ultravioleta. La radiación γ , en la que los electrones se inyectan directamente en el sistema, ha proporcionado métodos de reducción incluso más directos.^{12, 13} Por otra parte se ha utilizado hidrógeno puro en la producción de nanopartículas de platino o de plata.

En estos métodos, además de la fuerza del reductor, es de gran importancia la presencia de un agente estabilizante que controla el crecimiento de los coloides metálicos evitando la aglomeración.¹⁴

Uno de los métodos más utilizados, para la preparación de nanopartículas en general, es el método descrito por Turkevich y Frens, basado en una reacción de reducción mediante citrato, del hidrocloreto de oro a 100°C. La proporción entre oro y el reductor es determinante en el tamaño de las nanopartículas obtenidas.¹⁴

Métodos basados en reacciones de co-precipitación

Estos métodos son probablemente los más simples y eficientes, dentro de los métodos químicos, para sintetizar nanopartículas magnéticas.

El tamaño, forma y composición de las nanopartículas depende del tipo de sal utilizada (por ejemplo cloruros, sulfatos, nitratos), la temperatura de reacción, el valor de pH y la fuerza iónica del medio.

En el caso de los óxidos de hierro, tanto magnetita (Fe₃O₄) como hematita (γ-Fe₂O₃), las nanopartículas se obtienen a partir de disoluciones acuosas de sales de Fe²⁺/Fe³⁺, mediante la adición de una base en atmósfera inerte y a temperaturas entre 25-100°.

La primera preparación controlada de nanopartículas de óxidos de hierro, usando un método basado en reacciones de co-precipitación, fue llevada a cabo por Massart.¹⁵ Desde entonces han sido numerosísimos los estudios acerca de los parámetros que afectan este proceso.¹⁶⁻²⁰ Se ha demostrado que al aumentar la proporción Fe²⁺/Fe³⁺, al igual que aumentar la concentración de hierro total, aumenta el tamaño de las partículas, al tiempo que disminuye el rendimiento de la reacción. Por otra parte, cuanto mayor sea el pH o la fuerza iónica del medio, menor será el tamaño de las nanopartículas y se obtendrán distribuciones de tamaños más estrechas.²¹ Al mismo tiempo se han obtenido valores mayores en la magnetización de saturación al aumentar la fuerza iónica, resultado que se ha atribuido a la disminución de tamaño de las nanopartículas.²² Otro factor que disminuye el tamaño de las nanopartículas es el aumento de la velocidad de mezclado, al igual que el hecho de que la base se añada sobre los reactivos en comparación con el proceso opuesto. Este último factor también favorece la obtención de nanopartículas monodispersas.²³ También se ha demostrado que el burbujeo de nitrógeno a través

de una disolución de las nanopartículas, no sólo previene la oxidación de las mismas sino que reduce el tamaño de partícula.²⁴

Estas nanopartículas se pueden dispersar tanto en medio acuoso como en disolventes no polares, permitiendo la preparación de emulsiones magnéticas, cápsulas y vesículas.²⁵⁻²⁷ Además, el método desarrollado por Massart para la rápida obtención de nanopartículas homogéneas de Fe_2O_3 permite el recubrimiento de las mismas por un amplio rango de especies monoméricas como aminoácidos, α -hidroxiácidos,²⁸ hidroxamatos²⁹ o ácido dimercaptosuccínico (DMSA).³⁰

Métodos basados en reacciones de descomposición térmica

Se basan en la descomposición térmica de precursores organometálicos en disolventes orgánicos con elevado punto de ebullición y en presencia de surfactantes.³¹ Entre los precursores organometálicos se encuentran: acetilacetatos metálicos $[\text{M}(\text{acac})_n]$, ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}; n = 2 \text{ ó } 3$, acac = acetilacetato), cupferronatos metálicos $[\text{M}^x\text{Cup}_x]$ ($\text{M} = \text{ion metálico}; \text{Cup} = \text{N-nitrosifenilhidroxilamina}, \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}^-$),³² o carbonilos.³³ Como surfactantes normalmente se utilizan ácidos grasos,³⁴ ácido oléico³⁵ y hexadecilamina.³⁶

Las proporciones de los reactivos iniciales, es decir, los compuestos organometálicos, el surfactante y el disolvente, son los parámetros decisivos para definir el tamaño y la morfología de las nanopartículas. Aunque también influyen la temperatura y el tiempo de reacción, así como el periodo de envejecimiento a altas temperaturas.

Mediante este método se pueden obtener, tanto nanopartículas metálicas como de sus correspondientes óxidos, e incluso de aleaciones de metales. En el caso de nanopartículas de óxidos metálicos, si el precursor es un metal cero valente, como los carbonilos metálicos, será necesario realizar un procedimiento en dos etapas. Por ejemplo, el pentacarbonilo de hierro se puede descomponer en una mezcla de octiléter y ácido oléico a 100 °C, a continuación se debe añadir óxido de trimetilamina, oxidante débil, a elevadas temperaturas. De esta forma se obtienen nanocristales de $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ con un tamaño de alrededor de 13 nm.³⁷ Sin embargo la descomposición de precursores con centros metálicos catiónicos da lugar

directamente a los óxidos. Por ejemplo, si se descompone [Fe(acac)₃] a unos 200 °C en presencia de 1,2-hexadecanediol, oleilamina y ácido oléico en éter fenólico, se obtienen directamente nanopartículas de Fe₃O₄.³⁸

Un buen ejemplo de la obtención de nanopartículas metálicas mediante este método, es la síntesis de nanocubos de hierro por descomposición térmica de [Fe[N(Si(CH₃)₃)₂]₂] con H₂ en presencia de hexadecilamina y ácido oléico o cloruro de hexadecilamonio a 150 °C.³⁹ Variando la concentración relativa de amina y ligando ácido, el tamaño (longitud del lado) de los nanocubos puede ser ligeramente modificada desde 7 a 8.3 nm con un espacio interparticular de 1.6 a 2 nm, respectivamente.

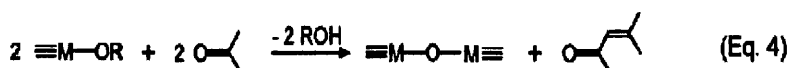
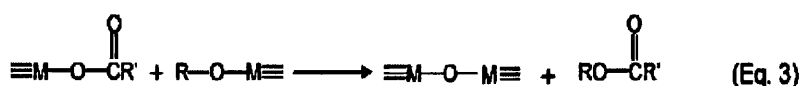
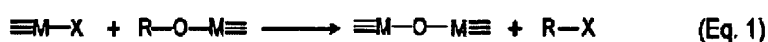
Por último, cabe nombrar la síntesis de nanopartículas de FePt obtenidas de la descomposición térmica del pentacarbonilo de hierro [Fe(CO)₅] y la reducción del acetilacetato de platino [Pt(acac)₂] con dibencil éter en presencia de ácido oléico y oleilamina que actúan como surfactantes.⁴⁰

Métodos basados en reacciones sol-gel nohidrolíticas

Estos métodos son de los más populares en la síntesis de óxidos metálicos.⁴¹ Se basa en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares, como alcóxidos metálicos en un medio orgánico.

La reactividad de estos precursores puede ser controlada con bastante precisión mediante el uso de diferentes surfactantes y disolventes. Por tanto, se pueden sintetizar nanocristales de tamaños uniformes y controlables y elevada cristalinidad.

Las posibilidades de condensación más frecuentemente halladas en la formación de enlaces metal-oxígeno-metal, son las resumidas en el esquema 1.



Esquema 2.1.- Pasos de condensación que originan enlaces del tipo M-O-M en procesos Sol-Gel no acuosos (eliminación alquímica (ec. 1), eliminación de éter (ec. 2), eliminación de éster (ec. 3) y condensación aldólica (ec. 4).

Uno de los primeros ejemplos del mecanismo de condensación entre un haluro metálico y un alcóxido metálico (Ecuación 1) fue la obtención de nanocristales de anatasa (TiO₂). El proceso se llevó a cabo mediante el método de inyección en caliente, introduciendo alcóxido de titanio (IV) en una solución a altas temperaturas (300 °C) de cloruro de titanio y óxido de trioctilfosfina (TOPO).⁴²

La condensación entre dos alcóxidos metálicos (ecuación 2) ha servido de base para la síntesis de nanopartículas de óxido de hafnio.⁴³ Se obtienen a partir de etóxido de hafnio y alcohol benzílico, a temperaturas de entre 200 y 250 °C.

La ecuación 3 nos muestra la reacción de eliminación de un éster como resultado de la condensación de un carboxilato metálico y un alcóxido metálico. Esta reacción se ha empleado para la síntesis de nanocristales de ZnO, entre otros. En este caso se utiliza acetato de Zn^{II} como precursor y 1,12-dodecanodiol como reactivo.⁴⁴ El proceso se inicia a temperatura ambiente, pero la disolución es calentada lentamente hasta llegar a la temperatura de envejecimiento (250 °C), dejando reposar la disolución durante varias horas.

En el caso de usar cetonas como disolventes, el desprendimiento de oxígeno, normalmente implica la condensación aldólica, donde dos compuestos carbonílicos reaccionan entre ellos eliminando agua. Las moléculas de agua actúan como agente donante de oxígeno para la formación del óxido metálico (ecuación 4). Podemos

encontrar ejemplos de nanopartículas de ZnO⁴⁵ y TiO₂^{46, 47} obtenidas mediante este proceso, usando generalmente acetona como disolvente.

Métodos basados en reacciones solvotermales/hidrotermales

En un recipiente sellado (bomba, autoclave, etc.), los disolventes pueden llegar a temperaturas mucho mayores que las de sus puntos de ebullición gracias al aumento de la presión como consecuencia del calentamiento. Las reacciones químicas llevadas a cabo en estos términos se denominan procesos solvotermales o hidrotermales en el caso de usar agua como disolvente.

Bajo estas condiciones, algunas propiedades del disolvente, como la densidad, viscosidad o el coeficiente de difusión, cambian notablemente, y se comporta de forma totalmente diferente a como lo haría en condiciones normales. En general, aumenta la solubilidad, los procesos de difusión y la reactividad química de las sales metálicas y de los complejos. Esto permite que las reacciones puedan ocurrir a temperaturas mucho más bajas.

Los métodos solvotermales pueden aplicarse para la obtención de nanopartículas de un amplio espectro de materiales como TiO₂,⁴⁸ CeO₂,⁴⁹ ZnSe, CdSe,⁵⁰ MS₂ (M = Ni, Co, Fe, Ni, Mo), MSe₂ (M = Ni, Co, Fe, Mo),⁵¹ e incluso compuestos ternarios como M^IM^{III}S₂ (M^I = Ag⁺, Cu⁺; M^{III} = Ga³⁺, In³⁺)⁵² o cuaternarios como CuIn(Se_xS_{1-x})₂ en todo el rango de composiciones de 0 ≤ x ≤ 1.⁵³

Usaremos el caso de las nanopartículas de CdSe para ejemplificar este tipo de síntesis. Los reactivos iniciales son Cadmio metal y Selenio en polvo, que son calentados en una autoclave llena al 70% de agua, a 180 °C. Una vez obtenido el producto en forma de nanopartículas se observa que éstos aglomeran al carecer de agente estabilizante o capping. Este inconveniente puede solucionarse usando TOPO como agente capping.⁵⁴ El resultado es la obtención de nanopartículas monodispersas de unos 3 nm.

En los últimos años, se han conseguido dos nuevos avances en el campo de las síntesis hidro o solvotermales: los procesos solvotermales asistidos por microondas y el diseño y funcionamiento de los reactores hidrotermales de "flujo

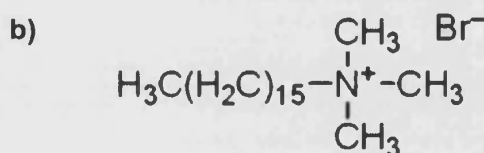
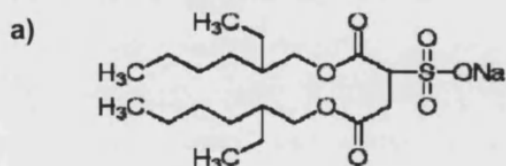
continuo". Estos últimos han sido de especial importancia porque han abierto el camino para la producción a gran escala.

Métodos basados en reacciones que tienen lugar en el interior de micelas inversas

Dado que el método utilizado en esta tesis para la preparación de nanopartículas puede englobarse entre estos métodos, a continuación se comentarán con un poco más de detalle algunas características de los mismos.

La síntesis mediante micelas inversas consiste en la formación de microemulsiones de un disolvente polar, estabilizadas por un surfactante, en el seno de un disolvente orgánico. Estos sistemas son heterogéneos a nivel molecular, sin embargo, son termodinámicamente estables. El tamaño y número de las micelas inversas depende de la proporción agua/surfactante (ω). La mezcla de dos disoluciones micelares que contengan los reactivos deseados, va a provocar el choque de estas microemulsiones, que actuarán como nanoreactores controlando la cinética del proceso de nucleación y crecimiento de las partículas.³¹

La elección del surfactante depende de las características fisicoquímicas del sistema. Pueden usarse diferentes tipos de surfactantes, tanto aniónicos, como catiónicos o no-iónicos. Entre los surfactantes iónicos más utilizados se encuentran el dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT),^{55, 56} bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB),⁵⁷ dioctadecilamina (DODA)⁵⁸ o dodecilsulfato sódico (SDS).⁵⁹ Dentro de los no-iónicos cabe destacar los polietoxilatos como el octil fenol etoxilato (Triton X-100), nonil fenil éter (Igepal CO-520) y polioxoetileno oleil éter (Brij-97).⁶⁰



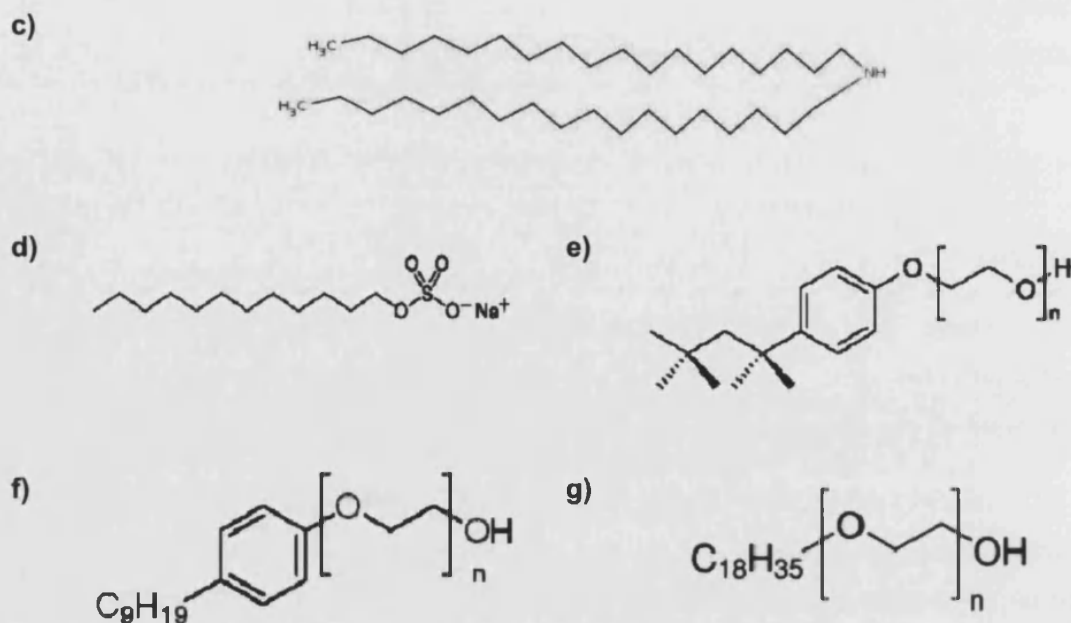


Figura 2.3.- Estructura de los surfactantes: a) AOT b) CTAB c) DODA d) SDS e) Triton X-100 f) Igepal CO-520 g) Brij-97.

El surfactante ha de ser inerte con respecto a todos los otros componentes de la microemulsión. Lo cual es de particular importancia si el sistema contiene agentes oxidantes o reductores. Así, CTAB y AOT son estables frente a oxidantes suaves como H_2O_2 diluida, y frente a reductores suaves como la hidracina. Sin embargo, agentes reductores más fuertes como los iones borohidruro pueden causar problemas.⁶¹

También hay que tener en cuenta la posible interferencia de los contraiones de los surfactantes iónicos. Por ejemplo, en una reacción en la que intervengan iones Ag^+ , los iones bromuro provenientes de la disociación del CTAB causarán la inmediata precipitación de AgBr . Los iones Na^+ del AOT pueden de forma similar interferir en una reacción de precipitación esperada, es decir, que por ejemplo se obtenga NaMnF_3 en lugar de KMnF_3 .⁶² Afortunadamente, al menos en el caso del AOT, los iones Na^+ pueden ser cambiados por iones más compatibles con la síntesis, antes de la formación de las micelas inversas.⁶³

Estos métodos presentan la ventaja de que no requieren condiciones elevadas de temperatura o presión, ni ningún equipamiento especial; es decir, son métodos que aplican condiciones de reacción suaves. Consiguen distribuciones de tamaños de partículas bastante estrechas, lo cual es de suma importancia para la posterior aplicación de las nanopartículas en dispositivos.⁶⁴

Aunque usando estos métodos se pueden sintetizar una gran variedad de nanopartículas de forma controlada, el tamaño de partícula y la forma normalmente varían dentro de un amplio intervalo. De hecho se han obtenido nanopartículas no sólo esféricas, sino también de sección rectangular o tubular.⁶⁵

Mediante estos métodos se han conseguido muchos tipos diferentes de nanopartículas. Entre ellas se encuentran nanopartículas de cobalto/platino recubiertas de oro, usando CTAB como surfactante y octano como disolvente orgánico.⁶⁶ Algunos de los materiales magnéticos más importantes y que han sido muy utilizados en aplicaciones electrónicas, como los del tipo MFe_2O_4 (M: Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg o Cd) también han podido ser obtenidos como nanopartículas. Por ejemplo, las de $MnFe_2O_4$ se han formado en microemulsiones de agua/tolueno, usando en este caso dodecibencenosulfonato de sodio (NaDBS) como surfactante.⁶⁷ Incluso se han conseguido nanopartículas con superparamagnetismo fotoinducido, obtenidas a partir de cianometalatos, usando AOT como surfactante y octano como disolvente orgánico.⁶⁸

Como se ha mencionado, de entre todos los grupos de métodos explicados, ha sido éste último el elegido por diversos grupos de investigación para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas que presentaran la propiedad de la transición de espín.

Todas las nanopartículas con esta característica que se han obtenido hasta la fecha están basadas en complejos de coordinación poliméricos de hierro (II), ya que este tipo de materiales, presentan algunas de las características fundamentales, como la biestabilidad debida a sus amplios ciclos de histéresis o un intervalo de temperaturas de trabajo próximo a la temperatura ambiente, que les hace susceptibles de ser utilizados en futuros sistemas de memoria,⁶⁹ materiales multifuncionales⁷⁰ e incluso algunas aplicaciones médicas.

Este tipo de nanopartículas podría dividirse en dos grandes grupos: las basadas en clatratos de Hoffman 3D $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ (pz = pirazina; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)⁷¹⁻⁷³ y las basadas en el ligando 1,2,4-triazol y sus derivados.^{74, 75}

Las nanopartículas basadas en el polímero 3D $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ⁷⁶ fueron obtenidas por el grupo de T. Mallah y colaboradores usando el método de micelas inversas. Estos autores consiguieron además controlar el tamaño de las mismas mediante la variación de la concentración de los iones metálicos.⁷¹ En este caso, al disminuir el tamaño de las nanopartículas, disminuye la anchura del ciclo de histéresis y aumenta la fracción remanente de centros metálicos de espín alto. La histéresis desaparece completamente cuando las nanopartículas alcanzan un diámetro de alrededor de 7 nm.

De forma paralela, el grupo de J.A. Real obtuvo resultados análogos en nanopartículas del mismo material, pero siguiendo un procedimiento sintético diferente.⁷² Este grupo también ha obtenido recientemente nanocristales y nanopartículas basadas en el polímero bidimensional con transición de espín: $[\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4]$ (3-Fpy = 3-Fluoropiridina; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$). En estos casos ha sido demostrado que las propiedades de transición de espín se ven drásticamente influenciadas por el tamaño del cristal/partícula.⁷³ Así, mediante la técnica de micelas inversas han obtenido nanocristales cuadrados de dimensiones 400 x 400 x 30 nm, que presentan transiciones de espín de primer orden. Por otra parte, usando PVP como polímero protector, han obtenido nanopartículas con tamaños medios de 200 x 100, 100 x 60, y 70 x 30 nm que exhiben transiciones de espín de segundo orden, incompletas y continuas.

Por otra parte se encuentran los trabajos basados en polímeros de la familia del $[\text{Fe}(\text{trz})_3]\text{X}_2$ (trz = triazol, X = anión).⁷⁷ Con posterioridad a los resultados que se presentarán en esta tesis, el grupo de J.-F. Létard ha preparado nanopartículas del compuesto $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,^{75, 78} Este grupo también utiliza la técnica de micelas inversas, empleando un surfactante no iónico, el Laupolal (Ifralan DO2505) (Figura 2.4), que juega a su vez el papel de disolvente. El grupo ha obtenido nanopartículas esféricas con un tamaño promedio de 69 nm, cuya histéresis es mucho menor que en el polímero macromolecular, además de observarse también un aumento en la fracción residual de Fe^{II} de alto espín.

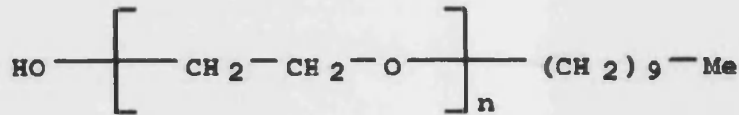


Figura 2.4.- Estructura del Lauropal.

2.2.- Resultados y discusión.

Dentro de la familia $[\text{Fe}(\text{trz})_3]\text{X}_2$ (trz = triazol, X = anión) se encuentra uno de los compuestos con transición de espín más estudiados: $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$.

Este derivado presenta efecto memoria (biestabilidad) a temperaturas incluso superiores a la temperatura ambiente. La estructura de este compuesto ha sido deducida por medidas EXAFS⁷⁹ y XAS.⁸⁰ Está formado por cadenas monodimensionales (1D) de iones Fe^{II} con coordinación octaédrica, unidos mediante un triple puente triazol-triazolato, que se coordina al hierro a través de sus átomos de nitrógeno (Figura 2.5.a). La presencia de estos enlaces químicos entre los centros metálicos le confiere una cooperatividad de una fuerza extraordinaria, y de ahí que presente una transición de espín muy abrupta. Además muestra un ciclo de histéresis de gran amplitud (Figura 2.5.b), que se estabiliza en 50K tras varios ciclos de enfriamiento calentamiento. Así, presenta una $T_{c\downarrow} = 345\text{K}$, en el modo de enfriamiento, y $T_{c\uparrow} = 385\text{K}$, en el modo de calentamiento, aunque este último valor se desplaza a temperaturas mayores en los primeros ciclos.⁸¹

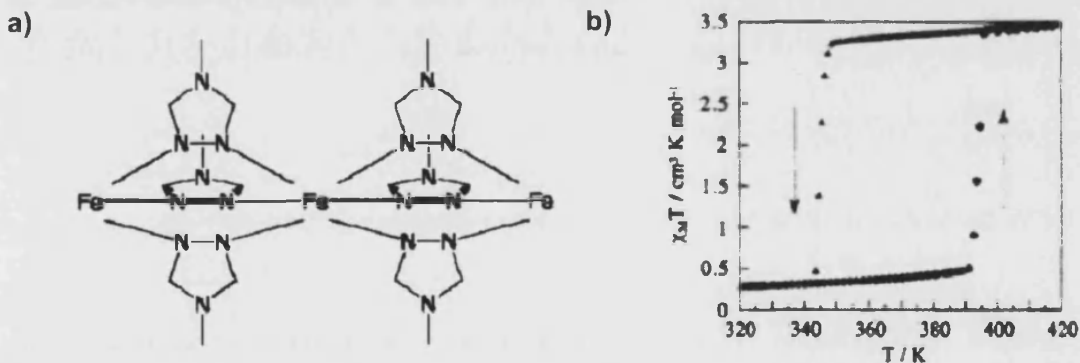


Figura 2.5.- a) Estructura y b) Variación térmica de la susceptibilidad magnética del compuesto $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$.

En este capítulo presentamos la obtención de las primeras nanopartículas biestables con transición de espín, sintetizadas mediante el método de micelas inversas.

2.2.1.- *Síntesis.*

Para la preparación a tamaño controlado del compuesto $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{BF}_4$ por el método de micelas inversas, se hicieron diversas pruebas de síntesis utilizando una mezcla de agua, n-octano como disolvente orgánico, y diversos surfactantes: DODA (Dioctadecilamina), CTAB (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio), AOT (Dioctilsulfosuccinato sódico) (Figura 2.3). Se tomaron unas proporciones iniciales parecidas a las utilizadas en otros casos de la literatura.^{82, 83}

Sin embargo, todos estos ensayos fueron negativos, ya que en el seno de reacción se produce, en estas condiciones, una precipitación de sólidos insolubles de color marrón, posiblemente óxidos de hierro.

Para solucionar este problema, se introdujo el ácido behénico en la síntesis, como co-surfactante. En otros trabajos^{84, 85} se han introducido ácidos de cadena larga como estabilizadores de nanopartículas, ya que pueden establecer otro tipo de interacciones con la superficie. El ácido behénico resultó ser un elemento clave ya que efectivamente evita la formación de precipitados no deseados. De esta forma, se consiguió una suspensión de color violeta a partir de la reacción de una mezcla de una disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y AOT en octano con una mezcla de una disolución en etanol de 1,2,4-triazol y AOT en octano. El ratio $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}] = 15$.

Esta suspensión de nanopartículas resultante es estable durante varias semanas, e incluso durante varios meses si se almacena en frío (4°C).

Las nanopartículas fueron aisladas mediante evaporación controlada del disolvente en rotavapor y posterior centrifugado, obteniéndose finalmente un sólido de aspecto ceroso. Éstas pueden ser suspendidas de nuevo en n-octano, u otros disolventes orgánicos, como diclorometano o éter, para obtener una suspensión clara y transparente.

2.2.2.- Caracterización

2.2.2.1. *Distribución de tamaños.*

La distribución de tamaños en esta suspensión de nanopartículas (1) fue estudiada directamente mediante dispersión dinámica de luz (DLS), usando un equipo Malvern DTS Zetasizer.

Una suspensión de un día de antigüedad, previamente filtrada, presenta un único pico estrecho en 11 ± 5 nm, con un máximo en 10,9 nm y un tamaño medio estadístico de 14,6 nm (Figura 2.6).

Esta distribución de tamaños es relativamente estrecha y sorprendente, ya que el método de síntesis empleado no suele dar intervalos de tamaño tan estrechos. Además, se comprobó que la suspensión era estable ya que las medidas de DLS dieron idénticos resultados para suspensiones que tenían un mes de antigüedad.

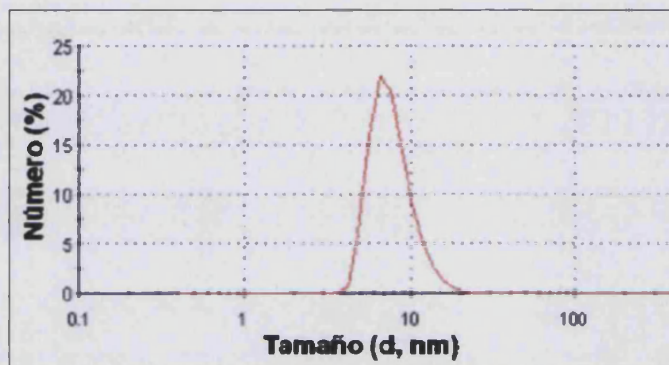


Figura 2.6.- Gráfica de distribución de tamaños del compuesto (1).

Una segunda estimación del tamaño y forma de las nanopartículas fue obtenida a partir de imágenes de microscopía de transmisión electrónica (TEM).

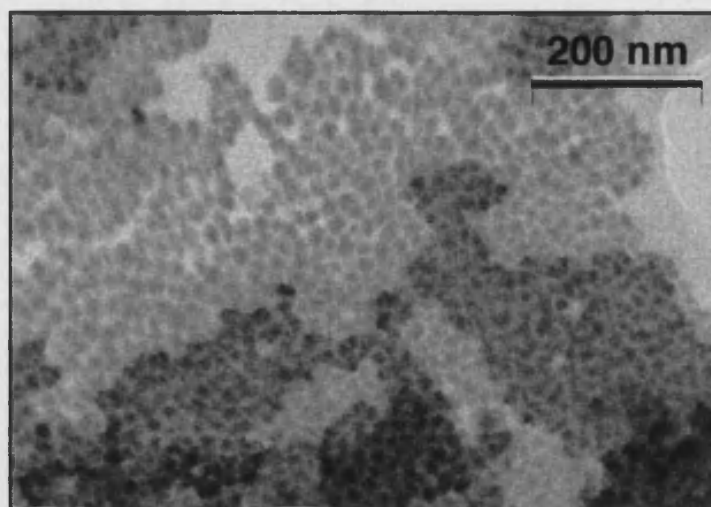


Figura 2.7. - Imagen de TEM de las nanopartículas de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Aunque la definición de las imágenes no alcanza resolución nanométrica, en ellas se observa una distribución regular de nanopartículas pseudoesféricas, con tamaño medio menor de 20 nm (Figura 2.7) en concordancia con los resultados de DLS.

Además estas imágenes muestran que las nanopartículas no tienen tendencia a la agregación, y se observan perfectamente aisladas, posiblemente debido a la capa de surfactante.

Por último también se analizaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Para ello, las nanopartículas se depositaron tanto sobre una superficie de oro, como sobre una superficie de silicio. En ambos casos las nanopartículas quedaron fijadas a la superficie sin necesidad de mayor tratamiento o funcionalización.

Las imágenes obtenidas muestran de nuevo nanopartículas esféricas y con una distribución de tamaños que concuerda con la obtenida en los estudios de DLS o mediante microscopía electrónica de transmisión.

En el caso de las nanopartículas depositadas sobre superficie de oro, se observa que existe una cierta tendencia por parte de las mismas a situarse en los

bordes de las terrazas (Figura 2.8). Al aproximarse un poco más, se observa que algunas nanopartículas se encuentran formando parejas (figura 2.9).

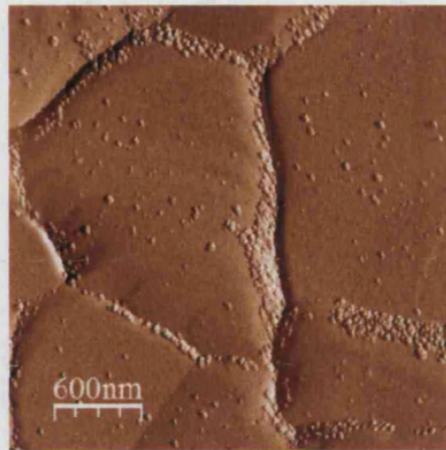


Figura 2.8.- Imagen de AFM de la muestra (1) sobre superficie de oro.

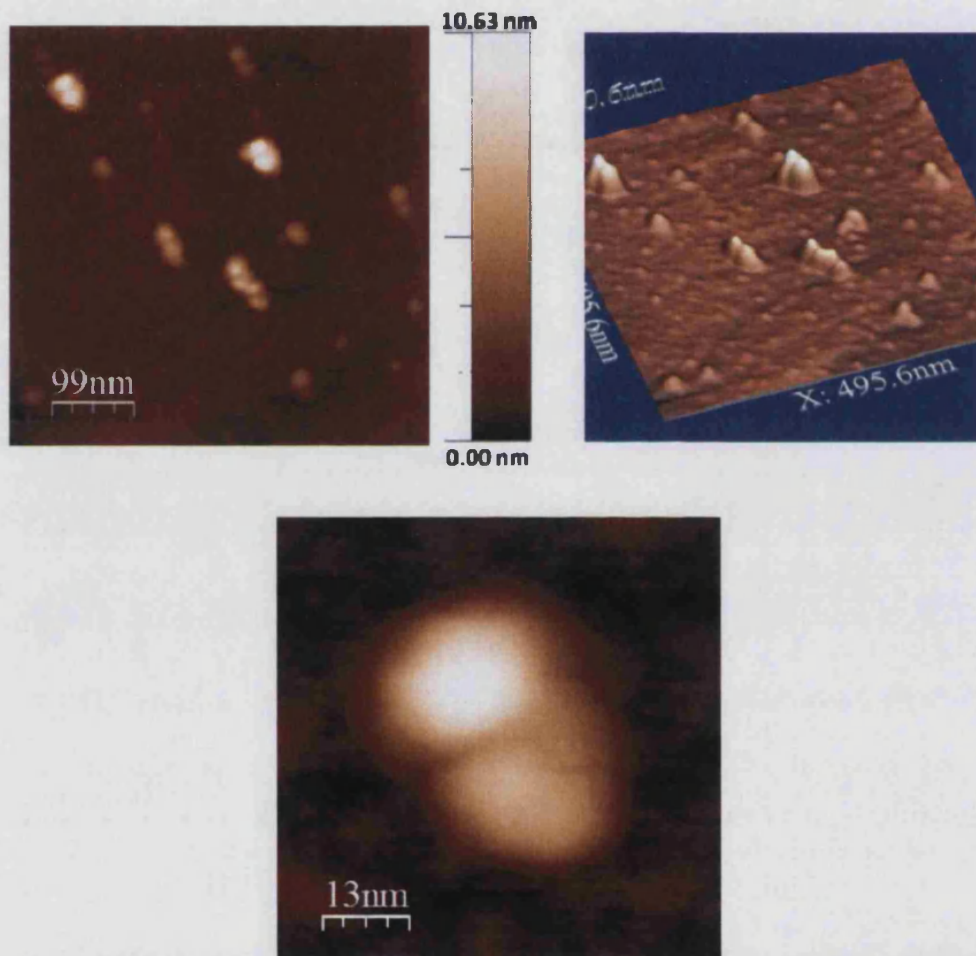


Figura 2.9.- Imágenes de AFM de alta resolución de la muestra (1) sobre superficie de oro.

En el caso de la superficie de silicio, las nanopartículas se depositan de forma uniforme (figura 2.10). Además, la imagen de fase⁸⁶ obtenida mediante el AFM muestra un contraste diferente para el centro de la nanopartícula y la capa de surfactante (figura 2.11). En alguna de estas imágenes se puede observar que hay dos nanopartículas en el interior de una misma capa orgánica. Esto nos lleva a pensar que la aparente dimerización que observábamos en las imágenes de AFM sobre superficie de oro, probablemente no se deba a agregación de las nanopartículas, sino al crecimiento de dos nanopartículas individuales en el interior de una única capa orgánica.

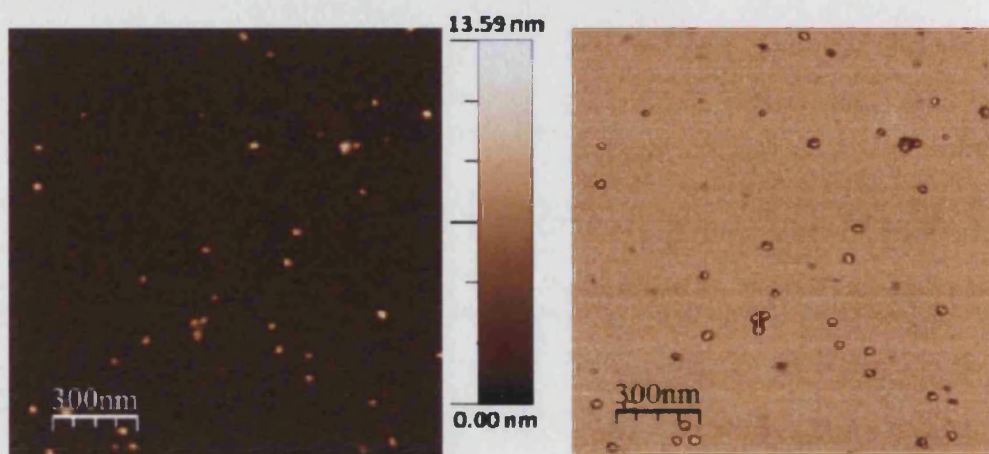


Figura 2.10.- Imagen de AFM de topografía (izquierda) y de fase (derecha), de la muestra (1) sobre superficie de silicio ($1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$).

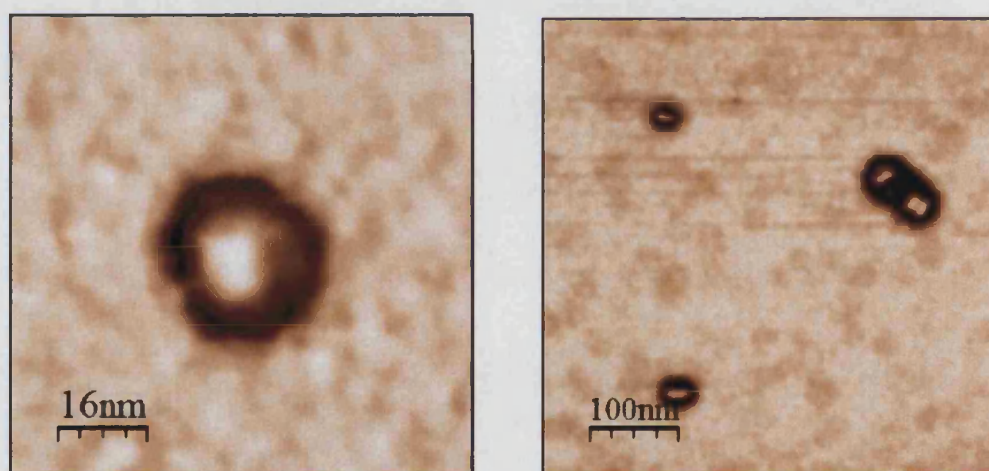


Figura 2.11.- Imágenes de AFM de fase de la muestra (1) sobre superficie de silicio.

2.2.2.2. Estructura y composición.

Se realizaron medidas de espectroscopia infrarroja tanto de las nanopartículas (compuesto (1)), como del mismo polímero macroscópico. Se observó que las bandas principales del polímero coinciden con las de (1).

En la figura 2.12 se muestran el IR de (1). Podemos observar una banda muy intensa a 1731.7 cm^{-1} , combinación de la banda debida a la presencia del grupo carbonilo en el AOT (1735.8 cm^{-1}) (Figura 2.13) y del ácido behénico (1701.9 cm^{-1}) (Figura 2.14), lo cual nos confirma la presencia de este ácido como parte de la capa de surfactante de las nanopartículas.

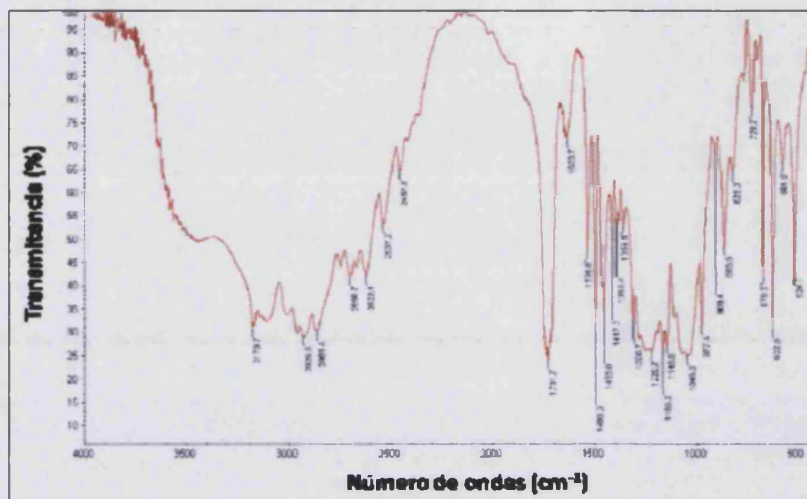


Figura 2.12.- IR del compuesto (1).

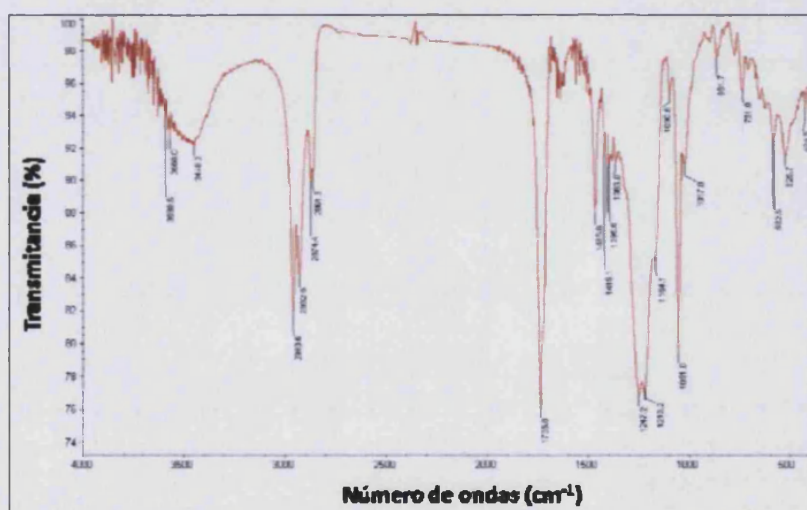


Figura 2.13.- IR del AOT.

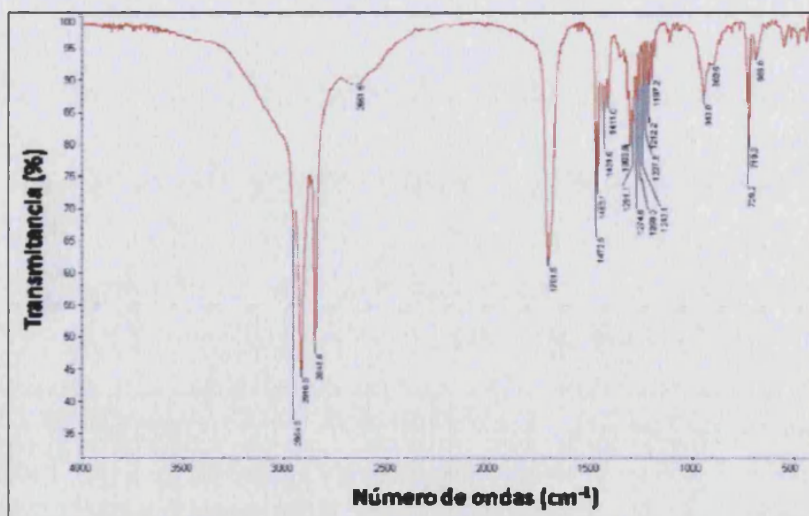


Figura 2.14.- IR del ácido behénico.

Por otra parte se llevó a cabo el estudio termogravimétrico (TGA) de (1), del surfactante AOT y del compuesto polimérico, tanto al aire como bajo atmósfera de nitrógeno, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 500 °C (Figura 2.15)

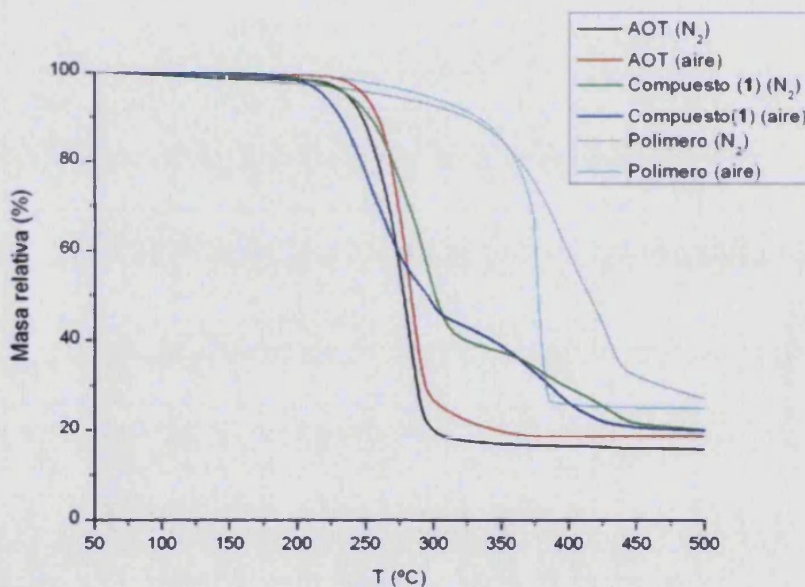


Figura 2.15.- Análisis termogravimétrico del compuesto (1).

Del estudio de los datos obtenidos podemos concluir que alrededor de 250 °C comienza la descomposición del surfactante en las nanopartículas, proceso que finaliza cerca de los 310 °C. La descomposición del polímero se inicia a continuación y de forma muy gradual hasta llegar a los 450 °C.

Por último estudiamos las características estructurales y electrónicas del hierro (II) del compuesto (1) mediante medidas de EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) y XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure). Los experimentos se realizaron utilizando un cristal monocromador de Si(220) con una resolución en energía calculada (a 7112 eV incluyendo la resolución experimental y el ancho de línea natural) de aproximadamente 1.5 eV. La temperatura de la muestra se controló en ± 0.1 K. Todos los experimentos se realizaron en modo de transmisión usando una lámina de hierro metálico para la calibración en energía y el alineamiento de los espectros individuales. La reducción y el análisis de los datos se llevaron a cabo con el paquete IFEFFIT.⁸⁷ Los experimentos de absorción de rayos X, se realizaron tanto en la muestra (1), como en el compuesto macroscópico, para conseguir información sobre el estado de carga del hierro y su coordinación local, ya que la transición de espín debería afectar a estas características.

Los espectros XANES obtenidos para los estados de EA y EB muestran pequeños pero importantes cambios en la posición de los bordes de absorción, aunque en ambos casos la posición del mismo es la esperada para Fe^{II} (Figura 2.16).

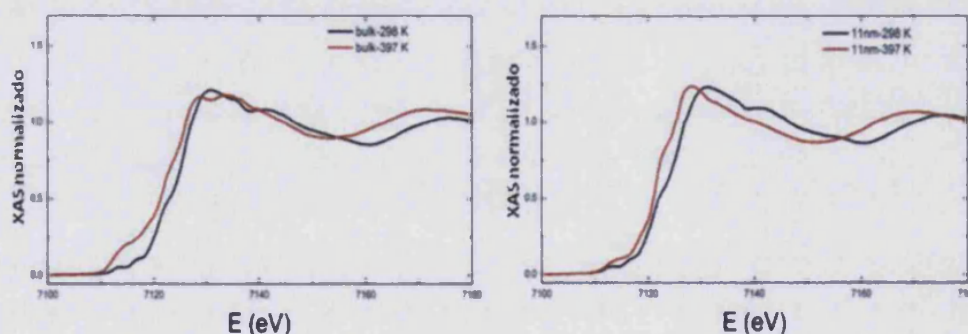


Figura 2.16.- Espectro XANES para el bulk $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ (izquierda) y muestra (1) (derecha).

El espectro EXAFS muestra oscilaciones bien definidas por encima de $k=13 \text{ \AA}^{-1}$, lo que sugiere un entorno de coordinación ordenado alrededor del hierro (Figura 2.17).

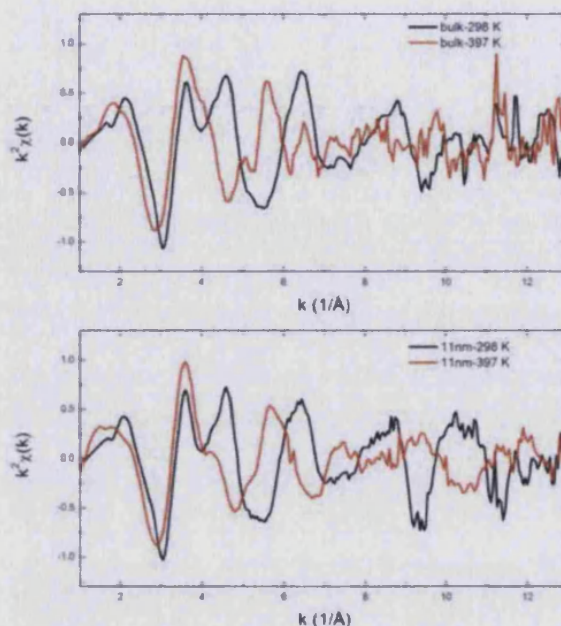


Figura 2.17.- Espectro EXAFS para el bulk $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ (arriba) y muestra (1) (abajo) a 298 K (línea negra) y 397 K (línea roja).

La transformada de Fourier del espectro EXAFS muestra señales importantes compatibles con elementos de bajo peso atómico coordinados al hierro (Figura 2.18) (caracterizadas por ubicarse a valores de $R+\phi$ por debajo de 2 \AA). A temperatura ambiente las distancias de coordinación muestran un valor principal de $1.96 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Para todas las muestras hallamos distancias prácticamente idénticas. Estos valores coinciden con los propios del estado de EB, que presenta distancias metal-ligando más cortas. Para los experimentos realizados a 397 K, se observó un aumento en la distancia de coordinación del Fe^{II} en la muestra macroscópica hasta $2.19 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Para la muestra (1) se obtuvo un resultado análogo pero con un valor más corto de $2.17 \pm 0.09 \text{ \AA}$. Esta disminución está relacionada con el tamaño de partícula, y la relación superficie/núcleo y concuerda con lo esperado para un sistema en forma de nanopartículas.

En efecto, como veremos más adelante los centros de hierro de la superficie no sufren transición de espín, permanecen en el estado de EA para todas las

temperaturas, debido a la diferente esfera de coordinación. Esta esfera de coordinación diferente, que contiene ligandos carboxilato, presenta distancias metal-ligando ligeramente más cortas que la distancia Fe-triazol, debido a la mayor electronegatividad del oxígeno (en comparación con el nitrógeno). A medida que la proporción de los átomos de la superficie aumenta, la distancia media de coordinación para los centros de hierro en EA disminuye. Esto, por supuesto, no afecta los centros de EB, ya que la transición sólo ocurre en los átomos de Fe^{II} del centro, con coordinación idéntica en todas las muestras, no importa el tamaño.

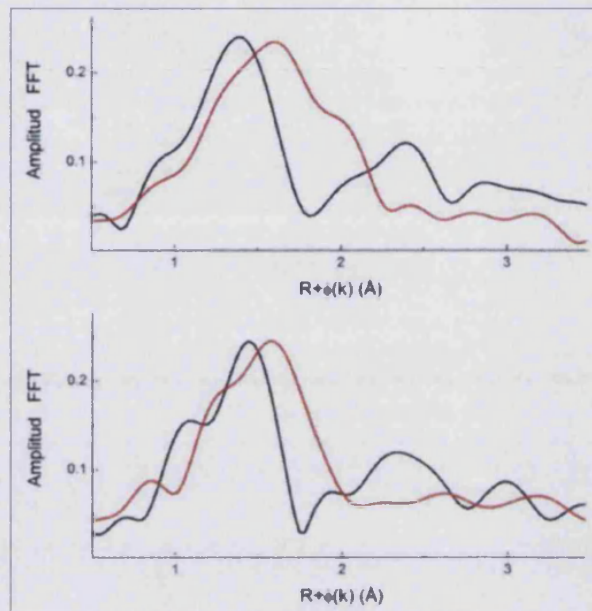


Figura 2.18.- Transformada de Fourier del espectro EXAFS para el bulk $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)$ (arriba) y muestra (1) (abajo) a 298 K (línea negra) y 397 K (línea roja).

2.2.2.3.- Medidas magnéticas.

Las medidas magnéticas se realizaron sobre la muestra sólida, obtenida tras la centrifugación de la disolución de nanopartículas, separación del sólido y secado mediante acetona.

Tal y como se observa en la Figura 2.19, la transición de espín se conserva claramente, y es casi idéntica a la obtenida para la muestra macroscópica. La transición es muy abrupta con un ciclo de histéresis térmica bien definido de unos 40

K. El momento magnético aumenta con una $T_c \uparrow$ de 386 K; cuando disminuimos la temperatura $T_c \downarrow$ tiene lugar a 343 K. Después de sucesivos ciclos de calentamiento, la transición se desplaza ligeramente hacia menores temperaturas, estabilizándose a $T_c \uparrow = 384$ K. Este cambio es opuesto al observado para la muestra macroscópica.

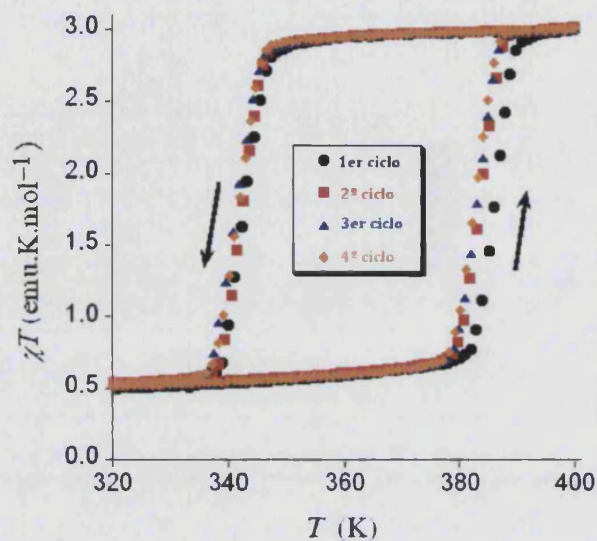


Figura 2.19.- Histéresis magneto térmica de las nanopartículas (momento magnético representado por moles de hierro).

Otra diferencia con las medidas sobre la muestra macroscópica, es el relativamente elevado momento magnético encontrado a bajas temperaturas. Esto indica una mayor proporción del estado EA a bajas temperaturas. Así, esta proporción es de alrededor del 20%, mientras que la muestra macroscópica presenta menos de un 10%. La diferencia se puede atribuir a la elevada área de superficie de las nanopartículas. Los átomos de hierro de la superficie poseen una coordinación diferente de las del interior y ello da lugar a que se mantengan en su estado de EA a todas las temperaturas.

2.2.2.4.- Medidas de espectroscopia Mössbauer en función de la temperatura.

El espectro Mössbauer indica que los parámetros hiperfinos de (1) y los de la muestra macroscópica (Figura 2.20) son similares (corrimiento isomérico: 0.44 mm/s, desdoblamiento cuadrupolar: 0.35 mm/s a 298 K para la fase de EB y corrimiento isomérico: 1.0 mm/s, desdoblamiento cuadrupolar: 2.6 mm/s a 411 K para la fase de EA).

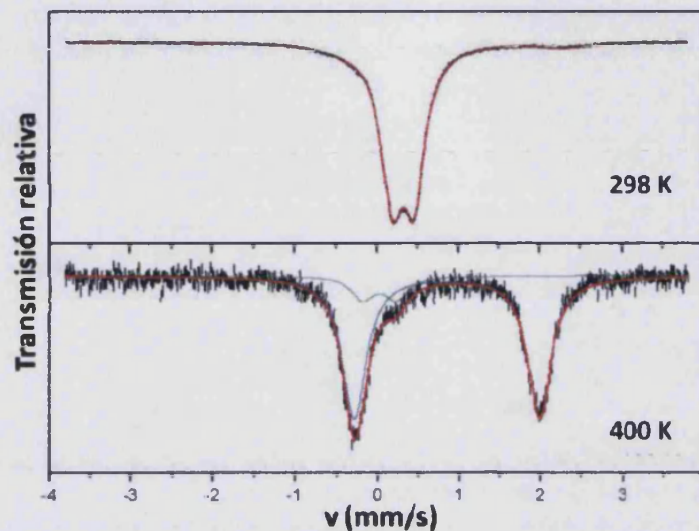


Figura 2.20.- Espectro Mössbauer de la muestra macroscópica a temperatura ambiente y a elevada temperatura.

En la figura 2.21 se muestra el scan térmico Mössbauer de las nanopartículas al calentar desde temperatura ambiente a 415 K. En esta figura también se muestran las curvas de nivel de las superficies ajustadas obtenidas en el proceso de calentamiento. Estos resultados experimentales confirman la presencia de biestabilidad magnética. Los valores de $T_{1/2}$ determinados en el proceso de ajuste son 372 K y 341 K en el proceso de calentamiento y enfriamiento respectivamente. La diferencia entre el valor obtenido para el proceso de calentamiento en comparación con las medidas de magnetometría, XANES o DSC, podría deberse a errores sistemáticos en la medida de la temperatura.

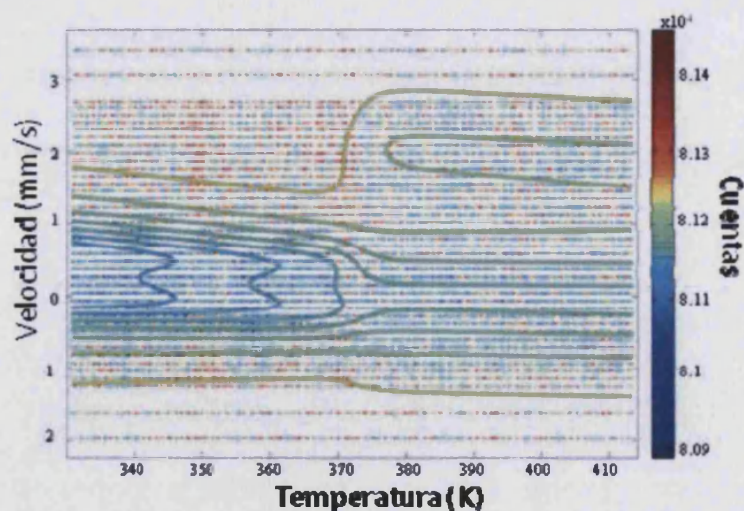


Figura 2.21.- Espectro Mössbauer de las nanopartículas calentadas desde temperatura ambiente a 415K (puntos). Las líneas continuas son las curvas de nivel de la superficie ajustada.

2.2.2.5.- Medidas de espectroscopia Raman.

Mediante espectroscopia Raman se llevó a cabo el estudio del efecto de la presión y de la excitación luminosa en (1), comparándolo con lo observado para la muestra en estado sólido.

Efecto de la presión.

El estudio se llevó a cabo sobre diferentes muestras utilizando los dos equipos de microscopía Raman descritos en el apéndice A. En todos los casos los espectros Raman se excitaron con una longitud de onda de 532 nm.

Los experimentos a altas presiones se desarrollaron utilizando celdas de tipo yunque con zafiro sintético. La máxima presión alcanzada fue de 1,5 GPa (unos 15 kbar). Las muestras sólidas se dispersaron sobre una junta de cobre, material que permite mantener condiciones pseudohidrostáticas hasta presiones moderadas (unos 10 GPa). Esta configuración permitió llevar a cabo experimentos simultáneos sobre dos muestras de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, tanto en fase sólida como en forma de nanopartículas. El espectro Raman se determinó en función de la presión alternando

la detección de la señal Raman a cada lado de la celda. En la figura 2.22 se muestra una micrografía de una de las muestras. La presión a la que estaba sometida la muestra se pudo determinar a partir de la variación de la banda Raman del zafiro que aparece a 417 cm^{-1} , cuya variación con la presión ($dw/dp = 0,20\text{ cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$) esta perfectamente determinada. Esta metodología permite conocer con exactitud la presión local a la que esta sometida la muestra, pues el espectro Raman del marcador de presión se determinar simultáneamente al de la muestra. Ello minimiza los errores en la determinación de la presión por la posible existencia de gradientes de presión dentro de la celda.

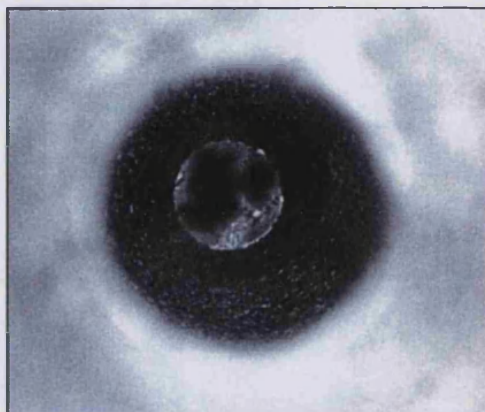


Figura 2.22.- Fotografía tomada con un microscopio óptico de una muestra de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en fase sólida. El diámetro de la punta de los zafiros utilizados para generar la presión es de unas 450 micras.

En las Figuras 2.23 a 2.26 se muestra la evolución del espectro Raman de las dos muestras de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en fase sólida y en forma de nanopartículas. En ambas figuras se puede apreciar el comportamiento esperado para la evolución de las bandas, esto es, un aumento en la frecuencia al aumentar la presión. Esta observación tiene que ver con el aumento en la constante de fuerza de los correspondientes modos de vibración.

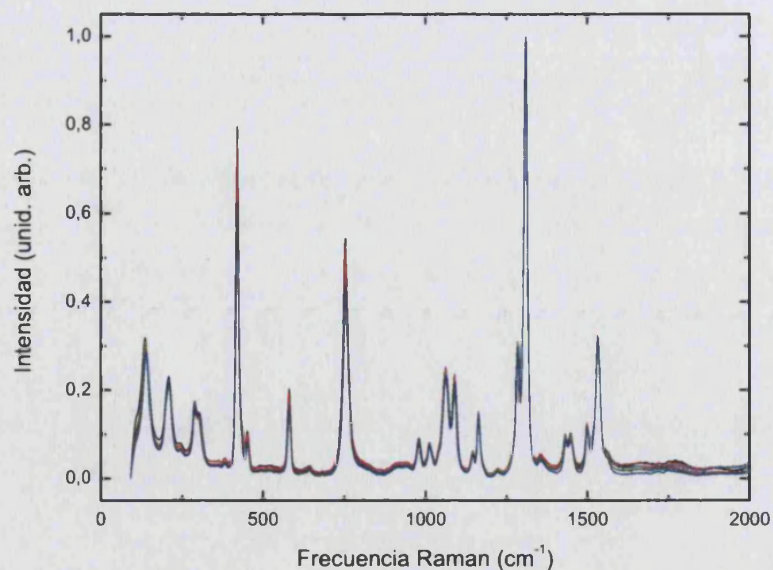


Figura 2.23.- Espectros Raman de la muestra de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) en fase sólida a diferentes presiones. Los espectros se han escalado respecto a la banda más intensa (ca. 1310 cm⁻¹)

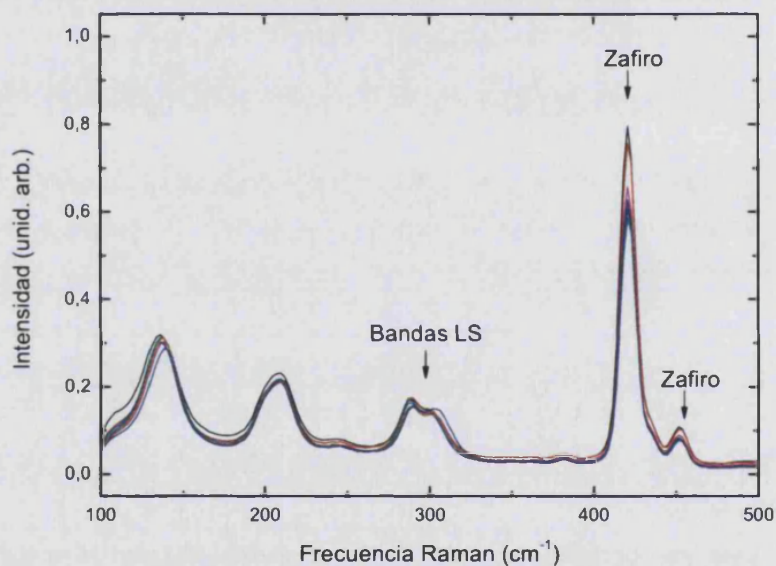


Figura 2.24.- Espectros Raman de la muestra de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) en fase sólida a diferentes presiones en la zona de interés de las bandas asignadas las vibraciones metal-ligando. En la figura se señalan las bandas características del compuesto en estado de bajo espín (EB).

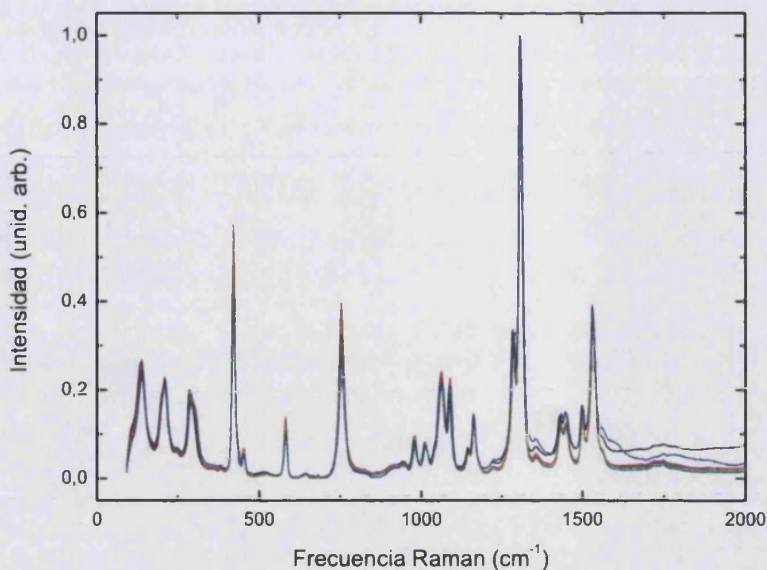


Figura 2.25.- Espectros Raman de la muestra de nanopartículas de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a diferentes presiones. Los espectros se han escalado respecto a la banda más intensa (ca. 1310 cm^{-1})

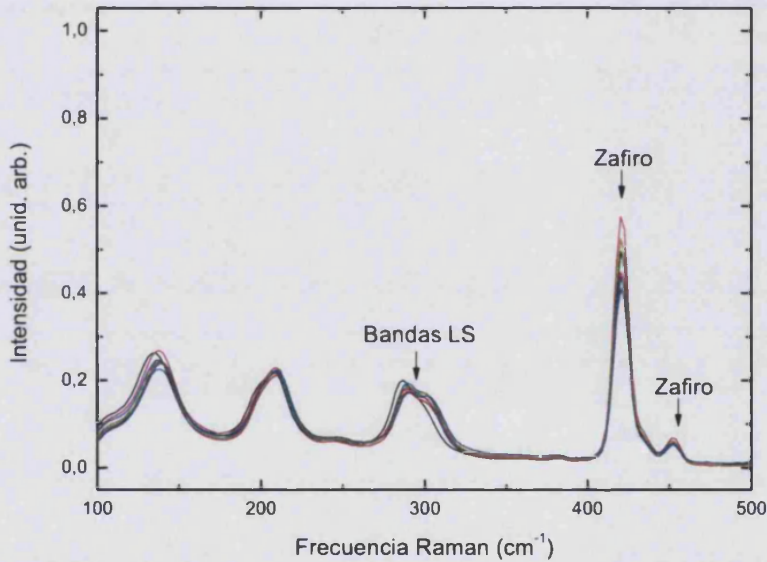


Figura 2.26.- Espectros Raman de la muestra de nanopartículas de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a diferentes presiones en la zona de interés de las bandas asignadas las vibraciones metal-ligando. En la figura se señalan las bandas características del compuesto en estado de bajo espín (EB).

Se ha analizado la variación con la presión de las bandas asociadas al compuesto en estado de bajo espín para ambas muestras. Como se observa en la

figura 2.27, no se aprecian diferencias significativas por el distinto estado de agregación de las muestras. Esto significa que la compresibilidad local del enlace metal-ligando no se ve afectada significativamente y que se pueden transferir los parámetros de compresibilidad entre ambos estados de agregación. En la figura se muestran resultados tanto en compresión como en descompresión, indicando que no existe fenómeno de histéresis alguno, algo esperable, dado que un aumento de presión no desemboca en la transición a alto espín (EA).

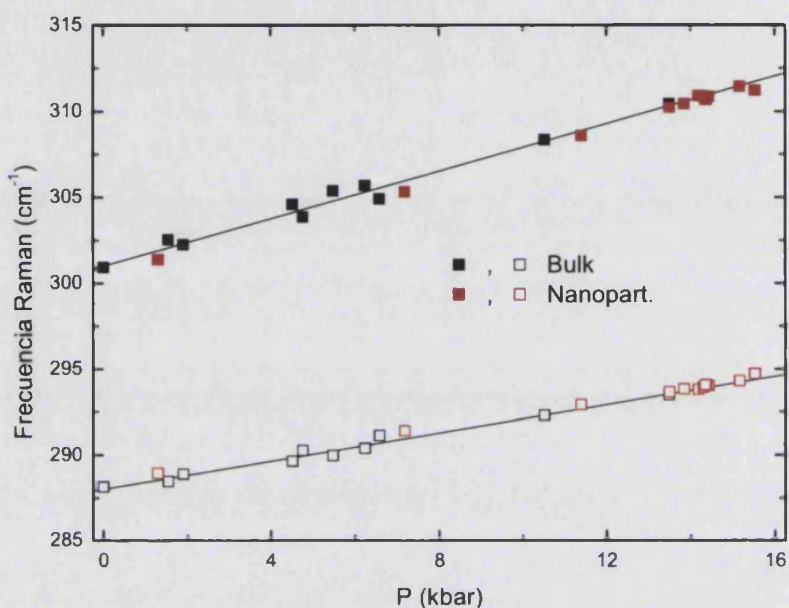


Figura 2.27.- Variación con la presión de las bandas Raman asociadas al estado de bajo espín para las muestras de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en ambos estados de agregación sólido y nanopartículas.

Efecto de la irradiación con luz.

Este estudio se llevó a cabo íntegramente con el equipo Raman confocal BWTek descrito en el apéndice A.9. La utilización de diversos filtros de densidad neutra permitieron variar de forma reproducible y sistemática la intensidad (potencia) de la radiación láser incidente sobre la muestra. En la figura 2.28 se observa que la longitud de onda de excitación coincide con el máximo de absorción de las muestras.

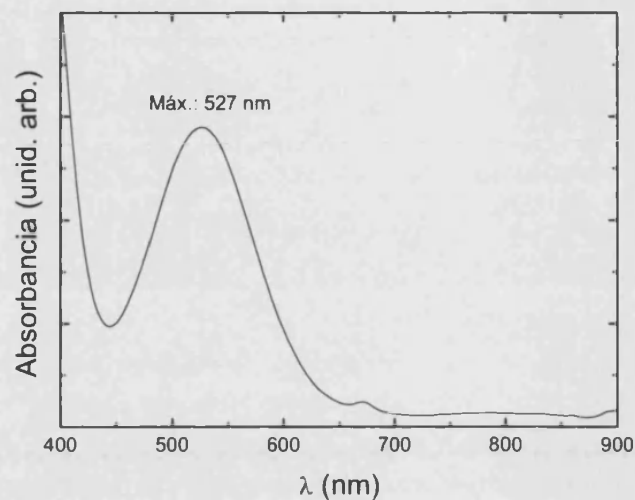


Figura 2.28.- Espectro de absorción en el visible para una muestra de nanopartículas en suspensión de *n*-octano.

Como se deduce de los resultados de las figuras 2.29 y 2.30, un aumento de la intensidad desemboca en la transición de espín. Aunque la sección eficaz de absorción de las muestras, sólida y en forma de nanopartículas, es la misma a la longitud de onda utilizada (532 nm), la diferente concentración superficial de la muestras provoca que la potencia a la que ocurre la transición EB/EA varíe significativamente en los diferentes experimentos. En ambos casos se observa que la transición EA/EB no es completa. A partir de las intensidades relativas de las bandas que aparecen alrededor de 300 cm^{-1} se deduce que la conversión es de alrededor del 90% tanto en muestra sólida como en forma de nanopartículas.

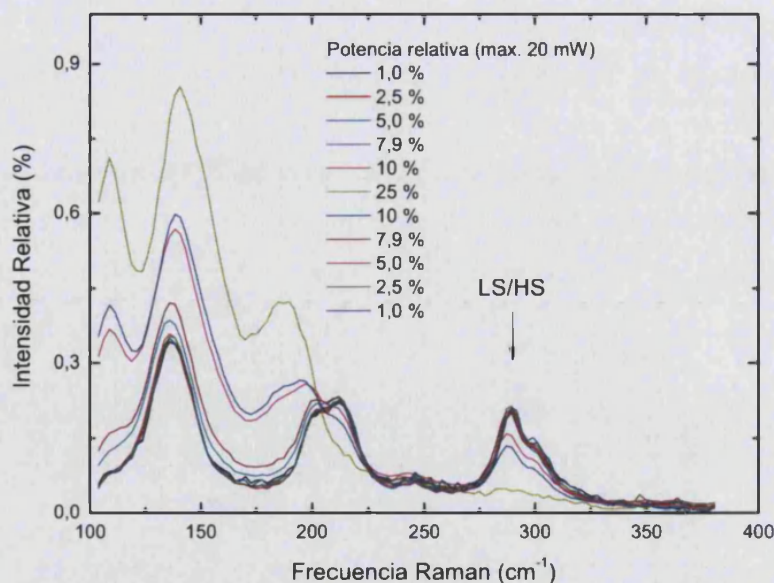


Figura 2.29.- Espectros Raman en la región de baja frecuencia, donde aparecen los fonones asociados a la transición bajo espín/alto espín. Las bandas relevantes son las que aparecen en el entorno de 300 cm⁻¹. Muestra en estado de sólido. Se muestran los resultados en aumento y disminución de intensidad para comprobar la reversibilidad de la transición.

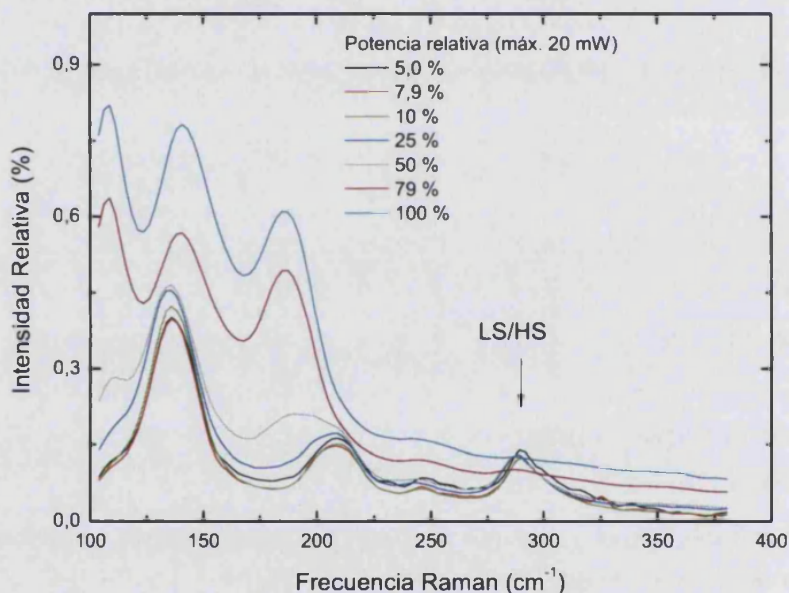


Figura 2.30.- Espectros Raman en la región de baja frecuencia, donde aparecen los fonones asociados a la transición bajo espín/alto espín. Las bandas relevantes son las que aparecen en el entorno de 300 cm⁻¹. Muestra en estado de nanopartículas. Se muestran los resultados durante el aumento de intensidad. El espectro de la muestra recuperada es prácticamente indistinguible del original, por lo que no se incluye en la figura por claridad.

Por último, cabe señalar que existe una cierta histéresis en el ciclo de aumento/disminución de potencia, tal y como se aprecia en la figura 2.31, donde se representa la intensidad relativa del fonón que aparece alrededor de 140 cm^{-1} y que no se ve apreciablemente perturbado después de la transición LS/HS. Estos resultados permiten confirmar la cuasi-reversibilidad del proceso.

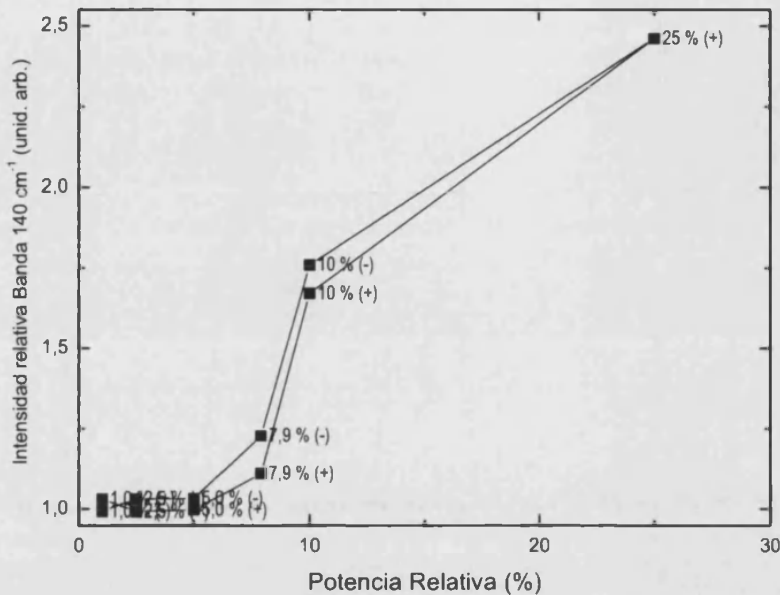


Figura 2.31.- Variación de la intensidad relativa del fonón de 140 cm^{-1} en función de la potencia relativa del láser de excitación (532 nm , máx. 20 mW). Los resultados corresponden a la muestra en estado sólido.

Nuestros resultados pueden compararse con los obtenidos recientemente por Bousseksou y colaboradores.⁸⁸

Estos autores estudiaron la conversión LS/HS mediante la iluminación de muestras policristalinas con pulsos láser de 4 ns a la misma longitud de onda (523 nm) utilizada en nuestros experimentos. Sin embargo, ellos encuentran que ambas transiciones EB/EA y EA/EB pueden ser fotoinducidas y, en efecto, sus resultados indican la existencia de histéresis ($350\text{-}380\text{ K}$, aproximadamente) en la conversión EB/EA-EA/EB.

En la Figura 2.32 se muestra una comparación de nuestros espectros Raman antes y después de la conversión con los resultados de la referencia 88 en dos experimentos donde se indujo la transición EB/EA (378 K) y EA/EB (351 K) en los

extremos del ciclo de histéresis. Resulta evidente la extrema coincidencia entre ambos resultados, lo que confirma la transformación prácticamente completa de nuestra muestra. También podemos concluir que la conversión HS/LS alcanzada por Bousseksou y col. a 351 K no es completa. Esta observación se confirma en la Figura 2.33, donde comparamos nuestros resultados con los obtenidos por Bousseksou y col. a 375 K con una conversión del 70% aproximadamente.

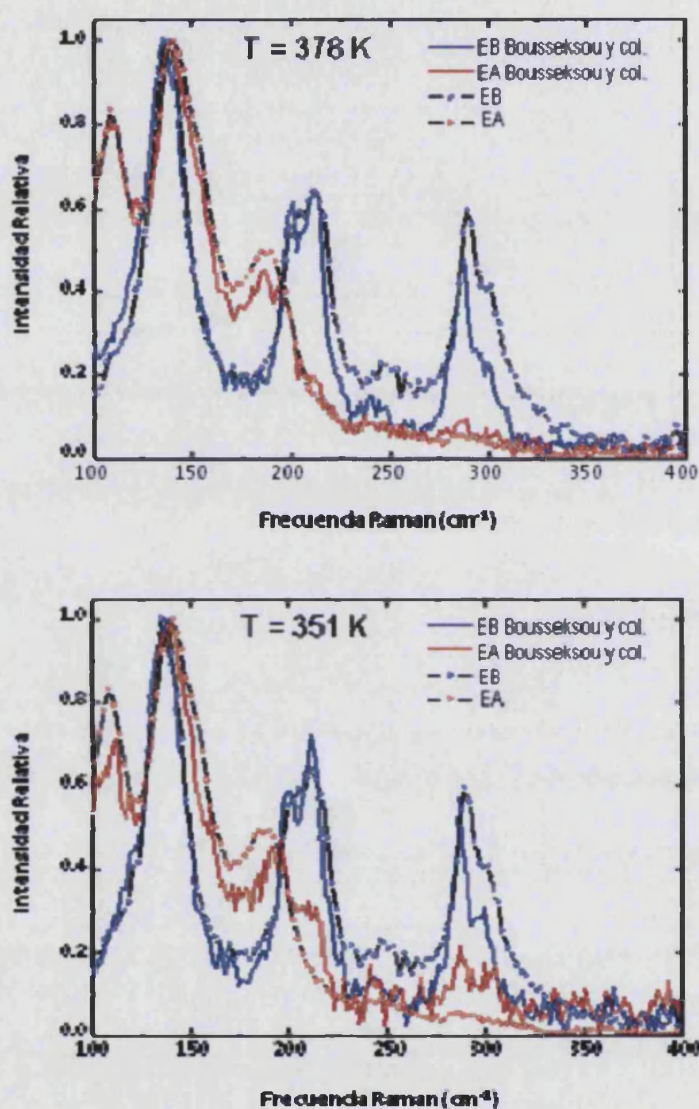


Figura 2.32.- Comparación de nuestros resultados a potencias relativas del 1% (EB) y del 25% (EA) con los obtenidos por Bousseksou y col. en ambos extremos del ciclo de histéresis en la conversión EB/EA-EA/EB. Los espectros Raman se han escalado respecto a la banda que aparece a 140 cm⁻¹ aproximadamente.

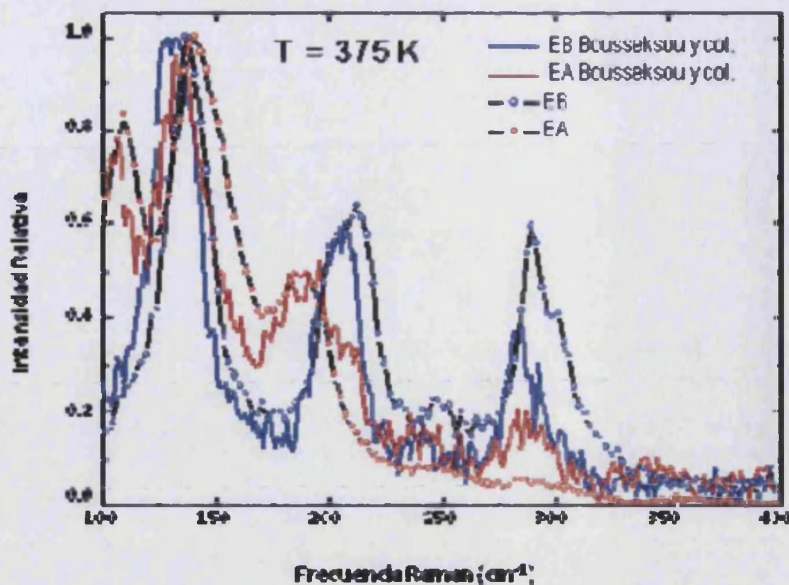


Figura 2.33. Comparación de nuestros resultados a potencias relativas del 1% (EB) y del 25% (EA) con los obtenidos por Bousseksou y col. a 375 K con una conversión EB/EA del 70%. Los espectros Raman se han escalado respecto a la banda que aparece a 140 cm^{-1} aproximadamente.

Los resultados anteriores quizás aportan mayor controversia a la interpretación del fenómeno de la transición de espín fotoinducida en estos sistemas, puesto que en ningún caso pudimos observar una transición EA/EB fotoinducida. De lo contrario, nuestra conversión no hubiera procedido de forma cuasi-reversible. Pensamos, por tanto, que durante nuestros experimentos el proceso de absorción provoca, fundamentalmente, el calentamiento de la muestra. La solución pasaría por llevar a cabo un experimento similar al de Bousseksou y col. en el centro del ciclo de histéresis (ca. 365 K), pero haciendo llegar a la muestra dos pulsos láser, el primero para provocar la transición EB/EA y el segundo para revertir el proceso. Sin embargo, la conversión incompleta (ca. 70%) alcanzada por Bousseksou y col. a 375 K parecen indicar que dicho experimento no tendría muchos visos de éxito.

En conclusión, los experimentos de espectroscopía Raman en función de la potencia del láser parecen confirmar que la transición de espín tiene un origen puramente térmico.

2.2.2.6.- Medidas de calorimetría diferencial.

Se realizaron medidas de calorimetría diferencial de barrido para evaluar las variaciones de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS) asociadas a la transición de espín de las nanopartículas. Las medidas se llevaron a cabo a temperaturas comprendidas entre 298-419 K. Se realizaron a una velocidad de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, tanto en el modo de calentamiento como en el de enfriamiento.

En la figura 2.34 se presenta la dependencia térmica de la capacidad calorífica de la muestra, junto al correspondiente comportamiento magnético.

Los parámetros termodinámicos promedio, calculados en los modos de enfriamiento y calentamiento, se presentan en la tabla 2.1. Los valores de $T_{c\uparrow}$ y $T_{c\downarrow}$ son coherentes con los obtenidos de las medidas magnéticas. El valor obtenido de ΔH entra dentro de los valores típicos para compuestos de hierro (II) con transición de espín. Sin embargo el valor de ΔS es ligeramente superior al esperado, hecho que puede estar relacionado con la fuerte naturaleza cooperativa de las transiciones.

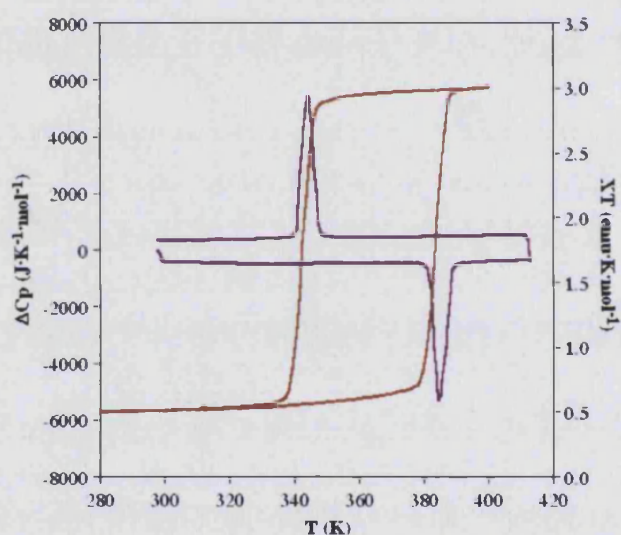


Figura 2.34.- Dependencia térmica de la capacidad calorífica C_p (morado) y del producto χT (rojo) de la muestra (1).

$T_c \uparrow$ (K)	$T_c \downarrow$ (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
384.5	344.5	28.11	77.4

Tabla 2.1.- Temperaturas críticas de transición de espín y parámetros termodinámicos de la muestra (1).

2.2.2.7.- Caracterización adicional.

Se realizó la caracterización magnética de la muestra, después de haber sido calentada a 300°C. Temperatura a la cual, según lo observado en las medidas de TGA, se descompone el surfactante sin llegar a la descomposición del polímero.

En la figura 2.35 se observa que después de este tratamiento térmico, las nanopartículas siguen manteniendo la propiedad de la transición de espín. No obstante, sus temperaturas críticas se desplazan ligeramente hacia valores menores de temperatura ($T_c \uparrow = 382$ K (primer ciclo)/ 377 K (segundo ciclo); $T_c \downarrow = 341$ K), y la transición se vuelve menos abrupta.

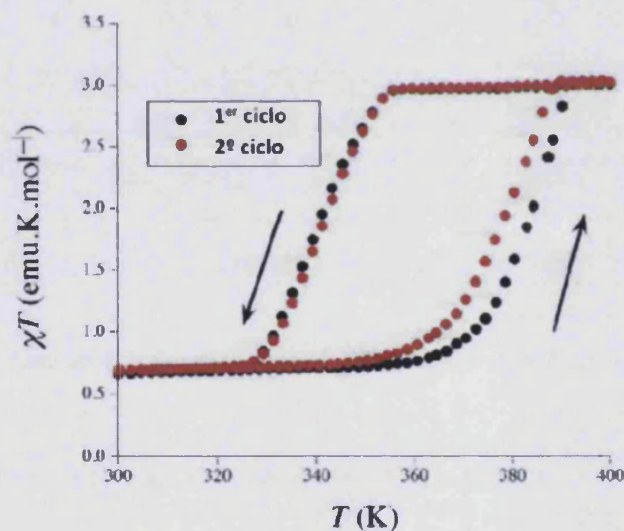


Figura 2.35.- Histéresis magneto térmica de las nanopartículas (momento magnético representado por moles de hierro) tras ser calentadas a 300 °C.

2.3.- Conclusiones

En este capítulo hemos demostrado que se puede aplicar la técnica de micelas inversas a sistemas poliméricos con transición de espín, como el $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ para controlar el crecimiento del mismo. De este modo se han obtenido nanopartículas de unos 10 nm con una estrecha distribución de tamaños.

También merecen algunos comentarios las diferencias encontradas entre nuestras nanopartículas con transición de espín y aquellas presentadas por otros grupos, en las que la histéresis térmica desaparece por debajo de 20-30 nm. Con respecto a aquellas nanopartículas basadas en sistemas tridimensionales, la diferencia en dimensionalidad puede ser de hecho la responsable de este efecto. En los sistemas tridimensionales, el tamaño del polímero de coordinación (responsable del efecto cooperativo) se reduce siguiendo un orden de r^3 , mientras que en un sistema monodimensional, como es nuestro caso, la longitud de las cadenas se reduce en r . En las nanopartículas de 10 nm, nosotros aún tenemos una longitud de cadena mayor de alrededor de 20-25 centros de hierro. Por tanto, estos resultados sugieren que en la familia de los materiales de $[\text{Fe}(\text{trz})_3]X_2$, la cooperatividad es esencialmente monodimensional.

Los resultados aparentemente contradictorios presentados por otras nanopartículas monodimensionales con transición de espín son más extraños, ya que en ambos casos se utilizó la técnica de micelas inversas. Aun así, hemos de puntualizar que las nanopartículas están basadas en un compuesto diferente (bromuro vs tetrafluoroborato o plerclorato), y van seguidas de un proceso de estabilización distinto. No hay ninguna duda que estos sutiles pero importantes cambios deben ser los responsables de las diferentes respuestas obtenidas. Por tanto, hemos de recalcar que nuestro proceso de preparación y las materiales seleccionados por nuestro grupo de investigación son los que ofrecen mayores posibilidades de cara a las aplicaciones en nanotecnología de estos nanomateriales.

Nuestros resultados son respaldados por un modelo termodinámico teórico desarrollado en 1999 por Cantin y colaboradores.⁴⁰ La transición de espín viene acompañada por un aumento en la entropía y el volumen al pasar al estado de EA. Por lo tanto, desde el punto de vista termodinámico, la fuerza directora de la

transición es la diferencia de energía libre de Gibbs entre los estados de EA y EB. El análisis de esta diferencia nos permite predecir la relativa estabilidad de estos estados y evaluar las características físicas fundamentales de la transición de espín.

En el estudio teórico se consideró una muestra de un polímero metalorgánico de hierro (II), en los que los centros de HS/LS forman dominios lineales o “cadenas” que interaccionan entre ellos, con n centros metálicos por dominio. En sistemas con una interacción intercatenaria fuerte, demostraron que para $n=1$, tiene lugar una transición gradual sin la presencia de histéresis. Pero con la aparición de dominios muy pequeños, incluso de unos pocos centros metálicos, aparece un ciclo de histéresis que sigue aumentando de forma espectacular, a medida que n aumenta (Figura 2.36). Además, la transición se vuelve abrupta tanto en el modo de calentamiento como en el de enfriamiento, y prácticamente no queda fracción residual de EB a altas temperaturas ni de EA a bajas temperaturas, es decir, la transición es casi completa.

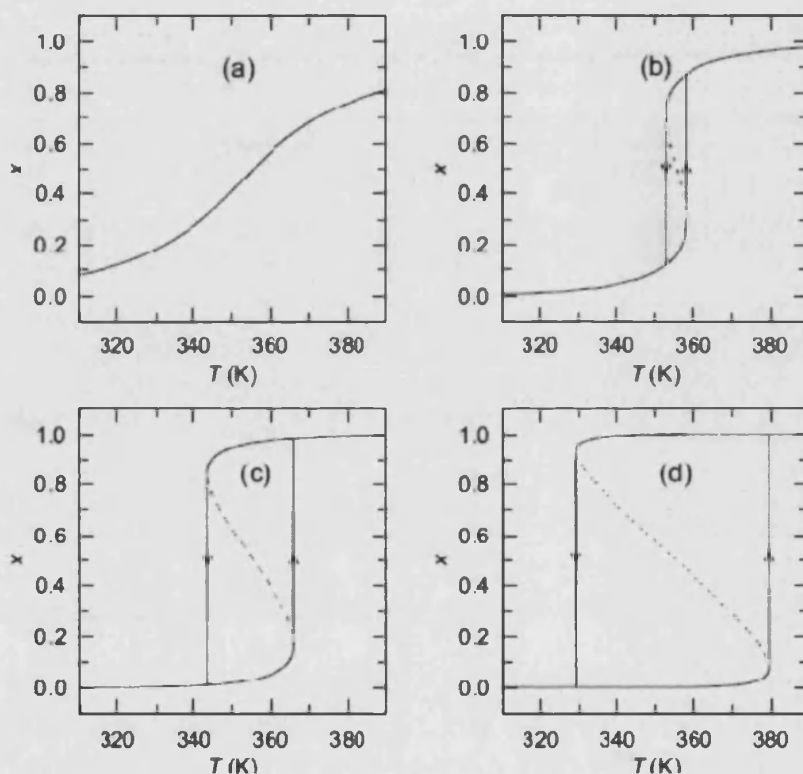


Figura 2.36.- Simulación con el modelo de Cantin de la fracción molar de espín alto (x) vs temperatura para dominios de distinto tamaño $n = 1$ (a), 2 (b), 3 (c) y 6 (d). Parámetros de la simulación: $\Delta H = 25.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S = 72.37 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\Gamma = 3.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En el mismo trabajo se presenta el estudio experimental del compuesto $[\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_y(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ para $y = 0.00, 0.01$ y 0.10 . En todos los casos se comprobó que las curvas de histéresis obtenidas como resultado de las medidas experimentales de transmisión óptica, coincidían con las calculadas mediante el modelo teórico (Figura 2.37). Según estos cálculos, para $y = 0.00$, es decir, para el caso del polímero usado para sintetizar nuestras nanopartículas, el número de centros de hierro (II) por dominio es 11. Este número es notablemente inferior al de centros metálicos contenidos en una nanopartícula de la muestra (1) (aproximadamente 4000), lo cual explica el comportamiento magnético de este sistema.

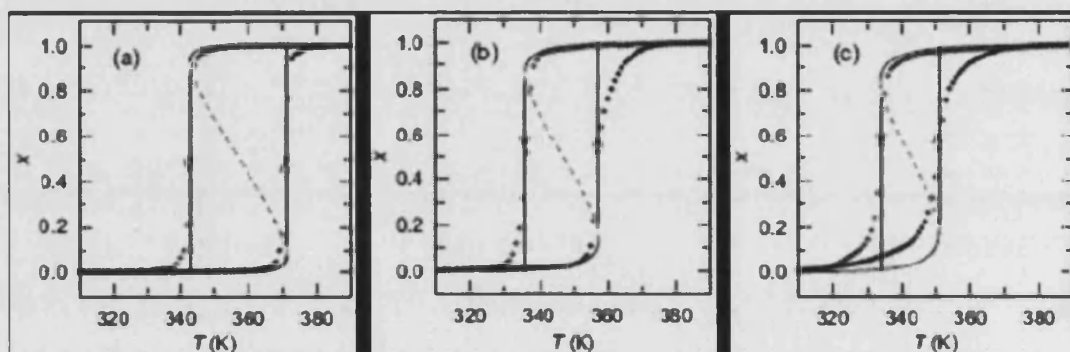


Figura 2.37.- Superposición de los datos reales de magnetismo (puntos) y simulación siguiendo el modelo de Cantin (líneas de puntos y líneas sólidas) del compuesto $[\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_y(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ para $y = 0.00$ (a), 0.01 (b) y 0.10 (c). De la simulación se calcula que el número de centros de Fe(II) por dominio es 11 (a), 7 (b) y 6 (c).

2.4.- Método experimental.

- Síntesis de la muestra (1).

Disolvemos 1 g (2,96 mmol) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 6 mL de agua, y lo añadimos a una mezcla de 10 g (22,49 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio en 100 mL de octano.

Por otra parte, disolvemos 0,614 g (8,9 mmol) de 1, 2, 4-triazol en 3 mL de etanol, y los añadimos a una mezcla de 10 g (22,49 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio en 100 mL de octano.

Estas dos disoluciones las mezclamos en un recipiente en el que previamente habíamos introducido 2 g (5,87 mmol) de ácido behénico.

Este proceso se lleva a cabo bajo atmósfera inerte.

Después de cuatro horas de agitación, filtramos la mezcla, obteniendo una disolución morada de nanopartículas de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

- Medidas de AFM.

Las imágenes de AFM fueron tomadas en un AFM comercial modelo Multimode IVa marca Veeco. Se midió en modo tapping usando puntas de silicio (Veeco Probes) de dos tipos. En el caso de las imágenes sobre superficie de oro se utilizaron puntas con una constante de fuerza de alrededor de 40 N/m y frecuencias de resonancia de alrededor de 320 kHz. Mientras que en el caso del silicio, se utilizaron puntas superafiladas con una constante de fuerza de aproximadamente 42 N/m y frecuencias de resonancia de unos. 320kHz.

Previamente a la deposición de las nanopartículas es necesario la limpieza y preparación de los sustratos.

El oro se sumerge en una disolución de isopropanol. A continuación, para la formación de terrazas atómicamente lisas, fue necesario un tratamiento térmico de las láminas de oro evaporadas (Figura 2.38).

En el caso del silicio se realizó la limpieza por sonicación. Primero en una disolución de acetona, luego en cloroformo y finalmente en isopropanol. Sonicando en cada caso durante aproximadamente dos minutos (Figura 2.39).

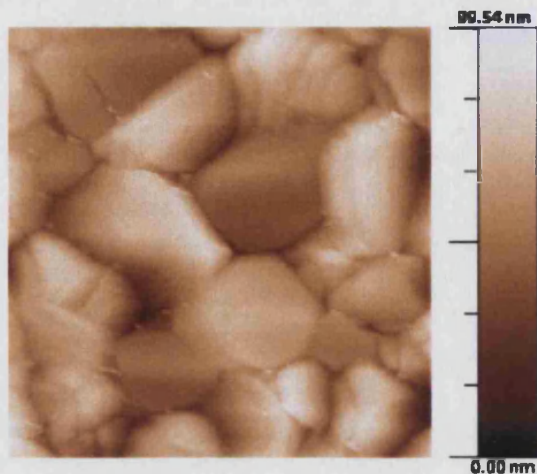


Figura 2.38.- Imagen de topografía, obtenida mediante AFM, de la superficie de oro limpia ($5 \mu\text{m}^2$).

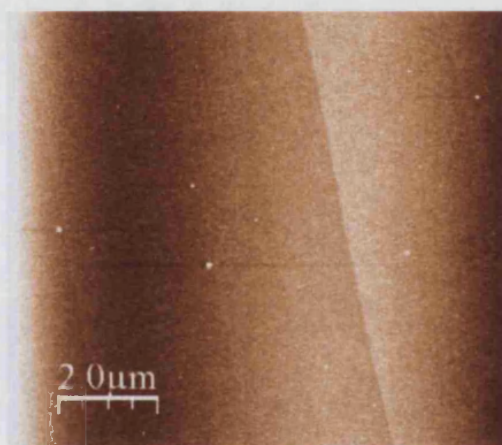


Figura 2.39.- Imagen de topografía, obtenida mediante AFM, de la superficie de silicio limpia ($2 \mu\text{m}^2$).

- *Medidas del blanco.*

Las nanopartículas que se depositaron tanto en oro como en silicio estaban disueltas en octano. Es por ello que en primer lugar se realizó un blanco sin la presencia de nanopartículas, siguiendo el mismo proceso que posteriormente se siguió para la muestra (1).

En las imágenes nos pueden apreciarse formaciones esféricas, que por su forma podrían confundirse con nanopartículas. Sin embargo, el menor tamaño de estos artefactos producidos por el disolvente permite distinguirlos de las nanopartículas (Figura 2.40).

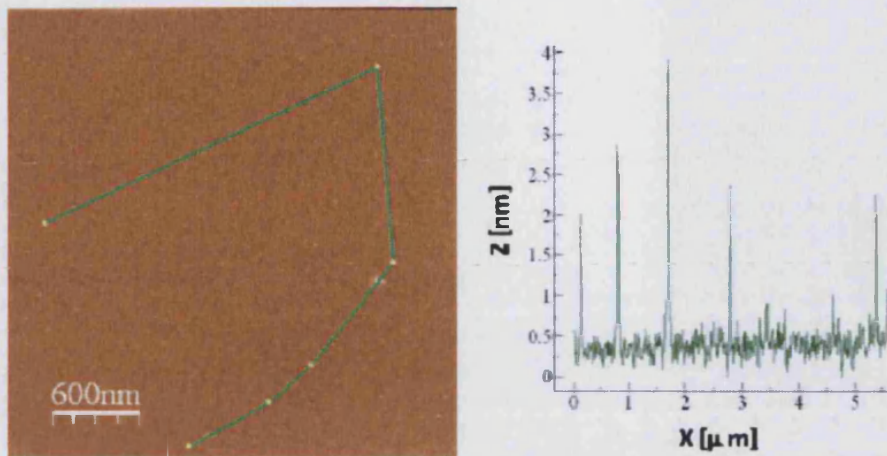


Figura 2.40.- Imágenes de AFM de la superficie de silicio tratada con octano.

Por otra parte, si se deposita una disolución no diluida de la muestra (1) sobre la superficie de silicio, se observa claramente la presencia de una gran cantidad de nanopartículas (figura 2.41).

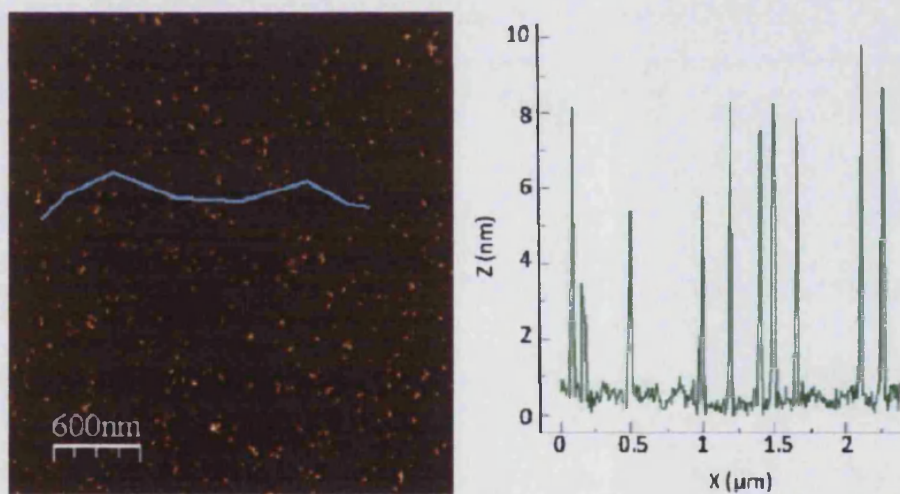


Figura 2.41.- Imágenes de AFM de una deposición de la muestra madre de nanopartículas sobre una superficie de silicio.

- *Deposición sobre oro.*

La muestra fue preparada mediante inmersión del sustrato de oro en una suspensión diluida de la muestra (1) en n-octano durante unos 2 minutos. A continuación la superficie fue enjuagada en primer lugar con octano y secada con una corriente de nitrógeno gas; luego fue enjuagada con acetona y secada también con una corriente de nitrógeno gas.

- *Deposición sobre silicio.*

En este caso las suspensiones de la muestra (1) en octano fueron dializadas antes de la deposición. Las muestras se prepararon mediante inmersión del sustrato de silicio en una suspensión diluida de la muestra (1) en octano durante unos segundos. A continuación, el sustrato fue enjuagado mediante inmersión en n-octano puro y finalmente secado con una corriente de nitrógeno gas.

- Medidas de EXAFS y XANES.

La muestra fue preparada mezclando alrededor de 5 mg de nanopartículas en sólido, con unos 10-15 mg de nitruro de boro. Después de mezclarlos suavemente y con cuidado, la muestra se compactó hasta obtener un espesor de menos de 1 mm. Las muestras fueron expuestas durante unos 30 minutos a la radiación con el haz de rayos-X, y como es habitual, se adquirieron tres medidas independientes para cada muestra.

- Medidas de espectroscopia Mössbauer.

El montaje experimental para un scan térmico Mössbauer consiste en un sistema convencional de selección de altura de pulso, un sistema comercial de dirección y dos módulos NIM recientemente desarrollados que se encuentran interconectados en serie con un ordenador. El primero de ellos es un amplificador de velocidad constante, programable,⁸⁹ que reemplaza al más habitual amplificador. Este módulo permite la adquisición independiente de cada canal del espectro basada en

una estrategia de velocidad constante, por lo que se puede realizar una adquisición parcial de espectros Mössbauer en regiones determinadas.

El segundo módulo es un interfaz análogo de entrada y salida usado para registrar la temperatura y controlar una fuente lineal DC, que se usa para modificar la temperatura de la muestra.

Ambos módulos NIM se comunican en serie con el ordenador que está operado por un sistema de programación de alto nivel que permite la interacción directa con "hardware". Previamente se desarrolló un sistema interactivo para visualizar la información y analizar los datos. De esta forma el amplificador programable y el control de temperatura se pueden utilizar y reprogramar según se requiera.

El scan térmico Mössbauer y la espectroscopia convencional Mössbauer fueron obtenidas con una fuente de $^{57}\text{CoRh}$ (25 mCi).

Ambas calibraciones se hicieron registrando un espectro completo de $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente.

El tiempo total del experimento fue de 80 horas. Se monitorearon secuencialmente 47 canales (correspondientes a 47 señales diferentes en el espectro Mössbauer) más un canal de referencia para el conteo utilizando un tiempo de integración de 8 segundos por canal. Se analizaron los datos como superficie de absorción frente a velocidad y temperatura, usando una función apropiada.

Nanopartículas con transición de espín basadas en el polímero [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)

2.5.- Bibliografía

1. Victor K. LaMer, R. H. D., *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847-4854.
2. Mullin, J. W., *Crystallization*. Third ed.; Oxford University Press: 1997.
3. Reiss, H., *Journal of Chemical Physics* **1951**, *19*, 482.
4. Dmitri V. Talapin, A. L. R., Markus Haase, and Horst Weller, *Journal of Chemical Physics B* **2001**, *105*, 12278-12285.
5. Mathias Brust, M. W., Donald Bethell, David J. Schiffrin, Robin Whyman, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 801.
6. Caruso, D. I. G. a. F., *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 6846-6852.
7. B. V. Enüstün, J. T., *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 3317-3328.
8. Turkevich, J., *Gold Bulletin* **1985**, *18*, 125-131.
9. G., F., *Nature Physical Science* **1973**, *241*, 20-22.
10. Yasuro Niidome, K. N., Hideya Kawasaki and Sunao Yamada, *Chem. Commun.* **2003**, 2376-2377.
11. J. P. Abid, A. W. W., P. F. Brevet and H. H. Girault, *Chem. Commun.* **2002**, 792-793.
12. Zhu Yingjie, Q. Y., Zhang Manweia, Chen Zuyaoa, Lu Binb and Wang Changsui, *Materials Letters* **1993**, *17*, 314-318.
13. Arnim Henglein, D. M., *Langmuir* **1998**, *14*, 7392-7396.
14. J. Kimling, M. M., B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 15700-15707.
15. Massart, R., *IEEE Transactions on Magnetics* **1981**, *17*, 1247-1248.
16. Masato Tominaga, M. M., Kazuki Soejima, Isao Taniguchi, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *299*, 761-765.
17. Weissleder, R. Monocrystalline iron oxide particles for studying biological tissues. 5492814, 20 February 1996, 1996.
18. Hiroyuki Itoh, T. S., *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *265*, 283-295.
19. Deepa Thapa, V. R. P., M. B. Kurup, S. K. Malik, *Materials Letters* **2004**, *58*, 2692-2694.
20. Heath Pardoe, W. C.-a., Timothy G. St. Pierre, Jon Dobson, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, *225*, 41-46.
21. Lucia Babes, B. D., Gisèle Tanguy, Jean Jacques Le Jeune and Pierre Jallet, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *212*, 474-482.

22. Tartaj, P. M., M. P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Gonzalez-Carreno, T.; Serna, C. J., *Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles*. Elsevier: Amsterdam., 2006; Vol. 16.
23. R. Massart, V. C., *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **1987**, *84*.
24. D. K. Kim, Y. Z., W. Voit, K. V. Rao, M. Muhammed, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, *225*, 30-36.
25. Jean-Claude Bacri, R. P., Dominique Salin, Valérie Cabuil, René Massart, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1990**, *85*, 27-32.
26. R. Massart, J. R., V. Cabuil, *Brazilian Journal of Physics* **1995**, *25*, 135-141.
27. S. Neveu-Prin, V. C., R. Massart, P. Escaffre, J. Dussaud, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1993**, *122*, 42-45.
28. N. Fauconnier, A. B., J. Roger and J. N. Pons, Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium In *Progress in Colloid and Polymer Science*, Heidelberg, S. B., Ed. 1996; Vol. 100, pp 212-216.
29. N. Fauconnier, A. B., J. Roger and J. N. Pons, *Journal of Molecular Liquids* **1999**, *83*, 233-242.
30. J. Roger, J. N. P., R. Massart, A. Halbreich, J.C. Bacri, *The European Physical Journal - Applied Physics* **1999**, *5*, 321-325.
31. An-Hui Lu, E. L. S., Ferdi Schüth., *Angew. Chem. Int. End. Engl.* **2007**, *46*, 1222-1244.
32. Jörg Rockenberger, E. C. S., and A. Paul Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 11595-11596.
33. Dorothy Farrell, S. A. M., and Jess P. Wilcoxon, *Journal of Chemical Physics B* **2003**, *107*, 11022.
34. Nikhil R. Jana, Y. C., and Xiaogang Peng, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3931-3935.
35. Anna C. S. Samia, K. H., John A. Schlueter, Chang-Jin Qin, J. Samuel Jiang, Samuel D. Bader, and Xiao-Min Lin, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4126-4127.
36. Yang Li, M. A. a. P. O. B., *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2175-2180.
37. Taeghwan Hyeon, S. S. L., Jongnam Park, Yunhee Chung, and Hyon Bin Na, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 12798-12801.
38. Shouheng Sun, H. Z., David B. Robinson, Simone Raoux, Philip M. Rice, Shan X. Wang,§ and Guanxiong Li, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 273-279.
39. Frédéric Dumestre, B. C., Catherine Amiens, Philippe Renaud, and Peter Fejes, *Science* **2004**, *303*, 821-823.
40. C. Cantin, J. K., A. Marbeuf, and D. Mikailitchenko, *The European Physical Journal B* **1999**, *12*, 525-540.

41. Jongnam Park, J. J., Soon Gu Kwon, Youngjin Jang, and Taeghwan Hyeon, *Angew. Chem. Int. End. Engl.* **2007**, *46*, 4630-4660.
42. Timothy J. Trentler, T. E. D., Jane F. Bertone, Aarti Agrawal, and Vicki L. Colvin, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 1613-1614.
43. N. Pinna, G. G., M. Antonietti, M. Niederberger, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 2196-2200.
44. J. Joo, S. G. K., J. H. Yu, T. Hyeon, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1873-1877.
45. Goel S. C.; Chiang, M. Y. G., P. C.; Buhro, W. E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *271*, 3-13.
46. Steunou, N. R., F.; Boubekeur, K.; Maquet, J.; Sanchez, C., *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1079-1086.
47. Garnweitner, G. A., M.; Niederberger, M., *Chem. Commun.* **2005**, 397-399.
48. Hengbo Yin, Y. W., Takayuki Kitamura, Takayuki Sumida, Yasuchika Hasegawa and Shozo Yanagida, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 378-383.
49. Toshiyuki Masui, H. H., Ryo Hamada, Nobuhito Imanaka, Gin-ya Adachi, Takao Sakata and Hirotarō Mori, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 622-627.
50. Qing Peng, Y. D., Zhaoxiang Deng, Xiaomin Sun, and Yadong Li, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3840-3841.
51. Xianhui Chen, R. F., *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 802-805.
52. Junqing Hu, Q. L., Kaibin Tang, Yitai Qian, Qingyi Lu, Kaibin Tang, Yitai Qian, Guien Zhou and Xianming Liu, *Chem. Commun.* **1999**, 1093-1094.
53. Jianping Xiao, Y. X., Yujie Xiong, Rui Tang and Yitai Qian, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1417-1420.
54. Ujjal K. Gautam, R. S., Michael Rajamathi, Fiona Meldrum and Peter Morgan, *Chem. Commun.* **2001**, 629-630.
55. John, C. J. O. c. C. S. C. S. E. C. S. L. G. I. V. T., *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1999**, *335*, 423-442.
56. L. Liz, M. A. L. Q., J. Mira and J. Rivas *Journal of Materials Science* **1994**, *29*, 3797-3801.
57. Pierre A. Dresco, V. S. Z., Richard J. Gambino, Benjamin Chu, *Langmuir* **1999**, *15*, 1945-1951.
58. Laure Catala, D. B., Yoann Prado, Alexandre Gloter, Odile Stlphan, Guillaume Rogez, and Talal Mallah, *Angew. Chem. Int. End. Engl.* **2008**, *48*, 183-187.
59. Mark M. Stecker, G. B. B., *Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 6519-6544.
60. G. T. Dimitrova, T. F. T., P. F. Luckham, and M. R. Kipps, *Langmuir* **1996**, *12*, 315-318.
61. P. Barnickel, A. W., W. Sager, H. -F. Eicke, *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, *148*, 80-90.
62. Carpenter, E. University of New Orleans, New Orleans, LA, 1999.

63. C. Petit, P. L., M. P. Pileni, *Langmuir* **1991**, *7*, 2620-2625.
64. Onur Döker, E. B., Ülkü Mehmetoglu, Ayla Çalimli, *Reviews on Advanced Materials Science* **2003**, *5*, 498-500.
65. Tan W, S. S., Z Peng, R Tapeç, J Dobson Coated nanoparticles. 6548264, 2003.
66. Everett E. Carpenter, C. T. S., and Charles J. O'Connor, *Journal of Applied Physics* **1999**, *85*, 5184.
67. Chao Liu, B. Z., Adam J. Rondinone, and Z. John Zhang, *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 1141-1145.
68. Sébastien Baucher, J. F., Mei Li, Erik Dujardin, Stephen Mann., *Nano letters* **2000**, *2*, 225-229.
69. Kahn, O.; Martinez, C. J., *Science* **1998**, *279*, 44-48.
70. Ana B. Gaspar, V. K., Maksym Seredyuk and Philipp Gütllich, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 2661-2676.
71. F. Volatron, L. C., E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6584.
72. I. Boldog, A. B. G., V. Martínez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. End. Engl.* **2008**, *47*, 6433.
73. Víctor Martínez, I. B., Ana Belén Gaspar, Vadim Ksenofontov, Ashis Bhattacharjee, Philipp Gütllich and José Antonio Real, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4271-4281.
74. Eugenio Coronado, J. R. G.-M., María Monrabal-Capilla, Javier García-Martínez, Pablo Pardo-Ibañez, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1359-1361.
75. Létard, J.-F. N., Olivier; Daro, Nathalie. NANOPARTICLES OF A SPIN TRANSITION COMPOUND. WO/2007/065996, 14-6-2007, 2007.
76. Virginie Niel, J. M. M.-A., M. Carmen Muñoz, Ana Belén Gaspar, and José Antonio Real, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838-3839.
77. Haasnoot, J. G., *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *200-202*, 131-185.
78. T. Forestier, S. M., N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J. F. Létard, *Chem. Commun.* **2008**, 4327-4329.
79. Main Michalowicz, J. M., Bernard Ducourant, Denis Cracco, and Olivier Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1833-1842.
80. A. Michalowicz, J. M. a. O. K., *Journal of Physics IV* **1997**, *7*, 633-635.
81. Krober, J.; Audiere, J. P.; Claude, R.; Codjovi, E.; Kahn, O.; Haasnoot, J. G.; Groliere, F.; Jay, C.; Bousseksou, A.; Linares, J.; Varret, F.; Gonthiervassal, A., *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1404-1412.
82. Pileni, M. P., *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 6961-6973.

83. Brian L. Cushing, V. L. K., and Charles J. O'Connor, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 3893-3946.
84. Shouheng Sun, C. B. M., Dieter Weller, Liesl Folks, Andreas Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989-1992.
85. Yang, Y. W. a. H., *Chem. Commun.* **2006**, 2517-2624.
86. Ricardo García, R. M. a. R. P., *Nature Materials* **2007**, *6*, 405-411.
87. Newville, M., *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, *8*, 322-324.
88. Nawel Ould Moussa, D. O., Víctor Martínez García, Gábor Molnár, Koichiro Tanaka, Ana B. Gaspar, José Antonio Real, Azzedine Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 156-159.
89. A. Veiga, N. M., P. Mendoza Zélis, G. A. Pasquevich and F. H. Sánchez, *Hyperfine interactions* **2006**, *167*, 905-909.

CAPÍTULO 3:

**Modificación del tamaño y
las propiedades
magnéticas
de las nanopartículas
con transición de espín**

CAPÍTULO 3: Modificación del tamaño y las propiedades magnéticas de las nanopartículas con transición de espín.

3.1.- Introducción

El proceso de preparación y estabilización de nanopartículas con transición de espín descrito en el capítulo anterior, representa, como ya se ha señalado, un hito en el campo de la nanociencia, ya que permite por primera vez el desarrollo de partículas biestables de tamaños nanométricos, donde un cambio en el estado de espín puede ser determinado mediante el estudio de las propiedades magnéticas y ópticas. A partir de estos resultados, dos cuestiones quedan pendientes para determinar si esta vía sintética es efectivamente general. Por una parte, debemos estudiar si esta preparación nos ofrece la posibilidad de controlar el tamaño de las nanopartículas, especialmente hacia tamaños más pequeños para determinar si efectivamente la transición de spin se ve afectada. Por otro lado, debemos tratar de controlar la posición de la histéresis térmica, con el objetivo de acercarse a temperaturas más próximas a la temperatura ambiente. En las nanopartículas descritas en el capítulo anterior el efecto memoria aparece a temperaturas por encima de los 60 °C, lo que dificulta *a priori* su incorporación en dispositivos reales para futuras aplicaciones.

En relación con la variación de tamaño de las nanopartículas, el procedimiento que seguimos para alcanzar este objetivo consiste en cambiar los parámetros químicos que intervienen en el crecimiento de las micelas inversas, fundamentalmente modificando las proporciones relativas surfactante/agua, que será la responsable de determinar el tamaño de las micelas.

De hecho se ha establecido una relación¹ entre ω_0 ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Surfactante}]$) y el radio micelar, R_M . Si consideramos el volumen de la micela, V_M , como:

$$V_M = \frac{4\pi R_M^3}{3} = n_S V_S + n_W V_W \quad (1)$$

Donde n_S y n_W son los moles de surfactante y de agua respectivamente; y V_W es el volumen de agua de la micela.² Si suponemos que el área superficial de la micela, Σ_M , viene determinada únicamente por el surfactante, entonces:

$$\Sigma_M = 4\pi R_M^2 = n_S \Sigma_S \quad (2)$$

Donde Σ_S es el área molar interfacial en la frontera entre el surfactante y el disolvente. Puesto que el volumen en este modelo es fijo, obtenemos:

$$\omega_0 = \frac{[H_2O]}{[Surfactante]} = \frac{n_W}{n_S} \quad (3)$$

Combinando las ecuaciones (1) y (3):

$$R_M = \frac{3V_S}{\Sigma_S} + \frac{3V_W \omega_0}{\Sigma_S} \quad (4)$$

Experimentalmente se ha observado que R_M varía linealmente con el contenido de agua en diversos sistemas micelares de AOT o CTAB, por encima de un valor crítico de ω_0 alrededor de 10, por debajo del cual V_S , V_W y Σ_S también aumentan al aumentar ω_0 .^{3,4} Por tanto, el tamaño de gota de agua en el corazón de la micela inversa puede ser controlado ajustando la proporción $[H_2O]/[Surfactante]$, siempre que $\omega_0 \geq 10$.

En relación con el control de la posición de la histéresis térmica con el fin de alcanzar un efecto memoria a temperatura ambiente, el procedimiento que seguiremos para lograr este objetivo consistirá en cambiar la composición química de los componentes de las nanopartículas. Es bien conocido que la biestabilidad de los compuestos de hierro con triazol aparece a temperaturas más próximas a la temperatura ambiente cuando se utilizan derivados del triazol, del tipo 4-amino-1, 2, 4-triazol. O. Kahn y colaboradores⁵ describieron que una pequeña proporción de este ligando en la síntesis del compuesto $[Fe(trz)_{3-x}(NH_2-trz)_x](ClO_4)_2$ hace que las temperaturas de transición pasen de 383 a 304 K (en subida) y de 345 a 288 K (en bajada). Siguiendo estos antecedentes, hemos intentado la síntesis de nanopartículas del compuesto $[Fe(trz)_{3-x}(NH_2-trz)_x](ClO_4)_2$ para diferentes valores de x .

Otro método químico para disminuir la temperatura de transición es el dopaje de los compuestos con iones metálicos de tamaño parecido al Fe^{2+} que no presenten transición de espín, como por ejemplo, el ion Zn^{2+} . Este método lo que hace químicamente es disminuir el tamaño de la red cristalina con capacidad para llevar a cabo la transición de espín, debido a la presencia aleatoria de iones inertes. Esto disminuye la dimensionalidad/cooperatividad del sistema, íntimamente

relacionada con las temperaturas de transición, que tenderán a disminuir en magnitud. Esta estrategia la hemos utilizado con el compuesto original $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.⁶

3.2.- Resultados y discusión.

A) Variación del tamaño de las nanopartículas

A.1- Síntesis

Para conseguir un control sobre el tamaño de las nanopartículas, se probaron diferentes ratios $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$. Observamos que si aumentamos la cantidad de AOT un 50% respecto de la cantidad de agua se consigue un desplazamiento del tamaño de partícula hacia diámetros menores, con una media de 6 nm. (Compuesto (2)). Sin embargo éste parece el límite de nuestra preparación, ya que incrementando la cantidad de AOT ya no se obtienen nanopartículas, sino que provoca una precipitación rápida del producto policristalino.

A.2. Caracterización

A.2.1.- Distribución de tamaños.

Al igual que en el caso de (1), la distribución de tamaños de la muestra (2) fue estudiada directamente mediante dispersión dinámica de luz (DLS), usando un equipo Malvern DTS Zetasizer. Una suspensión de un día de antigüedad, previamente filtrada, presenta un único pico estrecho en 6 ± 3 nm, (Figura 3.A.1). Todas las medidas presentaron una estrecha distribución de tamaños demostrando la elevada selectividad del proceso de síntesis. En la tabla 3.A.1 comparamos la distribución de tamaños obtenida de una suspensión de nanopartículas de un día de antigüedad, previamente filtradas, del compuesto (1), con otra del compuesto (2).

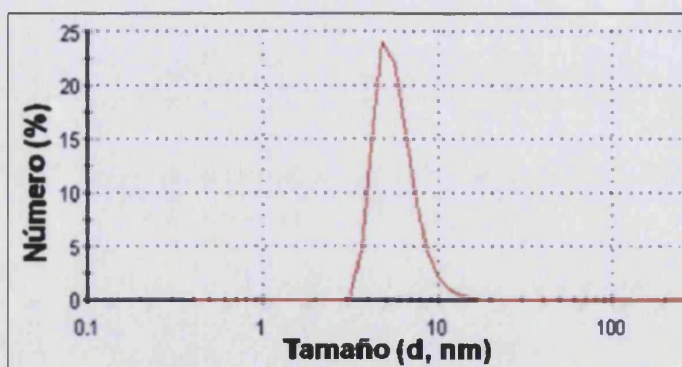


Figura 3.A.1.- Gráfica de distribución de tamaños del compuesto (2).

Compuesto	Estequiometría	Longitud diámetro principal
1	$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	11 ± 5 nm
2	$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	6 ± 3 nm

Tabla 3.A.1.- Distribución de tamaños de las muestras (1) y (2).

Una segunda estimación del tamaño de las nanopartículas fue obtenida a partir de imágenes del microscopio de transmisión electrónica (Figura 3.A.2). En ellas se observa una distribución regular de nanopartículas más o menos esféricas y tamaños menores de 10 nm, equivalentes a los obtenidos mediante DLS.

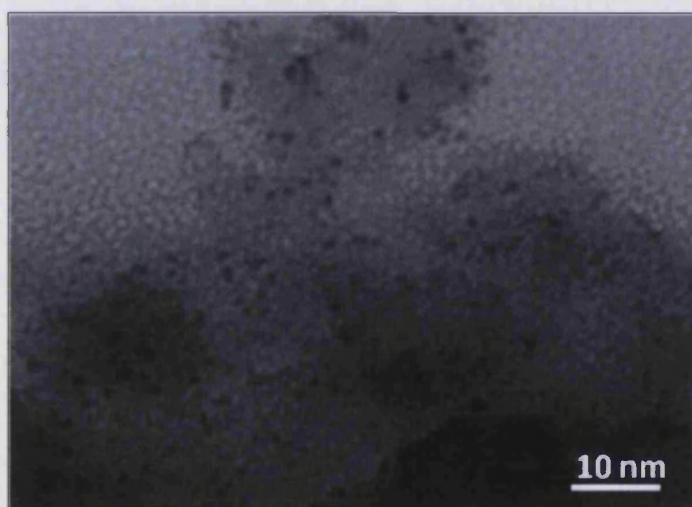


Figura 3.A.2.- Imagen de TEM de la muestra (2).

A.2.2.- Estructura y composición

Se realizaron medidas de espectroscopia infraroja del compuesto (2) (Figura 3.A.3). Podemos observar una banda muy intensa y ancha alrededor de 1736 cm^{-1} , combinación de la banda debida a la presencia del grupo carbonilo en el AOT (1735.8 cm^{-1}) y en el ácido behénico (1701.9 cm^{-1}), lo que confirma de nuevo la presencia del ácido behénico como surfactante en la superficie de las nanopartículas.

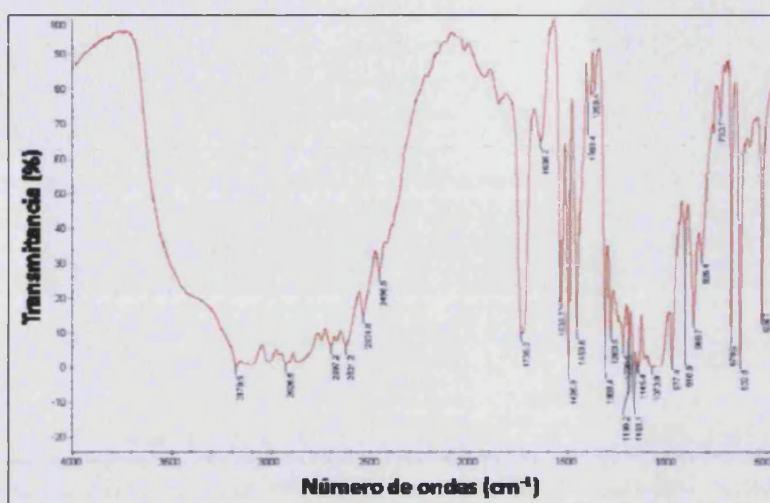


Figura 3.A.3.- IR del compuesto (2).

Por otra parte se llevó a cabo el estudio termogravimétrico (TGA) del compuesto (2), tanto al aire como bajo atmósfera de nitrógeno, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 500 °C (Figura 3.A.4). Nuestra finalidad era comprobar que este compuesto es estable en el intervalo de temperaturas en el que se produce la transición.

Del estudio de los datos obtenidos podemos concluir que alrededor de 210 °C comienza la descomposición del surfactante en las nanopartículas, proceso que finaliza cerca de los 300 °C . La descomposición del polímero se inicia alrededor de esta misma temperatura teniendo lugar de forma más gradual hasta llegar a los 380 °C . Por tanto podemos afirmar que el compuesto (2) es estable en el intervalo de temperaturas de la transición.

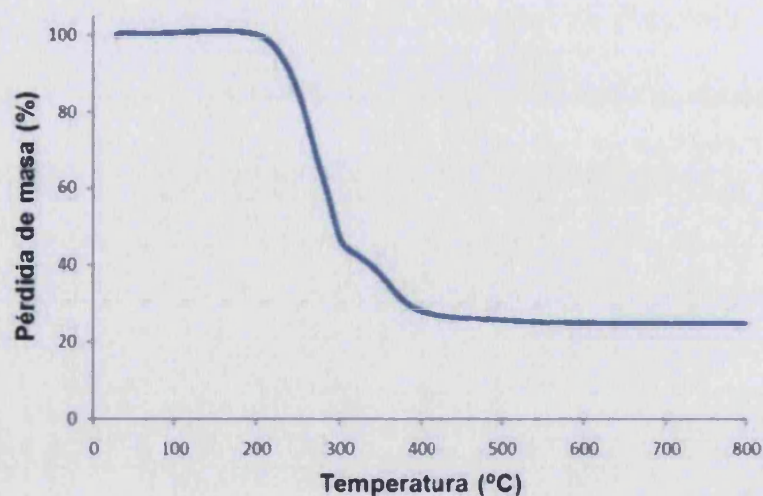


Figura 3.A.4.- Análisis termogravimétrico del compuesto (2).

Por último estudiamos las características estructurales y electrónicas del hierro (II) del compuesto (2) mediante medidas de EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) y XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure).

Los espectros XANES obtenidos para los estados de EA y EB muestran importantes cambios en la posición de los bordes de absorción aunque en ambos casos la posición del mismo es la esperada para Fe^{II} (Figura 3.A.5).

El espectro EXAFS muestra oscilaciones bien definidas por encima de $k=13 \text{ \AA}^{-1}$, lo que sugiere un entorno de coordinación ordenado alrededor del hierro (Figura 3.A.6).

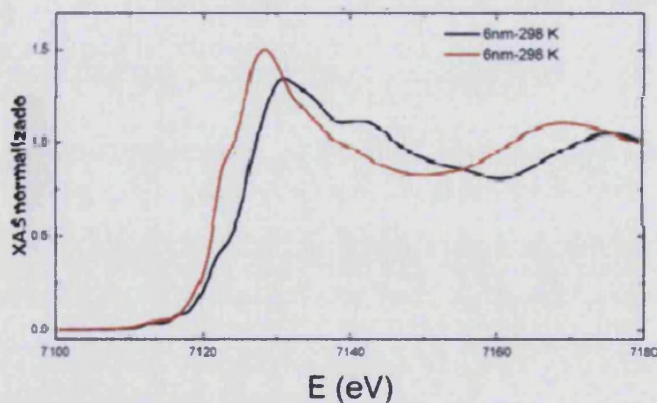


Figura 3.A.5.- Espectro XANES de la muestra (2).

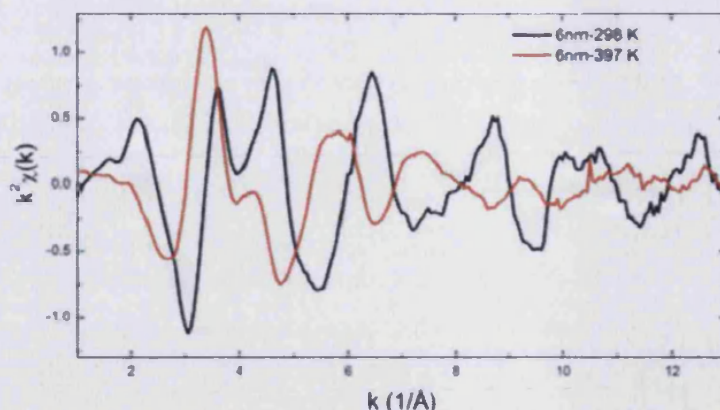


Figura 3.A.6.- Espectro EXAFS para la muestra (2) a 298 K (línea negra) y 397 K (línea roja).

La transformada de Fourier del espectro EXAFS muestra señales importantes compatibles con elementos de bajo peso atómico coordinando al hierro (Figura 3.A.7) (caracterizadas por ubicarse a valores de $R+\phi$ por debajo de 2Å). A temperatura ambiente las distancias de coordinación muestran un valor principal de $1.96\pm 0.01\text{Å}$, idéntica a la obtenida en el caso de la muestra (1). Estos valores coinciden con los propios del estado de EB, que presenta distancias metal-ligando más cortas. Para los experimentos realizados a 397 K, se observó para la muestra (2) un aumento en la distancia de coordinación del Fe^{II} de $2.14\pm 0.01\text{Å}$, resultado de nuevo análogo al obtenido para la muestra (1).

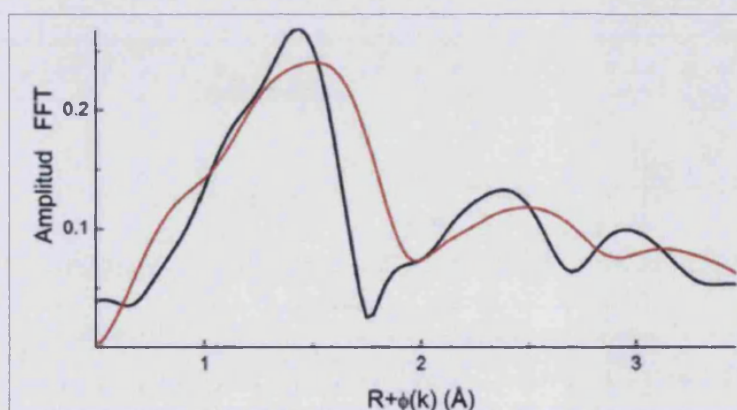


Figura 3.A.7.- Detalle de la transformada de Fourier del espectro EXAFS para la muestra (2) a 298 K (línea negra) y 397 K (línea roja).

Si comparamos los resultados de las medidas realizadas tanto al polímero macromolecular como a las muestras (1) y (2), observamos que en promedio, la distribución de distancias no difiere demasiado entre las tres muestras. Sin embargo, la forma en que los ligandos triazol se ubican espacialmente en torno al hierro, difiere lo suficiente como para mostrar tres espectros XANES claramente diferentes (Figura 3.A.8). Los espectros XANES del polímero y la muestra (1) son muy parecidos debido a que para ese tamaño de partículas, la espectroscopia EXAFS-XANES ya casi no ve diferencias entre lo macromolecular y lo nanoscópico.

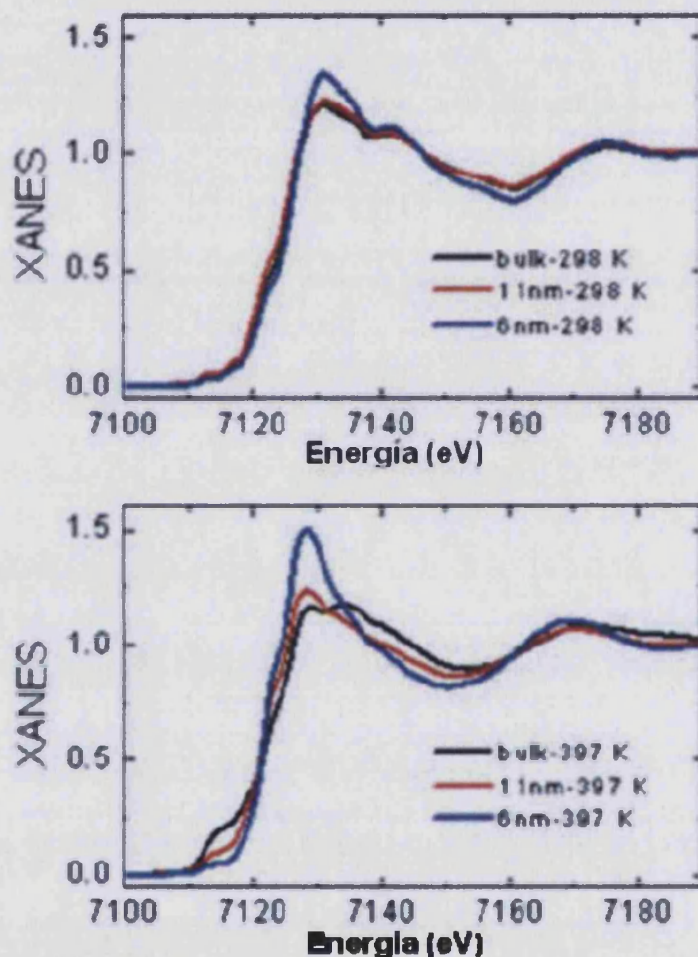


Figura 3.A.8.- Comparación de los espectros XANES del polímero macromolecular, y las muestras (1) y (2).

A.2.3. Medidas magnéticas

Para realizar estas medidas se llevó a cabo el mismo proceso que en el caso de (1). Una suspensión de las nanopartículas fue secada mediante un proceso de centrifugación/secado, y se hicieron las medidas magnéticas del residuo sólido. (Figura 3.A.9)

En las medidas de la muestra (2) se observa la aparición de una transición de spin abrupta y con histéresis, pero en este caso la amplitud del ciclo es de 29 K ($T_{c\uparrow} = 372$ K y $T_{c\downarrow} = 343$ K), con un estado remanente de EA residual mayor ($\approx 33\%$), tal y como era de esperar para partículas de menor tamaño. La transición sigue siendo muy abrupta. En este caso sí que se observa un cambio con respecto de la muestra macroscópica y sobre la muestra (1), ya que el ciclo de histéresis es más estrecho. Cabe destacar que la temperatura de transición cambia únicamente en el ciclo de calentamiento (de 377 K pasa a 372 K), manteniéndose idéntico en el ciclo de enfriamiento.

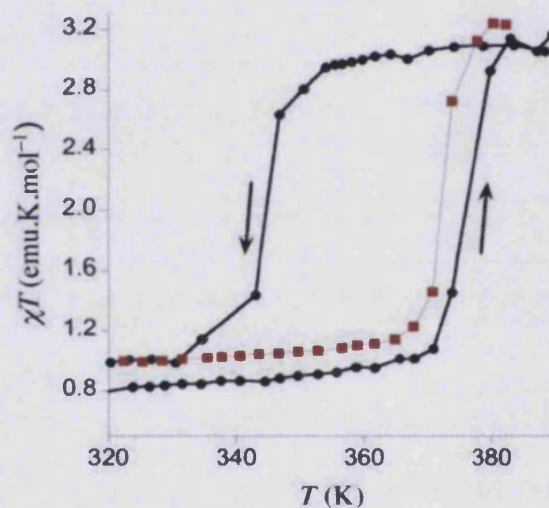


Figura 3.A.9.- Dependencia térmica del momento magnético. Muestra (2). (Círculos negros: 1er ciclo; cuadrados rojos: 2º ciclo).

A.2.4.- Medidas de calorimetría diferencial.

Se realizaron medidas de calorimetría diferencial de barrido para evaluar las variaciones de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS) asociadas a la transición de espín de las nanopartículas. Las medidas se llevaron a cabo a temperaturas comprendidas entre 298-400 K. Se realizaron a una velocidad de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, tanto en el modo de calentamiento como en el de enfriamiento.

En la figura 3.A.10 se presenta la dependencia térmica de la capacidad calorífica de la muestra. Los parámetros termodinámicos promedio, calculados en los modos de enfriamiento y calentamiento, se presentan en la tabla A.1. Los valores de $T_{c\uparrow}$ y $T_{c\downarrow}$ son coherentes con los obtenidos de las medidas magnéticas. El valor obtenido de ΔH entra dentro de los valores típicos para compuestos de hierro (II) con transición de espín. Sin embargo el valor de ΔS es ligeramente superior al esperado, hecho que puede estar relacionado con la fuerte naturaleza cooperativa de las transiciones.

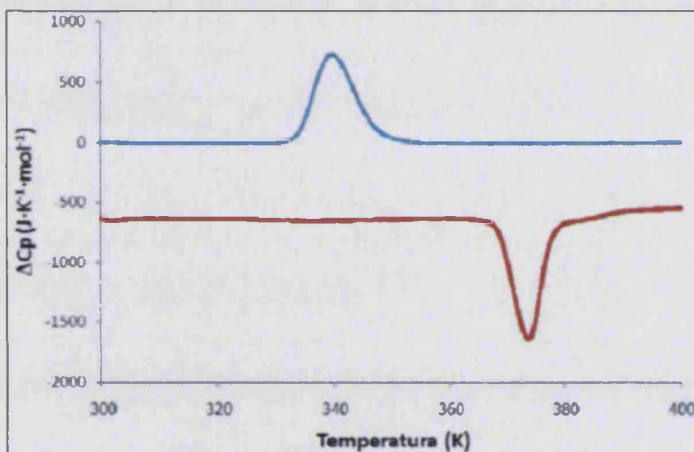


Figura 3.A.10.- Dependencia térmica de la capacidad calorífica C_p de la muestra (2) en el modo de enfriamiento (azul) y el de calentamiento (rojo).

$T_{c\uparrow}$ (K)	$T_{c\downarrow}$ (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
373	340	14.02	39.37

Tabla A.1.- Temperaturas críticas de transición de espín y parámetros termodinámicos de la muestra (2).

B) Adición del ligando 4-amino-1, 2, 4-triazol.

B.1. Síntesis

El proceso de preparación es idéntico al de (1). Pero en este caso se utilizaron mezclas de ligando 1, 2, 4-H-triazol y 4-amino-1, 2, 4-triazol.

Las diferentes muestras que se prepararon las designamos como (3), (4) y (5) (Ver tabla B.1)

B.2. Caracterización

B.2.1.- Distribución de tamaños.

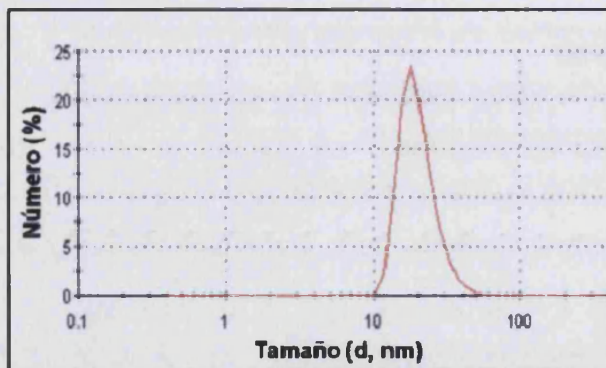
Las distribuciones de tamaños obtenidas de las diferentes suspensiones de nanopartículas de un día de antigüedad previamente filtradas, se resumen en la Tabla B.1.

Compuesto	Estequiometría	Longitud diámetro principal
3	$[Fe(Htrz)_{2.95}(NH_2trz)_{0.05}](ClO_4)_2$	20 ± 1 nm
4	$[Fe(Htrz)_{2.85}(NH_2trz)_{0.15}](ClO_4)_2$	10 ± 3 nm
5	$[Fe(Htrz)_{2.70}(NH_2trz)_{0.30}](ClO_4)_2$	11 ± 5 nm

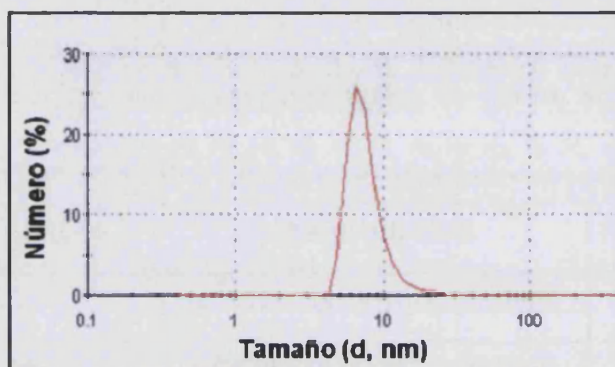
Tabla B.1.- Análisis de tamaños para las muestras (3) a (5).

Al igual que en los casos anteriores, todas las muestras presentaron una estrecha distribución de tamaños, demostrando que el método de síntesis permite un elevado control sobre este parámetro.

a)



b)



c)

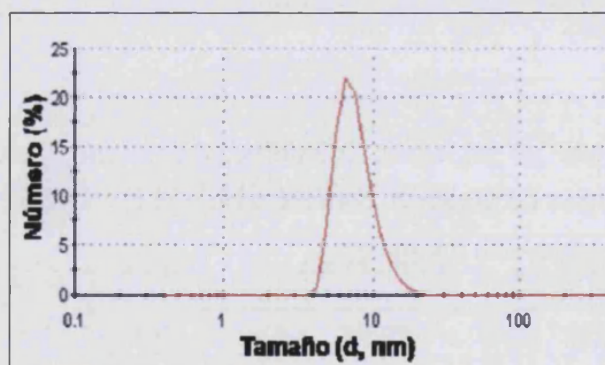
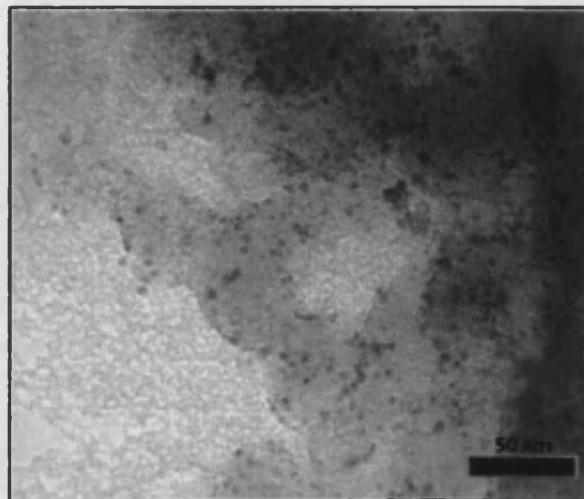


Figura 3.B.1.- Gráficas de distribución de tamaños obtenidas mediante dispersión dinámica de luz: a) Compuesto (3). b) Compuesto (4). c) Compuesto (5).

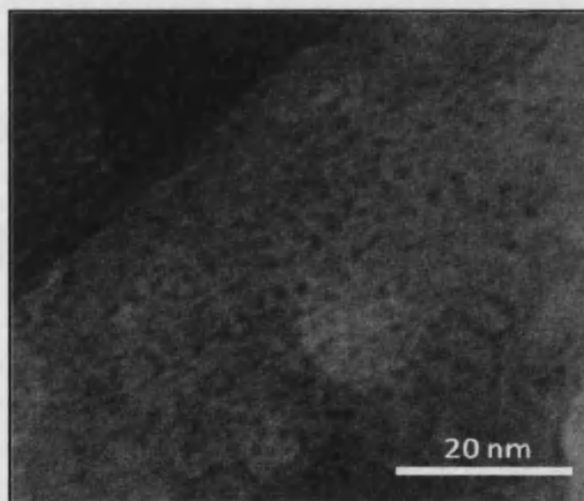
Una segunda estimación del tamaño de las nanopartículas fue obtenida a partir de imágenes del microscopio de transmisión electrónica. Las imágenes fueron obtenidas tras la evaporación de unas gotas de la muestra de nanopartículas en octano sobre una rejilla de cobre cubierta por una lámina de carbono, al igual que en el caso del compuesto (1).

En ellas se observa una distribución regular de nanopartículas más o menos esféricas. (Figura 3.B.2) y de tamaños consistentes con los que se observan por DLS.

a)



b)



c)



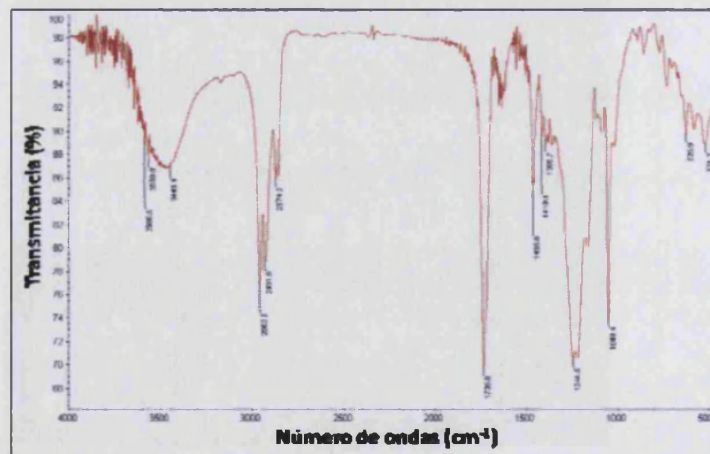
Figura 3.B.2.- Imágenes de TEM: a) Compuesto (3). b) Compuesto (4). c) Compuesto (5).

B.2.2. Estructura y composición

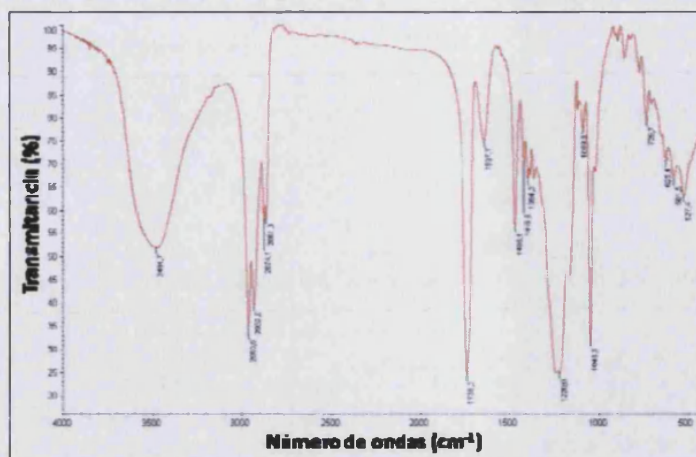
Se realizaron medidas de espectroscopia infraroja de los compuestos (3) a (5) (Figura 3.B.3).

En todos ellos podemos observar una banda muy intensa alrededor de 1736 cm^{-1} , que nos confirma la presencia del grupo carbonilo del AOT. Pero, contrariamente a lo que ocurría en las anteriores nanopartículas, no podemos confirmar la presencia de ácido behénico, ya que no observamos un desplazamiento notable de esta banda.

a)



b)



c)

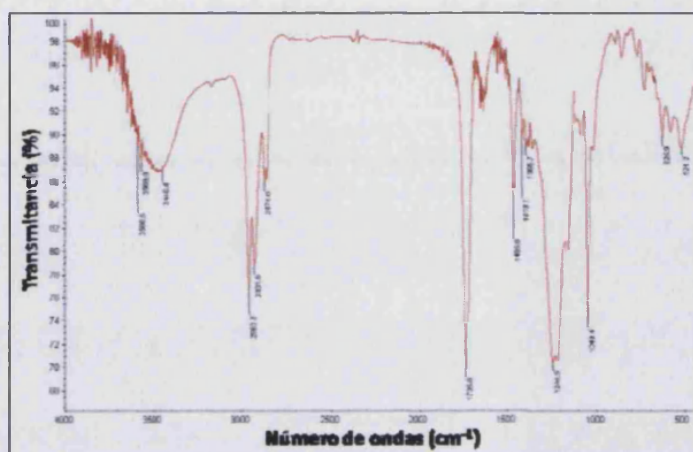
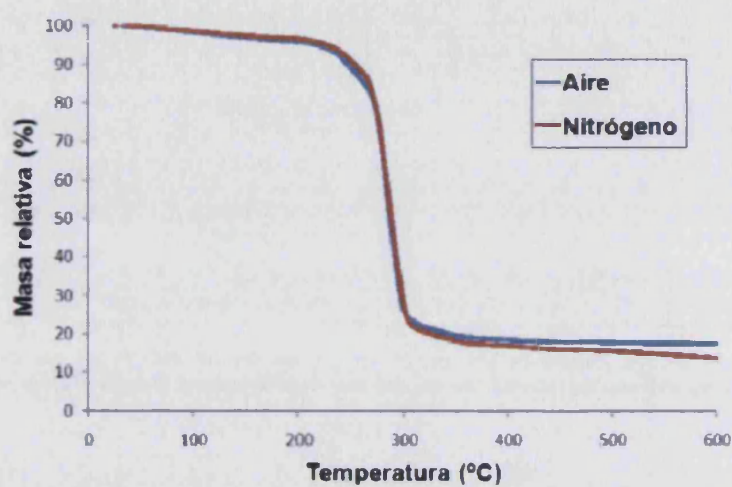


Figura 3.B.3.- IR de: a) Compuesto (3). b) Compuesto (4). c) Compuesto (5).

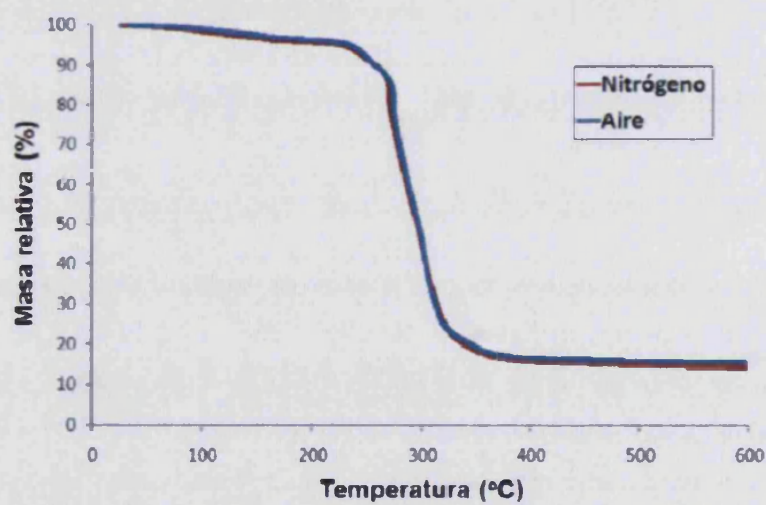
Por otra parte se llevó a cabo el estudio termogravimétrico (TGA) de estos compuestos, tanto al aire como bajo atmósfera de nitrógeno, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 600 °C (Figura 3.B.4). Nuestra finalidad era comprobar, al igual que en los casos anteriores, que estos compuestos son estables en el intervalo de temperaturas en el que se produce la transición de espín.

Del estudio de estos datos podemos deducir que el polímero se descompone a una temperatura semejante a la de la descomposición del AOT (250°-300°), y que estas temperaturas son muy superiores a la temperatura a la que tiene lugar la transición de espín.

a)



b)



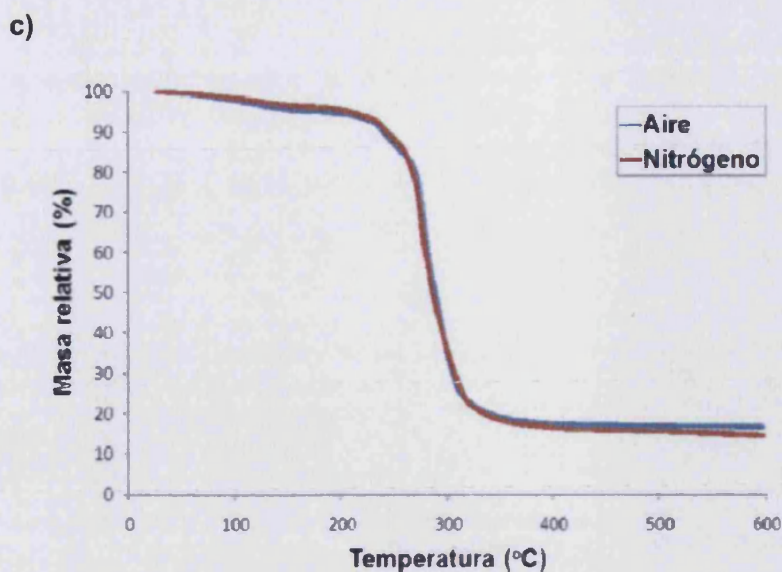


Figura 3.B.4.- Análisis termogravimétrico para: a) Compuesto (3). b) Compuesto (4). c) Compuesto (5).

B.2.3. Medidas magnéticas

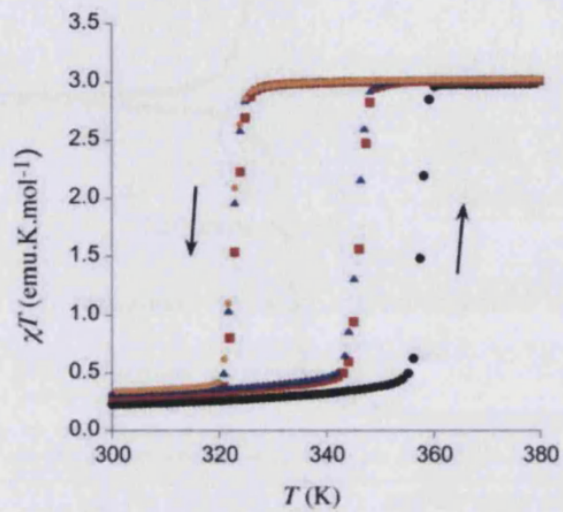
Las propiedades magnéticas de las distintas muestras presentan diferentes características (Figura 3.B.5).

El compuesto (3) exhibe una histéresis estable de 23 K ($T_c \uparrow = 346$ K y $T_c \downarrow = 323$ K), después del primer calentamiento, que tiene lugar a 358 K (Figura 3.B.5.a). El desplazamiento a temperaturas menores en el ciclo de calentamiento es un comportamiento típico en todos los estudios de nanopartículas, tal y como observamos en 1). Esto sólo ocurre en el primer ciclo, siendo idénticos el resto de sucesivos ciclos. Este cambio debe ser causado por un proceso de desolvatación. El ligero mayor tamaño de estas nanopartículas es el responsable de la menor población de centros de EA a bajas temperaturas ($\approx 8\%$).

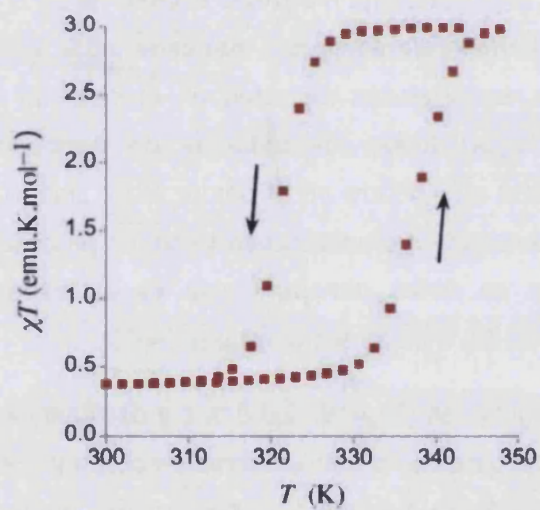
Las gráficas siguientes (Figuras 3.B.5.b, c y d) muestran una tendencia de la histéresis térmica a desplazarse a temperaturas menores y a estrecharse, a medida que aumenta la proporción de 4-amino-1, 2, 4-triazol. Así pues, la muestra (4) exhibe una histéresis estable de 17 K ($T_c \uparrow = 338$ K y $T_c \downarrow = 321$ K), y la muestra (5) una histéresis estable de 28 K ($T_c \uparrow = 344$ K y $T_c \downarrow = 316$ K).

Por tanto y tal y como se esperaba, en los tres compuestos la transición se desplaza a temperaturas más bajas tanto en el ciclo de calentamiento como en el de enfriamiento.

a)



b)



c)

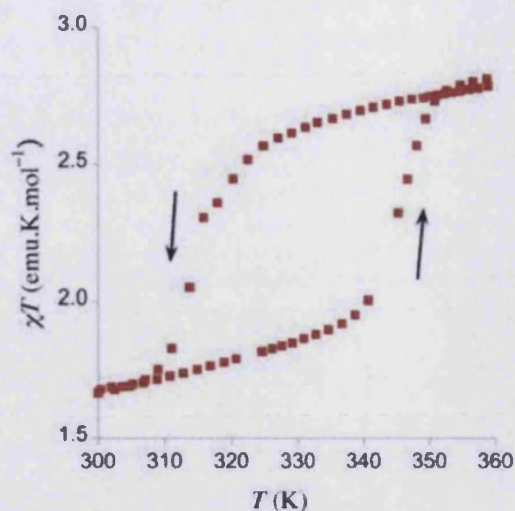


Figura 3.B.5.- Momento magnético en función de la temperatura, después de varios ciclos de enfriamiento calentamiento, para: **a)** Compuesto (3). Los círculos negros se corresponden con el primer ciclo, los cuadrados rojos con el segundo, los triángulos azules con el tercero y los círculos naranjas con el cuarto. **b)** Compuesto (4). **c)** Compuesto (5).

B.2.4.- Medidas de calorimetría diferencial.

Se realizaron medidas de calorimetría diferencial de barrido para evaluar las variaciones de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS) asociadas a la transición de espín de los diferentes compuestos. Las medidas se llevaron a cabo en un intervalo de temperaturas entre los 298-400 K. Se realizaron a una velocidad de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, tanto en el modo de calentamiento como en el de enfriamiento.

En la figura 3.B.6 se presenta la dependencia térmica de la capacidad calorífica de estos compuestos.

Los parámetros termodinámicos promedio, calculados en los modos de enfriamiento y calentamiento se presentan en la tabla B.1. Los valores de $T_{c\uparrow}$ y $T_{c\downarrow}$ son coherentes con los obtenidos en las medidas magnéticas. Además, los valores obtenidos de ΔH y ΔS entran dentro de los valores típicos para compuestos de hierro (II) con transición de espín.

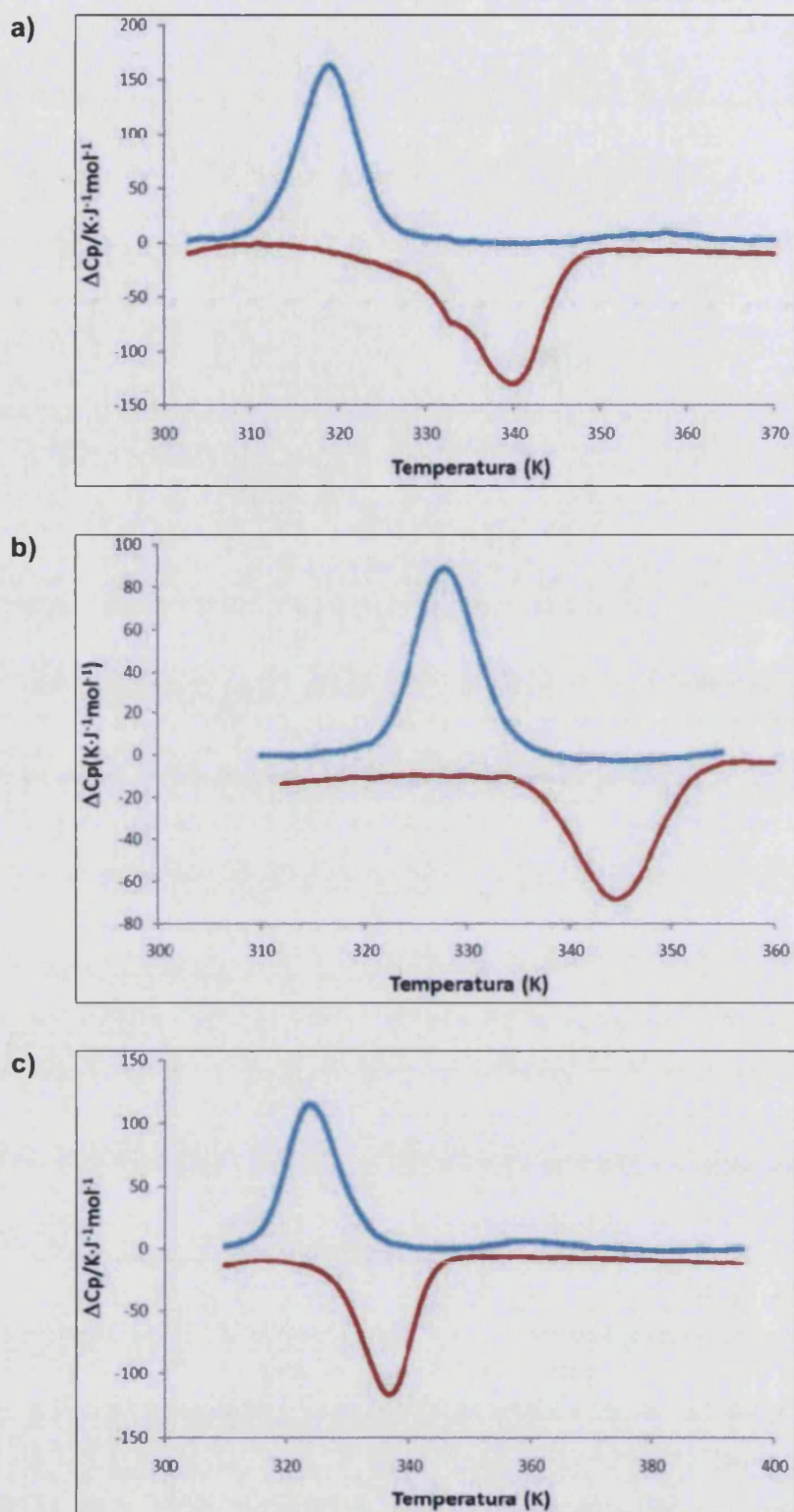


Figura 3.B.6.- Dependencia térmica de la capacidad calorífica C_p para: **a)** Compuesto (3). **b)** Compuesto (4). **c)** Compuesto (5), en el modo de enfriamiento (azul) y el de calentamiento (rojo).

Compuesto	$T_c \uparrow$ (K)	$T_c \downarrow$ (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
3	339	318.9	24.13	73.2
4	338	321	26.14	79.5
5	344	316	16.9	51.35

Tabla B.1.- Temperaturas críticas de transición de espín y parámetros termodinámicos para: a) Compuesto (3). b) Compuesto (4). c) Compuesto (5).

C) Adición de Zn.

C.1. Síntesis

El proceso de preparación es idéntico al de (1). Pero en este caso se utilizó como ion metálico no sólo el Fe^{2+} sino también el Zn^{2+} . A la muestra preparada de esta forma la designamos como compuesto (6), cuya estequiometría es $[Fe_{0.8}Zn_{0.2}(Htrz)_3](BF_4)$.

C.2. Caracterización

C.2.1. *Distribución de tamaños.*

Al igual que en el caso de (1), la distribución de tamaños de las diferentes muestras fue estudiada directamente mediante dispersión dinámica de luz (DLS), usando un equipo Malvern DTS Zetasizer. La distribución de tamaños obtenida para una suspensión de nanopartículas de un día de antigüedad previamente filtradas, es de 8 ± 1 nm.

Además se obtuvo una estrecha distribución de tamaños (Figura 3.C.1), demostrando la elevada selectividad del proceso de síntesis.

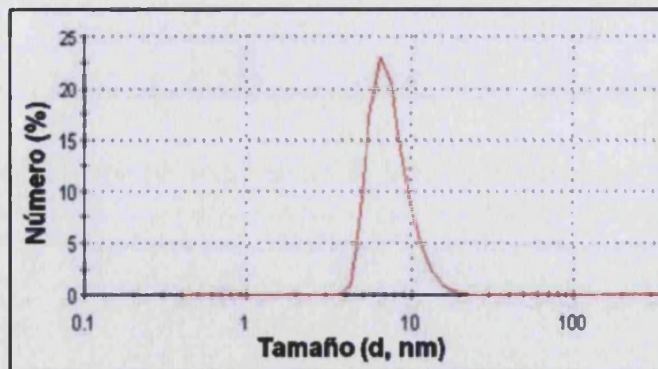


Figura 3.C.1.- Gráfica de distribución de tamaños del compuesto (6).

Una segunda estimación del tamaño de las nanopartículas fue obtenida a partir de imágenes del microscopio de transmisión electrónica. Estas imágenes se sacaron tras la evaporación de unas gotas de la muestra de nanopartículas en octano sobre una rejilla de cobre cubierta por una lámina de carbono, al igual que en el caso de (1).

En ellas se observa una distribución de nanopartículas no tan regular como en el caso del compuesto (1), aunque siguen siendo más o menos esféricas (Figura 3.C.2) y de nuevo de tamaño equivalente al obtenido mediante DLS. Cabe destacar que no se produce ningún tipo de aglomeración entre ellas.



Figura 3.C.2.- Imagen de TEM de las nanopartículas del compuesto (6).

C.2.2. Estructura y composición.

Se realizaron medidas de espectroscopia infraroja del compuesto (6). En la Figura 3.C.3 también observamos una banda bastante intensa a 1735.3 cm^{-1} , que debida al grupo carbonilo del AOT. En este caso, al igual que ocurre en los compuestos (3) a (5), no observamos un desplazamiento de esta banda, por lo que no podemos confirmar la presencia de ácido behénico formando parte de la capa de surfactante de las nanopartículas.

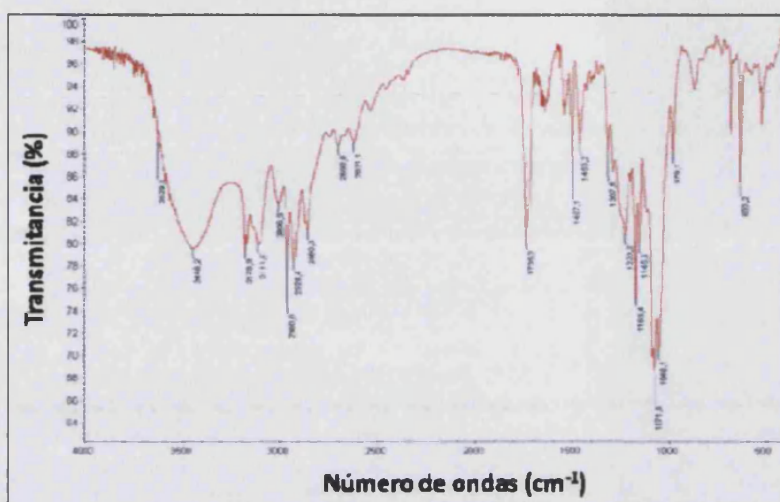


Figura 3.C.3.- IR del compuesto (6).

Por otra parte se llevó a cabo el estudio termogravimétrico (TGA) del compuesto (6), tanto al aire como bajo atmósfera de nitrógeno, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 600 °C (Figura 3.C.4)

De nuevo observamos una disminución de masa alrededor de 250°C debida a la descomposición del surfactante, proceso que finaliza cerca de los 300 °C. En el caso de la medida en aire, la descomposición del polímero se inicia alrededor de los 350 °C teniendo lugar en un rango de unos 50 K. En la medida bajo nitrógeno esta descomposición tiene lugar de forma más gradual entre 370 y 450°C.

Es decir, comprobamos que el compuesto (6) es estable en el intervalo de temperaturas en el que se produce la transición de espín.

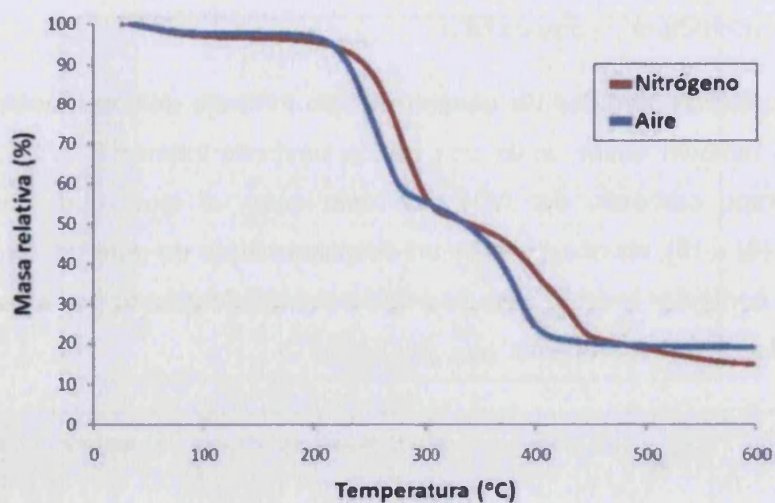


Figura 3.C.4.- Análisis termogravimétrico del compuesto (6).

C.2.3. Medidas magnéticas.

Las propiedades magnéticas del compuesto (6) se muestran en la Figura 3.C.5.

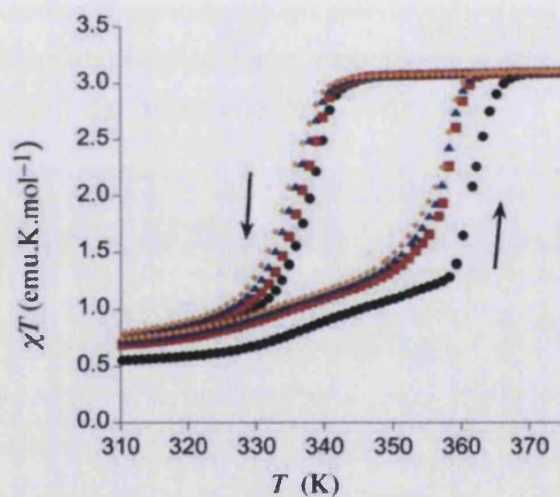


Figura 3.C.5.- Momento magnético en función de la temperatura para el compuesto (6) (Los círculos negros se corresponden con el primer ciclo, los cuadrados rojos con el segundo, los triángulos azules con el tercero y los círculos naranjas con el cuarto).

En este caso la transición no es tan abrupta como en las otras muestras. En el proceso de calentamiento, el aumento del momento magnético es muy suave entre 330 K y 360 K, donde hay un incremento brusco que alcanza la saturación. Sorprendentemente, esto no ocurre en el proceso de enfriamiento, donde se observa una transición abrupta. Esto genera una histéresis de 21 K ($T_c\uparrow = 357$ K y $T_c\downarrow = 336$ K).

Este comportamiento suave necesariamente se relaciona con la distribución aleatoria de átomos de Zn en las cadenas, cortando la extensión y cooperatividad de forma aleatoria en las cadenas de Fe-triazol.

C.2.4.- Medidas de calorimetría diferencial.

Se realizaron medidas de calorimetría diferencial de barrido para evaluar las variaciones de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS) asociadas a la transición de espín del compuesto (6). Las medidas se llevaron a cabo en un rango de temperaturas entre los 298-380 K. Se realizaron a una velocidad de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, tanto en el modo de calentamiento como en el de enfriamiento.

En la figura 3.C.6 se presenta la dependencia térmica de la capacidad calorífica de la muestra. Los parámetros termodinámicos promedio, calculados en los modos de enfriamiento y calentamiento, se presentan en la tabla C.1. Los valores de $T_c\uparrow$ y $T_c\downarrow$ son coherentes con los obtenidos en las medidas magnéticas aunque ligeramente inferiores, especialmente el valor de $T_c\uparrow$. Los valores obtenidos de ΔH y ΔS son mucho menores que los observados habitualmente para compuestos de hierro (II) con transición de espín.

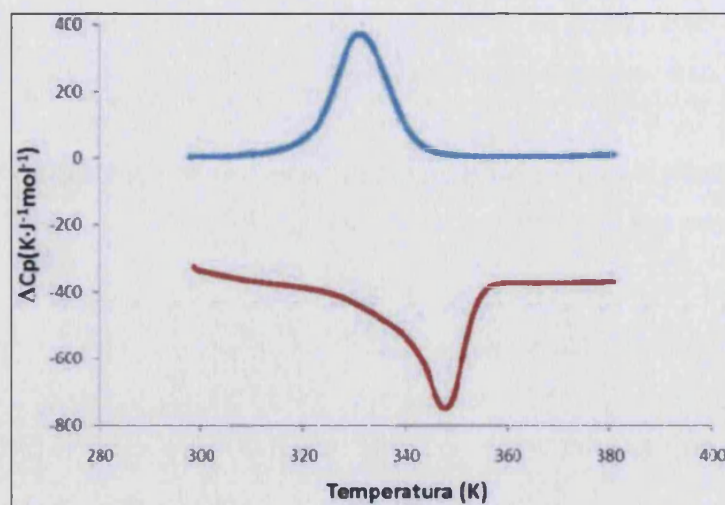


Figura 3.C.6.- Dependencia térmica de la capacidad calorífica C_p del compuesto (6), en el modo de enfriamiento (azul) y el de calentamiento (rojo).

$T_c \downarrow$ (K)	$T_c \uparrow$ (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
332	347.3	4.8	14.47

Tabla C.1.- Temperaturas críticas de transición de espín y parámetros termodinámicos del compuesto (6).

3.3.- Conclusiones.

En este capítulo hemos demostrado que el fenómeno de la transición de espín puede hallarse en nanopartículas incluso de un tamaño de 6 nm, que muestran transición de espín con histéresis térmica. El proceso sintético desarrollado nos ha permitido preparar y manipular convenientemente estas nanopartículas. El hecho de que el fenómeno de la transición de espín se retenga incluso en tamaños tan pequeños, abre el campo para la implementación de estas nanopartículas en sistemas de lectura/escritura, con una densidad de información mayor que las de las memorias magnéticas actuales.

También hemos mostrado cómo se puede modificar la temperatura de transición de espín y la anchura de histéresis mediante cambios químicos en los componentes de estas nanopartículas. Siguiendo este proceso hemos sido capaces de alcanzar temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Mientras que la muestra (1) mostraba biestabilidad por encima de 60°C, la muestra (5) muestra biestabilidad por encima de 35°C. Estos resultados sugieren que mediante modificaciones químicas adicionales deberíamos de ser capaces de preparar nanopartículas biestables por debajo de 30°C. Esto, obviamente, representa una ventaja para las aplicaciones tecnológicas actuales. Cabe destacar también, que la histéresis en la mayoría de las muestras es de unos 30 K de anchura, más que suficiente para utilizarlos en el almacenamiento de información.

3.4.- Método experimental

Compuesto (2):

Disolvemos 1 g (2,96 mmol) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 6 mL de agua, y lo añadimos a una mezcla de 15 g (33,74 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio en 100 mL de octano.

Después de agitar unos minutos, añadimos 2 g (5,87 mmol) de ácido behénico a esta suspensión.

Por otra parte, disolvemos 0,614 g (8,9 mmol) de 1, 2, 4-triazol en 3 mL de etanol, y los añadimos a una mezcla de 15 g (33,74 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio en 100 mL de octano.

Juntamos las dos suspensiones y las dejamos agitando durante 4 horas.

Después filtramos la mezcla, obteniendo una disolución morada. Ésta la centrifugamos a 50.000 rpm durante 30 min. A continuación separamos la parte superior de la disolución de los tubos de centrifuga. El resultado es una disolución de nanopartículas de 6nm.

- Medidas de EXAFS y XANES del compuesto (2).

La muestra fue preparada mezclando alrededor de 5 mg de nanopartículas en sólido, con unos 10-15 mg de nitruro de boro. Después de mezclarlos suavemente y con cuidado, la muestra se compactó hasta obtener un espesor de menos de 1 mm. Las muestras fueron expuestas durante unos 30 minutos a la radiación con el haz de rayos-X, y como es habitual, se adquirieron tres medidas independientes para cada muestra.

Los experimentos se realizaron utilizando un cristal monocromador de Si(220) con una resolución en energía calculada (a 7112 eV incluyendo la resolución experimental y el ancho de línea natural) de aproximadamente 1.5 eV.

La temperatura de la muestra se controló en ± 0.1 K. Todos los experimentos se realizaron en modo de transmisión usando una lámina de hierro metálico para la calibración en energía y el alineamiento de los espectros individuales. La reducción y el análisis de los datos se llevaron a cabo con el paquete IFEFFIT.⁷

Compuesto (3):

Disolvemos 1 g (3,93 mmol) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 6 mL de agua, y lo añadimos a una mezcla de 10 g (22,49 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio en 100 mL de octano.

Después de agitar unos minutos, añadimos 2 g (5,87 mmol) de ácido behénico a esta suspensión.

Por otra parte, disolvemos 0,801 g (11,6 mmol) de 1, 2, 4-triazol en 3 mL de etanol, y adicionamos 0,0148 g (0,177 mmol) de 4-amino-4H-1, 2, 4-triazol.

Esta disolución la añadimos a una mezcla de 10 g (22,49 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio y un poco de ácido L-ascórbico en 100 mL de octano.

Juntamos las dos suspensiones y las dejamos agitando durante 4 horas.

Después filtramos la mezcla, obteniendo una disolución morada de nanopartículas de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{2,95}(\text{4-NH}_2\text{trz})_{0,05}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Compuesto (4):

Disolvemos 0.5095 g (2 mmol) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 6 mL de agua, y lo añadimos a una mezcla de 10 g (22,49 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio en 100 mL de octano.

Después de agitar unos minutos, añadimos 2 g (5,87 mmol) de ácido behénico a esta suspensión.

Por otra parte, disolvemos 0,394 g (5,7 mmol) de 1, 2, 4-triazol en 3 mL de etanol, y adicionamos 0,0252 g (0,3 mmol) de 4-amino-4H-1, 2, 4-triazol.

Esta disolución la añadimos a una mezcla de 10 g (22,49 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio y un poco de ácido L-ascórbico en 100 mL de octano.

Juntamos las dos suspensiones y las dejamos agitando durante 4 horas.

Después filtramos la mezcla, obteniendo una disolución morada de nanopartículas de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{2,85}(4\text{-NH}_2\text{trz})_{0,15}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Compuesto (5):

Disolvemos 1 g (3,93 mmol) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 6 mL de agua, y lo añadimos a una mezcla de 10 g (22,49 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio en 100 mL de octano.

Después de agitar unos minutos, añadimos 2 g (5,87 mmol) de ácido behénico a esta suspensión.

Por otra parte, disolvemos 0,731 g (10,6 mmol) de 1, 2, 4-triazol en 3 mL de etanol, y adicionamos 0,099 g (1,178 mmol) de 4-amino-4H-1, 2, 4-triazol.

Esta disolución la añadimos a una mezcla de 10 g (22,49 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio y un poco de ácido L-ascórbico en 100 mL de octano.

Juntamos las dos suspensiones y las dejamos agitando durante 4 horas.

Después filtramos la mezcla, obteniendo una disolución morada de nanopartículas de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{2,7}(4\text{-NH}_2\text{trz})_{0,3}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Compuesto (6):

Disolvemos 0,8 g (2,37 mmol) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 6 mL de agua, y adicionamos 0,142 g (0,593 mmol) de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Esta disolución la añadimos a una mezcla de 10 g (22,49 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio en 100 mL de octano.

Después de agitar unos minutos, añadimos 2 g (5,87 mmol) de ácido behénico a esta suspensión.

Por otra parte, disolvemos 0,614 g (8,9 mmol) de 1, 2, 4-triazol en 3 mL de etanol, y los añadimos a una mezcla de 10 g (22,49 mmol) de dioctil sulfosuccinato de sodio en 100 mL de octano.

Juntamos las dos suspensiones y las dejamos agitando durante 4 horas.

Después filtramos la mezcla, obteniendo una disolución morada de nanopartículas de $[\text{Fe}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Medidas de magnetismo de estos compuestos.

Para realizar estas medidas se llevó a cabo el mismo proceso que en el caso del compuesto (1). Una suspensión de las nanopartículas fue secada mediante un proceso de centrifugación/secado, y se hicieron las medidas magnéticas del residuo sólido.

Debido a la imposibilidad de estimar el contenido de surfactante/disolvente de forma apropiada, y puesto que en la muestra sólo los centros de hierro son paramagnéticos, los datos fueron normalizados para una población total de EA en el régimen de alta temperatura. Los datos de magnetismo a campo continuo fueron tomados en el rango entre 2-400 K con un campo aplicado de 1000 o 5000 G. Los ciclos de calentamiento-enfriamiento fueron hechos a una velocidad de 1-2 K por minuto.

3.5.- Bibliografía

1. Brian L. Cushing, V. L. K., and Charles J. O'Connor, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 3893-3946.
2. Rosoff, M., *Nano-surface chemistry*. 10 ed.; Marcel Dekker New York, 2002; p 692.
3. Fang Li, G.-Z. L., Han-Qing Wang, Qun-Ji Xue, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, *127*, 89-96.
4. Guo Xiang Cheng, F. S., Li Fang Yang, Lin Rong Ma, Yi Tang, Kang De Yao, Ping Chuan Sun, *Materials Chemistry and Physics* **1998**, *56*, 97-101.
5. Krober, J.; Codjovi, E.; Kahn, O.; Groliere, F.; Jay, C., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 9810-9811.
6. Galán-Mascarós, J. R.; Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Monrabal-Capilla, M.; Pinilla-Cienfuegos, E.; Ceolín, M., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5706-5714.
7. Newville, M., *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, *8*, 322-324.

CAPÍTULO 4:

**Métodos de estabilización
y procesado de las
nanopartículas
con transición de espín**

CAPÍTULO 4: Métodos de estabilización y procesado de las nanopartículas con transición de espín.

4.1.- Introducción

La preparación de estructuras organizadas de las nanopartículas es un paso necesario para la fabricación de dispositivos en los que se aprovechen las propiedades de las mismas.

Una posibilidad es la de depositar las nanopartículas en superficies (2D). Otra posibilidad es insertarlas en matrices orgánicas (polímeros) o inorgánicas (sílice) (3D).

Un paso previo a la organización de las nanopartículas es la de funcionalizarlas y protegerlas con el fin de estabilizarlas y evitar su agregación.

La funcionalización de la superficie de las nanopartículas es muchas veces un paso necesario para mejorar su afinidad con el sustrato (o la matriz) en los que se quiere depositar (insertar). En este capítulo abordaremos las estrategias que se han seguido para mejorar la estabilidad de nuestras nanopartículas y mejorar su afinidad sobre diferentes sustratos. También comentaremos los intentos realizados para depositarlas en superficies y embeberlas en matrices orgánicas e inorgánicas.

Estabilización de nanopartículas

Nuestras nanopartículas son estables durante meses en medios orgánicos apolares (disolventes como octano) debido a que la capa de surfactante que las rodea les confiere un carácter hidrófobo. Sin embargo, en determinados casos puede interesar estabilizarlas en disolventes polares o aumentar su afinidad por determinadas superficies, ya que los surfactantes que las recubren confieren a las nanopartículas unas propiedades superficiales concretas. A continuación se detallan los métodos descritos en la bibliografía para modificar la superficie de las nanopartículas y cómo éstas se van a aplicar en nuestro caso.

En general, existen dos estrategias básicas para llevar a cabo este proceso: el cambio de ligandos y la "conjugación" de la superficie.

En el caso del cambio de ligando la idea básica es la de intercambiar los surfactantes originales por otros que presenten mayor afinidad por las nanopartículas (Figura 4.1.a). Esta técnica implica la adición a la disolución original de nanopartículas de un gran exceso del surfactante que ha de desplazar al surfactante inicial. El intercambio de ligandos se ha estudiado por ejemplo en nanopartículas de Au recubiertas de citrato, donde éste se puede sustituir por compuestos mercapto, ya que el enlace covalente que forma el oro con el grupo tiol es mucho más fuerte que su interacción con el citrato aniónico.¹⁻³ En nanopartículas recubiertas por surfactantes de cadena larga, éstos se pueden sustituir por surfactantes con un grupo funcional semejante. Éste es el caso de la sustitución de ácidos oleicos por ácidos mercaptoalcanóicos en nanopartículas de FePt.⁴ Se consigue así que las nanopartículas sean estables en agua en medio básico. En nuestro caso, se ha intentado una estrategia similar para llevar a cabo el cambio de AOT por ligandos con un grupo tiol en uno de sus extremos con el fin de depositarlas sobre sustratos de oro y estudiarlas mediante microscopía túnel de barrido (STM).

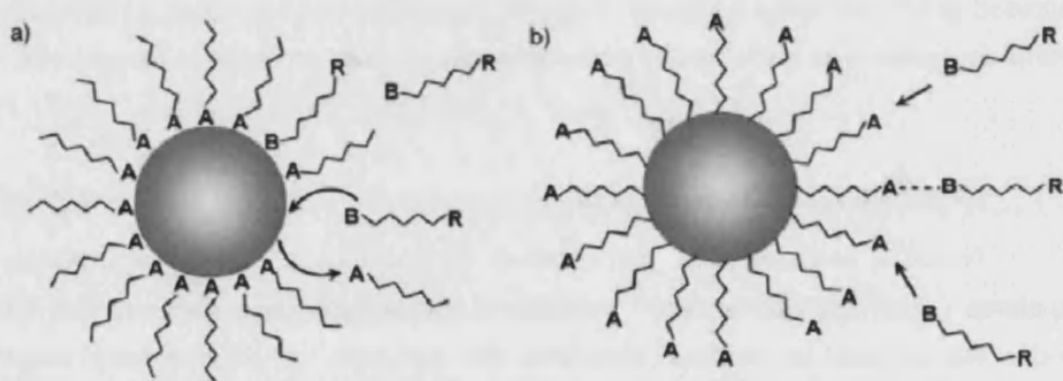


Figura 4.1.- Ilustración esquemática del proceso de intercambio de ligando (a) y la conjugación de la superficie (b). **A** representa el grupo funcional original del ligando de la nanopartícula, y **B** representa el grupo funcional de un ligando secundario, que puede reemplazar o interactuar con **A**. **R** es el otro grupo funcional que contiene este ligando.

Por otro lado, la “conjugación” de la superficie consiste en modificar las nanopartículas sin destruir su estructura superficial inicial. En este método las moléculas adicionales de recubrimiento se anclan a la superficie de las nanopartículas bien mediante enlace covalente o por interacciones supramoleculares débiles (Figura 4.1.b). Una unión típica covalente es el enlace amida formado por la reacción entre un ácido carboxílico y un grupo amino.⁵ Si las nanopartículas inicialmente están funcionalizadas con un grupo carboxilato, pueden conjugarse con moléculas que contengan grupos amino, y a la inversa. Otro ejemplo sería la conjugación entre grupos hidroxilo e isocianato.⁶ Por tanto, la conjugación implica la unión covalente entre grupos específicos, lo cual excluye a aquellos grupos que no formen enlaces covalentes entre ellos. Por el contrario, la funcionalización de la superficie a través de interacciones supramoleculares débiles es flexible y general para una gran variedad de combinaciones entre nanopartículas y moléculas huésped. Las interacciones pueden ser de tipo electrostático, por enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals o por reconocimiento molecular.⁷ En el caso de nanopartículas con surfactantes de largas cadenas apolares, como es nuestro caso, Dubertret y colaboradores demostraron que las nanopartículas podían encapsularse en el interior de copolímeros basados en micelas de fosfolípidos gracias a interacciones de van der Waals entre los surfactantes de las nanopartículas y las cadenas alquílicas de los fosfolípidos, obteniendo como resultado la transferencia de las nanopartículas a agua.⁸ Poco después, Fan y colaboradores descubrieron que algunos surfactantes comunes también podían usarse para este tipo de funcionalización, tanto iónicos como no iónicos.⁹ Nos basaremos en estos procedimientos para conseguir transferir nuestras nanopartículas hidrófobas a agua, ya que su estabilización en este medio ampliaría notablemente su procesabilidad.

Organización de las nanopartículas en dos dimensiones.

Una vez tratada la química superficial de las nanopartículas, estudiaremos la organización de las mismas en superficies. Se han establecido diferentes técnicas para ordenar nanopartículas en dos dimensiones. Entre ellas cabe destacar: la fabricación de monocapas autoensambladas (SAM's, self-assembled monolayers) y la técnica de Langmuir-Blodgett (LB).

En disolución, las SAM's se pueden preparar por inmersión de un sustrato en una suspensión de nanopartículas recubiertas de grupos que puedan formar un enlace químico con el mismo. El problema de este método es que requiere la funcionalización de las nanopartículas, y esto puede ser un procedimiento complejo. Un método alternativo para organizar las nanopartículas en superficies que no requiere esta funcionalización es la técnica LB. Esta técnica se desarrolló inicialmente para preparar monocapas de ácidos grasos y muchas otras moléculas anfífilas, pero también ha demostrado que es un buen método para fabricar monocapas de sistemas inorgánicos, como polioxometalatos,¹⁰⁻¹² nanoimanes unimoleculares como el Mn₁₂,¹³ nanopartículas de óxido de hierro¹⁴⁻¹⁶ o la proteína ferritina.¹⁷ El carácter hidrófobo de las nanopartículas, las hace posibles candidatas para aplicar la técnica de Langmuir-Blodgett. En estos casos el método consiste en dispersar una suspensión de las nanopartículas en la superficie del agua contenida en una cubeta de LB. La hidrofobicidad de las nanopartículas atrapadas en la interfase aire-agua permite que puedan formar una monocapa de Langmuir sobre la superficie del agua.¹⁸ A continuación esta monocapa se comprime con ayuda de dos barreras móviles que se desplazan sobre la superficie del agua y por último, la monocapa comprimida es transferida sobre un sustrato por inmersión. Las principales ventajas de la técnica LB es que requiere muy poca cantidad de muestra y que permite un excelente control del espesor, ya que con sucesivos ciclos de inmersión/emersión podemos elegir el número de monocapas que queremos depositar, es decir, controlar a escala nanométrica el espesor de las películas delgadas. Uno de los mayores problemas que pueden presentar nuestras nanopartículas es que son demasiado hidrófobas y pueden formar agregados o multicapas. Otro problema de esta técnica es que, a diferencia de lo que ocurre en las SAM's, las interacciones entre la nanopartícula y el sustrato son mucho más débiles. Por último, en el caso de nuestras nanopartículas, un problema adicional puede surgir de la descomposición de las nanopartículas en presencia de la subfase acuosa.

Procesado de las nanopartículas en matrices orgánicas e inorgánicas

Un último objetivo es el de aumentar la estabilidad de las nanopartículas incorporándolas a un medio inerte que mantenga su funcionalidad y, además,

mejore su procesabilidad. En general, estos medios inertes pueden ser materiales inorgánicos, normalmente sílice; o materiales orgánicos, normalmente polímeros.

En el caso de nuestras nanopartículas el procesado en matrices inorgánicas u orgánicas tiene el interés adicional de permitirnos completar su caracterización magnética. Si se consigue tener las nanopartículas en una matriz orgánica/inorgánica se podrían controlar las distancias interpartícula y así tenerlas aisladas unas de otras. Como primer paso se han utilizado matrices inertes que no presentan conductividad eléctrica ni magnetismo. Esto permitiría conocer la estabilidad de las nanopartículas en estos medios y examinar cómo afecta su procesado a sus propiedades magnéticas. En un siguiente paso se podrían utilizar matrices inorgánicas u orgánicas conductoras o magnéticas para añadir una propiedad al dispositivo o estudiar la posible interacción entre ambas propiedades. A continuación se describen los métodos utilizados en la bibliografía para recubrir las nanopartículas de matrices inorgánicas (sílice) o poliméricas, y aquéllas empleadas en nuestro caso.

El recubrimiento de partículas coloidales con sílice o su incorporación a matrices de sílice ha sido ampliamente estudiado durante la última década como método para aumentar la estabilidad de las mismas,¹⁹⁻²¹ aprovechando la inercia química, la transparencia óptica y la alta estabilidad térmica de la sílice.²² Otra ventaja de este tipo de recubrimiento es que la superficie de sílice se puede modificar fácilmente con diferentes grupos funcionales, mediante química de superficie convencional,^{23, 24} lo que facilita la dispersabilidad de los coloides recubiertos en diferentes disolventes²⁴ y la inmovilización molecular.²³ Los ejemplos más importantes incluyen metales nanoscópicos, nanopartículas magnéticas o semiconductoras con elevada área superficial y diversas propiedades magnéticas u ópticas.²⁵

Existe una gran variedad de procedimientos para llevar a cabo este recubrimiento, pero la mayoría de ellos están basados en los llamados métodos clásicos:

- El método de Stöber²⁶⁻²⁸ basado en la hidrólisis de un precursor organometálico (tetraetoxisilano (TEOS) (Figura 4.2-a)) catalizada por una base (NH_4OH), seguido de la condensación de esas especies hidrolizadas.

- El método de acoplamiento de silano^{29, 30} (silane coupling method) en el cual un agente de acoplamiento de silano (ej.: 3-(mercaptopropil) trimetoxi silano (MPS) (Figura 4.2-b)) se usa como precursor, recubriendo la superficie de la nanopartículas para conseguir que la superficie coloidal sea compatible con las unidades de silicato.

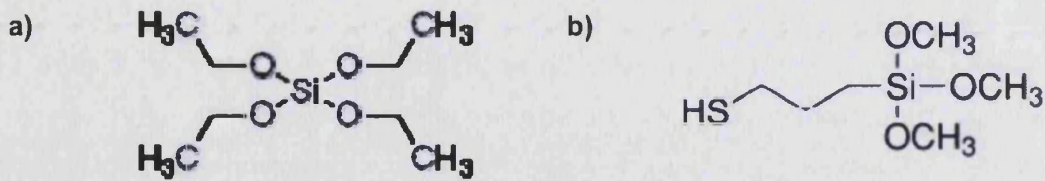


Figura 4.2.- a) Estructura del TEOS. b) Estructura del MPS.

Sin embargo, no es posible utilizar estos métodos de síntesis directa de un recubrimiento de sílice en el caso de nanopartículas hidrofóbicas. Para estos casos se utilizan procedimientos que combinan el método de Stöber con el sistema de microemulsiones de "agua en aceite" (Figura 4.3). Los cuales han sido usados con éxito para la preparación de nanocristales de sulfuro de cadmio,³¹ plata,³² y óxido de hierro³³ recubiertos de sílice. Esta técnica³³ consiste en la formación de micelas en cuyo interior se encuentre el catalizador, ácido o base, de la reacción. La velocidad del proceso es mucho menor en las microemulsiones que en el caso de llevarse a cabo en disolución acuosa. Así, poco a poco, la polimerización va teniendo lugar formándose una capa uniforme de sílice alrededor de cada nanopartículas.

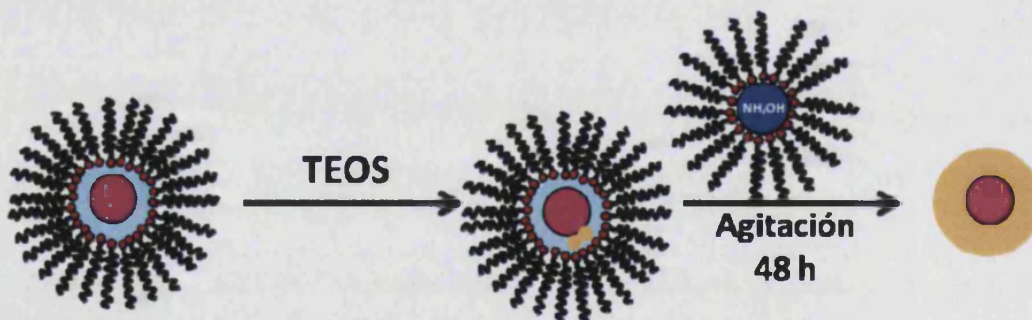


Figura 4.3.- Esquema del proceso que combina el método de Stöber y las microemulsiones.

Para la estabilización de las nanopartículas en una matriz polimérica se utilizan otros procedimientos.^{34, 35} Como ejemplos podemos citar la mezcla directa de nanopartículas y polímeros,^{36, 37} la formación "in situ" de nanopartículas en un medio polimérico,^{38, 39} la copolimerización de nanopartículas de superficie modificada con

monómeros,^{40, 41} la inserción de polímeros en la superficie de las nanopartículas⁴²⁻⁴⁴ y el autoensamblaje de nanopartículas y polímeros a través de interacciones supramoleculares débiles.⁴⁵⁻⁴⁷

Debemos señalar que los polímeros presentan numerosas cualidades, como estabilidad física y química, transparencia óptica, procesabilidad, y especialmente compatibilidad con diversos materiales y disolventes.⁴⁸ Por lo tanto, son buenos candidatos para preservar las propiedades de las nanopartículas. También existen casos en el que la mezcla polímero-nanopartícula dé como resultado sistemas en los que mejoren estas propiedades o las del polímero,⁴⁹ e incluso que se generen nuevas propiedades debido a interacciones sinérgicas entre la matriz polimérica y las nanopartículas.⁵⁰⁻⁵²

En nuestro caso nos centraremos en los métodos basados en la mezcla directa de nanopartículas y polímeros de naturaleza hidrófoba que interactúan mediante fuerzas de van der Waals. Los primeros ejemplos descritos en la bibliografía se mezclaron nanopartículas de CdSe o InAs con polímeros funcionales con la intención de obtener diodos emisores de luz híbridos orgánicos-inorgánicos.⁵³⁻⁵⁵ En nuestro caso hemos utilizado en primer lugar polímeros neutros para estudiar cómo afecta a la transición de espín el hecho de tener las nanopartículas embebidas en una matriz de policarbonato.⁵⁶

4.2.- Resultados y discusión.

4.2.1.- Estabilización de las nanopartículas

Se han seguido diversas estrategias para mejorar la estabilidad de nuestras nanopartículas y mejorar su afinidad sobre diferentes sustratos.

Por un lado se ha intentado intercambiar el surfactante AOT por los siguientes ligandos: el ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA) (Figura 4.4.a) y el ácido 11-mercpto-undecanóico (11-MUA) (Figura 4.4.b). Nuestro interés a la hora de realizar el intercambio del surfactante de nuestras nanopartículas es conseguir la introducción de un grupo tiol que nos permita anclarlas sobre una superficie de oro.^{4,}

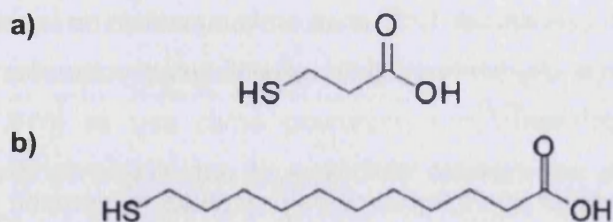


Figura 4.4.- Estructura de a) ácido 3-mercaptopropiónico y b) ácido 11-mercaptoundecanóico.

También se intentó transferir las nanopartículas desde la fase orgánica a la fase acuosa usando CTAB como agente de transferencia.⁹

En todos estos procesos se obtuvo como resultado una disolución amarillenta lo cual nos indicó claramente que las nanopartículas se oxidaban y daban lugar a especies de Fe^{3+} .

4.2.2.- Organización 2D

Por otro lado se intentó preparar películas de Langmuir-Blodgett de nuestras nanopartículas tal y como se obtienen por el método de las micelas inversas (es decir, recubiertas con el surfactante AOT). Para ello se utilizó una disolución de la muestra (1) en una mezcla de diclorometano y cloroformo (1:1).

En primer lugar se intentó obtener películas de Langmuir dispersando esta disolución gota a gota en agua Mili-Q contenida en una cubeta de Langmuir. Se comprimió la monocapa de las nanopartículas con dos barreras móviles y se registró la variación de presión superficial (isoterma de compresión), que se observa en la figura 4.5.

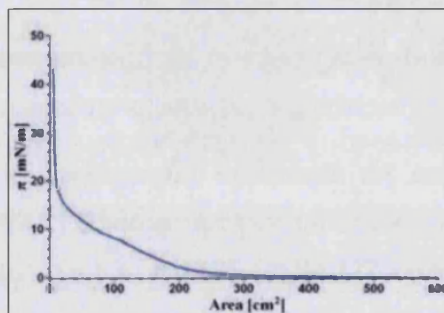


Figura 4.5.- Isoterma π -A de compresión de la monocapa de Langmuir de las nanopartículas en agua pura.

La monocapa de Langmuir se transfirió sobre un sustrato de vidrio en el que estaban soportadas dos rejillas de TEM recubiertas del polímero orgánico FormVar. En vista de la forma de la isoterma de compresión, decidimos hacer la transferencia a dos presiones superficiales que corresponden en las dos zonas de la isoterma. La primera presión se eligió en la zona de menor pendiente (10 mN/m) y la segunda a la zona de mayor pendiente (30 mN/m).

Estas películas LB se caracterizaron mediante microscopía de transmisión electrónica (figuras 4.6 y 4.7). Estas imágenes muestran la descomposición de las nanopartículas dando lugar a agregados de tamaño mucho mayor. Probablemente en la interfase aire-agua las nanopartículas se descomponen por pérdida de surfactante y reacción con el agua y esto da lugar a estos agregados.

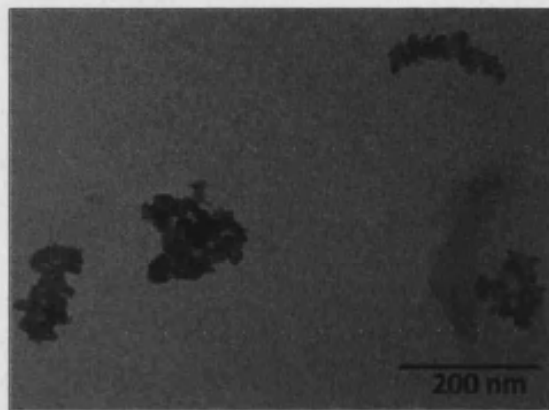


Figura 4.6.- Imagen de TEM de la película de LB transferida a 10 mN/m.

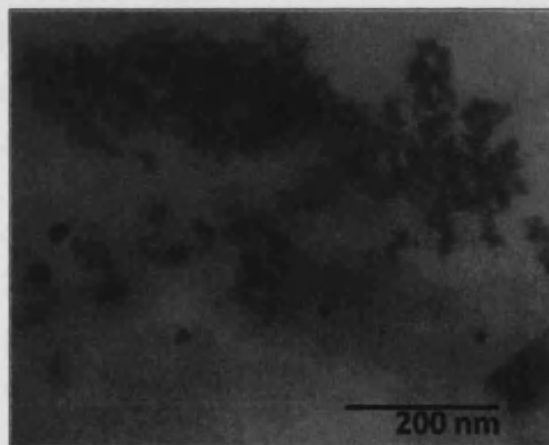


Figura 4.7.- Imagen de TEM de la película de LB transferida a 30 mN/m.

4.2.3.- Procesado

4.2.3.1.- Recubrimiento de las nanopartículas con sílice.

4.2.3.1.1.- Síntesis.

Entre la gran variedad de métodos descritos para la obtención de nanopartículas recubiertas de sílice, nos basamos en dos de ellos por considerarlos más adecuados para nuestro tipo de nanopartículas. En ambos procedimientos se combinó el método de Stöber, previamente descrito, con la formación de micelas inversas.

Procedimiento 1: (Basado en el trabajo realizado por Nicolás Pazos⁵⁸) Se preparó una disolución del surfactante polioxietileno(5)nonilfenil éter (Igepal CO-520) (Figura 4.7) en octano. A la que se añadió una disolución acuosa de hidróxido de amonio, originando la formación de micelas inversas. Sobre esta disolución se añadió posteriormente una disolución de (1) en octano, y finalmente se adicionó la cantidad requerida de TEOS. Como resultado se obtuvo una disolución transparente de color marrón. La aparición de una coloración marrón-amarillenta, típica de especies de Fe^{3+} , se identificó como una señal inequívoca de la degradación de las nanopartículas.

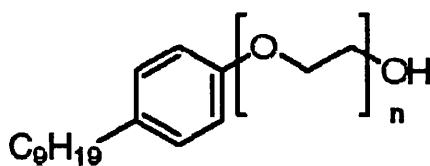


Figura 4.7.- Estructura del Igepal CO-520.

Procedimiento 2: (Basado en los trabajos realizados por H. Yang y colaboradores.⁵⁹) En este caso el surfactante empleado fue AOT, el mismo utilizado en la síntesis de (1). De nuevo se preparó una disolución del mismo en octano y se añadió una disolución acuosa de hidróxido de amonio. Pero en este caso, se añadió en primer lugar el TEOS sobre la disolución de (1) y a continuación la mezcla de hidróxido de amonio y AOT en octano.

La disolución no presentó ningún cambio aparente, y mantuvo el color rosavioláceo típico de (1) tras varios días de agitación. Pero, posteriormente se observó aparición de turbidez. Al centrifugar muestras recién preparadas recogimos una

cantidad bastante abundante de un sólido gelatinoso que pudimos redispersar tanto en agua como en etanol, obteniéndose en ambos casos suspensiones blanquecinas (muestra (7)).

4.2.3.1.2.- Caracterización

El primer indicativo de que las nanopartículas presentaban cierto grado de recubrimiento con sílice fue el hecho de que esta muestra sí pudiera ser suspendida en agua o etanol, de forma contraria a lo que ocurría con la muestra (1).

4.2.3.1.2.1.- *Distribución de tamaños.*

La distribución de tamaños en la suspensión de (7) en etanol fue estudiada directamente mediante dispersión dinámica de luz (DLS), usando un equipo Malvern DTS Zetasizer.

Según se aprecia en la Figura 4.8, la muestra presenta un tamaño medio de 200 ± 5 nm.

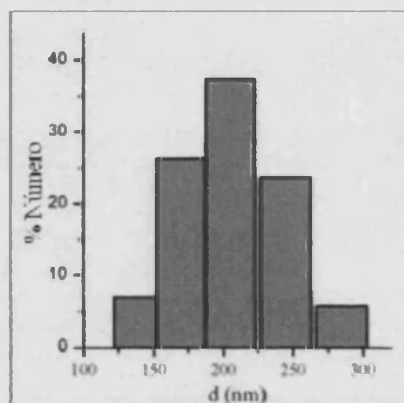


Figura 4.8.- Gráfica de distribución de tamaños de (7).

Una segunda estimación del tamaño y forma de las nanopartículas fue obtenida a partir de imágenes de microscopía de transmisión electrónica (TEM) tras la evaporación de unas gotas de la muestra (7) suspendidas en etanol sobre una rejilla de cobre cubierta por una lámina de carbono.

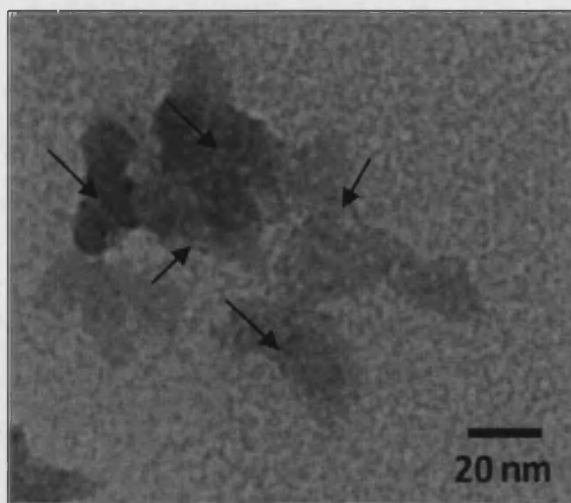


Figura 4.9.- Imagen de TEM de (8).

En la figura 4.9 se han marcado algunas de las nanopartículas que se observan embebidas en una matriz irregular de sílice, pero conservan el tamaño de (1). Los valores de tamaño que se observan mediante DLS corresponden por tanto a estas “partículas” de sílice en la que se hayan varias nanopartículas. Es decir, hemos conseguido recubrir con sílice las nanopartículas, aunque no de forma individual.

4.2.3.1.2.2.- Estructura y composición.

La composición de metales en la muestra se determinó mediante la técnica de plasma acoplado inductivamente (ICP). Los resultados obtenidos los presentamos en la tabla 4.1.

Metal	Experimental
% Fe	0.9
% Si	26

Tabla 4.1.- Composición metálica de la muestra (8) expresada en porcentaje en peso.

Los valores obtenidos nos indican que existen aproximadamente 58 átomos de silicio por cada átomo de hierro. Resultados coherentes con lo observado mediante microscopía de transmisión electrónica.

Por otra parte se llevó a cabo el estudio termogravimétrico (TGA) de (7), bajo flujo de aire, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 800 °C (Figura 4.10).

En primer lugar cabe destacar que la pérdida total de masa es tan solo del 18% aproximadamente, muy inferior a lo que se observa en el caso de (1).

Dentro del termograma se observan tres zonas bastante diferenciadas. La pérdida de masa observada a temperaturas inferiores a 150 °C se puede atribuir a la desorción de moléculas de agua en la sílice. El siguiente salto, comprendido entre los 200 y 280 K aproximadamente, es debido a la pérdida del AOT que rodea las nanopartículas. Y por último se observa la descomposición muy gradual del polímero de hierro, tal y como se observa en el estudio termogravimétrico de (1) presentado en el capítulo 2 de esta tesis.

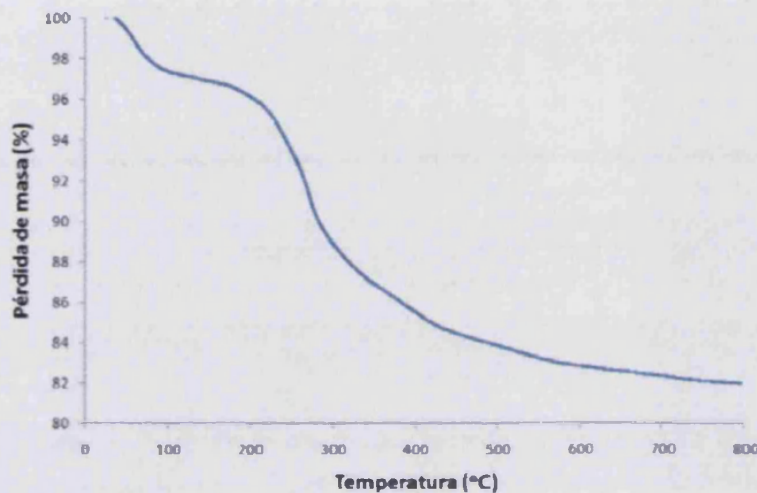


Figura 4.10.- Análisis termogravimétrico de la muestra (7).

4.2.3.1.2.3.- Medidas magnéticas.

Las medidas magnéticas se realizaron sobre la muestra sólida, obtenida tras la centrifugación de la disolución de nanopartículas, separación del sólido y secado mediante etanol.

En la figura 4.11 se presenta la dependencia térmica del producto χT con la temperatura de la muestra (7). La transición de espín se conserva claramente, al

igual que el ciclo de histéresis térmica, que presenta valores de T_c similares a los obtenidos para la muestra (1), tanto en el ciclo de enfriamiento como en el de calentamiento. Aunque a temperaturas elevadas observamos que el producto χT presenta valores inferiores a lo esperado, lo cual puede ser debido a algún tipo de degradación de la muestra.

Otra diferencia con las medidas sobre la muestra (1), es el elevado momento magnético encontrado a bajas temperaturas. Esto indica una mayor proporción del estado EA a bajas temperaturas. Así, esta proporción es de alrededor del 70%, mientras que la muestra (1) presenta un 20%.

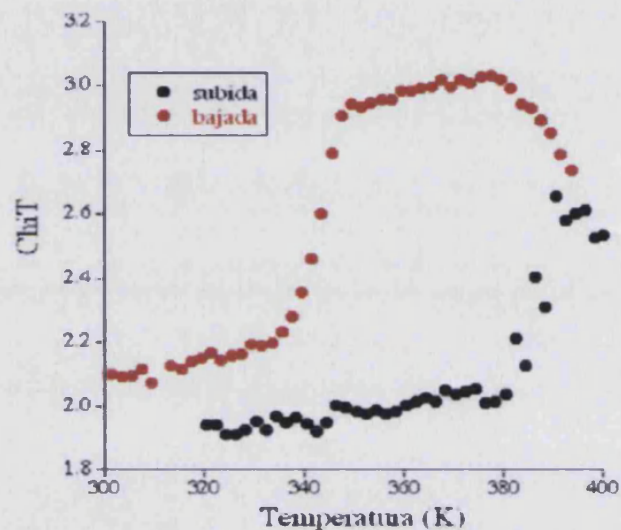


Figura 4.11.- Dependencia térmica del producto χT de la muestra (7).

4.2.3.2.- Mezcla de las nanopartículas con polímeros neutros.

4.2.3.2.1.- Síntesis.

En primer lugar se realizó un estudio de solubilidad de diversos polímeros comunes, por una parte en octano, que es el disolvente en el que se encuentra el compuesto (1) en suspensión; y por otra parte en CH_2Cl_2 , ya que es el único disolvente con un punto de ebullición no muy elevado en el que el compuesto (1) puede ser redispersado (Tabla 4.2).

Los polímeros utilizados fueron los siguientes: polipropileno (PP), polietileno (PE), policarbonato (PC), poliestireno (PS) y poli(viniltolueno-co- α -metilestireno) (PVTMS) (Figura 4.12).

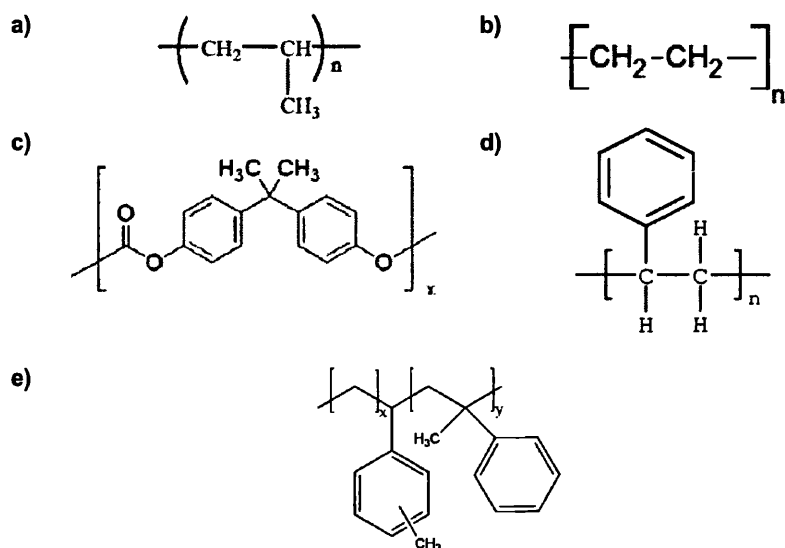


Figura 4.12.- a) PP. b) PE. c) PC. d) PS. e) PVTMS.

POLÍMERO	CANTIDAD (mg)	DISOLVENTE	CANTIDAD(ml)	¿SOLUBLE?
PP amorfo	149	CH ₂ Cl ₂	8	NO
PP amorfo	153	Octano	8	NO
PP sindiotáctico	153	CH ₂ Cl ₂	8	NO
PP sindiotáctico	160	Octano	8	NO
PE	166	CH ₂ Cl ₂	8	NO
PE	156	Octano	8	NO
PC	144	CH ₂ Cl ₂	8	SÍ
PC	160	Octano	8	NO
PS	150	CH ₂ Cl ₂	8	SÍ
PS	152	Octano	8	NO
PVTMS	154	CH ₂ Cl ₂	8	SÍ
PVTMS	152	Octano	8	SÍ

Tabla 4.2.- Pruebas de solubilidad de diversos polímeros.

Una vez acabado este estudio, realizamos mezclas de (1) con los polímeros que sí son solubles en alguno de estos dos disolventes. (Tabla 4.3)

POLÍMERO	DISOLVENTE
PC	CH ₂ Cl ₂
PS	CH ₂ Cl ₂
PVTMS	CH ₂ Cl ₂
PVTMS	Octano

Tabla 4.3.- Mezclas realizadas.

Estas muestras se mantuvieron durante agitación constante durante varias horas. Aunque a los pocos minutos, las mezclas de (1) con PVTMS, tanto en diclorometano como en octano, se volvieron amarillas, indicando su degradación. Por ello, sólo se llevaron a cabo las deposiciones de las otras dos mezclas, que designaremos como muestra (8) en el caso de la mezcla policarbonato y (1), y como muestra (9) en el caso en el que el polímero utilizado fue el poliestireno. Se realizaron mediante la técnica del spin-coating, sobre una superficie de vidrio, a distintas velocidades: 1000, 1500 y 2000 r.p.m.

4.2.3.2.2.- Caracterización

La estimación del grosor de las dos muestras se llevó a cabo usando un perfilómetro Ambios XP1. Los resultados obtenidos para cada una de las muestras se recogen en la tabla 4.4, siempre con la consideración de que el error del perfilómetro es de ± 1 nm. Estos valores se han obtenido sacando la media de tres medidas realizadas en diferentes puntos del sustrato, dado que las capas no son totalmente uniformes. Como era de esperar, al aumentar la velocidad de giro, el espesor de las láminas disminuye.

MUESTRA	r.p.m.	ESPESOR (nm)
(8)	1000	187
	1500	169
	2000	148
(9)	1000	243
	1500	226
	2000	200

Tabla 4.4.- Valores del espesor de las diferentes muestras medidos con el perfilómetro.

Estas muestras también fueron estudiadas mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). Las muestras fueron preparadas tras la evaporación de unas gotas de las disoluciones anteriores sobre una rejilla de cobre cubierta por una lámina de carbono.

En las figuras 4.13 y 4.14 presentamos las imágenes correspondientes a las muestras (8) y (9). En ellas se observa que las nanopartículas se distribuyen uniformemente a lo largo del polímero sin agregarse unas con otras, siendo la cantidad de nanopartículas por unidad de superficie bastante menor en la muestra (8) respecto a la muestra (9).

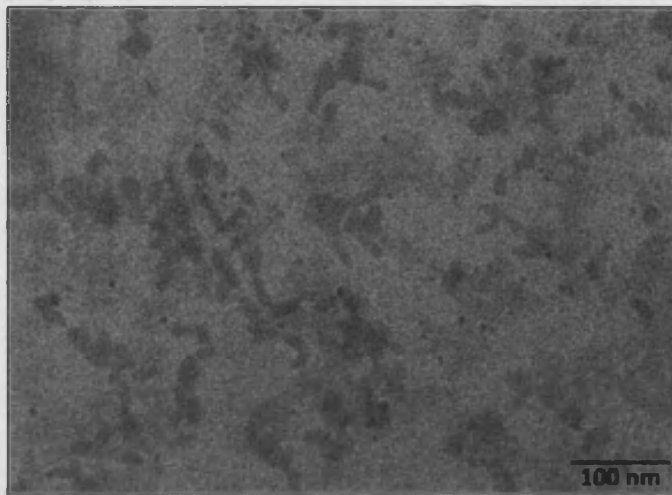


Figura 4.13.- Imagen de TEM de la muestra (8).

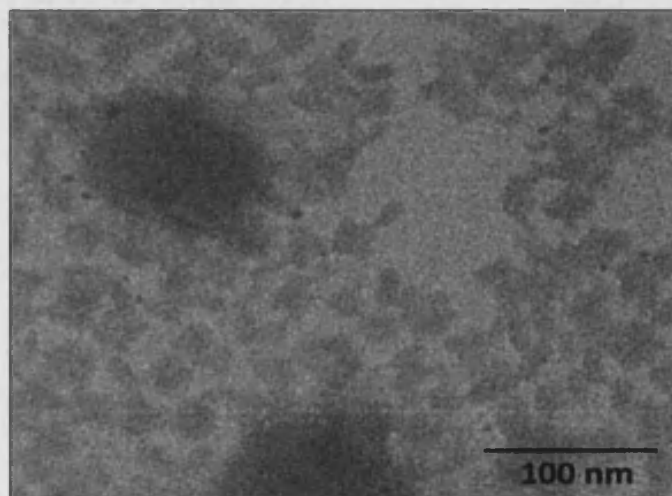


Figura 4.14.- Imagen de TEM de la muestra (9).

- Análisis termogravimétrico (TGA)

Por otra parte se llevó a cabo el estudio termogravimétrico (TGA) de ambos compuestos, (8) y (9), al aire, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 900 °C.

En la figura 4.15 se presentan los resultados obtenidos para la muestra (8), junto con el TGA de la muestra (1) y el del poliestireno puro. Se advierte que la descomposición del surfactante se inicia a temperaturas superiores a las que tiene lugar en (1). También se observa que a la temperatura correspondiente a la descomposición del polímero de triazol, el porcentaje de pérdida de masa es mayor del esperado, por lo que suponemos que existe una interacción fuerte entre las nanopartículas y el policarbonato que modifica las propiedades físicas del sistema en la mezcla.

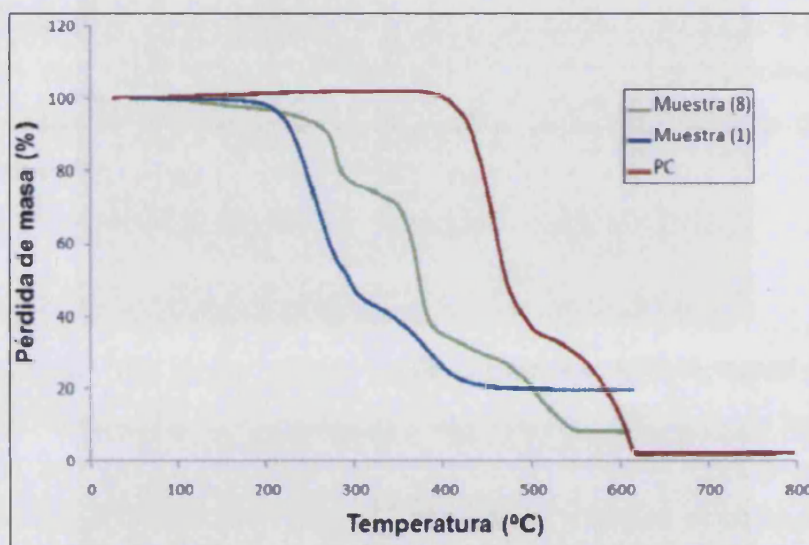


Figura 4.15.- Análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra (8).

En la figura 4.16 se presentan los resultados obtenidos para la muestra (9), junto con el TGA de la muestra (1) y el del poliestireno puro. De la comparación de estos datos concluimos que en la muestra (9) la descomposición del AOT tiene lugar a 300 °C, valor bastante mayor que en el caso de las nanopartículas aisladas. Por otro lado, la descomposición del compuesto de spin crossover está envuelta en la del poliestireno, siendo imposible ver ambos procesos de forma aislada.

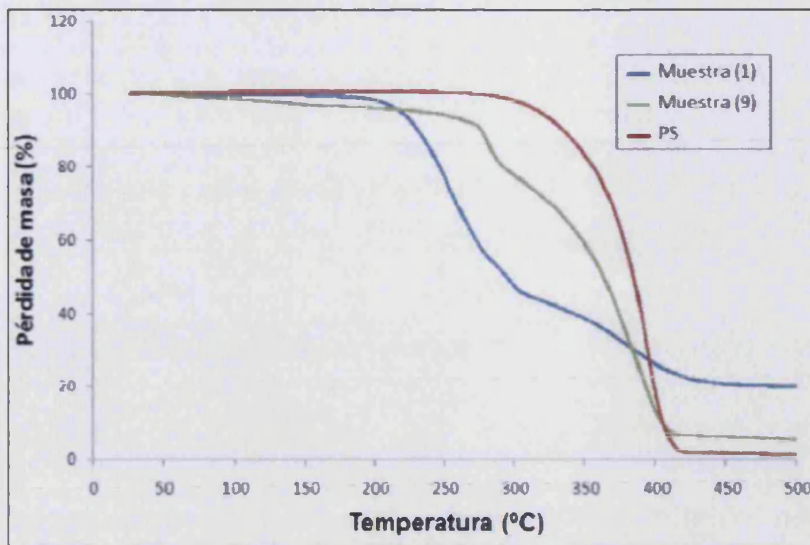


Figura 4.16.- Análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra (9).

- Medidas magnéticas

Por último, la lámina formada por las nanopartículas embebidas en el polímero se separó cuidadosamente del vidrio sobre la que se había depositado. Este sólido fue caracterizado magnéticamente en el susceptómetro SQUID.

En la figura 4.15 se presentan los resultados obtenidos para la muestra (8). Observamos que la transición de espín se conserva, al igual que el ciclo de histéresis térmica. Al comparar estos datos con los de la muestra (1) se advierte que los valores de T_c son ligeramente inferiores tanto en el ciclo de calentamiento como en el de enfriamiento. En concreto, el momento magnético aumenta con una $T_c \uparrow$ de 373 K; y cuando al disminuir la temperatura $T_c \downarrow$ tiene lugar a 334 K aproximadamente. Además, se observan anomalías bruscas a altas temperaturas,

En la figura 4.16 se presentan los resultados obtenidos para la muestra (9). De nuevo observamos que la transición de espín se conserva, al igual que el ciclo de histéresis térmica. La única variación respecto a la muestra (1) la encontramos en los valores de T_c , tanto en el ciclo de calentamiento como en el de enfriamiento, que son ligeramente inferiores. En concreto, el momento magnético aumenta con una $T_c \uparrow$ de 370 K; cuando disminuimos la temperatura $T_c \downarrow$ tiene lugar a 335 K aproximadamente. La fracción residual de hierro en estado de espín alto es

ligeramente superior a la obtenida con la muestra (1), aunque esta diferencia no parece significativa.

Cabe añadir que en ambos casos la señal bruta observada presentaba valores negativos debido a la gran contribución diamagnética del polímero.

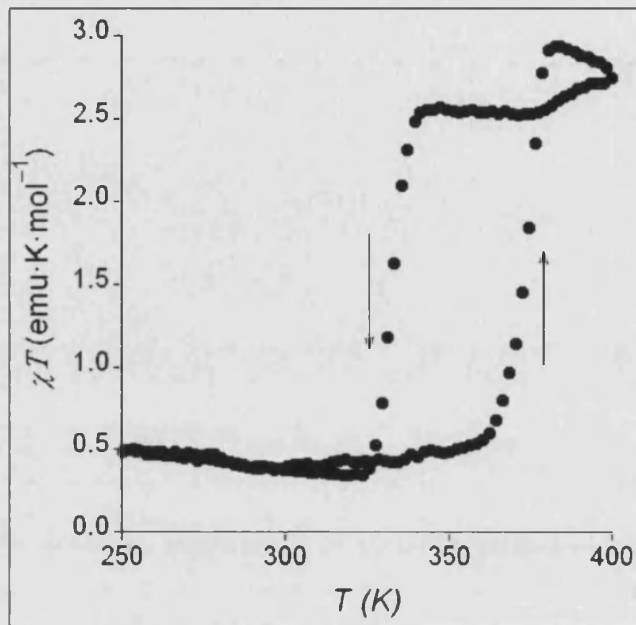


Figura 4.15.- Dependencia térmica del producto χT de la muestra (8).

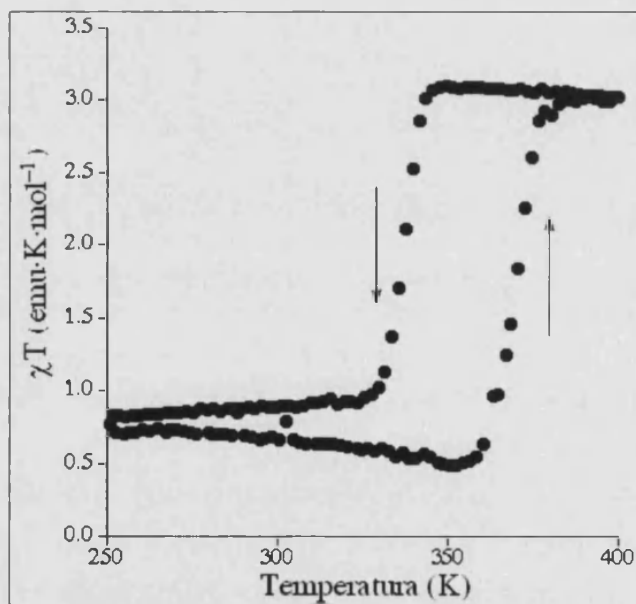


Figura 4.16.- Dependencia térmica del producto χT de la muestra (9).

4.3.- Conclusiones.

Las nanopartículas de Fe^{2+} se degradan rápidamente a especies de Fe^{3+} en presencia de agua, por lo que la mayoría de los procedimientos utilizados han dado lugar a resultados negativos.

Únicamente en ausencia de agua se ha conseguido mantener estas partículas intactas. Así, hemos mostrado que estas nanopartículas se pueden embeber en una matriz de sílice y en los polímeros poliestireno y policarbonato.

Los nanocompuestos formados por una matriz de sílice en la que se encuentran embebidas las nanopartículas siguen manteniendo la transición de espín con una histéresis térmica en el mismo rango de temperaturas que en el caso de (1). Aunque este proceso parece afectar en cierta medida a la estabilidad de las nanopartículas, ya que se observan valores anómalos de χT a elevadas temperaturas; y además, el porcentaje remanente de hierro en el estado de alto espín a bajas temperaturas es bastante elevado. Es por ello que consideramos que se debería seguir estudiando las posibilidades de este tipo de tratamiento, con el objetivo de evitar esta pequeña degradación, y por otro lado, conseguir que el recubrimiento se lleve a cabo alrededor de cada nanopartícula de forma individual.

En el caso de los polímeros orgánicos, se consiguió incluir las nanopartículas en el seno tanto de policarbonato como de poliestireno. Éstas se distribuyen a lo largo del polímero sin presentar agregación entre ellas. Se observa que se mantienen las propiedades magnéticas de las mismas. Por tanto, este último método parece que proporciona una vía adecuada para estabilizar las nanopartículas de spin crossover y poder procesarlas posteriormente como películas delgadas.

4.4.- Método experimental

Recubrimiento de las nanopartículas con sílice.

- **Procedimiento 1:** En primer lugar mezclamos 0.4 ml de Igepal CO-520 con 8 ml de octano. Tras 1 hora de agitación, añadimos 50 μ L de hidróxido de amonio (28-30%) y dejamos agitando durante 2 horas más. A continuación adicionamos 2 ml de (1) en octano. La disolución se torna marrón claro de forma instantánea, así que añadimos 20 μ L de TEOS y dejamos durante 24h agitando. Después de este tiempo no observamos turbidez alguna, pero al centrifugar durante 20 minutos ($g = 3661$) conseguimos recoger un precipitado marrón. Éste lo disolvemos en etanol mediante sonicación.

- **Procedimiento 2:** En primer lugar añadimos 1.56 ml de TEOS a 40 ml de (1) en octano y dejamos 15 minutos agitando. Por otro lado preparamos una disolución de 2.9 g de AOT y 0.93 ml de hidróxido de amonio (25%) en 30 ml de octano. Transcurridos esos 15 minutos, agregamos la disolución de hidróxido de amonio sobre la mezcla de nanopartículas y TEOS. Dejamos reaccionando con agitación durante 70 horas. Tras este tiempo se observa abundante turbidez. Centrifugamos durante 20 minutos ($g = 3661$) y el sólido recogido lo podemos redissolver tanto en agua como en etanol, obteniendo en ambos casos una suspensión blanquecina de nanopartículas.

Mezcla de (1) con polímeros neutros.

Por una parte realizamos una disolución del polímero en 8 ml del disolvente correspondiente. En el caso en el que usamos octano como disolvente, mezclamos esta disolución con 2 ml de (1). En el caso en el que usamos diclorometano para disolver el polímero, la disolución la mezclamos con 2 ml de (1) redisueltas en diclorometano.

A continuación depositamos 1 o 2 gotas de esta mezcla sobre un sustrato de vidrio mediante la técnica de spin-coating, a diferentes velocidades: 1000, 1500 y 2000 r.p.m. Estudiando, por último el grosor de la capa obtenida mediante un perfilómetro.

4.5.- Bibliografía

1. Rotello, R. S. a. V. M., *Accounts of chemical research* **2003**, *36*, 549-561.
2. Elena V. Shevchenko, D. V. T., Nicholas A. Kotov, Stephen O'Brien and Christopher B. Murray, *Nature* **2006**, *439*, 55-59.
3. L. Tong, Y. Z., T.B. Huff, M.N. Hansen, A. Wei and J.-X. Cheng, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3136-3141.
4. Xiangcheng Sun, C. J. T., J. K. Mabry, J. W. Harrell, D. E. Nikles, K. Sun, and L. M. Wang, *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 10Q901.
5. Kathrin Hoppe, E. G., Horst Weller and Alexander Eychmüller *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 1704-1706.
6. Bawendi, S. K. a. M. G., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14652-14653.
7. Hao Zhang, E. W. E., Dayang Wang and Helmuth Möhwald *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 3288-3299.
8. Benoit Dubertret, P. S., David J. Norris, Vincent Noireaux, Ali H. Brivanlou, and Albert Libchaber, *Science* **2002**, *298*, 1759-1762.
9. Hongyou Fan, K. Y., Daniel M. Boye, Thomas Sigmon, Kevin J. Malloy, Huifang Xu, Gabriel P. López, and C. Jeffrey Brinker, *Science* **2004**, *304*, 567-571.
10. Miguel Clemente-León, C. M., Bóatrice Agricole, Carlos J. Gómez-García, Eugenio Coronado and Pierre Delhaès, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1997**, *36*, 1114-1116.
11. M. Clemente-León, B. A., C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, E. Coronado, and P. Delhaes, *Langmuir* **1997**, *13*, 2340-2347.
12. Miguel Clemente-León, E. C., Carlos J. Gómez-García, Christophe Mingotaud, Serge Ravaine, Gemma Romualdo-Torres and Pierre Delhaès, *Chemistry - A European journal* **2005**, *11*, 3979-3987.
13. Miguel Clemente-León, H. S., Eugenio Coronado, Christophe Mingotaud, Carlos J. Gómez-García and Pierre Delhaès, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2842-2845.
14. Sergey A. Iakovenko, A. S. T., Michael Giersig, Arif Mamedov, Dattatri K. Nagesha, Vladimir V. Hanin, Eugeny C. Soldatov and Nicholas A. Kotov, *Advanced Materials* **1998**, *11*, 388-392.
15. T. Fried, G. S. a. G. M., *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1158-1161.
16. Markovich, T. T.-S. a. G., *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 204715-204722.
17. Miguel Clemente-León, E. C., Alejandra Soriano-Portillo, Enrique Colacio, José M. Domínguez-Vera, Natividad Gálvez, Rafael Madueño, and María T. Martín-Romero, *Langmuir* **2006**, *22*, 6993-7000.
18. Sombrata Acharya, J. P. H. a. K. A., *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2959-2981.

19. L. M. Liz-Marzan, M. A. C.-D., I. Pastoriza-Santos, P. Mulvaney, T. Ung, M. Giersig, N.A. Kotov *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. First ed.; Academic Press: San Diego, USA, 2001; p 2500.
20. Christina Graf, D. L. J. V., Arnout Imhof, and Alfons van Blaaderen, *Langmuir* **2003**, *19*, 6693-6700.
21. Yu Lu, Y. Y., Zhi-Yuan Li, and Younan Xia, *Nano letters* **2002**, *2*, 785-788.
22. Mulvaney, L. M. L.-M. a. P., *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 7312-7326.
23. Swadeshmukul Santra, P. Z., Kemin Wang, Rovelyn Tapecc, and Weihong Tan, *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 4988-4993.
24. Andrey L. Rogach, D. N., John W. Ostrander, Michael Giersig, and Nicholas A. Kotov, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2676-2685.
25. Blaaderen, K. P. V. a. A. v., *Langmuir* **2001**, *17*, 4779-4786.
26. Werner Stöber, A. F. a. E. B., *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62-69.
27. Matijevic, M. O. a. E., *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *160*, 288-292.
28. Phillipse, L. M. L.-M. a. A. P., *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, *176*, 459-466.
29. Plueddemann, E. P., *Silane Coupling Agent*. Second ed.; Plenum Press: New York, USA, 1991; Vol. 1, p 259.
30. Miguel A Correa-Duarte, M. G. a. L. M. L.-M., *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 497-501.
31. Song-Yuan Chang, L. L., Sanford A. Asher, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 6739-6744.
32. Tuo Li, J. M., Augusto A. Morrone, John J. Mecholsky, Daniel R. Talham, and James H. Adair, *Langmuir* **1999**, *15*, 4328-4334.
33. Swadeshmukul Santra, R. T., Nikoleta Theodoropoulou, Jon Dobson, Arthur Hebard, and Weihong Tan, *Langmuir* **2001**, *17*, 2900-2906.
34. V. Salgueiriño-Maceira, M. A. C.-D., *Advanced Materials* **2007**, *19*, 4131-4144.
35. A.Kotov, N., *MRS Bulletin* **2001**, *26*, 992-997.
36. E. Tekin, P. J. S., S. Hoepfener, A. M. J. van den Berg, A. S. Susa, A. L. Rogach, J. Feldmann and U.S. Schubert, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 23-28.
37. M. Li, J. Z., H. Zhang, Y. Liu, C. Wang, X. Xu, Y. Tang and B. Yang, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 3650-3656.
38. Yi Yang, J. H., Shiyong Liu and Jiacong Shen *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 131-133.
39. Changli Lü, C. G., Yifei Liu, Yuanrong Cheng, and Bai Yang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2448-2454.

40. H. Zhang, Z. C., Y. Wang, K. Zhang, X. Ji, C. Lü, B. Yang and M. Gao, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 777-780.
41. J. Lee, V. C. S., J. R. Heine, M. G. Bawendi and K. F. Jensen, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1102-1105.
42. D. Li, Y. C., K. Wang, Q. He, X. Yan and J. Li, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 3134-3140.
43. Brad A. Kairdolf, A. M. S. a. S. N., *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12866-12867.
44. Erik W. Edwards, M. C., Dayang Wang and Helmuth Möhwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 320-323.
45. M. G. Sandros, M. B., D. Maysinger and M. Tabrizian, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 3724-3730.
46. Yi Shen, M. K., Zhong Shen, Jörg Nieberle, Hongwei Duan and Holger Frey, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2008**, *47*, 2227-2230.
47. Alexei P. Leonov, J. Z., Jeffrey D. Clogston, Stephan T. Stern, Anil K. Patri and Alexander Wei, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2481-2488.
48. Elizabeth Glogowski, R. T., Thomas P. Russell and Todd Emrick, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 5076-5086.
49. Yang, C. L. a. B., *J. Mater. Chem.* **2009**, 2884-2901.
50. Congjun Wang, M. S., and Philippe Guyot-Sionnest, *Science* **2001**, *291*, 2390-2392.
51. Marc Achermann, M. A. P., Simon Kos, Darryl L. Smith, Daniel D. Koleske and Victor I. Klimov, *Nature* **2004**, *429*, 642-646.
52. Gerasimos Konstantatos, I. H., Armin Fischer, Sjoerd Hoogland, Jason Clifford, Ethan Klem, Larissa Levina and Edward H. Sargent, *Nature* **2006**, *442*, 180-183.
53. Nir Tessler, V. M., Miri Kazes, ShiHai Kan, and Uri Banin, *Science* **2002**, *295*, 1506-1508.
54. B. O. Dabbousi, M. G. B., O. Onitsuka, and M. F. Rubner, *Applied Physics letters* **1995**, *66*, 1316-1319.
55. Wendy U. Huynh, J. J. D., and A. Paul Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425-2427.
56. D. Ruiz-Molina, M. M.-T., J. Gómez, A.I. Balana, N. Domingo, J. Tejada, M.T. Martínez, C. Rovira, J. Veciana, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 42-45.
57. Hitesh G. Bagaria, E. T. A., Mohammed Shamsuzzoha, David E. Nikles, and Duane T. Johnson, *Langmuir* **2006**, *22*, 7732-7737.
58. Pérez, N. P. Synthesis and manipulation of magnetic/noble metal composite nanoparticles. Universidad de Vigo, Vigo, 2008.
59. Heesun Yang, P. H. H., Swadeshmukul Santra, *Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*, 7421-7426.

CAPÍTULO 5:

Dispositivos electrónicos

basados en una única

nanopartícula con

transición de espín:

Control de la biestabilidad

magnética

CAPÍTULO 5: Dispositivos electrónicos basados en una única nanopartícula con transición de espín: Control eléctrico de la biestabilidad magnética

5.1.- Introducción

Los interruptores moleculares^{1, 2} son sistemas capaces de ajustar sus propiedades estructurales y electrónicas al recibir un estímulo externo, que puede ser químico, eléctrico u óptico. También se pueden emplear estímulos magnéticos, aunque su uso es menos común.³ Esquemáticamente lo podríamos representar como en la figura 5.1.

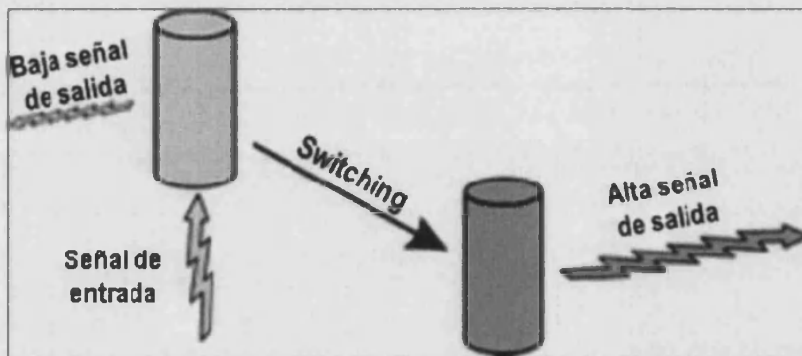


Figura 5.1.- Los cilindros sombreados representan dos estados diferentes de un interruptor molecular. Un estímulo de entrada induce la transformación de un estado en otro y determina la intensidad de la señal de salida.

Una molécula cambia de un estado a otro al recibir el estímulo. Los dos estados pueden estar asociados a dos isómeros químicos diferentes (figura 5.2), a un ácido y su base conjugada, a las formas reducida y oxidada de una molécula redox, o incluso a las formas complejada y no complejada de un receptor.⁴

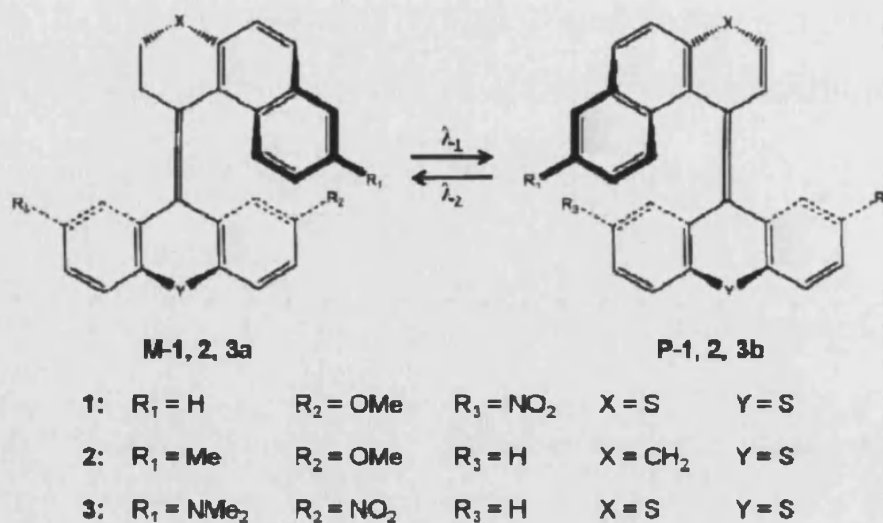


Figura 5.2.- Ejemplo de un interruptor molecular. La quiralidad de los mismos viene designada por las letras M, en el caso de la hélice levógira, y P en el caso de la dextrógira.

A menudo estas transformaciones son reversibles y el sistema vuelve a su estado original cuando se deja de aplicar el estímulo. En algunos casos, el interruptor molecular produce una señal química eléctrica y/u óptica que puede variar en intensidad. Por ejemplo, la interconversión entre los dos estados de un interruptor molecular puede venir acompañada por un cambio en el pH, el potencial redox, la absorbancia, o la intensidad de emisión.⁴⁻⁶

La analogía entre los interruptores moleculares y las puertas lógicas es obvia. Ambos convierten señales de entrada en señales de salida con protocolos intrínsecos. De aquí se deriva que los principios de la lógica binaria pueden ser aplicados a la traducción de señales producidas por interruptores moleculares. El análisis de su comportamiento lógico, requiere, en primer lugar, la asignación de unos valores umbral y de convenciones lógicas para sus señales de entrada y de salida. La operación de "switching" mostrada en la figura 4.1, por ejemplo, está basada en la interacción entre una señal de entrada y una de salida. Cuando se aplica una señal de entrada, la señal de salida cambia de un valor bajo a uno elevado. Podemos asumir arbitrariamente que el valor bajo se encuentra por debajo de un determinado valor umbral, y que el valor elevado se encuentra por encima. Ahora podemos aplicar o bien una convención lógica positiva o una negativa. En la positiva, un 0 se corresponde con el valor bajo en la señal de salida, y un 1 con el valor elevado. En la convención negativa, al contrario.

Este tipo de sistemas siempre han atraído a los científicos que trabajan en el campo de la electrónica molecular.⁷ Aún así, hasta el momento sólo se conocen unos pocos ejemplos de dispositivos moleculares, ya que la mayoría de estas moléculas pierden su funcionalidad cuando se conectan a electrodos. Es decir, una molécula que en disolución actúa como un interruptor, puede ser pasiva en un dispositivo. También se da el caso contrario, en el que una molécula no funciona como interruptor si no es en el dispositivo. Pero la comprensión de este fenómeno por el momento no es muy clara.⁸

Además, a pesar de la presencia general de los materiales moleculares en los dispositivos moleculares, el diseño de interruptores basados en moléculas magnéticas individuales sigue siendo un concepto teórico.^{9, 10}

En este contexto, los complejos con transición de espín son un buen ejemplo de materiales magnéticos moleculares cuya biestabilidad les confiere la capacidad de ser utilizados como interruptores.¹¹ El cambio en el estado de espín, como ya hemos visto, viene inducido por estímulos externos. Como respuesta a esta estimulación, los interruptores moleculares de transición de espín producen una señal de salida que puede ser, por ejemplo, un cambio en la absorbancia o en la respuesta magnética. De esta forma es posible asociar una parte de la información con cada uno de los estados de espín alto o bajo. Cuando se aplica una señal de llegada, la señal de salida cambia de un valor bajo a uno elevado, o de uno elevado a uno bajo, dependiendo de la convención lógica positiva o negativa, respectivamente.² Es decir, el color y/o los cambios en el magnetismo de los complejos con transición de espín pueden ser considerados en el contexto de la electrónica molecular como un código binario (0-1).

Una de las ventajas del fenómeno de la transición de espín es que, al contrario que otros materiales magnéticos moleculares, puede presentar biestabilidad a temperatura ambiente.¹² Por otra parte, otro punto a su favor es la ausencia de cualquier tipo de fatiga. Aunque, indudablemente, los avances en el campo de la transición de espín aún no son suficientes para satisfacer todos los requisitos que debe cumplir un interruptor molecular. El ejemplo más aproximado a un interruptor molecular con transición de espín que se conoce hasta la fecha es el trabajo realizado por Mingotaud y Delhaès.^{13, 14} Ellos consiguieron preparar con éxito capas de Langmuir-Blodgett con complejos con transición de espín bien ordenados,

que presentan una conversión de espín muy gradual, teniendo lugar en un intervalo de temperaturas de unos 150 K, y centrada alrededor de 290 K. Además no se observa histéresis térmica.

En este capítulo presentaremos un interruptor molecular realizado poniendo en contacto nanopartículas individuales, basadas en moléculas con transición de espín, con unos electrodos separados unos pocos nanómetros. Este dispositivo de escala nanométrica exhibe "switching" y efecto memoria a temperaturas próximas a la temperatura ambiente como consecuencia de la biestabilidad intrínseca de las nanopartículas. Así pues, se observa un aumento brusco en la conductancia al calentar por encima de 350 K, junto con una histéresis térmica de unos 50 K de amplitud, después de la cual la conductancia vuelve a su valor original. Además, la transición de espín en este nanodispositivo molecular puede ser inducida simplemente aplicando un voltaje, demostrando que su estado magnético puede ser controlado eléctricamente, lo que puede ser de gran interés para la espintrónica molecular.

Este dispositivo ha sido diseñado y estudiado en "Delft University of Technology" por Ferry Prins, estudiante de doctorado del grupo del profesor Herre van der Zant.¹⁵

5.2.- Resultados y discusión.

5.2.1.- Síntesis.

Los electrodos han sido preparados en la Universidad de Delft mediante la técnica de electrodos auto-ensamblados descrita posteriormente en el método experimental.

Este método permite preparar electrodos de diferentes anchuras y situarlos a una misma distancia nanométrica. En nuestro caso se han preparado electrodos de dos anchos (A) (Figura 5.3): 100 nm y 1 μm que se encuentran separados por una

distancia (d) de unos 5 nm. Además, la geometría planar de este tipo de sistemas les confiere una gran estabilidad incluso a temperaturas del orden de los 400 K.

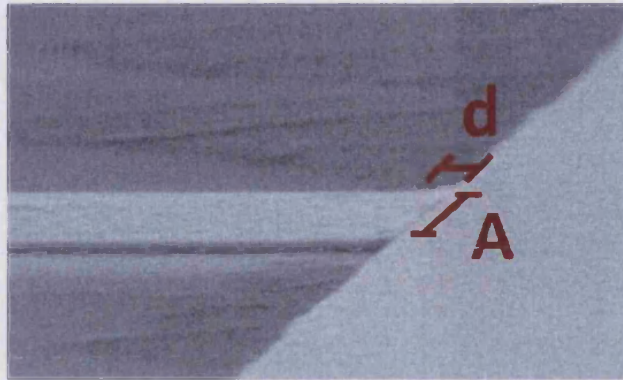


Figura 5.3.- Imagen de uno de los electrodos tomada mediante un microscopio electrónico de barrido. d : distancia entre los electrodos. A : anchura de los electrodos.

Una vez obtenidos los electrodos, éstos se caracterizan eléctricamente para determinar su resistencia previa a la deposición de las nanopartículas. Normalmente esta resistencia excede los 100 G Ω (Figura 5.4. Línea verde). Una ventaja importante del diseño de estos dispositivos es la buena estabilidad térmica que presentan, confirmada al repetir esta caracterización en función de la temperatura hasta 400 K.

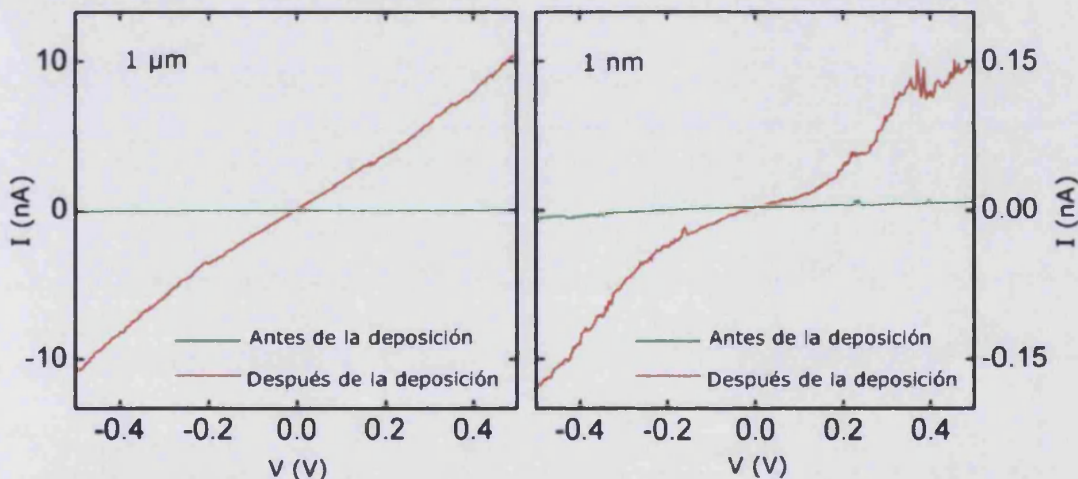


Figura 5.4.- (Izquierda) Curvas I-V a temperatura ambiente, antes (línea verde) y después (línea roja) de la deposición de las nanopartículas en un dispositivo de 1 μm de ancho. (Derecha) Misma representación pero para un dispositivo de 100 nm de ancho. En ambos casos se observa un claro aumento de la corriente.

A continuación se depositan las nanopartículas usando una técnica de estampado.¹⁶

En un vaso de Teflón introducimos 2 ml de dietilenglicol, que forma un menisco positivo. Encima de esta disolución, depositamos cuidadosamente 250 μ L de una disolución de nanopartículas diluida 1000 veces, que forma un menisco negativo en el teflón hidrofóbico (Figura 5.10-1).

El octano se evapora lentamente, permitiendo que los dos meniscos se crucen en la zona central. En el momento del contacto, se forma una monocapa de nanopartículas, dirigida por la tensión superficial (Figura 5.5-1).

A continuación, el sustrato con los electrodos se pone en contacto con la monocapa de nanopartículas, de forma que esta capa se transfiere al sustrato (Figura 5.5-2 y 5.5-3).

Finalmente se seca la muestra bajo nitrógeno.

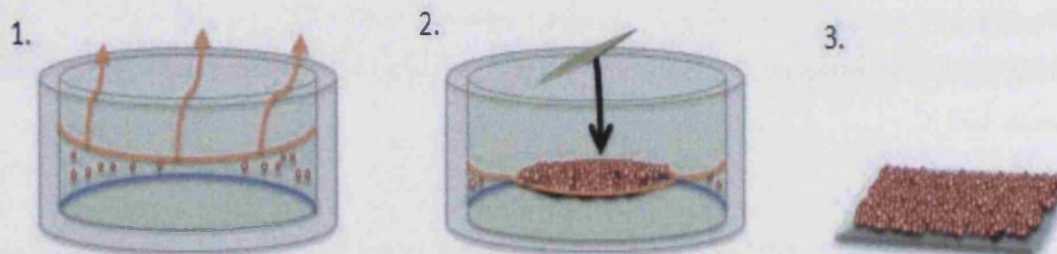


Figura 5.5.- Representación esquemática del proceso de deposición de las nanopartículas.

Mediante microscopía de fuerza atómica se confirma que se forma una submonocapa con un recubrimiento de alrededor del 70 % del dispositivo.

5.2.1.1.- Medidas de conductancia en electrodos auto-ensamblados.

Después del proceso de deposición de las nanopartículas se comprueba que siete de cada trece dispositivos de 1 μ m (55%), y tres de cada doce de 100 nm (25%), muestran un claro aumento en la conductividad en comparación con las

medidas realizadas antes de la deposición (Líneas rojas Figura 5.4). Esto nos indica que una o varias partículas en paralelo están contactando ambos electrodos.

En la figura 5.6 se muestra un histograma con los valores de las conductancias absolutas, a temperatura ambiente, de todos los dispositivos a 0.4 V. En las muestras con elevadas resistencias, que presentan corrientes extremadamente pequeñas, es muy difícil determinar la conductancia a voltaje cero. Por ello se considera la conductancia absoluta a 0.4 V como la medida más fiable.

Normalmente observamos que el aumento en la conductancia es mayor para el caso de los dispositivos con electrodos más anchos, aunque no se observa una relación equivalente con la resistencia. Teniendo en cuenta la separación entre los electrodos y el tamaño de las nanopartículas, el aumento de conductancia observado en los dispositivos más anchos puede ser debido a muchas nanopartículas en paralelo. Por el contrario, en los dispositivos más estrechos el transporte electrónico se espera que ocurra a través de una única nanopartícula, o de unas pocas situadas en paralelo.

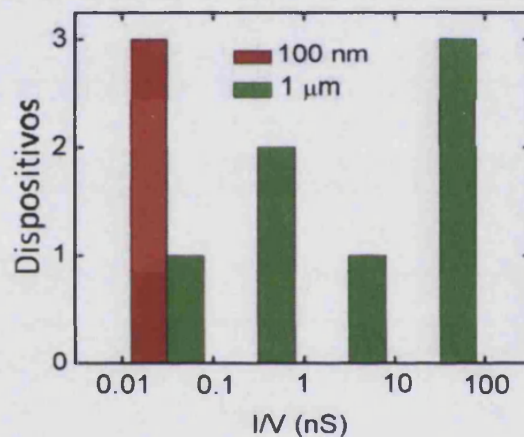


Figura 5.6.- Conductancias de los dispositivos con diferente anchura de electrodos.

A bajas temperaturas (10 K), dos de los dispositivos de 100 nm muestran escalones equidistantes en las curvas de intensidad/voltaje y picos en la derivada correspondiente (dI/dV) (Figura 5.7). La observación de estos escalones equidistantes es una prueba inequívoca de que el dispositivo sólo implica a una única nanopartícula. En este caso el transporte implica el paso de un único electrón a través de la nanopartícula vía efecto túnel.

Cabe recordar que este tipo de transporte viene determinado principalmente por las barreras entre los electrodos y la partícula. En este caso éstas están definidas por la capa de surfactante. Por tanto, la conductancia será diferente de una partícula a otra en función de su acoplamiento con los electrodos. Esto, combinado con el hecho de que las nanopartículas no recubren la superficie de los mismos en un 100%, puede explicar esa ausencia de dependencia lineal de la conductancia con la anchura de los electrodos y su gran variación en dispositivos de $1\mu\text{m}$.

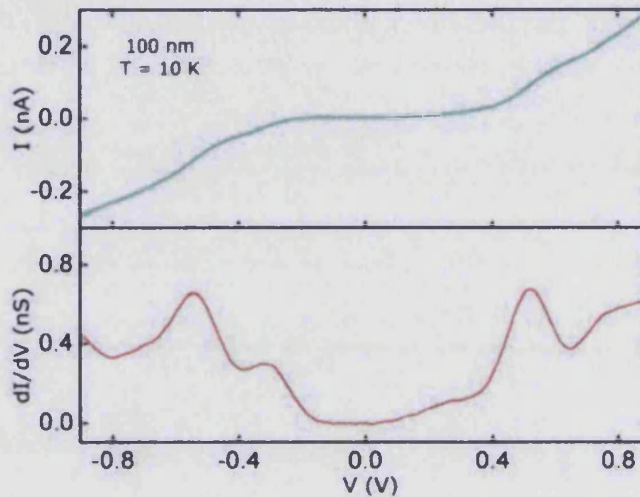


Figura 5.7.- (Arriba) Curvas I-V a 10 K del dispositivo de la figura 4.2-Izquierda. La forma de escalón indica un comportamiento del tipo Coulomb. (Abajo) Primera derivada del voltaje, de donde extraemos la separación entre los picos.

El mecanismo de transporte implica entonces efecto túnel de un único electrón a través de una unión con una doble barrera asimétrica en la que el corazón de la nanopartícula es la "isla", aislada de los electrodos por barreras túnel definidas por la capa de surfactante (figura 5.8).¹⁷ En esta geometría, los electrones en primer lugar pasan por efecto túnel a la partícula, permanecen ahí durante un breve instante antes de salir de nuevo por efecto túnel. La conductancia a través de la unión es por tanto determinada por las probabilidades de que se dé el efecto túnel a través de la capa de surfactante, en concreto, el material y el ancho de la barrera determinan la resistencia del dispositivo.

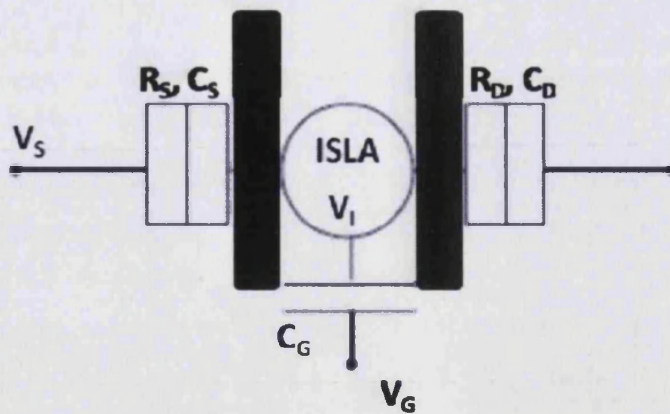


Figura 5.8.- Representación esquemática de la nanopartícula como isla aislada de la fuente ("source") y el sumidero ("drain") por las dos barreras debidas al surfactante.

Para interpretar el mecanismo de transporte propuesto podemos analizar la separación de los picos en la gráfica dI/dV vs V . Esta separación debe ser igual a e/C , siendo C la capacitancia de la partícula aislada. Para dos de los dispositivos los valores de e/C hallados son de 240 y 210 meV respectivamente (figuras 5.7 y 5.9).

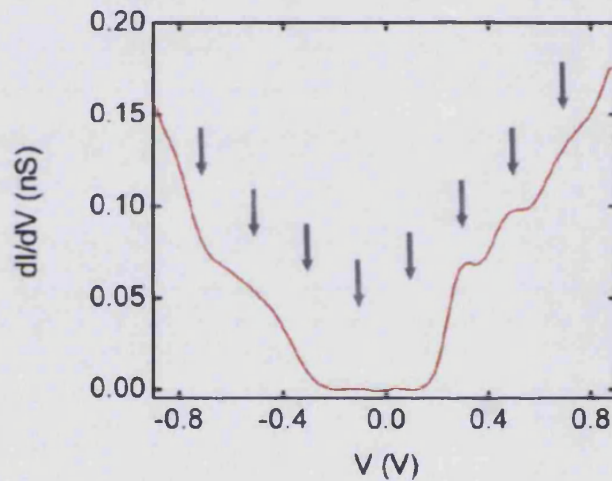


Figura 5.9.- Primera derivada de la corriente (dI/dV) de el segundo dispositivo de 100 nm de anchura, en la que se observan los característicos escalones conocidos como escalera de Coulomb. Las flechas grises se encuentran separadas por 210 mV e ilustran los picos equidistantes en la conductancia diferencial (más pronunciada a voltajes positivos). El espaciado es equivalente al observado en la figura 5.7 para otro dispositivo del mismo tamaño.

Estos valores se pueden comparar con los obtenidos por estimación simple considerando las nanopartículas como esferas, cuya auto-capacitancia viene dada por la expresión: $C=2\pi\epsilon_r\epsilon_0d$. Tomando un diámetro (d) de 8 nm; y como constante dieléctrica $\epsilon_r = 2$, ya que es el valor típico para la capa de surfactante orgánico; obtenemos un valor de $e/C = 181$ meV, que se aproxima mucho a los valores experimentales, teniendo en cuenta la incertidumbre de los parámetros. Obsérvese que si hay varias partículas en paralelo, el pico de cada partícula individual debe aparecer a diferentes voltajes debido a su diferente entorno electrostático; como consecuencia, aparecerían superpuestos y serían difíciles de observar.

5.2.2.2.- Medidas de conductancia en función de la temperatura.

Después de esta caracterización básica, realizamos las medidas en función de la temperatura. Medimos la conductividad a temperaturas comprendidas entre los 300-400 K.

En la figura 5.10 representamos la conductancia (I/V) a 0.4 V en función de la temperatura para dos dispositivos, unos con un electrodo de 1 μm de anchura y otro de 100nm. (Figuras 5.10 a y b respectivamente). Al aumentar la temperatura, partiendo de 300 K, la conductancia del dispositivo de 1 μm permanece constante hasta que se produce un salto entre 360 y 370 K, alcanzando un valor dos veces mayor que el inicial.

El dispositivo de 100 nm muestra un comportamiento similar con una transición a una mayor conductancia entre 350 y 355 K.

Al disminuir posteriormente la temperatura, se observa una histéresis muy clara en ambos dispositivos. En el caso del dispositivo de 1 μm , el ciclo de histéresis aparece después de un ligero descenso inicial de la conductancia. El sistema vuelve al estado original de baja conductividad entre 320 y 300 K.

El dispositivo de 100 nm también exhibe un comportamiento de este tipo, pero en este caso el estado de alta conductancia se mantiene al enfriar hasta los 330 K. Se ha comprobado que la biestabilidad se preserva en un segundo ciclo térmico, aunque los valores absolutos de conductancia pueden variar.

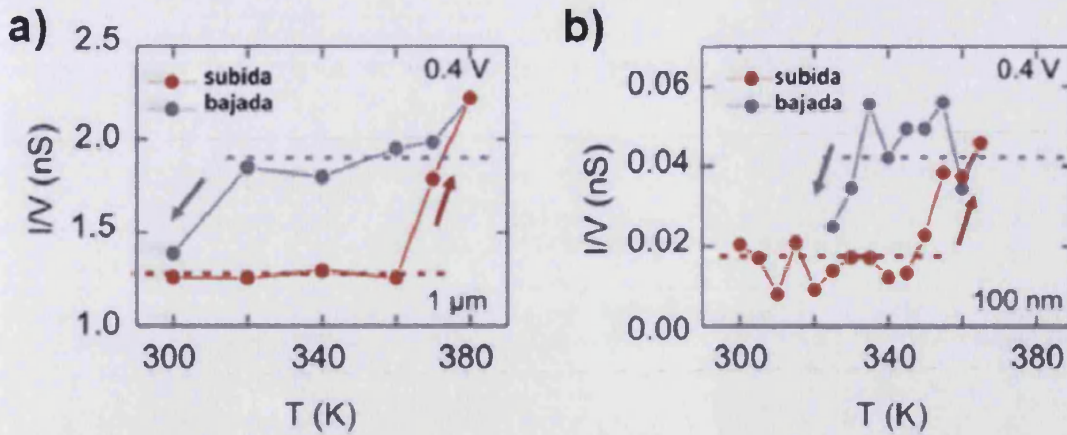


Figura 5.10.- a) Conductancia (I/V) en función de la temperatura para un dispositivo con electrodos de $1 \mu\text{m}$ de ancho. Cada punto representa la media de las conductancias a 0.4 V para 30 barridos corriente-voltaje individuales. Las líneas punteadas son guías que indican los valores de conductancia menor (G_{menor}) y mayor (G_{mayor}). **b)** Misma gráfica para un dispositivo con unos electrodos de 100 nm de ancho. Las características de corriente-voltaje a bajas temperaturas de este dispositivo se muestran en la figura 5.5. Para otros voltajes se han obtenido curvas de histéresis similares. Sin embargo, si el voltaje es demasiado elevado ($> 0.4 \text{ V}$) el campo eléctrico también puede inducir transiciones (Figura 5.12).

En total, cinco de entre diez muestras exhiben un aumento en la conductancia entre $350\text{-}390 \text{ K}$. En la figura 5.10 aparecen dos de los resultados en los que se observa una clara histéresis. Por otro lado, en la figura 5.11 se muestra la conductancia (I/V) a 0.4 V y en función de la temperatura entre $300\text{-}400 \text{ K}$ para otros tres dispositivos. De forma similar a los dispositivos presentados en la figura 5.10, al aumentar la temperatura se produce un brusco aumento de la conductancia en el rango entre $350\text{-}390 \text{ K}$. Al bajar la temperatura, el estado de alta conductancia se mantiene para los tres dispositivos. Sin embargo, sólo el dispositivo de la figura 5.11.a recupera su estado original de conductancia a temperaturas menores (entre $320\text{-}300 \text{ K}$). En los otros dos dispositivos el aumento en la conductancia es parcialmente irreversible. El estado original tampoco se consigue incluso al disminuir la temperatura por debajo de 200 K . Este cambio irreversible de la conductancia puede ser debido a cambios en la nanopartícula (pérdida de disolvente o de surfactante). Otra posible explicación sería un cambio en la orientación de la nanopartícula entre los electrodos al sufrir el cambio magneto-mecánico.

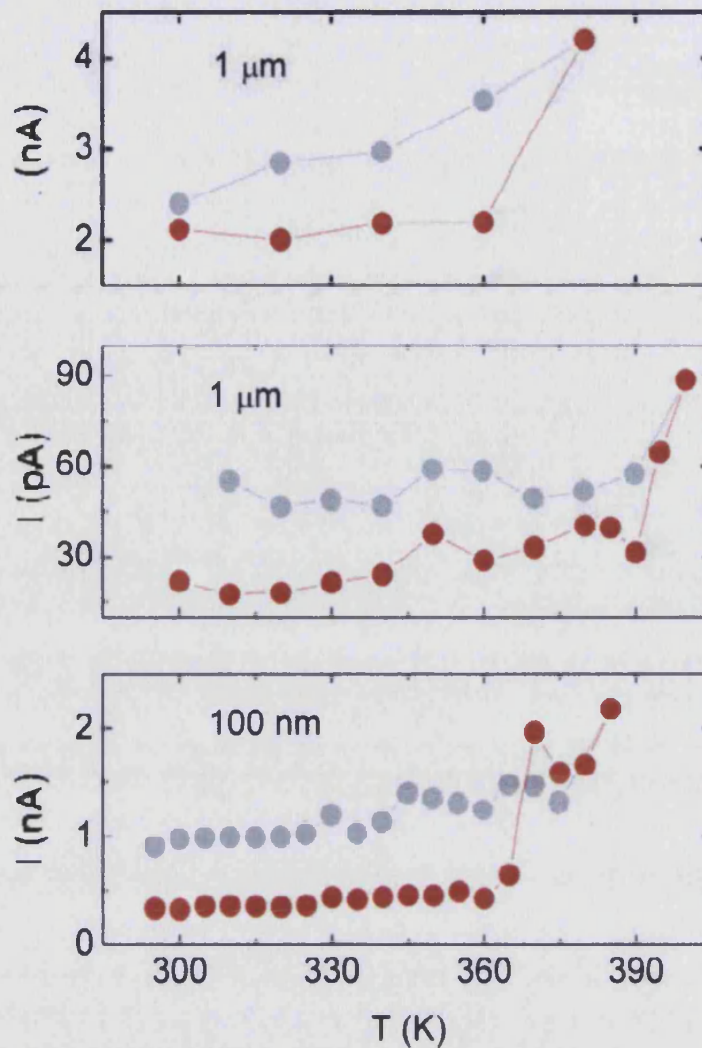


Figura 5.11.- a) Conductancia (I/V) a 0.4 V y en función de la temperatura para un dispositivo con electrodos de 1 μm de ancho. Cada punto es una media de 50 puntos tomados como barridos corriente-voltaje individuales. **b)** Misma representación para un dispositivo de 1 μm que sufre la transición a conductancias mayores a 395 K. Una disminución de la temperatura da lugar a un estado con una conductancia mayor que la original. Incluso a temperaturas por debajo de los 200 K (no mostrado), el estado de conductancia original no se recupera. **c)** Misma representación que en b), pero para un dispositivo con electrodos de 100 nm. La transición a conductancias mayores tiene lugar en este caso a 370 K.

La histéresis térmica en la conductancia se parece a la observada en las medidas de susceptibilidad magnética medida en nanopartículas, lo que sugiere que la propiedad de la transición de espín, intrínseca de las nanopartículas, es el origen de la biestabilidad eléctrica observada.

Aunque el mecanismo responsable de la respuesta de la conductividad a la transición de espín aún no está claro, podemos especular su origen fijándonos en este fenómeno.

Como ya se explicó en la introducción de esta tesis, al cambiar entre el estado de espín bajo y espín alto, la distancia Fe-N en el compuesto varía en aproximadamente 0.2 Å. Este aumento viene seguido de una expansión de la red, de manera que el estado de espín alto tiene un volumen mayor que el de espín bajo. Teniendo en cuenta el comportamiento de efecto túnel de un único electrón, también descrito anteriormente, este incremento en el tamaño de la nanopartícula puede reducir el ancho de la barrera túnel, y en consecuencia dar lugar a un aumento en la conductancia. Esto explicaría el porqué sistemáticamente vemos un aumento en la conductancia al pasar al estado de alta temperatura. No obstante, hay que indicar que otros mecanismos, como el reordenamiento de la densidad electrónica, las variaciones en la posición de los niveles, o los cambios en la autocapacitancia, pueden también contribuir al incremento observado en la conductancia.

Otro punto interesante al comparar la histéresis térmica de la conductancia con el comportamiento de la transición de espín en las nanopartículas, es que se observa que la transición se ha desplazado hacia temperaturas más próximas a la temperatura ambiente. Es bien sabido que la transición depende sensiblemente del entorno local de los centros de hierro. Es por ello que no es sorprendente observar esta desviación dadas las diferencias existentes entre el sólido obtenido después de eliminar el disolvente y una única nanopartícula en un dispositivo. En este último caso los factores que pueden inducir diferencias en la biestabilidad observada son la pérdida de disolvente o de surfactante, la interacción con los electrodos, o el cambio en la presión interna de la nanopartícula.

5.2.2.3.- *Medidas de conductancia en función del voltaje.*

Por último, hemos observado que la aplicación de un voltaje puede inducir también la transición entre el estado de baja y el de elevada conductancia. Este efecto, totalmente novedoso en sistemas con transición de espín, es más pronunciado a bajas temperaturas. En la figura 5.12.a mostramos un ejemplo de esta observación en un dispositivo de 1 μm . Se ha realizado un barrido de voltaje mientras se medía la corriente. Observamos que a voltajes elevados el sistema cambia instantáneamente al estado de mayor conductancia.

Es interesante destacar que a temperaturas más elevadas, este cambio en conductancia es el mismo que el inducido térmicamente. Así, para el dispositivo de 100 nm tratado en la figura 5.10.b, las transiciones inducidas por el voltaje entre los estados de baja y alta conductancia se corresponden con los valores de conductancia (I/V a 0.4 V) del ciclo de histéresis térmica del mismo dispositivo (Figura 5.12.b). Normalmente, el voltaje umbral y el tiempo de vida de este estado de elevada conductancia varía, a altas y bajas temperaturas, pero en algunos casos puede ser estable durante varios minutos (figura 5.12.c). Cabe apuntar que si el estado de elevada conductancia se mantiene al volver a valores bajos de voltaje, la siguiente curva puede empezar en el estado de elevada conductancia y puede bajar al de baja conductancia a voltajes más elevados.

Este cambio inducido por el voltaje puede tener varios orígenes, como por ejemplo, la polarización del campo eléctrico, el entrecruzamiento de sistemas vía estados poblacionales excitados, o calentamiento local. Obviamente, será necesario un estudio más exhaustivo para revelar su mecanismo.

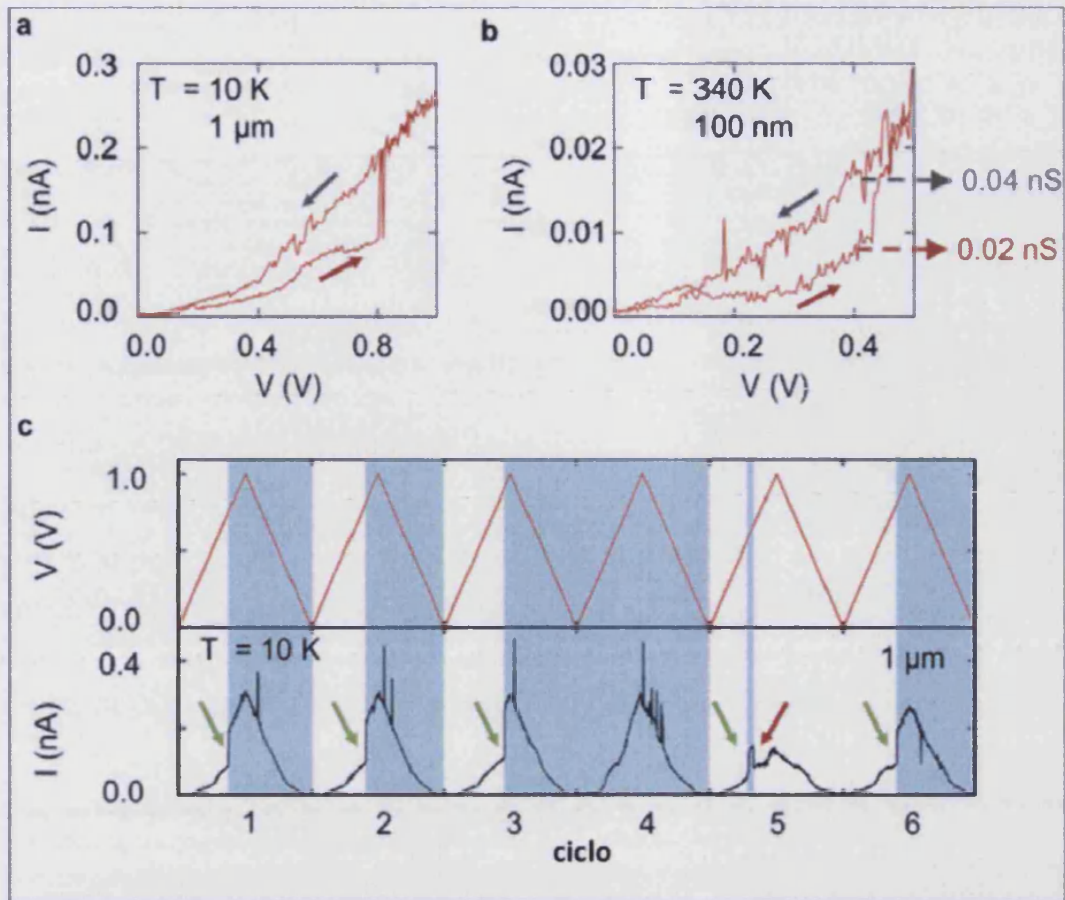


Figura 5.12.- a) Características corriente-voltaje de un dispositivo con un ancho entre electrodos de $1 \mu\text{m}$. b) Característica de corriente-voltaje de un dispositivo con un ancho entre electrodos de unos 100 nm a 340 K. La conductancia I/V a 0.4 V coincide con los valores observados en la histéresis térmica del mismo dispositivo (G_{menor} y G_{mayor} en la figura 5.10.b), mostrando que la biestabilidad puede ser estudiada mediante la aplicación de un voltaje. c) Repetición de ciclos de voltaje entre 0 y 1 V a baja temperatura (10 K) del dispositivo presentado en la figura 5.11.a. En los ciclos 1-3, el cambio a conductancias mayores (flechas verdes) tiene lugar, de forma reproducible, entre 0.6 y 0.8 V, después del cual se mantiene hasta que el voltaje vuelve a 0 V. En el 4 se mantiene el estado de elevada conductancia durante todo el ciclo. Mientras que en el 5, el cambio se produce sólo durante un breve periodo antes de volver al estado de baja conductancia (flecha roja). En el ciclo 6 se observa un comportamiento similar al de los ciclos 1-3.

5.3.- Conclusiones.

Se ha conseguido fabricar un dispositivo molecular que exhibe un switching a una temperatura próxima a la temperatura ambiente, contactando una nanopartícula biestable con transición de espín a dos electrodos. Midiendo la conductancia, hemos mostrado que es posible enviar corriente a través de estas partículas, que muestran biestabilidad en la conductancia en función de la temperatura. El ciclo de histéresis térmica observado a temperatura ambiente hace de este sistema biestable un buen candidato como elemento de memoria.

Además, hemos hallado que el cambio en la conductancia puede ser también inducido mediante la aplicación de una diferencia de voltaje. Esta nueva posibilidad es muy prometedora para dirigir eléctricamente su función de memoria. Y, de forma más general, para el campo de la espintrónica molecular, ya que podría permitir la construcción de dispositivos moleculares en los que el estado magnético se controle electrónicamente.¹⁸⁻²⁰

5.4.- Método experimental.

El proceso de fabricación de los electrodos se basa en la formación de electrodos autoensamblados²¹ descrito en el anexo B de esta tesis.

Lo podemos dividir en tres etapas (Figura 5.13):

En primer lugar, sobre un sustrato de Si/SiO₂ se define, mediante litografía por haz de electrones, una capa adhesiva de Titanio de unos 2 nm; y sobre ésta, una capa de oro de unos 24 nm, que actuará como uno de los electrodos.

A continuación, la lámina de oro se recubre con una capa de cromo. Al dejar este sustrato expuesto al oxígeno del aire, se forma una capa natural de óxido de cromo que actuará como máscara (shadow mask), sobresaliendo unos pocos nanómetros a los lados del electrodo de oro.

En el segundo paso, se fabrica un segundo electrodo de titanio/oro también mediante litografía por haz de electrones, y con los mismos espesores que el

anterior. Durante la deposición de este segundo electrodo, la capa de óxido de cromo formada en la superficie del primero, evita que se lleve a cabo la deposición en una franja de unos pocos nanómetros alrededor del primer electrodo.

En el tercer paso, realizamos un proceso selectivo de limpieza con una disolución crómica, con la que eliminamos la máscara de óxido de cromo y todo lo depositado sobre ella. De este modo obtenemos dos electrodos de oro separados por una pequeña distancia del orden de 5-10 nm.

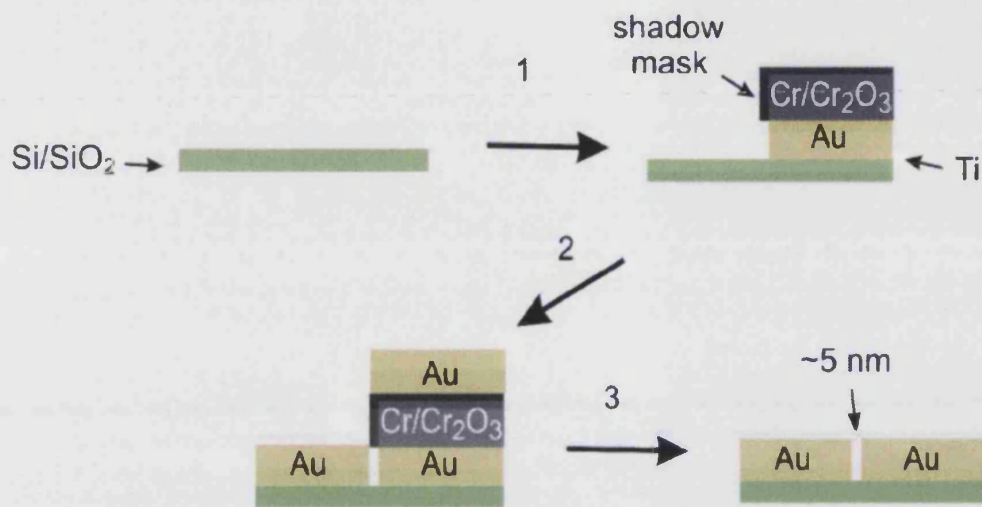


Figura 5.13.- Esquema del proceso de fabricación de los dispositivos.

5.5.- Bibliografía

1. Feringa, B. L., *Molecular switches*. First ed.; Wiley-VHC: Weinheim, 2001; p 441.
2. Raymo, F. M., *Advanced Materials* **2002**, *14*, 401-414.
3. Darius Kuciauskas, P. A. L., Ana L. Moore, Thomas A. Moore, Devens Gust, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 10880-10886.
4. Vincenzo Balzani, A. C., Francisco M. Raymo, J. Fraser Stoddart. , *Angew. Chem. Int. End. Engl.* **2000**, *39*, 3348-3391.
5. Ben L. Feringa, R. A. v. D., Nagatoshi Koumura, Edzard M. Geertsema, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1789-1816.
6. Luigi Fabbrizzi, M. L., Piersandro Pallavicini, *Accounts of chemical research* **1999**, *32*, 846-853.
7. *Anexo B de esta tesis*.
8. Sense Jan van der Molen, P. L., *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22*, 30.
9. Nadjib Baadji, M. P., Tugba Tugsuz, Fabio Della Sala, Giuseppe Maruccio & Stefano Sanvito, *Nature Materials* **2009**, *8*, 813-817.
10. Jörg Lehmann, A. G.-A., Eugenio Coronado, Daniel Loss, *Nature nanotechnology* **2007**, *2*, 312-317.
11. Philipp Gütllich, P. J. v. K., Franz Renz, Recent Advances of Spin Crossover Research. In *Optical Spectra and Chemical Bonding in Transition Metal Complexes*, Springer Berlin / Heidelberg: Berlin, 2004; pp 27-75.
12. Osamu Sato, J. T., Yuan-Zhu Zhang, *Angew. Chem. Int. End. Engl.* **2007**, *46*, 2152-2187.
13. H. Soyer, C. M., M. -L. Boillot, P. Delhaès, *Thin Solids Films* **1998**, *237-239*, 435-438.
14. H. Soyer, C. M., M.-L. Boillot, P. Delhaès, *Langmuir* **1998**, *14*, 5890-5895.
15. Prins, F.; Monrabal-Capilla, M.; Osorio, E. A.; Coronado, E.; Zant, H. S. J. v. d., *Advanced Materials* **2011 (in press)**.
16. Andres, V. S. a. R. P., *Nano letters* **2004**, *4*, 41-44.
17. J. M. Thijssen, H. S. J. V. d. Z., *Physica Status Solidi (b)* **2008**, *245*, 1455-1470.
18. Alexandre R. Rocha, V. M. G.-S., Steve W. Bailey, Colin J. Lambert, Jaime Ferrer and Stefano Sanvito, *Nature Materials* **2005**, *4*, 335-339.
19. Coronado, J. C. a. E., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1678-1684.
20. V. Alek Dediu, L. E. H., Ilaria Bergenti, Carlo Talian, *Nature Materials* **2009**, *8*, 707-716.
21. A. Fursina, S. L., R. G. S. Sofin, I. V. Shvets, and D. Natelson, *Applied Physics letters* **2008**, *92*, 3.

CONCLUSIONES

FINALES

Y

PERSPECTIVAS

CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS

Los resultados más significativos obtenidos en esta tesis se detallan a continuación.

- Se han obtenido nanopartículas con transición de espín mediante la técnica de micelas inversas. En esta tesis hemos demostrado que se puede aplicar este método a sistemas poliméricos con transición de espín, como el $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ para controlar el crecimiento del mismo. Las nanopartículas obtenidas presentan una estrecha distribución de tamaños centrada alrededor de 10 nm y son las primeras nanopartículas biestables en las que se mantiene el efecto memoria de la transición de spin. El ciclo de histéresis térmico es prácticamente idéntico al observado en el material polimérico, es decir, con una histéresis situada entre 343 y 384 K.

- Por otra parte, se ha demostrado que el proceso de síntesis es general. De esta manera, hemos optimizado el proceso para modificar el tamaño de las nanopartículas, disminuyendo su tamaño hasta una distribución centrada alrededor de 6 nm. Se ha comprobado también que esta disminución de tamaño no afecta notablemente a sus propiedades magnéticas, ya que estas nanopartículas siguen presentando transición de espín con histéresis térmica. Asimismo, hemos demostrado que la modificación en la composición química de las nanopartículas afecta la temperatura a la cual tiene lugar la transición de espín, así como la anchura del ciclo de histéresis. Esto nos ha permitido alcanzar temperaturas de transición más próximas a la temperatura ambiente.

- Por otro lado, se han estudiado posibles métodos de estabilización y procesado de estas nanopartículas. Se ha observado que se pueden embeber en una matriz de sílice y en polímeros de poliestireno y policarbonato. La incorporación e inmovilización de las nanopartículas en estas matrices sólidas no afecta a las propiedades, y la transición de spin con su efecto memoria se mantiene en estos materiales híbridos.

- Por último, se ha conseguido fabricar el primer dispositivo molecular formado por una nanopartícula con transición de espín conectada entre 2 electrodos. Dicho dispositivo uni-molecular exhibe un "switching" a una temperatura próxima a la

Conclusiones finales y perspectivas

temperatura ambiente y biestabilidad en la conductancia. Por otra parte, se ha observado por primera vez que la transición de espín se puede inducir mediante la aplicación de un voltaje entre los dos electrodos, lo que es muy prometedor en nanoespintrónica.

Estos resultados abren numerosas perspectivas de investigación. A continuación se sugieren algunas líneas de investigación que podrían desarrollarse:

- Buscar sistemas químicos que permitan obtener nanopartículas biestables a temperatura ambiente.
- Estabilizar las nanopartículas con un recubrimiento adecuado que facilite su procesado y mejore su estabilidad.
- Complementar las medidas de transporte a través de una nanopartícula con otras medidas físicas (microscopia de efecto túnel, por ejemplo).
- Inducir la transición de espín en una nanopartícula mediante la aplicación de luz.
- Organizar estas nanopartículas sobre superficies con precisión nanométrica.
- Utilizar estas nanopartículas / organizaciones como elementos de memoria en dispositivos espintrónicos en los cuales la escritura se puede hacer mediante la aplicación de un estímulo externo (diferencia de potencial, luz) y la lectura mediante medidas de conductancia.

ANEXOS

A.- Técnicas experimentales

ANEXO A: Técnicas experimentales.

A.1.- Dispersión dinámica de luz (DLS)

La dispersión dinámica de luz es uno de los métodos más interesantes para la determinación del tamaño de partículas en disolución. La irradiación con un haz láser coherente y monocromático sobre una solución con partículas esféricas en movimiento Browniano produce un desplazamiento Doppler de la luz al incidir sobre las partículas en movimiento, produciendo una variación de la longitud de onda del rayo incidente. Esta variación está relacionada con el tamaño de la partícula. Es posible calcular la distribución de tamaños de las partículas esféricas y dar una descripción del movimiento de la partícula en el medio, midiendo el coeficiente de difusión de la misma y empleando la función de correlación.

Si se asume que las partículas empleadas en el experimento son de forma esférica, es posible aplicar la relación de Stokes-Einstein y obtener así una fórmula que da la constante de difusión:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_h}$$

donde R_h es el radio hidrodinámico y η_0 es la viscosidad del disolvente. Dado que se puede obtener información acerca de la posición de las partículas de la dispersión de la luz, podemos obtener el radio de las partículas de la ecuación anterior.

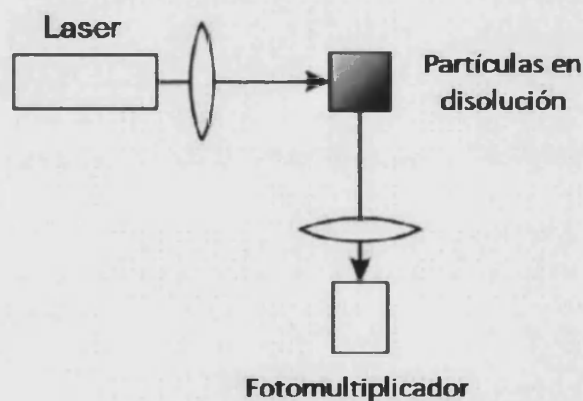


Figura A.1.1.- Montaje esquemático de un experimento de dispersión dinámica de luz (DLS).

En la figura A.1.1 se muestra un esquema del montaje experimental para las medidas de dispersión dinámica de luz. Como se puede ver, el láser pasa a través de una lente colimadora y después incide sobre la celda que contiene la disolución. La luz es dispersada y detectada por un fotomultiplicador, dispuesto en un ángulo de 90° respecto al haz incidente, que transforma las variaciones de intensidad en variaciones de voltaje. Los datos se procesan empleando un ordenador.

Para las medidas de dispersión dinámica de luz mostradas en este trabajo de tesis doctoral se empleó un equipo Malvern DTS Zetasizer y el software NanoScope.

A.2.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra.

Los primeros microscopios fueron los microscópios ópticos, que van desde una simple lupa, hasta un microscopio compuesto. Sin embargo, aún en el mejor instrumento óptico, la resolución está limitada a la longitud de onda de la luz que se utilice, que en este caso es la luz violeta, cuya longitud de onda es de aproximadamente 400 nanómetros. Por lo tanto, los detalles más pequeños que pueden resolverse, deberán estar separados no menos de esta longitud. En términos de amplificación, esto quiere decir que no podemos amplificar más de 1.000 veces.

Una salida inmediata a esta limitante de resolución, es utilizar alguna radiación de longitud de onda más corta que la de la luz violeta. Los candidatos inmediatos son los rayos X, que se caracterizan por una longitud de onda del orden de 0.15 nanómetros; desafortunadamente éstos tienen la gran desventaja de ser absorbidos rápidamente por lentes de vidrio y de no poder ser desviados por lentes magnéticas.

Otra posibilidad es aprovechar el comportamiento ondulatorio de los electrones acelerados por alguna diferencia de potencial. Sea el caso, por ejemplo, de electrones acelerados en un campo de 100.000 voltios que presentan comportamiento ondulatorio con una longitud de onda de 0.0037 nm (3.7 picómetros), que en principio permitiría tener un aparato que resolviera detalles del mismo orden, lo cual es más de lo que se necesita para resolver detalles atómicos, puesto que los átomos en un sólido están separados en un orden de 0.2 nm. Sin embargo, en la práctica, detalles inherentes a la técnica de observación, o defectos en el maquinado de las piezas polares producen aberraciones que conllevan una pérdida de resolución.

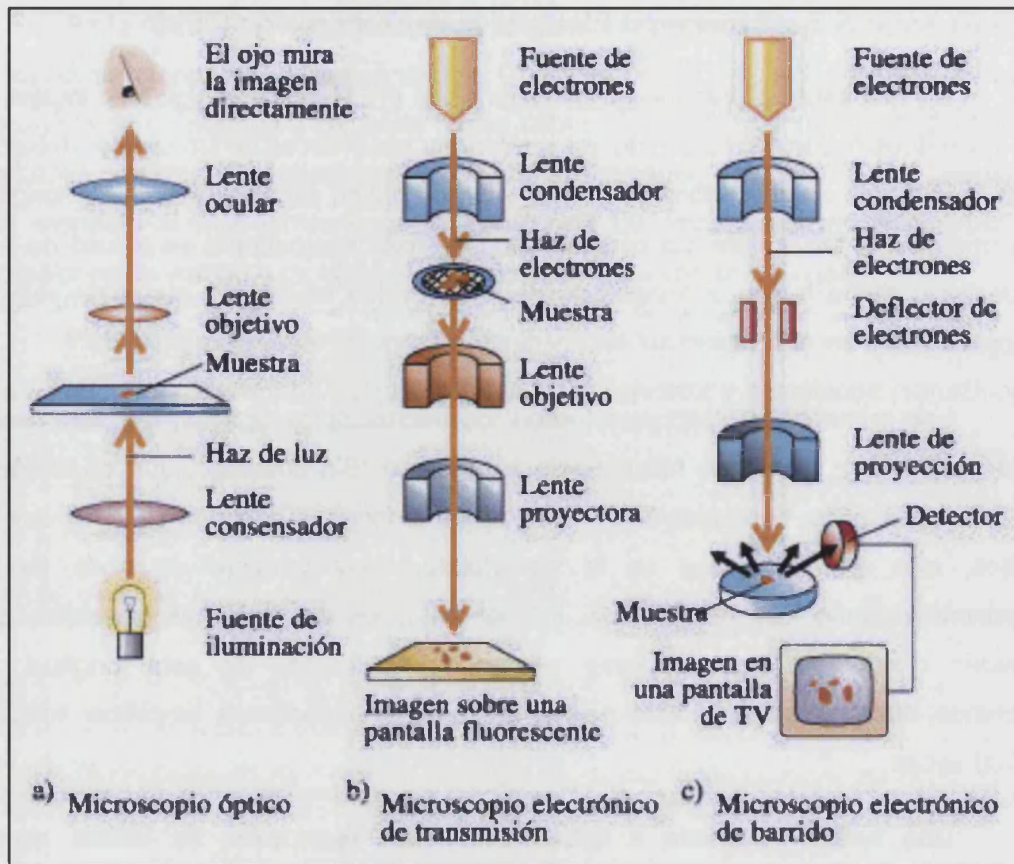


Figura A.2.1.- Esquema de distintos tipos de microscopio.

Las partes principales de un microscopio electrónico son (figura A.2.1):

- *Cañón de electrones*, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen (dependiendo que tipo de microscopio electrónico es), creando una imagen aumentada.

- *Lentes magnéticas* para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.

- *Sistema de vacío*, es una parte muy importante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, por lo que se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.

- *Placa fotográfica o pantalla fluorescente* que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.

- *Sistema de registro* que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

De arriba a abajo, el TEM consiste en una fuente de emisión, que puede ser un filamento de wolframio o bien una fuente de hexaboruro de lantano (LaB₆). Para el caso del wolframio el filamento puede ser o bien en la forma de una horquilla de pelo o bien pequeño y en forma de púa. Las fuentes de LaB₆ utilizan un pequeño monocristal. Conectando dicho cañón a una fuente de alto voltaje (~120 kV para muchas aplicaciones) comenzará a emitir electrones hacia el vacío. Esta extracción de electrones suele reforzarse con la ayuda de un cilindro Wehnelt. Una vez extraídos, las lentes de la parte superior del TEM manipulan los haces de electrones permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra.

La manipulación de los electrones se consigue mediante la combinación de dos efectos físicos. La interacción de los electrones con un campo magnético hace que estos se muevan de acuerdo a la regla de la mano derecha. Este efecto permite que los electrones emitidos puedan ser manipulados por medio de electroimanes. Esta técnica permite la formación de una lente magnética de distancia focal variable, dependiendo de la distribución del flujo magnético. Además un campo eléctrico puede deflectar la trayectoria de los electrones en un ángulo fijo. Mediante dos deflexiones seguidas pueden desplazarse lateralmente las trayectorias de los electrones. Esta técnica permite el desplazamiento lateral de los haces de electrones en el TEM, siendo esta operación especialmente importante para el barrido de los haces en la variante STEM. De la combinación de estos dos efectos así como del empleo de un sistema de visualización (tal como una pantalla de fósforo) se obtiene el nivel de control de los haces requerido para la operación del TEM.

Las lentes del TEM permiten realizar la convergencia de los haces y el control del ángulo de la misma. Dicho control se ejerce modificando la cantidad de corriente que fluye a través de las lentes cuadrupolares y hexapolares y permite modificar los

aumentos del TEM. La lente cuadrupolar consiste en un conjunto de cuatro bobinas situadas en los vértices de un cuadrado. La lente hexapolar simplemente incrementa el grado de simetría del campo resultante.

Típicamente un TEM contiene tres conjuntos de lentes con muchas posibles variantes en la configuración de las lentes, en particular la de TEM con filtrado energético o EFTEM. Los conjuntos se denominan respectivamente lentes condensadoras o condensador, lentes de objetivo o simplemente objetivo y lentes de proyección o proyector. Las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz tras la emisión de los electrones. Las lentes de objetivo focalizan el haz sobre la muestra y finalmente las lentes de proyección se encargan de expandir el haz reflejado hacia la pantalla de fósforo u otro dispositivo de visualización tal como película. Los aumentos del TEM vienen dados por la razón de las distancias entre la muestra y el plano imagen del objetivo.

Es de apreciar que la configuración de un TEM varía significativamente según su implementación. Así algunos fabricantes usan configuraciones especiales de lentes, tales como en instrumentos corregidos de aberración esférica, en particular en aplicaciones de alto voltaje en TEM de emisión de campo.

El sistema de visualización en un TEM puede consistir en una pantalla de fósforo para observación directa por el operador y opcionalmente en un sistema de registro de imágenes tales como película o una retina CCD y una cámara que permite la toma de imágenes en un ordenador, combinada con una pantalla de fósforo. Normalmente estos sistemas de visualización pueden ser intercambiados a conveniencia del operador.

Para conseguir el flujo ininterrumpido de electrones, el TEM debe operar a bajas presiones, típicamente en el orden de 10^{-4} a 10^{-8} kPa. Esto se debe a dos razones: primero, permitir una diferencia de voltaje entre el cátodo y tierra sin que se produzca un arco voltaico. Segundo, reducir la frecuencia de las colisiones de los electrones con los átomos del aire a niveles despreciables. Ya que el TEM es un sistema que debe permitir la reposición de componentes y la inserción de muestras, se hace imprescindible la posibilidad de reproducir el vacío regularmente. Por ello los TEMs están equipados con sistemas de bombeo completos y su sellado de vacío no es permanente.

Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. En otros casos las muestras en suspensión o disolución son depositadas sobre portamuestras (normalmente rejillas de cobre con o sin recubrimiento polimérico). Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Teóricamente la resolución máxima d alcanzable con un microscopio óptico se encuentra en principio limitada por la longitud de onda λ de la luz que se utiliza para examinar la muestra, y por la apertura numérica NA del sistema.

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{2NA}$$

Los físicos de principios del siglo XX teorizaron sobre posibles maneras de superar las limitaciones impuestas por la relativamente grande longitud de onda de la luz visible (de 400 a 700 nm) mediante el uso de electrones. Como toda la materia los electrones exhiben propiedades tanto de onda como de partícula (como ya propuso Louis-Victor de Broglie. Como consecuencia se puede hacer que un haz de electrones se comporte como un haz de radiación electromagnética. La longitud de onda del electron se obtiene igualando la ecuación de de Broglie a la energía cinética de un electrón. Debe introducirse una corrección relativista adicional, ya que los electrones en un equipo TEM alcanzan velocidades próximas a la de la luz c .

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0E \left(1 + \frac{E}{2m_0c^2}\right)}}$$

En un microscopio electrónico los electrones se producen generalmente en un filamento, normalmente de tungsteno, parecido al de una bombilla, mediante un proceso conocido como emisión termoiónica o bien mediante emisión de campo. Los electrones emitidos se aceleran entonces con ayuda de un potencial eléctrico (medido en V, o voltios) y se focalizan mediante lentes electrostáticas o electromagnéticas.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostradas en este trabajo de tesis doctoral se adquirieron utilizando un equipo JEOL JEM-1010,

Técnicas experimentales

trabajando a un voltaje de 100 kV, equipado con una cámara MegaView III y el software "AnalySIS". Las muestras se tomaron directamente de la disolución de octano obtenida en el proceso experimental. Unas dos gotas de esta dispersión se depositaron sobre una rejilla de cobre (grosor 200 mm) cubierta por una película de carbono, dejando evaporar el disolvente al aire y temperatura ambiente. Posteriormente la muestra fue secada a vacío para asegurar la completa eliminación del disolvente.

A.3.- Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM de "atomic force microscopy") pertenece junto a la microscopía de efecto túnel (STM de "scanning tunneling microscopy") y otras menos conocidas a la familia de microscopías de sonda de barrido (SPM de "scanning probe microscopy") en las que una sonda puntiaguda barre la superficie de la muestra, monitorizándose las interacciones que ocurren entre la punta y la muestra. Este tipo de microscopía es una técnica de imagen de alta resolución que permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficies de muestras, pudiendo resolver características tan pequeñas hasta el límite de fracciones de nanómetro, siendo 1000 veces mejor que un microscopio óptico. Es por ello que al AFM se le llama "el ojo de la nano-tecnología".

El microscopio AFM es de reciente invención. El precursor del AFM, el STM fue desarrollado a principios de los 80 por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, que recibirían el Nobel de Física en 1986 por su extraordinaria contribución. El STM, a diferencia del AFM está limitado a realizar imagen de superficies conductoras. En 1986 Binnig, Quate y Gerber inventaron el primer AFM.

El AFM consiste en una micropalanca o cantilever muy flexible, de tan sólo unos 200 μm , que lleva acoplada una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica de tamaño nanométrico (figura A.3.1). Las micropalancas se fabrican con materiales piezoresistivos que actúan como indicadores de presión, mientras que las puntas suelen fabricarse con silicio o nitruro de silicio, por lo general. Cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra se establecen fuerzas repulsivas entre ambas (principalmente fuerzas de Van der Waals), lo que da lugar a que se doble la micropalanca de acuerdo con la ley de Hooke. La magnitud de la flexión de la micropalanca se mide mediante un punto láser focalizado en la parte superior de la misma y que se refleja en un sistema de fotodetectores, de modo que pueden calcularse así las fuerzas de interacción. Si se rastrea toda la superficie de la muestra, el movimiento vertical de la punta registrará el perfil de la superficie, pudiéndose obtener una representación de la topografía de la misma (figura A.3.2).

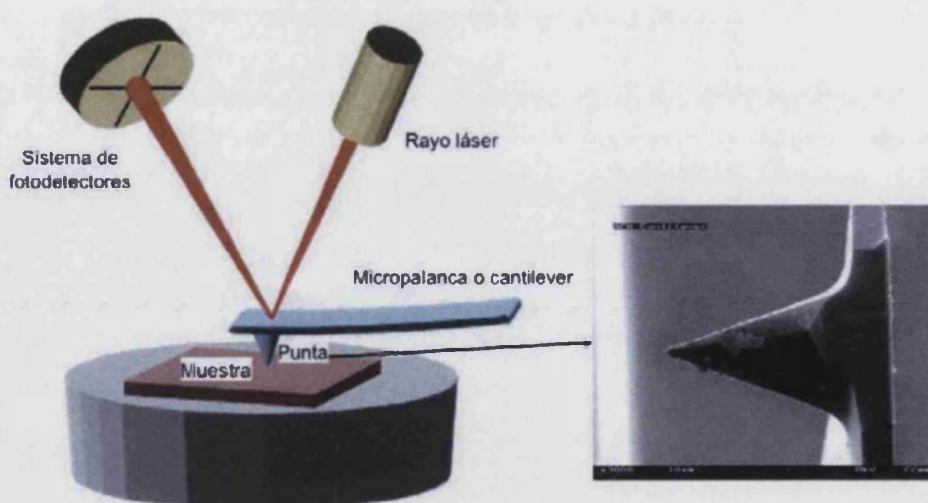


Figura A.3.1.- Partes básicas de un microscopio de fuerza atómica (izquierda) e imagen ampliada, 3000 aumentos, de una punta de AFM (derecha).

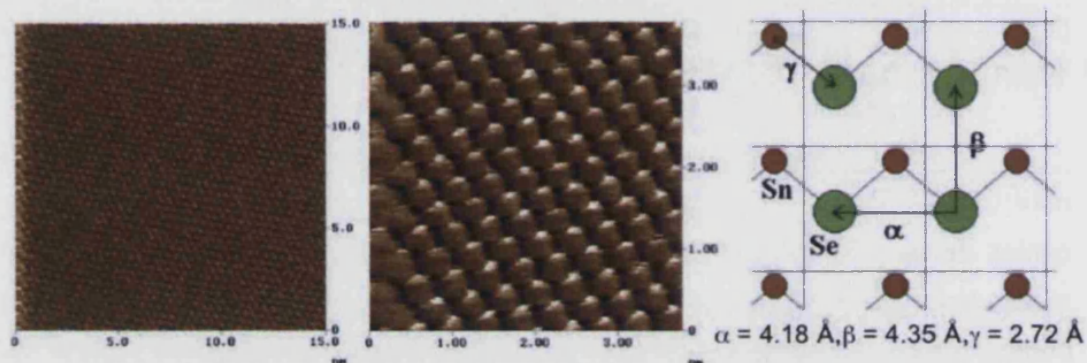


Figura A.3.2.- Imágenes AFM (150X150 Å, izquierda y 30X30 Å, centro) y estructura cristalina de la fase α -SeSn proyectada en el plano (100).

Mediante AFM es posible medir perfiles de materiales aislantes, semiconductores o conductores. Por otro lado, según la aplicación el AFM puede trabajar en distintos modos: en modo estático o modo de contacto, en modo dinámico o modo de no-contacto y en modo de contacto dinámico o de contacto intermitente (figura A.3.3).

Los análisis de AFM presentados en esta tesis se realizaron con un microscopio Veeco Digital Instruments MultiMode Nanoscope IVa de sonda de

barrido multimodal operando en modo de contacto intermitente ("tapping"), al aire y a temperatura ambiente.

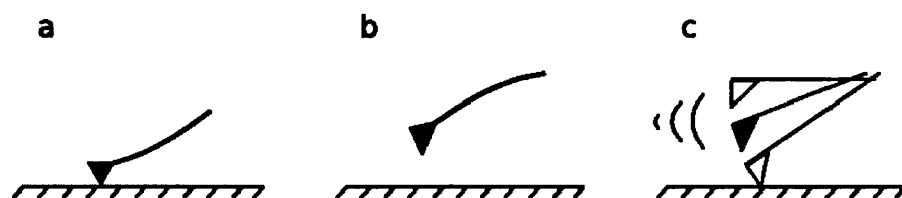


Figura A.3.3.- Modos de medida en AFM: modo de contacto (a), modo de no-contacto (b) y de contacto intermitente (c).

AFM de contacto

En el *modo estático o modo de contacto* la punta mantiene un contacto físico suave constante con la muestra. La punta se une al final del cantilever con una baja constante de resorte, menor que la constante de resorte efectiva que mantienen los átomos de la muestra. Conforme la punta barre la superficie de la muestra, la fuerza de contacto origina la flexión del cantilever de modo que éste se adapta a la superficie topográfica de la muestra. Como resultado, en el modo de AFM de contacto, la fuerza de van der Waals se equilibra con cualquier otra fuerza que intente mantener juntos a los átomos. Por tanto, cuando el cantilever empuja la punta contra la muestra, éste se flexiona forzando a los átomos de la punta y de la muestra a permanecer juntos. Otras dos fuerzas han de considerarse también en el AFM de contacto:

- La fuerza de capilaridad ejercida sobre una delgada lámina de agua que a menudo está presente en el medio ambiente.
- La fuerza ejercida por el propio cantilever.

La fuerza total que ejerce la punta sobre la muestra es la suma de las fuerzas de capilaridad y del cantilever, y debe equilibrar a la fuerza repulsiva de Van der Waals. La magnitud de la fuerza total que se ejerce sobre la muestra varía entre 10^{-8} N y 10^{-7} - 10^{-6} N.

Para obtener una imagen gráfica de la superficie, se detecta la posición del cantilever, mediante el empleo de técnicas ópticas. Una radiación láser incide sobre

el dorso especular del cantilever, y de ahí se refleja sobre un sistema de fotodetectores sensible a la posición. La relación entre la longitud del camino recorrido por la radiación láser entre el cantilever y el detector, y la longitud propia del cantilever origina una amplificación mecánica. Como resultado el sistema puede detectar movimientos verticales de la punta del cantilever inferiores a los Å.

Entre las ventajas y desventajas del AFM de contacto, se encuentran:

- Ventajas: amplia gama de muestras a analizar; se pueden realizar medidas de elasticidad; se pueden realizar medidas in situ en una celda líquida o en la celda electroquímica; las resoluciones verticales y horizontales son muy elevadas.
- Desventajas: la punta está en contacto con la superficie; problemas de destrucción de la punta o modificación de la superficie, arrastre de partículas, las capas de agua absorbida generan problemas de importantes fuerzas de capilaridad; carga electrostáticas de superficie.

AFM de no-contacto

En el *modo dinámico* o *modo de no-contacto* se excita el cantilever cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra, a una distancia comprendida entre 10 y 100 Å. Esta técnica se utiliza cuando no se quiere deteriorar la superficie a medir. La fuerza que ejerce la punta sobre la muestra es muy baja, 10^{-12} N. El trabajo con fuerzas tan débiles hace imposible usar el modo de fuerza constante, y además estas son difíciles de medir.

La sensibilidad de la técnica proviene de la frecuencia de resonancia del cantilever. El cantilever vibra a frecuencias de 100 a 400 kHz y amplitudes de 10 a 100 Å, y conforme se acerca la punta a la superficie se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud, con una resolución vertical por debajo de los Å.

Entre las ventajas y desventajas del AFM de no-contacto, se encuentran:

- Ventajas: no existe modificación ni contaminación de la superficie de la muestra; se pueden medir diferentes gradientes de fuerza (magnética, electrostática, etc.).
- Desventajas: resoluciones altas requieren que la punta se sitúe muy cerca de la superficie; el barrido ha de ser muy lento para no perder el contacto con la superficie; la oscilación de la punta se puede ver frenada por la existencia de capas de agua/contaminación; las gotas de agua se confunden con la topografía de la muestra.

AFM de contacto intermitente (modo "tapping")

Uno de los problemas que presenta la técnica AFM es el deterioro que ocasiona en algunas muestras por el arrastre continuo de la punta sobre la superficie de la muestra. Para solventar este problema se utiliza una variante de la técnica AFM conocida popularmente como *modo "tapping" o modo de contacto intermitente*. En esta aplicación, la punta está en contacto intermitente continuo con la superficie de la muestra.

La variación de la amplitud de oscilación de la punta, debida a la amortiguación sobre la superficie es lo que se utiliza como señal de control. Esta técnica evita las fuerzas de laterales y de fricción que ocurren en la AFM, y en general solventa algunas de las limitaciones de los modos de contacto y de no-contacto.

Entre las ventajas y desventajas del AFM de no-contacto, se encuentran:

- Ventajas: medida muy estable; fuerza de presión muy débil; resolución elevada; proporciona las mejores prestaciones para la medida topográfica de alta resolución; evita imágenes artificiales que ocurren en AFM.
- Desventajas: no puede trabajar en medio líquido; no se llega a resolución atómica; barridos más lentos.

Aplicaciones de la microscopía AFM

Desde su invención en 1986 el número de aplicaciones para AFM ha aumentado considerablemente, convirtiéndose en una herramienta fundamental en la caracterización de materiales en el campo de la nano-ciencia y la nano-tecnología.

Entre los distintos campos en que se aplican estas técnicas se pueden citar:

a) *Microelectrónica*: es el punto de partida de esta técnica, lo cual explica que las aplicaciones en este campo sean muy numerosas. En este sentido, el AFM se ha empleado y se sigue empleando para analizar superficies de todo tipo de muestras, pero es de destacar el uso del AFM en nano-litografía, en la cual se emplea la punta no para analizar sino para modificar las superficies. Asimismo, el AFM es de gran importancia en usos industriales, donde se analiza la dimensión crítica y la rugosidad de los sustratos, se estudian las epitaxias (dislocación, defectos, ángulos, etc.) y se realiza un seguimiento de los procesos de limpieza y de los diferentes tratamientos relacionados con el proceso sobre la superficie del sustrato.

b) *Capas finas*: pueden analizarse todo tipo de capas finas para obtener medidas de tamaño de grano, distribución, rugosidad y perfil. De la misma manera, se puede analizar cualquier partícula aislada sobre una superficie. Así, podemos observar agregados, compuestos en polvo, etc., y acceder también por ejemplo, a informaciones importantes en catálisis.

c) *Caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos*: cálculos de parámetros de celda unidad, orientación cristalina, defectos puntuales, crecimientos de monocapas, adsorción de moléculas, etc.

d) *Aplicaciones relacionadas con polímeros y composites*: se pueden conseguir resoluciones muy elevadas sin preparación particular de las muestras. Además de las medidas de estructura, son accesibles medidas de elasticidad y de fricción local.

e) *Biología*: las medidas de muestras en biología son de gran interés gracias a la posibilidad de análisis en medio líquido, que permite la visualización de células vivas. La resolución lograda nos permite acceder a informaciones muy importantes para la comprensión del mundo vivo. Los problemas encontrados están principalmente relacionados con las técnicas de preparación de las muestras.

A.4.- Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja (IR) es una de las técnicas espectroscópicas más comunes para la caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos. Se basa en el hecho de que grupos funcionales distintos exhiben vibraciones diferentes y a frecuencias características, en función de su simetría inherente y de la naturaleza de sus átomos constituyentes.

La franja infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones, el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados en relación al espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$) se encuentra junto a la región de microondas, posee una energía baja y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

Los modos normales de vibración o grados de libertad vibracional, F, de una molécula vienen dados por una relación muy simple dependiendo del número de átomos, N, de la molécula: $F = 3N - 6$.

Por otro lado, la frecuencia de la radiación absorbida, ν , viene dada por la ley de Hook:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B}}$$

donde c es la velocidad de la luz, f es la constante de fuerza del enlace y m_A y m_B son las masas de los átomos enlazados. Por lo general, cuánto más pesados sean los átomos y más débil sea el enlace, menor será la frecuencia de absorción.

Los espectros IR vienen normalmente presentados como transmitancia o absorbancia en función de la frecuencia o de la longitud de onda. Su nitidez estará en función de la simetría no sólo de las moléculas sino del empaquetamiento del cristal. Por otro lado, la técnica permite el registro de espectros a partir de muestras tanto gaseosas, como líquidas como sólidas.

En compuestos con transición de espín la transición del estado LS al HS disminuye la frecuencia de absorción, debido al aumento de las distancias de enlace y a la ocupación de los orbitales antienlazantes e_g . Así pues, la espectroscopia IR puede ser también utilizada para determinar las fracciones HS y LS de una muestra, e incluso permite la medida a diferentes temperaturas.

Los espectros IR realizados en esta tesis fueron registrados a 293 K en un espectrómetro de FTIR Nicolet 5700. Las muestras se prepararon como discos en KBr.

A.5.- Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica perteneciente al conjunto de técnicas de análisis térmico. En concreto, el análisis termogravimétrico, TGA, mide la pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura en una atmósfera específica y controlada.

El analizador térmico está compuesto por una balanza de alta precisión provista de un portamuestras metálico (generalmente de platino o aluminio) donde se introduce la muestra (figura A.5.1). El portamuestras está situado en un pequeño horno eléctrico que lleva acoplado un termopar para el control preciso de la temperatura. La atmósfera en el horno se purga normalmente con gas inerte (N_2 por lo general) para evitar la oxidación de la muestra y la aparición de procesos no deseados, si bien en ocasiones se realiza la medida en otro tipo de atmósfera. La medida se desarrolla aumentando la temperatura de manera gradual y monitorizando la variación de la masa en función de la temperatura. La temperatura en la mayoría de medidas rutinarias puede llegar a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ o más, si bien el perfecto aislamiento del horno evita que el equipo se sobrecaliente y es imposible percibir ningún aumento de temperatura en la carcasa del analizador. Dos de las principales ventajas de los analizadores térmicos empleados en el análisis termogravimétrico son la rapidez de la medida y la poca cantidad de muestra necesaria para realizar la misma.

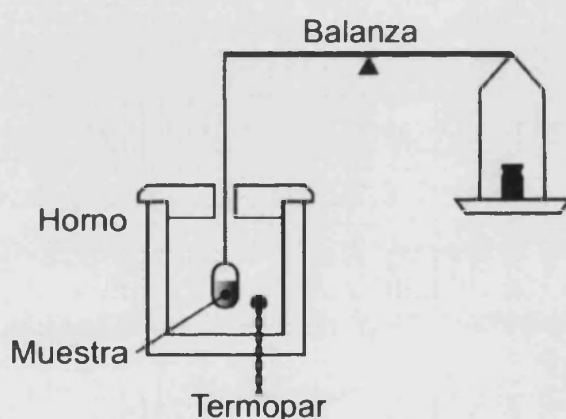


Figura A.5.1.- Representación de los componentes de un analizador termogravimétrico.

El tratamiento directo de los datos obtenidos de la medida implica la expresión de la pérdida de masa en función de la masa molar del compuesto estudiado, para poder referir los cálculos a moles de compuesto.

Los cambios de masa detectados mediante esta técnica proporcionan información acerca de la muestra con respecto a su descomposición o a procesos tales como la sublimación, la adsorción o desorción de moléculas, la vaporización, la cinética de corrosión en oxidaciones a altas temperaturas, etc. Así pues esta técnica sirve para determinar de manera preliminar la composición de una sustancia. Entre los campos en los que esta técnica presenta más aplicaciones destacan el análisis de plásticos, el análisis de minerales y cerámicas y en la industria química y farmacéutica. Por otro lado, para poder identificar las fracciones de masa pérdida al análisis termogravimétrico pueden acoplarse otras técnicas como espectroscopia IR, cromatografía o espectrometría de masas.

Las medidas de TGA presentadas en esta tesis fueron realizadas en un analizador Mettler Toledo TGA/SDTA 851e como el que se muestra en la figura A.5.2, en atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de 5 K/min.

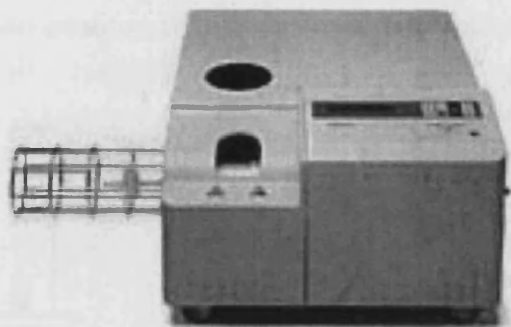


Figura A.5.2. Fotografía del analizador Mettler Toledo TGA/SDTA851[®].

A.6.- Espectroscopía fina de absorción de rayos X (XAFS)

La espectroscopía fina de absorción de rayos X o, por su acrónimo del inglés, XAFS, es una técnica muy poderosa para investigar la geometría local y el estado químico de átomos de un elemento específico en casi cualquier tipo de sustancia. En concreto resulta muy útil para el estudio de materiales que carecen de orden a largo alcance como nanomateriales, sólidos amorfos, cristales líquidos, etc.

Convencionalmente se divide el espectro XAFS en 3 regiones (figura A.6.1):

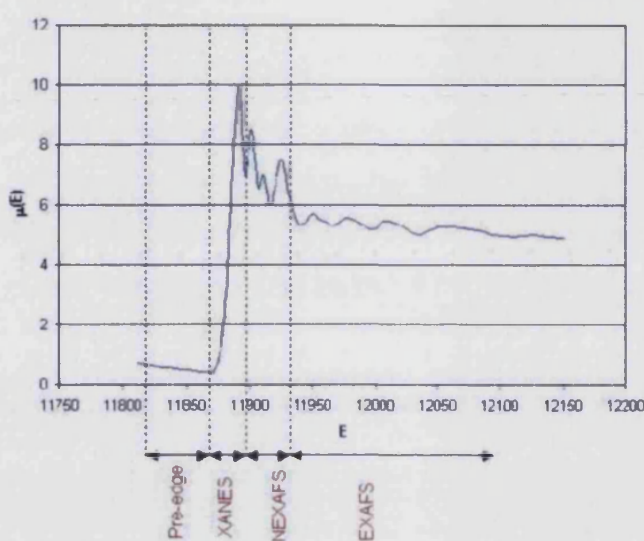


Figura A.6.1.- Espectro XAS en el que se muestran los diferentes métodos usados en función del rango de energías del fotón de rayos X. $\mu(E)$ es la energía en función de la absorción dada por E. La energía viene expresada en eV.

Pre-edge. Desde unos 100 eV antes del borde de absorción hasta el mismo borde. Incluye estructuras que, según el modelo de análisis que se utilice, pueden ser atribuidas a la absorción de fotones resultante de la promoción de un electrón a estados ligados o estados resonantes de dispersión del fotoelectrón (volveremos a ello más adelante)

XANES: (acrónimo de X-ray Absorption Near Edge Structure). Entre 0 y 50 eV por encima del borde de absorción. Esta región contiene información estructural y electrónica del entorno del absorbente y las oscilaciones están dominadas por fenómenos de dispersión múltiple del fotoelectrón saliente.

EXAFS: (acrónimo de Extended X-ray Absorption Fine Structure). Esta región entre 50 y 1000 eV por encima del borde de absorción está dominada por la retrodispersión simple y, eventualmente, múltiple del fotoelectrón saliente. Existen modelos altamente predictivos de estas oscilaciones los que permiten obtener información estructural y química precisa y exacta sobre el sistema. A continuación desarrollaremos el modelo que permite interpretar las oscilaciones EXAFS y en las próximas secciones nos concentraremos en la región XANES.

Origen de las oscilaciones XAFS.

Para explicar las oscilaciones observadas debemos recordar la interpretación ondulatoria de la materia aportada por la mecánica cuántica. En el marco de este formalismo consideramos al proceso de fotoionización originado en la absorción de un fotón como la emisión de una onda de probabilidad electrónica con simetría esférica. Esta onda esférica saliente viaja en forma más o menos libre hasta encontrarse con la densidad electrónica de los átomos vecinos y es reflejada por esta (recordar que se trata de un electrón que se encuentra con una nube electrónica) cambiando su amplitud y fase. La interferencia de la onda saliente y la onda entrante es la responsable del patrón oscilatorio observado en la figura A.6.2 y conocido como XAFS (la interferencia entre ambas ondas se produce porque existe coherencia de fase debido a que ambas se originan en la fotoemisión del electrón).

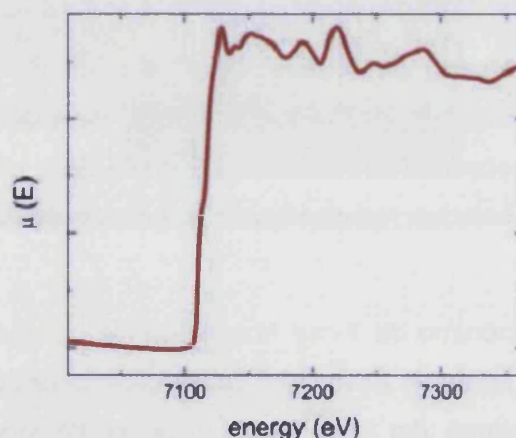


Figura A.6.2.- Coeficiente de extinción μ para el hierro en la región del borde K de absorción (7112 eV).

El comportamiento oscilatorio puede ser observado hasta ~1000 eV por encima del borde de absorción aunque esto depende de muchos factores incluidos la temperatura, la cristalinidad de la muestra, la identidad química del átomo emisor y de sus vecinos, etc.

Evitando entrar en detalles sobre su derivación matemática, podemos escribir la siguiente expresión para la función que representa las oscilaciones (la función describe las oscilaciones en la aproximación de scattering simple):

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i f_i(k) e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} e^{-2k^2 \sigma_i^2}}{k R_i^2} \text{sen}[2kR_i + \delta_i(k)] \quad (1)$$

Esta expresión nos permite entender la influencia que los diversos aspectos estructurales y electrónicos del emisor y sus vecinos tienen sobre la señal EXAFS.

Cada especie contribuye con un término dominado por una oscilación senoide cuya amplitud, período y fase relativa contienen información sobre la naturaleza del dispersor. Debemos recordar que k representa el módulo de la energía cinética del electrón eyectado por la fotoabsorción y su valor se relaciona con la energía del fotón usando la siguiente expresión

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \rightarrow \Delta E(\text{eV}) = E - E_0 = 3.81k^2 \quad (2)$$

Donde E_0 es la energía del borde de absorción y N_i representa el número de vecinos de la especie i que se encuentran a una distancia R_i del emisor. Claramente, la amplitud de la señal depende directamente de N . La contribución de cada especie es oscilatoria y la distancia R_i está asociada al período de dicha oscilación. Sin embargo, la amplitud de la oscilación depende tanto de k como de R_i y se amortigua para valores grandes de k y R .

La atenuación en función de R se debe dos fenómenos independientes. El primero se explica a partir de recordar que la onda saliente (el fotoelectrón emitido primariamente por la absorción de un fotón de energía $E > E_0$) se describe como onda esférica cuya amplitud varía como R^{-2} . En segundo lugar, el término representa la posibilidad de que el fotoelectrón sea reabsorbido antes de

retrodispersarse, siendo $\lambda(k)$ el camino libre medio del fotoelectrón en el material. Ambos fenómenos convierten a EXAFS en una técnica local ($R_{\max} \sim 6\text{\AA}$)

La atenuación a valores crecientes de k está dominada, fundamentalmente por el factor de "Debye-Waller" ($e^{-2k^2\sigma^2}$) que representa el desorden (estático o dinámico) asociado con el entorno del átomo absorbente (el factor de Debye-Waller tiene el mismo origen que el factor de "Lamb-Mossbauer" de Espectroscopía Mossbauer o el factor de Debye reportado para las posiciones cristalográficas, sin embargo su interpretación es ligeramente diferente). Esta expresión para el desorden estático/dinámico representa una aproximación de primer orden al problema y debe ser utilizada y analizada con cuidado.

Los términos f y δ dependen de la energía e identifican químicamente al dispersor. Claramente, átomos pesados, con gran número de electrones, producirán valores de amplitud de retrodispersión (f) altos en relación a átomos livianos.

El experimento XAFS. Modos de detección

La señal XAS puede obtenerse de diversas formas dependiendo de las características físicas de la muestra (sólido, líquido, etc.) así como de las condiciones ambientales de medida (atmósfera controlada, temperatura, presión, etc.).

6.a) Transmisión.

La variante más simple del experimento se ilustra en la figura A.6.3 y se conoce como modo de detección en transmisión. En su versión más elemental (la óptica de una línea de luz XAS, que no será discutida aquí, incluye múltiples elementos ópticos para controlar las dimensiones del haz) consiste de un monocromador seguido por un detector que registra la intensidad del haz incidente para la energía seleccionada y, luego de la muestra, un detector que registra la cantidad de fotones que la atravesaron a la misma energía. Utilizando la ley de Lambert-Beer, es posible obtener una curva que es proporcional al coeficiente de extinción lineal de la muestra. Las condiciones óptimas de medida para esta configuración requieren que $\mu t \approx 1-3$ (donde t es el espesor de la muestra). En esas condiciones, una medida alrededor del borde K del hierro dura aproximadamente 30

min (el espesor óptimo de una lámina de Fe con una absorbancia de 2.5 es 7 μ m.). Dedicaremos una sección especial a las "buenas prácticas" para la preparación de las muestras, sin embargo es importante remarcar que la utilidad de este modo de detección (el más simple de todos) depende fuertemente de la ausencia de "pinholes" en la muestra, de la uniformidad en el espesor de la misma y de que la misma sea relativamente delgada.

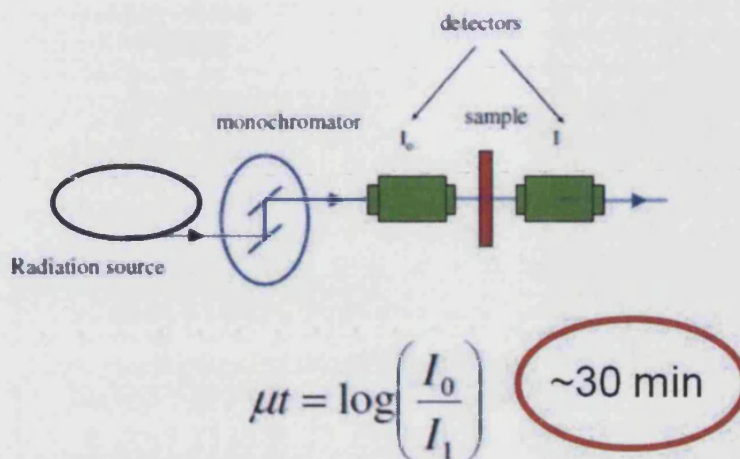


Figura A.6.3.- Esquema del modo de detección en transmisión de la señal XAS.

6.b) Fluorescencia.

Un modo alternativo para la obtención del espectro XAS consiste en detectar la emisión fluorescente que ocurre luego de la recombinación de los huecos producidos en el absorbente por la fotoexcitación (figura A.6.4). Recordando que la intensidad de la señal fluorescente F es proporcional al coeficiente de extinción lineal de la muestra... $F \sim \mu Y_f$ (Y_f es el rendimiento cuántico de fluorescencia), es posible, midiendo la intensidad de la señal fluorescente a una determinada energía, obtener un espectro $\sim \mu$ (de la misma manera que se obtiene el espectro de excitación de un fluoróforo). Previamente a incidir en la muestra se detecta la radiación proveniente del monocromador para determinar el flujo de fotones incidentes (como en el modo de transmisión). La radiación incide sobre la muestra (que se suele ubicar a 45° en relación al haz incidente) y la radiación fluorescente (adecuadamente filtrada para evitar la dispersión Thompson mediante filtros electrónicos o filtros "físicos") se detecta utilizando un detector de estado sólido de gran área. Aún cuando el

rendimiento cuántico suele ser bajo para estas energías, la señal fluorescente (separada del scattering elástico) presenta un alto contraste en relación al fondo. Esto hace que la técnica de fluorescencia sea la preferida a la hora de investigar muestras con bajas concentraciones de absorbente.

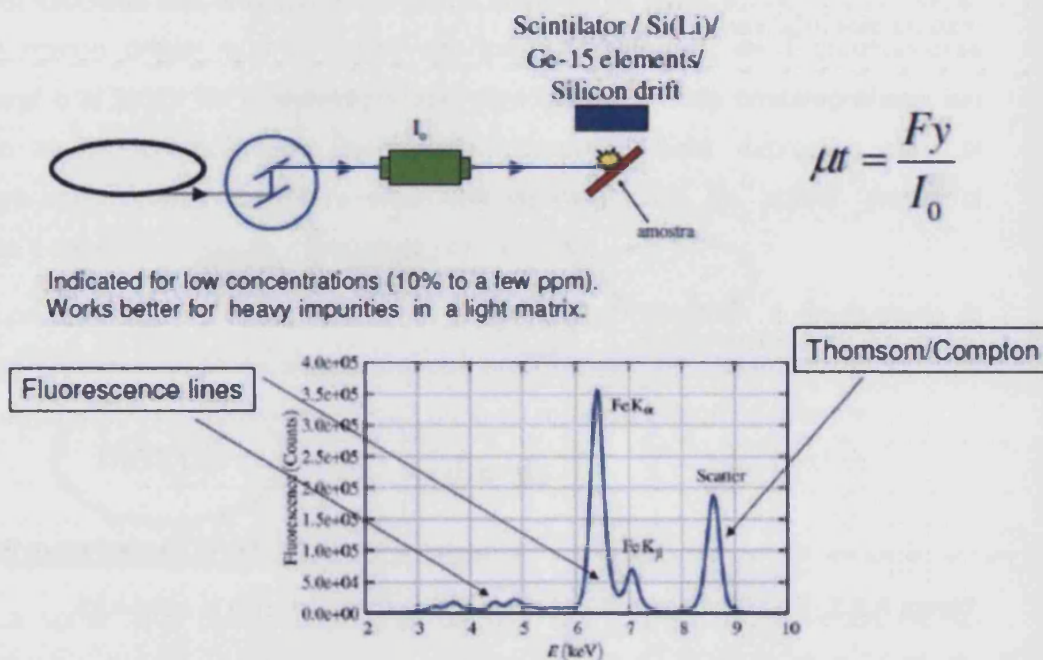
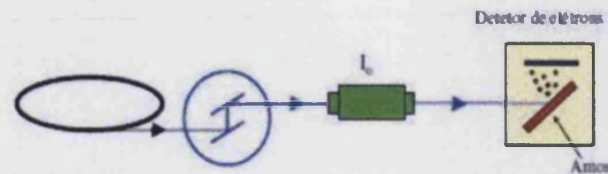


Figura A.6.4.- Esquema del modo de obtención del espectro XAS mediante la detección de la emisión fluorescente.

6.c) Rendimiento electrónico total.

En el caso de muestras conductoras no transparentes (depósitos sobre sustratos metálicos, etc.) suele utilizarse la técnica TEY (total electron yield) (figura A.6.5). La absorción de la radiación incidente produce fotoelectrones que en el caso de ser producidos cerca de la superficie del material (1-2 nm) consiguen escapar del mismo dejándolo cargado. En el caso de tener la muestra conectada a "tierra", una corriente electrónica proporcional a la cantidad de radiación absorbida fluirá hacia la muestra produciendo una señal $\sim \mu$. Este modo de detección no presenta ventajas aparentes frente a los otros pero resulta indispensable a la hora de estudiar

muestras opacas o cuando es necesario estudiar las señales provenientes de la superficie del material.



$$\mu t = \frac{TEY}{I_0}$$

Figura A.6.5.- Esquema del modo de detección de la señal XAS mediante la técnica TEY.

Análisis de datos

El objetivo del análisis de datos EXAFS es extraer parámetros estructurales asociados al entorno inmediato (hasta $\sim 6\text{\AA}$) del absorbente.

Es importante recordar que el número de parámetros independientes (grados de libertad) que pueden obtenerse de manera confiable mediante un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados (LSF) está limitado por el teorema de Shannon a:

$$N_{eff} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} \quad (3)$$

Donde Δk y ΔR son, respectivamente, el intervalo de datos considerados en el espectro $\chi(k)$ y en $FFT(R)$. Típicamente estos intervalos son $8-9 \text{ 1/\AA}$ y 2 \AA respectivamente lo que produce $N_{eff} \approx 11.5$.

En el modo de análisis más simple, los parámetros más importantes a determinar son la distancia entre el absorbente y un dispersor determinado R , el número de dispersores a esa distancia N , el factor de Debye-Waller asociado a los mismos σ^2 , y algunos parámetros adicionales propios del experimento como el factor global de amplitud S_0^2 y el corrimiento global de energía ΔE_0 . Varios de estos parámetros están correlacionados, en el sentido de que variaciones del valor de uno

de ellos alrededor del valor de ajuste inducen variaciones en los otros. Esto se debe a que el efecto que producen en el espectro es similar (en especial en espectros con una baja relación S/N) por lo que el procedimiento de ajuste tiene dificultades para lograr discriminarlos.

Análisis del espectro en la cercanía del borde de absorción (XANES)

Hemos dividido convencionalmente el espectro XAS en dos regiones limitando el análisis EXAFS a partir de energías 50 eV por encima del borde de absorción.

La región que se encuentra a energías limitadas entre ± 50 eV alrededor del borde de absorción se conoce como espectro XANES. Esta región es muy sensible a cambios menores en el entorno estructural o la estructura electrónica del absorbente y suele utilizarse para obtener información "química" relevante sobre el sistema.

Hasta el momento no es posible realizar ajustes de modelos por variación sistemática de parámetros como en el caso de la región EXAFS. Sin embargo esta área está en constante desarrollo y pronto será posible abordar el análisis de esta región de forma similar al caso EXAFS.

El análisis de los datos XANES suele hacerse a partir de la comparación de los resultados con los espectros de sistemas modelo con estructura y configuración electrónica conocida. En los siguientes párrafos veremos unos pocos ejemplos de cómo la variación sistemática del entorno del absorbente da lugar a comportamientos sistemáticos y reproducibles del espectro XANES.

8.a) Efecto del estado de oxidación del absorbente

Experimentos realizados cerca del borde de absorción de diferentes elementos muestran (ver figura A.6.6 para el caso del hierro) que a medida que el estado de oxidación del elemento aumenta, el espectro se desplaza sistemáticamente a mayores energías. Esto puede explicarse recordando que la

energía de ionización de cualquier elemento aumenta sistemáticamente con el estado de oxidación formal del mismo. En otras palabras, es más costoso energéticamente extraer un electrón de un ión con carga residual positiva que de uno neutro. Este corrimiento puede ser utilizado para determinar el estado formal de valencia o el grado de covalencia del absorbente (siempre recordando que XAFS promedia las señales provenientes de diferentes absorbentes dentro de la muestra).

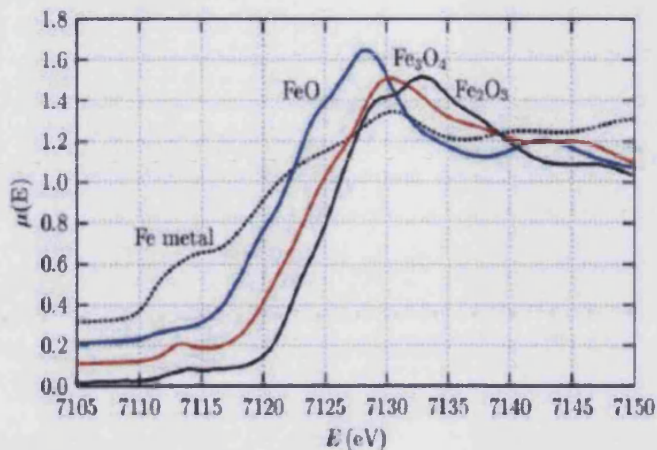


Figura A.6.6.- Espectro XANES del hierro.

8.b) Influencia de la simetría del entorno.

La figura A.6.7 muestra dos espectros XANES obtenidos en el borde K del Titanio. En ambos casos el estado de oxidación formal es Ti(IV) lo que se refleja en que el borde de absorción cae en la misma posición. Sin embargo, una importante señal "pre-borde" puede observarse para Ba₂TiO₄. El alto grado de localización dentro del espectro indica que involucra estados ligados dentro de la banda de valencia del material. Esta señal es típica para entornos sin simetría de inversión como el caso de la configuración tetrahédrica. Por el contrario, entornos con simetría de inversión (como el caso de la configuración octahédrica) muestran señales pre-borde muy débiles o inexistentes. Este comportamiento se explica recordando que el operador de transición dipolar eléctrica conecta estados con $\Delta l = \pm 1$ lo que impide una transición directa s-d. En el caso de la configuración tetrahédrica, la hibridación p-d es fuerte y el carácter p aportado por el orbital del ligando permite la transición s-pd. En el caso de la configuración octahédrica, donde esta hibridación está

desfavorecida, la señal es sumamente débil. Más aún, el débil doblete observado puede ser atribuido a transiciones de origen cuadrupolar donde la simetría de inversión no prohíbe la transición.

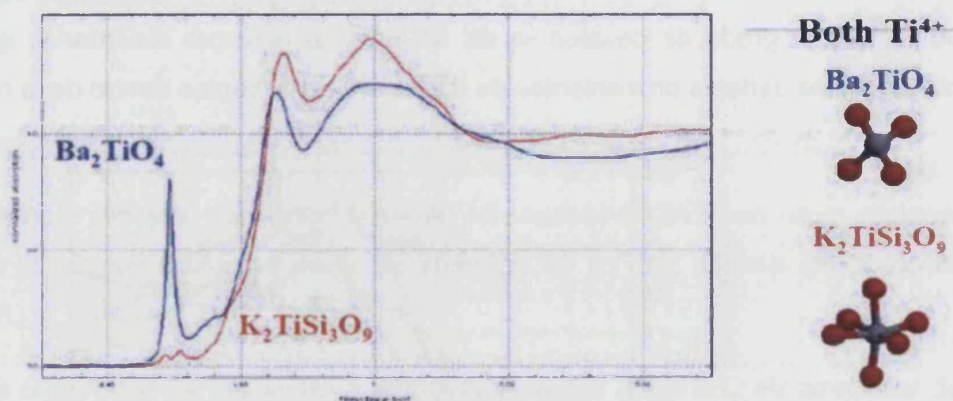


Figura A.6.7.- Dos espectros XANES obtenidos en el borde K del Titanio.

Otra característica importante de las señales previas al borde es la interrelación entre la intensidad de las mismas y su posición. La figura A.6.8 muestra la correlación encontrada para diferentes estados de oxidación del titanio.

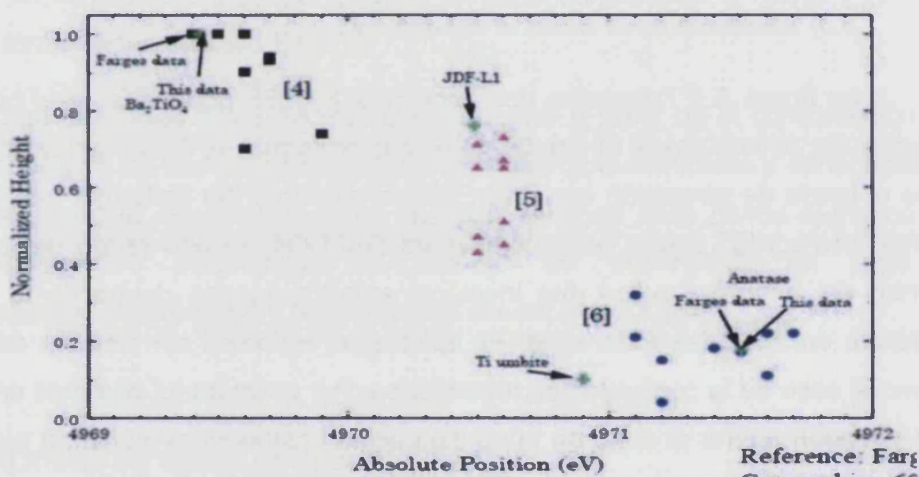


Figura A.6.8.- Correlación entra la intensidad de la señal y su posición para diferentes estados de oxidación del titanio.

A modo de resumen comentaremos las situaciones en las cuales resulta más ventajoso utilizar XANES o EXAFS. En primer lugar, XANES produce una señal mucho mayor que EXAFS la que puede ser utilizada directamente sin procesamiento previo. Dado que la señal EXAFS es de menor amplitud (~10% de la altura del salto) luego del proceso de extracción de la oscilación los espectros con mala relación S/N producen espectros XANES aceptables y espectros EXAFS ruidosos y, usualmente, inutilizables. Además, por la misma razón, XANES puede ser realizada con muestras con concentraciones menores sin pérdida de información. Los datos XANES pueden brindar información a partir de un análisis crudo cosa que EXAFS no permite. Por otro lado, un análisis exhaustivo de los datos XANES es sumamente dificultoso mientras que los datos EXAFS pueden ser analizados con alto nivel de detalle. Los defectos estructurales y la agitación térmica no afectan al espectro XANES ya que son despreciables a bajos valores de k . esto en si puede ser tanto una ventaja como una desventaja para XANES en relación a EXAFS. Si bien el espectro es menos sensible al "dumping" térmico, la información asociada a la dinámica de la red se pierde en un espectro XANES mientras que es uno de los parámetros más importantes de EXAFS.

A.7.- Medidas magnéticas

La medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, $\chi(T)$, ha sido siempre la técnica más empleada en la caracterización de los compuestos con transición de espín. Para la medida de muestras sólidas los magnetómetros SQUID han reemplazado a los métodos tradicionales de balanzas (Faraday, Gouy), por su mayor sensibilidad, precisión y facilidad. Para el estudio de muestras líquidas se emplea también el método de Evans de RMN (Resonancia magnética nuclear). Además, se han desarrollado numerosas técnicas para el estudio de $\chi(T)$ en un rango de temperaturas de hasta 1.7 K (empleando He), y que a su vez permiten el estudio de la muestra bajo diversas perturbaciones externas como presión hidrostática, irradiación con luz o campos magnéticos elevados.

Si una sustancia es sometida a un campo magnético aplicado, H , entonces la inducción magnética, B , vendrá dada por:

$$B = H + 4\pi M$$

donde M es la magnetización por unidad de volumen. Si dividimos la ecuación anterior por el campo, H , se obtiene:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi_V$$

donde μ corresponde a la permeabilidad del sólido y χ_V a la susceptibilidad por unidad de volumen. Normalmente, en lugar de χ_V se emplean la susceptibilidad magnética por gramo ($\chi_g = \chi_V/\rho$, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) y por mol o molar ($\chi_M = \chi_g/M_w$, $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

La susceptibilidad magnética, χ , es el grado de magnetización de un material en respuesta a un campo magnético aplicado. Si χ es positiva, el material es paramagnético o ferromagnético, y el campo magnético se fortalece por la presencia del material. Si χ es negativa, el material es diamagnético, y el campo magnético se debilita en presencia del material. De esta forma, cuando la muestra se somete a un campo magnético externo, H , ésta adquiere una magnetización molar, M , que viene relacionada con el campo de la forma siguiente:

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial H}$$

Donde χ_M es la susceptibilidad molar, la cual es un tensor de segundo orden. Cuando se aplica la aproximación de campos débiles, la susceptibilidad es independiente del campo, por lo que puede ser escrita como $\chi_M = \frac{M}{H}$.

La susceptibilidad es la suma algebraica de la contribución diamagnética, χ_M^D , y de dos contribuciones paramagnéticas positivas, χ_M^P y χ_M^{TIP} :

$$\chi_M = \chi_M^D + \chi_M^P + \chi_M^{TIP}$$

La contribución diamagnética χ_M^D es debida a la interacción del campo magnético con el movimiento de los electrones en sus órbitas. Por lo tanto, es un fenómeno que siempre está presente, es independiente de la temperatura y de la intensidad del campo aplicado. Para estimar esta contribución se emplean las constantes de Pascal, que permiten obtener un valor aproximado aplicando la fórmula $\chi_M^D = 0.5M_w \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (donde M_w es el peso molecular de la muestra).

La contribución paramagnética χ_M^P depende del material objeto de estudio, ya que es debida a la interacción del campo magnético con los espines de los electrones desapareados de esferas de coordinación externas completas (como los cuatro electrones desapareados en el caso de un Fe(II) en el estado HS). Por otro lado, la contribución χ_M^{TIP} describe el paramagnetismo independiente de la temperatura ("Temperature Independent Paramagnetism"), que proviene de la mezcla en la función de onda del estado fundamental con los estados excitados que no están poblados térmicamente. Para un ión Fe(II) en estado LS (nivel fundamental $^1A_{1g}$) esta contribución corresponde aproximadamente a $10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Para materiales paramagnéticos sin interacciones entre sus centros, la susceptibilidad molar varía con la temperatura según:

$$\chi_M = \frac{C}{T}$$

siendo C la constante de Curie, que depende del ión con el que estemos trabajando. Esta dependencia de la susceptibilidad con la temperatura es conocida como ley de Curie, que sustituyendo el valor de C queda:

$$\chi_M = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B} S(S+1)$$

donde N_A es el número de Avogadro, g es el factor de Landé, μ_B es el magnetón de Bohr ($\mu_B = e\hbar/2m_e$), k_B es la constante de Boltzmann y S es el espín total. La ley de Curie es sólo válida cuando el cociente $H/k_B T$ es pequeño, bajo esta condición la magnetización es lineal con el campo.

La magnetización molar tiene la siguiente expresión:

$$M = Ng\mu_B S B_S(y)$$

donde $B_S(y)$ es la función de Brillouin:

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

$$\text{con } y = g\mu_B S \frac{H}{k_B T}$$

Bajo la condición de que el cociente $H/k_B T$ sea pequeño podemos utilizar aproximaciones y escribir la función de Brillouin de la manera siguiente:

$$B_S(y) = \frac{S+1}{3S} y + \dots$$

Cuando estamos fuera de la aproximación anterior, y el cociente $H/k_B T$ corresponde a un número muy grande, $B_S(y)$ tiende a la unidad y la magnetización tiende a la saturación: $M = Ng\mu_B S$

El momento magnético efectivo queda definido como:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2} \chi_M T} = 2.83 \sqrt{\chi_M T}$$

sustituyendo el valor de la susceptibilidad magnética resulta:

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}$$

donde el momento magnético efectivo viene expresado en unidades de magnetones de Bohr. En materiales paramagnéticos, su valor es independiente de la temperatura.

Muchas sustancias paramagnéticas no se ajustan exactamente a la ley de Curie, sino que es necesario introducir la constante de Weiss, Θ , que es positiva para compuestos ferromagnéticos y negativa para compuestos antiferromagnéticos:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

Dispositivos de medidas de magnetismo en corriente continua, DC

Las medidas de magnetismo presentadas en esta tesis fueron realizadas en corriente continua, comúnmente llamada DC (del inglés "direct current"). Los experimentos DC son los que se realizan al aplicar un campo estático H sobre una muestra. Existen dos tipos de métodos principales para las medidas en DC, los llamados métodos de torsión y los sensores de flujo magnético.

Los magnetómetros de torsión se corresponden con los métodos tradicionales de balanzas: el método de Faraday y el de Gouy. En ellos los materiales se someten a un campo magnético inhomogéneo. La fuerza de torsión, τ , depende del momento magnético, μ , y del gradiente del campo, B :

$$\tau = \mu \times B$$

En el método de Gouy la muestra se sitúa en un largo tubo cilíndrico que se suspende de una balanza analítica. Dicho tubo está situado entre los polos de un imán de manera que un extremo cae en una región de campo uniforme e intenso y el otro en una región de campo cero. Un material paramagnético experimentará un aumento en su peso, mientras que un material diamagnético sufrirá una disminución en su peso, como resultado de la fuerza de torsión que se ejerce sobre la muestra. Una de las desventajas de este método es que se necesitan grandes cantidades de muestra y además ésta debe ser uniforme. Por otro lado, en el método de Faraday la muestra es sometida a un campo no uniforme, con un gradiente de campo

constante, que se consigue empleando polos especiales. En este método se necesita mucha menos cantidad de muestra dada su mayor sensibilidad y reproducibilidad.

Los magnetómetros de flujo están basados en el hecho de que un momento magnético cambiante induce una corriente en bobina de detección del imán. Los magnetómetros de muestra vibrante (VSM del inglés "vibrating sample magnetometry") implican la oscilación continua de la muestra en la zona de las espirales de detección y poseen una alta sensibilidad. Otro tipo de magnetómetro de flujo son los magnetómetros tipo SQUID (del inglés "Superconducting Quantum Interference Device"), como el que se utilizó para la realización de las medidas magnéticas presentadas en esta tesis. Este equipo es un sofisticado instrumento analítico configurado específicamente para el estudio de la susceptibilidad magnética de muestras en un amplio rango de temperaturas (de 5 K a 400 K) y campos magnéticos (de 5 T a -5 T), y permiten detectar campos magnéticos tan minúsculos que pueden llegar a ser hasta de un cuanto de flujo magnético. Dada pues su gran sensibilidad permiten determinar la susceptibilidad magnética con apenas unos miligramos de muestra.

El dispositivo SQUID presenta un anillo superconductor cerrado, con una o dos uniones Josephson y a lo largo de cuyo recorrido circula una corriente eléctrica. La unión Josephson se trata de un sistema propuesto en 1962 por B.D. Josephson a propósito del efecto túnel, el cual es sensible a cambios de estado en el transcurso de unos pocos picosegundos, por lo que es apto para la observación directa de efectos electrodinámicos cuánticos. En su caso esta unión sirve como patrón primario de calibración del voltaje, cuyo origen se halla en la cuantización del flujo magnético en el interior del anillo superconductor. Este cuanto, a su vez recibe el nombre de fluxón y su valor es de $2.07 \times 10^{-7} \text{ G}\cdot\text{cm}^2$. En consecuencia, es posible evaluar variaciones de campo magnético tan pequeñas como de 10^{-15} T sobre valores absolutos de campo magnético de hasta 7 T.

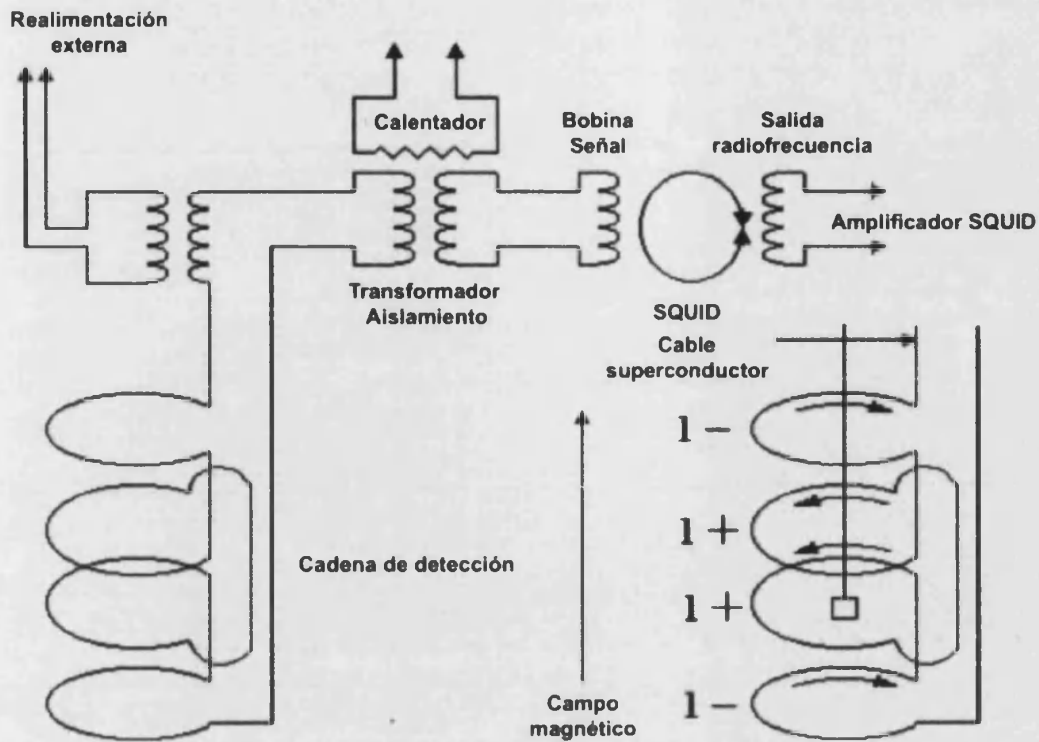


Figura A.7.1.- Estructura básica de un magnetómetro SQUID con amplificación de los anillos de detección (abajo derecha).

El sistema SQUID MPMS presenta un conjunto de anillos detectores SQUID enlazados con un sensor SQUID por medio de una serie de conexiones superconductoras, entre las que se halla un transformador para la reducción del ruido y una bobina de entrada de señal para que la corriente procedente de los anillos detectores se acople inductivamente al sensor SQUID (Figura A.7.1). A continuación se encuentra una bobina que registra la señal de radiofrecuencia de salida del sensor SQUID y la transmite a un amplificador de frecuencias VHF (de muy alta frecuencia) para reconvertir esta señal en un voltaje analógico ajustado de manera estrictamente proporcional a la intensidad de corriente circulante en la bobina de entrada del SQUID (figura A.7.2).

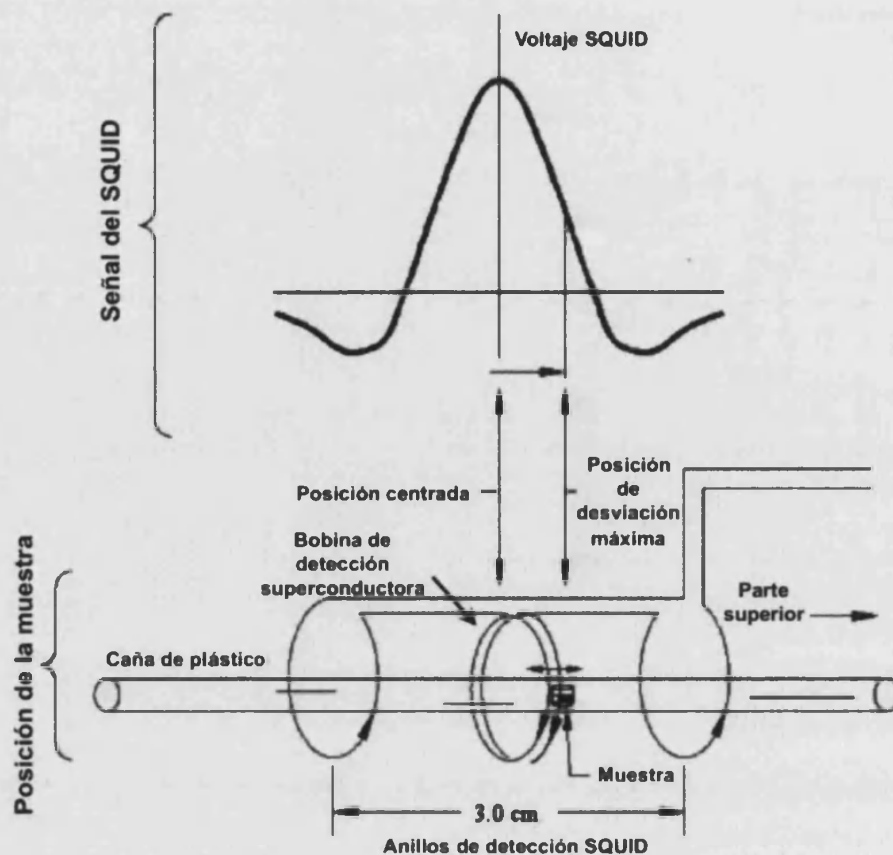


Figura A.7.2.- Representación del dispositivo de medida de la señal del SQUID.

Por otro lado, el magnetómetro SQUID MPMS es capaz de realizar medidas en AC y en RSO.

Las medidas AC se realizan introduciendo un pequeño campo oscilante de manera simultánea al campo DC, de tal modo que aparece un momento magnético dependiente del tiempo en la muestra. El campo magnético de este momento dependiente del tiempo induce una corriente en los anillos detectores, de tal forma que se puede realizar la medida sin mover la muestra. Se pueden distinguir dos regímenes para las medidas AC, de baja y de alta frecuencia. En el caso de baja frecuencia, la medida AC es muy similar a la medida DC, y el momento magnético de la muestra simplemente sigue la curva $M(H)$ que se hubiera medido en un experimento DC. En el caso de alta frecuencia, el momento generado por el campo AC no sigue la curva de magnetización DC debido a efectos dinámicos en la muestra. La magnetización de la muestra puede retrasarse respecto del campo

oscilante, siendo éste el efecto que registra la medida AC a través de dos valores: la magnitud de la susceptibilidad, χ , y el cambio de fase relativo al campo oscilante, φ . Normalmente, se utilizan la susceptibilidad en-fase χ' y la susceptibilidad fuera-de-fase o imaginaria χ'' , que se derivan simplemente de χ y φ . La componente imaginaria χ'' indica la existencia de procesos disipativos en la muestra. En sustancias conductoras, la disipación es debida a corrientes inducidas. En el caso de vidrios de espín, la irreversibilidad y la relajación pueden dar lugar a valores no nulos para χ'' . En compuestos ferromagnéticos, un valor de la susceptibilidad fuera-de-fase χ'' distinto de cero indica movimientos de dominios o absorción debida a momentos permanentes. Ambas magnitudes, χ' y χ'' también son muy sensibles a cambios de fase termodinámicos y suelen usarse para medir temperaturas de transición.

La opción RSO (Opción de Muestra Alternante del inglés "Reciprocating Sample Option") mide una muestra por medio del desplazamiento de esta de forma rápida y sinusoidalmente a través de los anillos de detección del SQUID. El empleo de un servomotor de alta calidad y un procesador de señal digital (DSP) permite movimientos rápidos. El servomotor no detiene el movimiento de la muestra por cada lectura de datos. Las técnicas de lock-in usadas por el procesador de señal digital reducen la contribución del ruido de baja frecuencia en las mediciones, por lo que las medidas RSO tienen una sensibilidad elevada de aproximadamente $5 \cdot 10^{-9}$ emu. Durante una medición RSO, la ballesta del codificador en el servomotor localiza la posición de la muestra. La opción RSO es compatible con la mayoría de las opciones MPMS, entre ellas con las opciones de medición AC y DC.

Medida de la susceptibilidad magnética en DC en un magnetómetro SQUID

Las medidas de magnetismo presentadas en esta tesis fueron realizadas en corriente continua, comúnmente llamada DC. Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable se llevaron a cabo en un susceptómetro Quantum Design MPMS2SQUID, equipado con un imán 5.5 T, operando a 1 T y en el rango de temperaturas 1.8–300 K. El susceptómetro fue calibrado con $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Se corrigió el diamagnetismo de los átomos constituyentes

mediante las constantes de Pascal. Para el desarrollo de la medida la muestra, de masa conocida, se mete en una pequeña bolsa o cápsula de plástico diamagnético, bien compactada para evitar el movimiento de las partículas. La bolsa o cápsula se introduce en un tubo de plástico que se conecta a una varilla de aluminio, y se sitúa en el interior de la antecámara, que se cierra herméticamente. Tras montar la muestra, se purga la antecámara repetidas veces con ciclos de baja presión de helio, de forma que se evite la presencia de humedad y/o aire en la antecámara. Después, se abre la válvula que comunica la antecámara con la cavidad en la que se hacen las medidas y se hace bajar la muestra hasta llegar a la zona de las bobinas detectoras, situadas en la parte inferior de la cámara. Cada vez que la muestra pasa a través de una bobina, el flujo magnético de la bobina cambia en una cantidad proporcional al momento magnético de la muestra. Este cambio produce en el circuito superconductor una corriente inducida, ΔI , que se relaciona con la variación de flujo $\Delta\Phi$, y con la impedancia del circuito L mediante la expresión:

$$\Delta I = \Delta\Phi / L$$

La corriente inducida es detectada por el SQUID, que a su vez, genera una diferencia de potencial de salida proporcional a la corriente que circulaba por el circuito superconductor y por lo tanto, al momento magnético de la muestra. La corriente de salida generada por el SQUID oscila con el movimiento cíclico de la muestra y es máxima cuando ésta pasa por cada una de las bobinas, aunque con la polaridad invertida. La diferencia entre los picos correspondientes a cada bobina es la lectura en voltios que muestra el instrumento, una vez transformada matemáticamente para expresarla en unidades de emu (electromagnetic unit). Este método minimiza ruidos de fondo y desviaciones instrumentales. Además, el detector superconductor proporciona dos ventajas frente a los detectores de bobinas convencionales:

- La intensidad generada es independiente de la velocidad del cambio de flujo magnético, y
- La sensibilidad para la detección de cambios de flujo es mucho mayor en un detector dotado de SQUID que en uno convencional.

El campo magnético es generado mediante un solenoide superconductor que está especialmente compensado para lograr un campo magnético uniforme.

En las medidas presentadas en esta tesis se registró el valor de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura (en un rango comprendido entre 5 y 400 K) en presencia de un campo magnético constante. La temperatura de la muestra se mantiene y controla empleando He gas, obtenido por evaporación de He líquido en el Dewar, y cuyo flujo se controla mediante una válvula de precisión. La temperatura del He gas se controla mediante un calentador situado debajo de la cámara de medida. Un termómetro que se encuentra muy próximo a la muestra mide continuamente su temperatura (figura A.7.3).

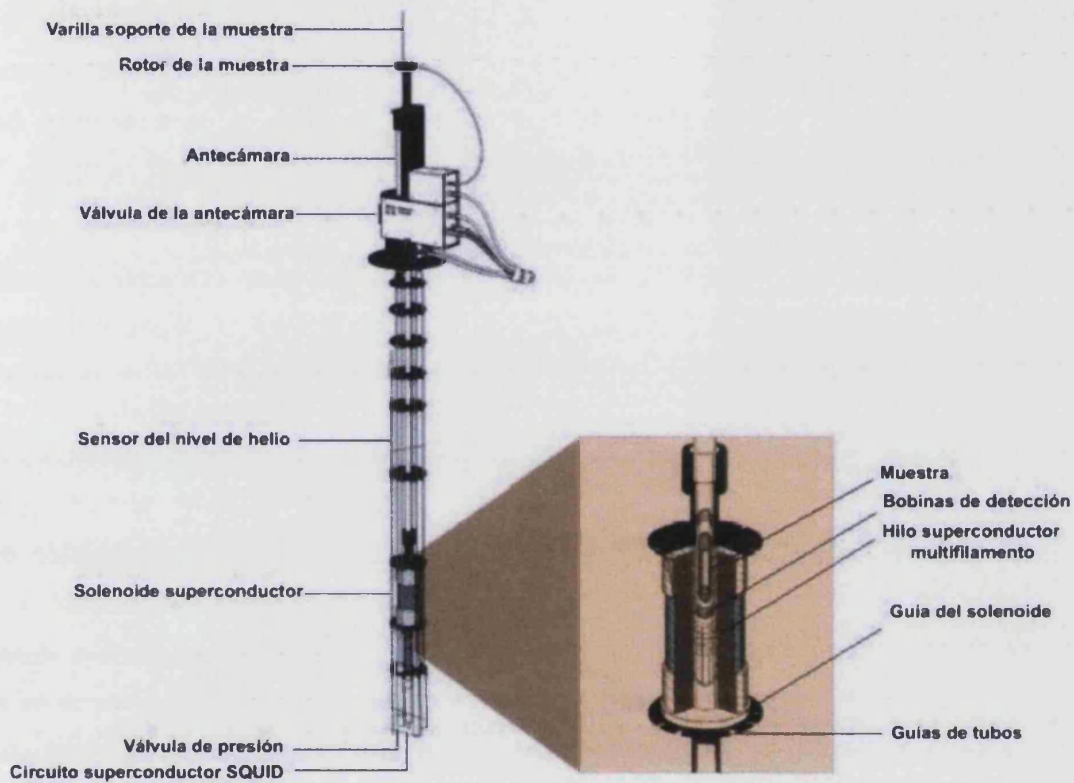


Figura A.7.3.- Esquema de las partes fundamentales del magnetómetro SQUID. En el recuadro se representa una ampliación del solenoide superconductor y de la cavidad del susceptómetro.

Por lo general, el magnetómetro nos proporciona valores de la imanación, M , de la muestra, que es proporcional al campo magnético H , a campos pequeños. El factor de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética χ : $M = \chi \cdot H$.

Así pues, el cálculo de la susceptibilidad resulta inmediato a partir de la medida de la imanación suministrada por el magnetómetro y del valor del campo magnético al que se ha realizado la medida. La susceptibilidad así calculada corresponde a la masa de muestra utilizada. A fin de poder establecer comparaciones, esta susceptibilidad se divide entre la masa de la muestra, obteniéndose la susceptibilidad másica χ_g , y se multiplica por el peso molecular de la muestra, obteniéndose la susceptibilidad molar χ_M .

La transición de espín en compuestos de Fe(II) supone un cambio del estado HS, paramagnético, al estado LS, diamagnético, cambio que se refleja claramente en el valor de la susceptibilidad magnética. El producto χT para un compuesto con transición de espín viene determinado por las contribuciones de ambas fases EA (χ_{EA}) y EB (χ_{EB}) en función de la temperatura, según la expresión $\chi(T) = \gamma_{EA}\chi_{EA} + (1-\gamma_{EA})\chi_{EB}$, donde γ_{EA} es la fracción molar de alto espín. La representación de la curva se expresa como γ_{HS} en función de la temperatura, T, o directamente χT frente a T. Por otro lado, una representación menos extendida es la dependencia del momento magnético efectivo, $\mu_{ef} = (8\chi T)^{-1/2}$ con de la temperatura.

La forma de la curva obtenida depende de las propiedades de cada compuesto, existiendo cinco tipos básicos distinguibles: gradual, abrupta, por etapas, incompleta o con histéresis. En el caso de transiciones incompletas es posible observar una disminución en el valor de χT a bajas temperaturas debida al desdoblamiento a campo nulo. Así pues, para iones paramagnéticos con estados fundamentales de espín igual o superior a 1 y sin degeneración orbital, como es el caso de los iones Fe(II) puede existir un acoplamiento del estado fundamental con estados excitados con $L \neq 0$ (acoplamiento espín-orbita de segundo orden) que provoca un desdoblamiento de las componentes m_s del espín (para el Fe(II) $m_s = 0, \pm 1, \pm 2$). Este desdoblamiento se produce en ausencia de campo magnético externo y se denomina desdoblamiento a campo nulo (zero field splitting, ZFS). Sin embargo los pares de componentes $+m_s$ y $-m_s$ se mantienen degenerados en energía.

Medidas bajo presión

Para las medidas de la susceptibilidad magnética de una muestra sometida a presión se emplea una célula de presión como la que se muestra en la figura A.7.4. Dicha célula está construida en bronce de berilio, y se rellena con aceite de silicona como medio para transmitir la presión en un rango de 1 bar a 13 kbar. El espacio para depositar la muestra, que se encuentra compactada en cilindro de aluminio, es de aproximadamente 1 mm de diámetro y entre 5 y 7 mm de longitud. La presión en el interior de la célula se calibra utilizando la temperatura crítica de la transición a superconductor del Sn metálico de una pureza muy elevada.

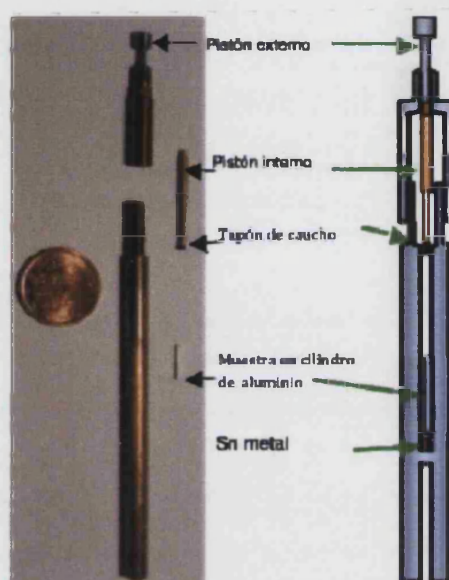


Figura A.7.4.- Célula de presión hidrostática para medidas magnéticas.

La figura A.7.5 (izquierda) muestra la gráfica de la resistividad del Sn metálico, ρ , en función de la temperatura y la temperatura crítica, T_c , para la cual el Sn se transforma en superconductor. Asimismo, se muestra la ecuación de la recta que relaciona la temperatura crítica del superconductor con la presión que se ejerce sobre la muestra dentro de la célula de presión (figura A.7.5 derecha).

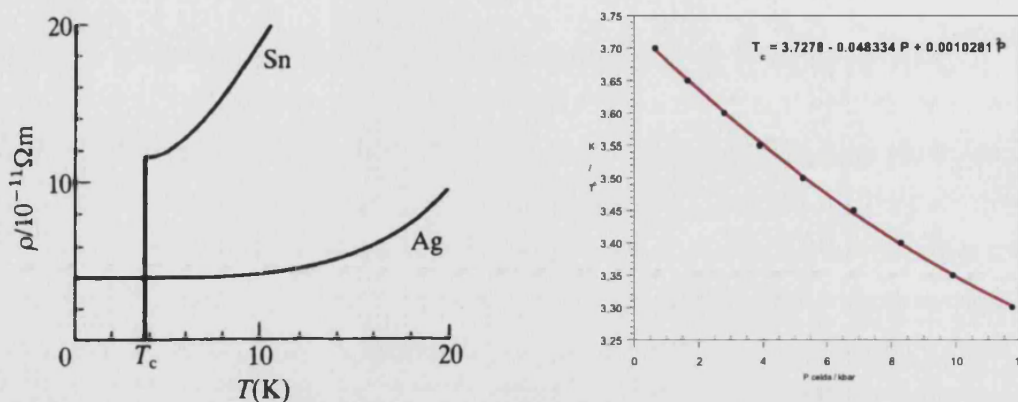


Figura A.7.5.- Gráfica de la resistividad frente a la temperatura para el estaño (izquierda); gráfica de la presión dentro de la célula frente a la temperatura crítica del superconductor (derecha).

Medidas con irradiación

La transición de espín foto-inducida, provocada por la irradiación de la muestra con luz, produce la aparición de un estado metaestable HS a bajas temperaturas. Esto es el conocido efecto LIESST anteriormente ya mencionado. Para la medida de la susceptibilidad magnética de una muestra sometida a la irradiación con luz es posible acoplar a la varilla portamuestras del SQUID una fibra óptica a través de la cual se transmite la radiación generada bien mediante un láser, bien mediante una lámpara de xenón (o equivalente), por lo general. La potencia a la salida de la fibra óptica es $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. La selección de la longitud de onda de irradiación se realiza interponiendo filtros.

La medida comienza por la irradiación de la muestra a 10 K hasta alcanzar el estado estacionario y producir su saturación. A continuación se deja de irradiar y se realiza la medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, comenzando en modo de calentamiento.

A.8.- Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer es una técnica versátil que se emplea en áreas muy diversas de la ciencia, tales como la Física, la Química, la Biología y la Metalurgia. Proporciona información muy precisa acerca de las propiedades químicas, estructurales y magnéticas de un material. El desarrollo de la técnica tuvo su origen en el descubrimiento de la emisión y absorción de radiación gamma sin retroceso, denominada actualmente efecto Mössbauer, en honor a Rudolph Mössbauer, quién observó el efecto por primera vez en 1957, recibiendo por ello el Premio Nobel de Física en 1961.

El efecto Mössbauer ha sido verificado en más de 40 elementos, si bien tan sólo 15 se muestran aptos para aplicaciones prácticas. El ^{57}Fe es sin duda el elemento más ampliamente estudiado en espectroscopia Mössbauer y ha contribuido al desarrollo de la técnica hasta tal punto que hoy en día es una de las técnicas más precisas y eficaces en la caracterización de compuestos de hierro con transición de espín. Ello es debido a que, al contrario que en las medidas de susceptibilidad magnética, presenta separadamente las líneas de resonancia de los diversos estados de espín, siempre que el tiempo de vida media del estado excitado sea comparable o mayor que la escala de tiempo de la técnica (en el caso del ^{57}Fe $t_{1/2} = 10^{-7}$ s). De esta manera se puede conocer simultánea e independientemente la fracción de moléculas en cada uno de los estados de espín.

Fundamentos de la espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer, también conocida como absorción nuclear resonante sin retroceso implica transiciones nucleares entre un estado excitado a un estado fundamental como resultado de la absorción o emisión de radiación γ . Esta transición está caracterizada por un cambio en el número cuántico de espín nuclear, I . Las condiciones para la absorción dependen de la densidad electrónica alrededor del núcleo, y las características del espectro obtenido están relacionadas con la simetría de la red. Así pues, de un espectro Mössbauer se puede obtener

información estructural y sobre el estado de oxidación y de valencia del centro absorbente.

Cuando un núcleo libre (aislado, no incluido en una red) absorbe radiación γ , tiene lugar una transición nuclear seguida por la reemisión de radiación γ . Durante la emisión o absorción de radiación el núcleo experimenta un retroceso, debido a la conservación del momento lineal, tal y como sucede en un arma al disparar una bala. La energía E_γ del rayo γ emitido por un núcleo libre viene dada por:

$$E_\gamma = E_0 + E_D - E_R$$

Donde E_0 es la diferencia de energía entre el estado excitado, E_e , y fundamental, E_f , del núcleo emisor (la fuente), con lo que $E_0 = E_e - E_f$; E_D es el desplazamiento Doppler debido al movimiento translacional del núcleo y E_R es la energía de retroceso del núcleo (figura A.8.1). El valor de la energía de retroceso viene dado por $E_R = E_\gamma^2/2mc^2$, donde m es la masa del núcleo, E_γ es la energía del rayo γ emitido (14.4 eV para el ^{57}Fe) y c es la velocidad de la luz. Para el ^{57}Fe el valor de la energía de retroceso es de 0.002 eV.

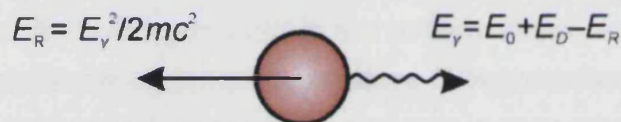


Figura A.8.1.- Emisión de radiación γ de energía E_γ de un estado nuclear excitado de un núcleo libre.

Análogamente, la energía del rayo γ absorbido por resonancia es:

$$E_\gamma = E_0 + E_D + E_R$$

En este caso, E_R es positiva ya que el rayo γ absorbido debe poseer la energía necesaria para compensar el efecto de retroceso del núcleo absorbente. El valor del desplazamiento Doppler, E_D , tiene la misma magnitud que en la ecuación del emisor, y el valor de la energía de retroceso es equivalente pero de signo opuesto para el núcleo emisor y el absorbente.

Así pues, el retroceso que tiene lugar en el núcleo libre provoca el desplazamiento de las bandas de emisión y de absorción, que están separadas por una energía $2E_R$, que es 10^6 veces mayor que el ancho de línea natural. Por lo tanto, no existe solapamiento entre ambas bandas y por lo tanto no tiene lugar la resonancia.

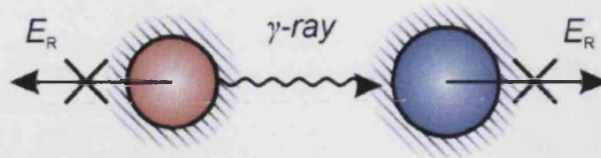


Figura A.8.2.- Emisión y absorción de radiación γ sin retroceso por parte de dos núcleos pertenecientes a una red cristalina.

En estado sólido la situación es distinta. Cuando un átomo activo Mössbauer está embebido en una red cristalina, enlazado de forma más o menos rígida, la masa del núcleo absorbente corresponde a la masa del cristal. Dada la masa relativamente grande del cristal, el efecto de retroceso es bastante reducido (figura A.8.2), por lo que E_D y E_R serán pequeñas, y en consecuencia las energías de la radiación γ emitida y absorbida serán muy similares, con lo que en este caso sí tendrá lugar la resonancia (figura A.8.3). Este es el efecto Mössbauer.

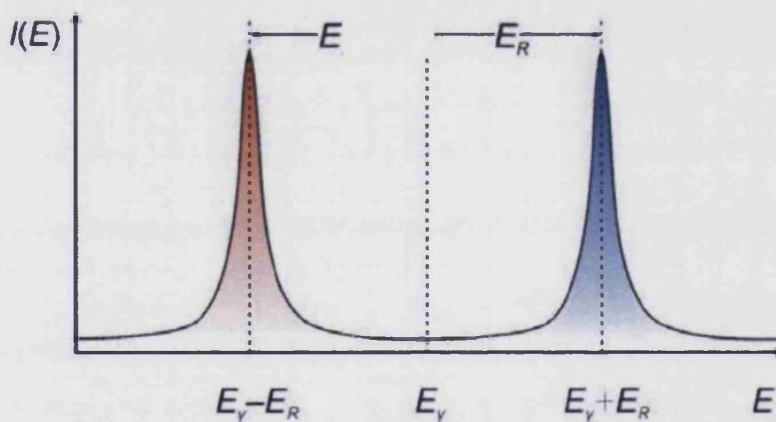


Figura A.8.3.- Desplazamiento energético de las bandas de emisión y absorción debido al efecto de retroceso.

No obstante, la absorción de resonancia (figura A.8.4) puede dar lugar también a la excitación de vibraciones fonónicas a través de la red. Existe cierta probabilidad f de que no aparezcan procesos fonónicos durante la emisión o absorción de radiación γ . Esta probabilidad f se denomina fracción sin retroceso (o factor de Lamb-Mössbauer), y corresponde a la fracción de transiciones nucleares que tienen lugar sin retroceso.

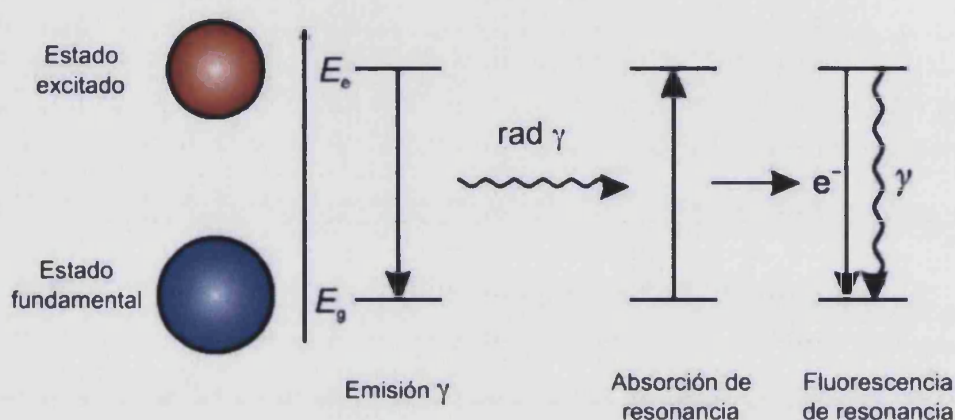


Figura A.8.4.- Representación de la absorción de resonancia de radiación γ (efecto Mössbauer) y de la fluorescencia de resonancia.

El modelo de Debye en la aproximación de baja temperatura ($T < \Theta_D$) proporciona la expresión de la fracción sin retroceso:

$$f = \exp \left[-\frac{E_R}{k_B \Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2} \right) \right]$$

donde $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$ corresponde a la temperatura de Debye, ω_D representa la frecuencia Debye del oscilador. Θ_D puede considerarse como la medida de la fuerza de los enlaces entre el núcleo Mössbauer y la red cristalina a la que pertenece. Es alta (por encima de la temperatura ambiente) para materiales metálicos y baja (por debajo de la temperatura ambiente) para compuestos blandos, incluyendo

compuestos de coordinación y metalorgánicos. Asimismo, por lo general, f aumenta cuando:

- disminuye la energía de retroceso.
- disminuye la temperatura.
- aumenta la temperatura de Debye, Θ_D .

La absorción de resonancia sin retroceso (es decir, cuando E_R tiende a cero) es necesaria para un solapamiento máximo de las líneas de emisión y absorción.

Durante el desarrollo de la medida en espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe la fuente o núcleo emisor, que está constituida por ^{57}Co implantado dentro de una estructura de Rh metálico, está continuamente en movimiento (usualmente a aceleración constante, gracias a estar montada sobre un vibrador). El núcleo de ^{57}Co captura un electrón transformándose en un núcleo excitado de ^{57}Fe . Este estado excitado que es de paridad impar con un espín nuclear $5/2$, se encuentra a 136 keV por encima del estado fundamental del ^{57}Fe , pudiendo caer a éste a través de dos procesos posibles. El 9% de las veces cae directamente al estado fundamental, emitiendo un rayo γ de 136 keV mientras que el 91% de las veces se transforma en el primer estado excitado de $I = 3/2$, cuyo período de semidesintegración es de 1.4×10^{-7} s antes de saltar espontáneamente al estado fundamental, emitiendo un rayo γ de 14.4 keV (figura A.8.5). Por efecto Mössbauer entendemos la emisión sin retroceso por una fuente del rayo γ de 14.4 keV y su absorción por un medio absorbente. La muestra absorbente está situada a continuación de la fuente, y justo detrás está el contador, que detecta la radiación que ha sido absorbida por el núcleo absorbente (figura A.8.6).

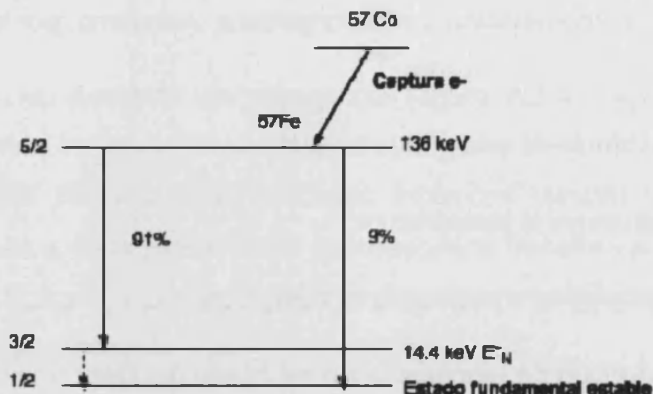


Figura A.8.5.- Esquema de transiciones del ^{57}Co y del ^{57}Fe . Las flechas verticales de trazo continuo corresponden a emisiones de rayos γ y la de trazo discontinuo corresponde al rayo γ sin retroceso o transición Mössbauer.

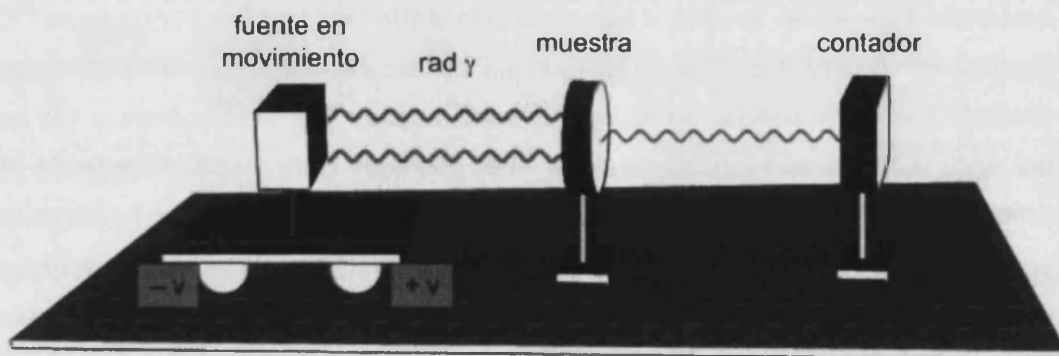


Figura A.8.6.- Ilustración del desarrollo de un experimento Mössbauer.

Dado que el absorbente y el emisor (la fuente) están constituidos por materiales distintos, el efecto de resonancia puede verse perturbado por interacciones hiperfinas eléctricas y magnéticas entre los núcleos y los campos eléctrico y magnético generados por la interacción de los electrones con los núcleos. Dichas interacciones pueden desplazar y desdoblar los niveles nucleares, dando lugar a varias líneas de transiciones. Las energías de perturbación son del orden de 10^{-8} eV, lo cual da lugar a un desplazamiento de las líneas de tal forma que el solapamiento disminuye o desaparece por completo. El solapamiento puede reaparecer debido al efecto Doppler, es decir, moviendo entre el absorbente (generalmente fijo) y la fuente emisora (generalmente montada sobre un vibrador).

En el caso de la espectroscopia de ^{57}Fe , las velocidades Doppler de unos pocos mm s^{-1} son suficientes para compensar las energías de interacción hiperfinas y permitir la aparición de líneas de absorción y emisión. Las energías de interacciones hiperfinas, ΔE_h , están correlacionadas con la velocidad Doppler, $-v$, por la expresión $\Delta E_h = (v/c)E_\gamma$. Si se representa la transmisión relativa de la radiación γ frente a la velocidad Doppler se obtiene el espectro Mössbauer.

En los apartados siguientes se discuten los diferentes tipos de interacciones hiperfinas más importantes, sus efectos y los parámetros a los que dan lugar, los cuales quedan resumidos en la figura A.8.7.

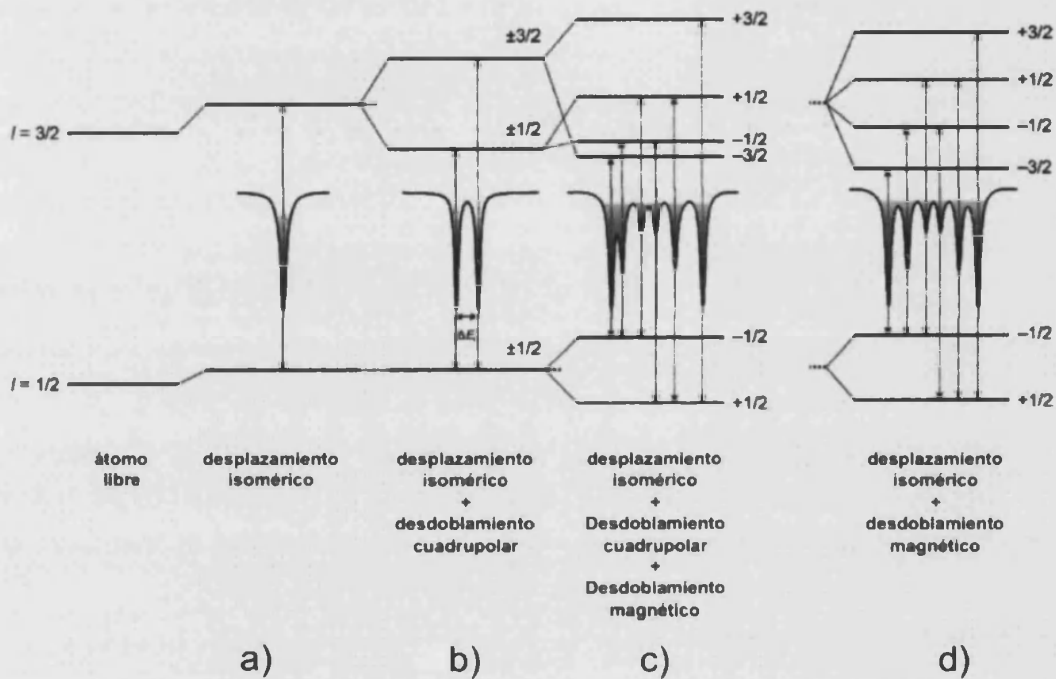


Figura A.8.7.- a) Desplazamiento isomérico de los niveles nucleares en el ión ^{57}Fe ; b) desplazamiento isomérico más desdoblamiento cuadrupolar adicional, con el doblete resultante; c) situación anterior más desdoblamiento magnético adicional, resultando en un sextuplete asimétrico; d) situación con desplazamiento isomérico y desdoblamiento magnético únicamente, con un sextuplete simétrico.

Desplazamiento isomérico

El desplazamiento isomérico, δ , también llamado desplazamiento químico, de una señal de resonancia (ya sea una línea o un multiplete) viene definido por el desplazamiento del máximo de dicha señal comparado con el cero de la velocidad Doppler. Tiene su origen en la interacción monopolar electrónica que surge entre la carga nuclear y la densidad de carga electrónica de los electrones s.

En un experimento Mössbauer típico, la fuente emisora está constituida por un material (lo más común es ^{57}Co embebida en Rh metálico) por lo general distinto al del absorbente objeto de estudio. Así pues, las densidades electrónicas de los electrones s son diferentes para los núcleos del emisor y del absorbente. Como resultado, las interacciones monopolares electrónicas (interacciones de Coulomb) existentes entre los núcleos y sus esferas electrónicas serán distintas para el emisor y el absorbente. Los niveles energéticos de los estados fundamental y excitado de un núcleo ficticio sin electrones a su alrededor son perturbados y desplazados por las interacciones monopolares electrónicas. Dichos desplazamientos serán distintos según el estado (fundamental o excitado) dado que el radio nuclear en cada uno de ellos es distinto, debido a las que las interacciones monopolares son también distintas. Las diferencias energéticas entre los niveles del emisor, E_E y del absorbente, E_A , también son distintas dado que ambos poseen diferentes densidades electrónicas. Dichas energías no pueden ser medidas de manera absoluta, sino que lo que se mide es la diferencia de las energías de transición, que corresponde al valor del desplazamiento isomérico:

$$\delta = E_A - E_E$$

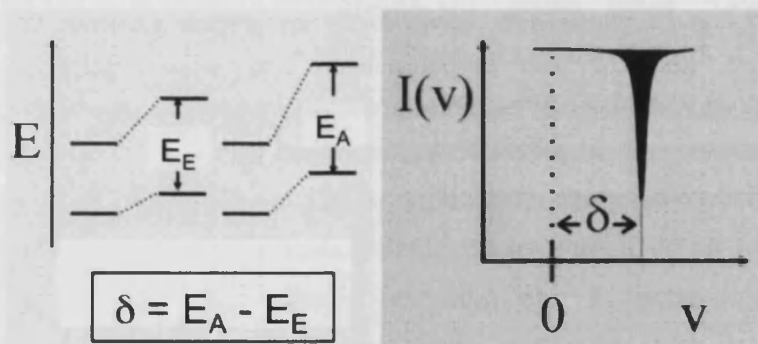


Figura A.8.8.- Origen del desdoblamiento isomérico.

Este desplazamiento aparece en el espectro como la diferencia entre la posición del baricentro de la señal de resonancia y el cero de velocidad Doppler (figura A.8.8). El valor del desplazamiento isomérico viene dado por la expresión:

$$\delta = E_A - E_E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 (\rho_A - \rho_E)(R_e^2 - R_f^2)$$

donde E_A y E_E son las diferencias energéticas entre los estados fundamental y excitado del absorbente y del emisor respectivamente, ρ_A y ρ_E son las densidades electrónicas de los electrones s del absorbente y del emisor respectivamente, y R_e y R_f son los radios nucleares del estado excitado y del fundamental respectivamente (para el ^{57}Fe $(R_e - R_f)/R_f = -0.2\%$, con lo que al tener lugar la excitación el núcleo se contrae).

El desplazamiento isomérico depende directamente de las densidades electrónicas de los electrones s (como suma de todas las esferas electrónicas, es decir, 1s, 2s, 3s, etc.), que poseen una probabilidad finita de solapamiento con la densidad de carga nuclear y por lo tanto de interaccionar entre sí, pero que pueden ser influenciadas indirectamente por efectos de apantallamiento de los electrones p y f, que no son capaces de penetrar en el campo nuclear.

Del valor desplazamiento isomérico se obtiene información directa sobre el estado de espín y el estado de oxidación del núcleo absorbente, e indirectamente sobre la covalencia del enlace y su electronegatividad. Los valores típicos de desplazamiento isomérico para un centro de Fe(II) en EB están en torno a 0.2 mms^{-1} , mientras que para el EA están alrededor de 1 mms^{-1} . En el caso del ^{57}Fe el desplazamiento isomérico pasa a ser más negativo con:

- ligandos donadores vía σ (como el H) y aceptores vía π (como el NO^+).
- un aumento en el estado de oxidación del centro metálico activo ($\delta(\text{Fe}^{\text{I}}) > \delta(\text{Fe}^{\text{IV}})$).
- el estado de espín (para iones Fe(II) $\delta(\text{HS}, S = 2) > \delta(\text{LS}, S = 0)$).

Desdoblamiento cuadrupolar

El desdoblamiento cuadrupolar, ΔE_Q , es el desdoblamiento de una señal de resonancia debido a la existencia de interacciones cuadrupolares eléctricas entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el campo eléctrico no homogéneo en los alrededores del núcleo.

Las interacciones cuadrupolares eléctricas aparecen si al menos uno de los núcleos implicados posee un momento cuadrupolar (tal y como sucede en núcleos con espín nuclear $I > 1/2$) y si el campo eléctrico del núcleo no es homogéneo. En el caso del ^{57}Fe el primer estado excitado (de energía 14.4 eV) tiene un espín $I = 3/2$ y por tanto un momento eléctrico cuadrupolar. Si el gradiente de campo eléctrico (EFG) es no nulo, por ejemplo, debido a una distribución no cúbica de los electrones de valencia y/o a una simetría de red no cúbica, la interacción cuadrupolar eléctrica rompe la degeneración del nivel $I = 3/2$, que pasa a estar constituido por dos subestados con números cuánticos de espín magnético $m_I = \pm 3/2$ y $\pm 1/2$. La diferencia de energía entre ambos estados da lugar al desdoblamiento cuadrupolar, ΔE_Q , que se observa en el espectro como la separación entre dos líneas de resonancia (figura A.8.9).

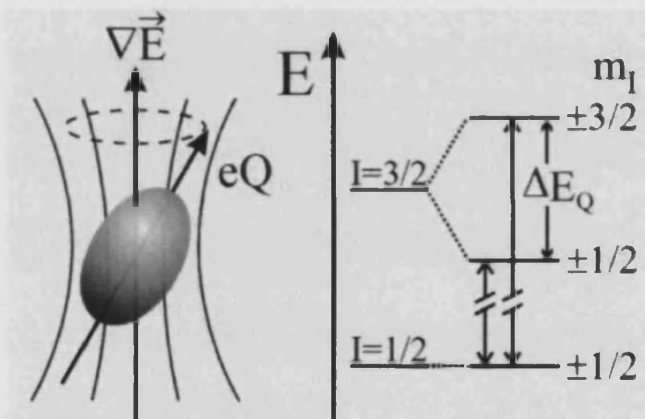


Figura A.8.9. Origen del desdoblamiento cuadrupolar.

Estas dos líneas de resonancia en el espectro hacen referencia a las dos transiciones entre los dos subestados del estado excitado y el estado fundamental

(que sí es degenerado). El estado fundamental, con $l = 1/2$, no posee momento cuadrupolar, por lo que permanece degenerado. Sucede lo mismo con los dos subestados del estado excitado $l = 3/2$ cuando permanecen degenerados tras la interacción cuadrupolar eléctrica. Esta degeneración puede romperse mediante interacciones dipolares magnéticas (efecto Zeeman).

El desdoblamiento cuadrupolar depende del gradiente de campo eléctrico q , del momento cuadrupolar del núcleo Q y de los números cuánticos l y m_l . En simetría axial la energía del desdoblamiento cuadrupolar corresponde a:

$$\Delta E_Q = e^2 q Q \frac{3m_l^2 - l(l+1)}{4l(2l-1)}$$

El gradiente de campo eléctrico (EFG) es la suma de dos contribuciones:

$$(\text{EFG})^{\text{total}} = (\text{EFG})^{\text{val}} + (\text{EFG})^{\text{red}}$$

donde $(\text{EFG})^{\text{val}}$ es la contribución de los electrones de valencia debida a la distribución anisotrópica (no cúbica) de los electrones en la capa de valencia del centro metálico activo, y $(\text{EFG})^{\text{red}}$ es la contribución de la red debida a la distribución no cúbica de cargas lejanas (o dipolos) alrededor del átomo Mössbauer.

El desdoblamiento cuadrupolar depende de:

- el estado de oxidación.
- el estado de espín (para iones Fe(II) $\Delta E_Q (\text{HS}, S = 2) > \Delta E_Q (\text{LS}, S = 0)$).
- la simetría local del átomo ($\Delta E_Q (\text{D}_{4h}) > \Delta E_Q (\text{O}_h)$).

Del desdoblamiento cuadrupolar se obtiene información acerca de la simetría molecular, del estado de oxidación, del estado de espín y del carácter de los enlaces.

Desdoblamiento magnético: interacciones magnéticas

En presencia de un campo magnético el momento de espín nuclear experimenta una interacción dipolar con el campo magnético que produce un desdoblamiento de los niveles energéticos, ΔE_M .

Los requisitos para que la interacción dipolar magnética tenga lugar son:

- que los estados nucleares envueltos posean un momento dipolar magnético
- que un campo magnético esté presente en el núcleo.

Un estado nuclear con espín $I > 1/2$ posee un momento magnético dipolar μ . Este es el caso del estado fundamental y del primer estado excitado ($I = 3/2$) del ^{57}Fe . La interacción dipolar magnética (visualizada como la precesión del vector del momento bipolar magnético sobre el eje del campo magnético) da lugar al desdoblamiento de los estados nucleares en $2I+1$ subestados caracterizados por los números cuánticos de espín magnético, m_I . Así, el primer estado excitado del ^{57}Fe , con $I = 3/2$, se desdobra en cuatro, y el estado fundamental, con $I = 1/2$, se desdobra en dos subestados (figura A.8.10).

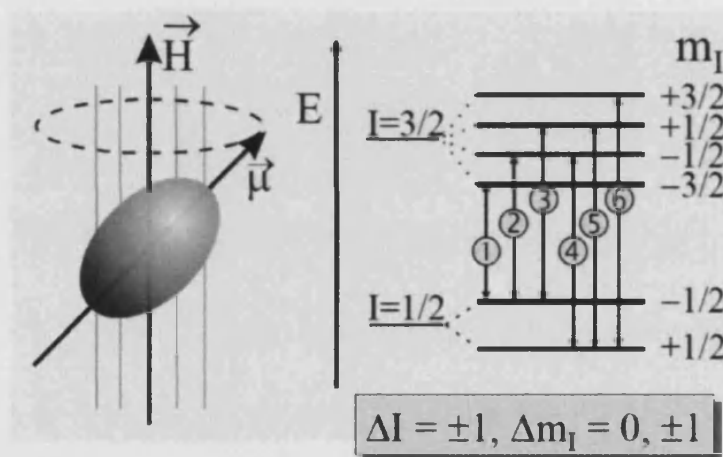


Figura A.8.10. Origen del desdoblamiento magnético.

Las energías de los subniveles vienen dadas por la teoría de perturbaciones

de primer orden:

$$E_M(m_I) = - \frac{\mu H m_I}{I} = - g_N \beta_N H m_I$$

donde g_N es el factor nuclear de Landé y β_N es el magnetón nuclear de Bohr. Los signos de los números cuánticos del espín magnético de los subniveles tienen una secuencia diferente en el estado excitado y el fundamental debido a que los momentos magnéticos de ambos estados tienen a su vez signos distintos. Las transiciones gamma permitidas entre los subniveles del estado excitado y los del estado fundamental vienen dadas por las reglas de selección para transiciones dipolares magnéticas: $\Delta I = \pm 1$, $\Delta I = 0, \pm 1$. Esto hace un total de seis transiciones permitidas

Del valor del desdoblamiento magnético, ΔE_M , se obtiene información acerca de las interacciones magnéticas presentes en la muestra (como la existencia de ferromagnetismo o antiferromagnetismo).

A.9.- Espectroscopía Raman

En 1928 el físico indio C. V. Raman (1888-1970) descubrió el efecto que lleva su nombre, casi simultáneamente con los físicos rusos G. S. Landsberg y L. I. Mandelstam (1879-1944). En 1930 Raman recibe el premio Nobel de Física con el trabajo de "dispersión de luz".

La espectroscopia Raman tiene su origen en la dispersión inelástica de la radiación electromagnética al interactuar con la materia. Así, cuando un haz incide sobre un medio material pueden producirse distintos fenómenos; en primer lugar, parte de la luz puede ser reflejada y parte refractada; además si la energía de la radiación coincide con la diferencia de energía entre niveles rotacionales, vibraciones o electrónicos de las moléculas del medio toda, o una parte de la radiación incidente es absorbida, lo que da lugar a una banda en el espectro correspondiente. Pero, además una pequeña proporción, típicamente entre 10^{-3} y 10^{-6} de la radiación incidente y se dispersa (*scattering*) en todas las direcciones.

La mayor parte de la radiación dispersada tiene la misma frecuencia que la radiación incidente y recibe el nombre de dispersión Rayleigh, pero una pequeñísima fracción, típicamente entre 10^{-3} del total de la radiación dispersada) tiene una frecuencia menor, dispersión Raman *stokes*, o mayor, dispersión Raman *antistokes*, que la radiación incidente. Como la energía total se conserva, la diferencia de energía entre la radiación incidente y la dispersada deber corresponder a la energía necesaria para producir un tránsito entre los niveles de energía del sistema, lo que quiere decir que en la radiación Raman, Stokes y anti-Stokes, se incluye información espectral sobre el medio que produce la dispersión contenida en la radiación dispersada es el objetivo de la espectroscopia Raman.

Para que se produzca la dispersión Raman no es necesario que la frecuencia de la radiación incidente coincida con la correspondiente a un tránsito espectral y, de hecho, en la mayor parte de los casos, no coincide; cuando casualmente, o porque así interesa en determinadas aplicaciones, la energía de la radiación incidente es igual a la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos, la dispersión producida se denomina dispersión Raman resonante. Un esquemas típico de los

niveles vibracionales y electrónicos involucrados en el efecto Raman se muestra en la Figura A.9.1.

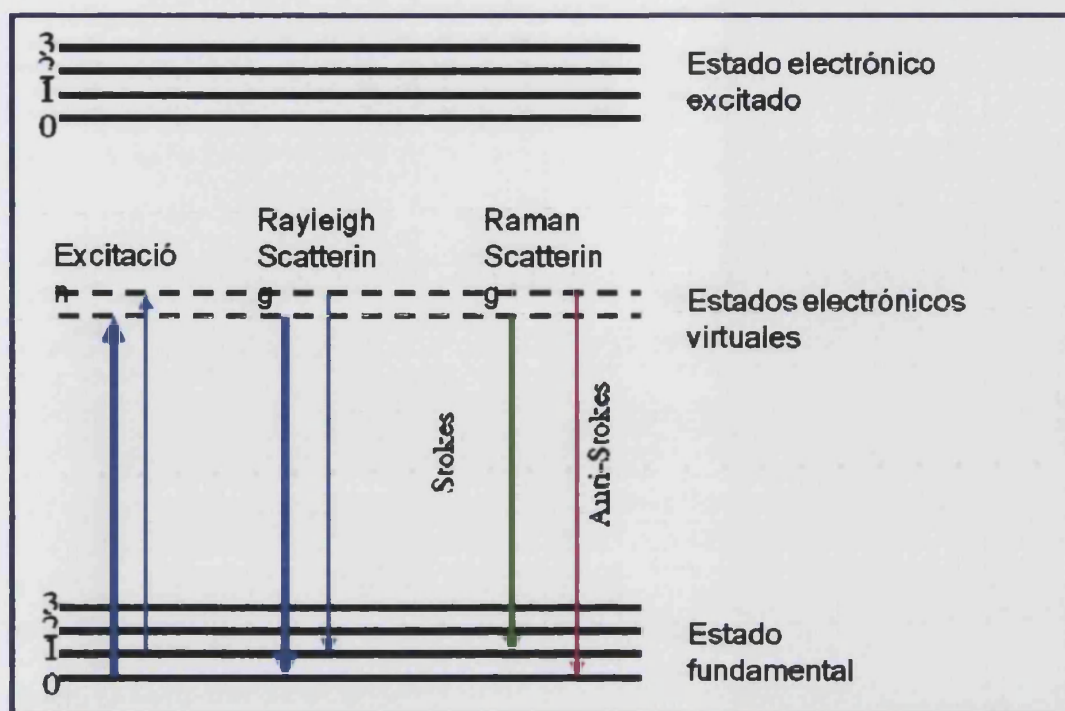


Figura A.9.1.- Efecto Raman de la dispersión inelástica de fotones

Quizás el mayor inconveniente de la espectroscopía Raman es que, en determinadas muestras, la radiación incidente puede dar lugar a fenómenos de luminiscencia, cuya eficacia es muy superior al fenómeno de la dispersión inelástica y, por lo tanto, impiden detectar la señal Raman de la muestra. Este problema aumenta con la presencia de impurezas. Para minimizar la interferencia de la fluorescencia a veces es posible elegir diferentes ondas de excitación. Para moléculas con relativamente las vida de emisión ($>100\text{ns}$) un método práctico para suprimir la fluorescencia es a través del tiempo de discriminación. Desafortunadamente el proceso de fluorescencia el cual el espectro oscuro de Raman frecuentemente tiene tiempos de vida en el rango del nanosegundo, mientras que el sistema de bloque electrónico está limitado por varios nanosegundos.

Descripción del equipo Raman.

En la espectroscopia Raman los elementos clave son: una fuente de excitación láser y un sistema de análisis de la radiación dispersada. Además, cuando se quiere analizar muestras de pequeño tamaño, es necesario incorporar un sistema de microscopia que permita seleccionar la zona de la muestra que queremos analizar. En la Figura A.9.2, se describen los diferentes elementos de la técnica Raman utilizada en este trabajo. Este dispositivo permite llevar a cabo experimentos tanto de espectroscopia Raman como de luminiscencia en el visible.

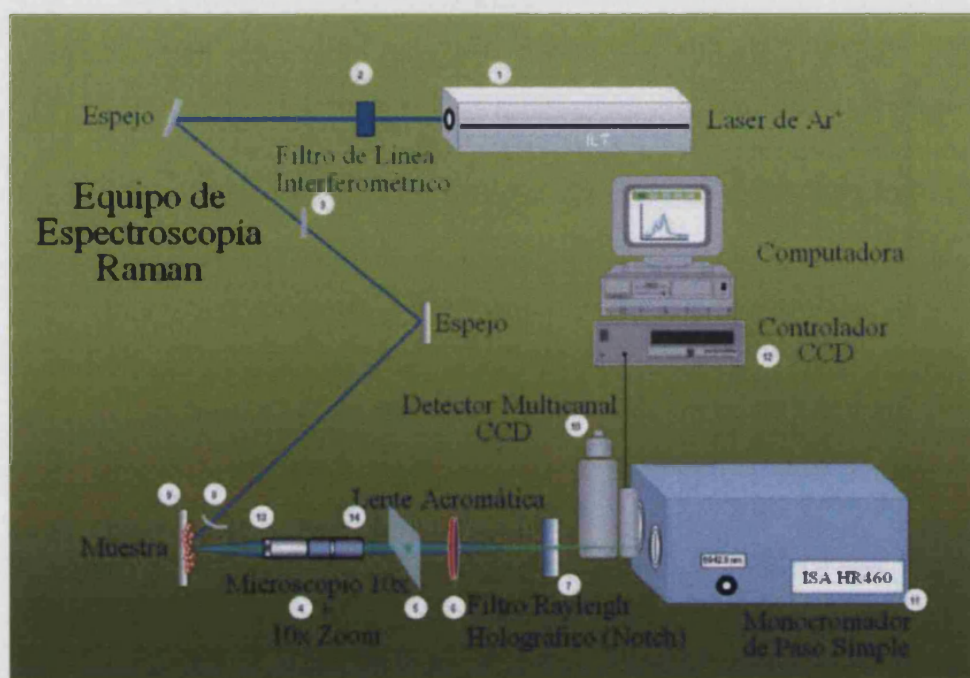


Figura A.9.2.- Elementos del espectrofotómetro Raman: 1)láser; 2)filtro de línea; 3)filtro de densidad neutra; 4)microscopio; 5)pantalla para colimar; 6)lente acromática 7)filtro rayleigh; 8)lente cóncava; 9)base micrométrica; 10)detector; 11)monocromador ISA HR460; 12)software; 13)zoom; 14)ocular.

Excitación Láser

Existen varios tipos de clasificación de láseres, pero la más habitual es mediante el medio activo que se utilice para su construcción. Los hay: gaseosos, en estado sólido, semiconductor, entre otros. Los tipos de láser que usamos en nuestro laboratorio son: estado sólido (532.0 nm), láser de Argón Ar+ (488.0 nm), láser de Helio-Neón, He-Ne (632.8 nm). Una vez seleccionado el láser de excitación, seleccionamos diferentes filtros de densidad neutra (3) para optimizar la potencia

sobre la muestra, pues, si la muestra absorbe fuertemente en la región de excitación, ésta puede resultar dañada.

Microscopio

Disponemos de un microscopio cuyo objetivo tiene una magnificación de 10x y un zoom de 10x, que permite tener medidas entre 10 y 100 aumentos. El equipo permite así, la inspección visual de la muestras con un ocular de 5x, logrando así, maximizar la señal a 500 veces. Con objeto de poder observar la muestra directamente a través del microscopio, el ocular incorpora un filtro para la radiación láser. El microscopio permite, además, colimar la señal difundida por la muestra, lo que facilita el enfoque de la señal en la rendija del monocromador a través de un sistema óptico, que se describirá más adelante.

Monocromador

Se utiliza un monocromador modelo ISA HR460, este monocromador lleva integrado un detector multicanal tipo CCD3000 en su apertura rectangular de salida. El haz de luz difundido por la muestra que contiene las señales Raman, deben separarse en distintas longitudes de onda para ser analizado y registrado.



Figura A.9.3- Monocromador HR460 con detector CCD3000

Este monocromador de paso simple está provisto de una torreta móvil que incorpora dos redes de difracción que permiten diferente grado de resolución. La red de menor resolución contiene 600 líneas/mm con una resolución de unos $3\text{-}4\text{ cm}^{-1}$ y nos permite registrar una ventana espectral de unos $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, dependiendo de la longitud de onda de la luz excitatriz. La red de difracción de mayor resolución

(2400 líneas/mm) permite obtener una resolución de $1-2 \text{ cm}^{-1}$, y permite analizar una ventana espectral de unos $400-500 \text{ cm}^{-1}$. El monocromador lleva también unos espejos que no-esféricos corregidos y rendijas de entrada de apertura simétrica.

Al pasar el haz de la luz enfocado a través de un punto de la rendija de entrada del monocromador, una lente o espejo colimador convierte dicho haz en uno paralelo que incide sobre la red de difracción donde se dispersa espacialmente en longitud de onda. Cualquier señal que se enfoque en la rendija creará, a una determinada distancia focal, la imagen que recibió a la entrada y el espectro formado se distribuirá a lo largo de la superficie del detector CCD. El utilizado actualmente es CCD3000 con un chip EEV de 1024×256 pixels, la resolución máxima viene impuesta por el tamaño del píxel. Este detector lleva acoplado un vaso de Dewar de un litro de capacidad para introducir el nitrógeno líquido, que permite refrigerarlo, para mantener la temperatura a 140 °K y se puede lograr así la reducción del ruido generado térmicamente debido a las fluctuaciones de carga en el chip de silicio.

Se procede a comprobar que el haz láser incide correctamente en cada uno de los espejos, hasta incidir de forma directa en el centro de la muestra. Con la lente cóncava (10) enfocamos el haz láser en la parte de la muestra que nos interesa, comprobando esta operación con el microscopio. Retiramos el ocular y, con la ayuda de una pantalla (5), comprobamos la región de la muestra en la que se quieren llevar a cabo las medidas. Manipulamos las lentes y los diferentes dispositivos optomecánicos hasta conseguir que nos aparezca la incidencia de la muestra en forma de punto pequeño y brillante en la pantalla, a continuación colimamos la señal a través de diafragma, donde podemos seleccionar adicionalmente la región de nuestra muestra que queremos analizar.

Para la correcta detección de la señal Raman es imprescindible eliminar la señal Rayleigh procedente de la muestra. Para ello utilizamos los denominados filtros *notch* (7) (también llamados Rayleigh o interferométricos). Después se selecciona la imagen en la entrada del detector cerrando o abriendo la rendija, y se comprueba que la incidencia de la señal hasta la rendija de la entrada al detector sigue siendo delgada y brillante.

En ciertas ocasiones, para optimizar finalmente la señal es preciso llevar a cabo una medida en tiempo real, desplazándonos a través de la sección de la muestra que nos interesa.

Procedemos a registrar el espectro Raman mediante un software en el cual indicamos el número de acumulaciones que deseamos, eliminar los rayos cósmicos, hacer calibrados en cada muestra y guardarlos en un fichero.

Metodología

El dispositivo experimental utilizado en nuestras medidas consiste en una celda de alta presión acoplada al sistema de espectroscopía Raman. A continuación describiremos el montaje experimental que hemos empleado para obtener los espectros Raman en función de la presión, así como el análisis numérico que nos permitirá discutir los resultados experimentales y extraer la información más relevante.

Celdas de Alta Presión

Existen dos tipos de celdas comúnmente usadas en experimentos de alta presión; por un lado, las denominadas celdas pistón-cilindro, como la tipo Drickamer, y por otro, las celdas tipo yunque, de las cuales las más conocidas son las denominadas en terminología inglesa "diamond anvil cell" y en su forma abreviada DAC.

El estudio de los sistemas químicos en las celdas de tipo yunque requiere el acoplamiento de técnicas de caracterización que nos permitan evaluar los cambios producidos en la muestra. En la mayoría de los casos, el desarrollo de las distintas técnicas de alta presión ha requerido la puesta a punto simultánea de métodos ópticos de caracterización. Como ya hemos mencionado, la técnica de caracterización empleada en nuestro caso es la espectroscopía Raman. Por tanto, para construir una celda de alta presión que nos permita llevar a cabo estudios espectroscópicos son necesarios materiales que sean capaces de aguantar las fuerzas aplicadas para generar altas presiones y, al mismo tiempo, que sean transparentes a la radiación empleada.

El material que mejor cumple ambos requisitos es el diamante y es, sin ninguna duda, el único material con el que se pueden alcanzar ciertas presiones. No obstante, también puede plantear una serie de problemas dado que su transparencia óptica comienza a partir de los 330 nm. Esto puede, en ocasiones, limitar las expectativas del experimento. Existen materiales alternativos dependiendo de la máxima presión que se quiera alcanzar. Entre éstos se encuentran zafiro (Al_2O_3), circonita (ZrO_2 cúbico) y la moisanita (carburo de silicio), siendo las máximas presiones alcanzables 25.8, 16.7 y 58.7 GPa, respectivamente. En nuestros experimentos se han empleado yunques de zafiro.

Las celdas utilizadas están construidas íntegramente en acero inoxidable y aunque tienen un diseño sencillo, incorporan todos los elementos necesarios para conseguir un alineamiento adecuado de los yunques (Figura A.9.4). Las puntas de los yunques deben tener la misma sección y estar perfectamente pulidas y libres de microfracturas ya que cualquier defecto podría originar su ruptura cuando están sometidas a compresión.

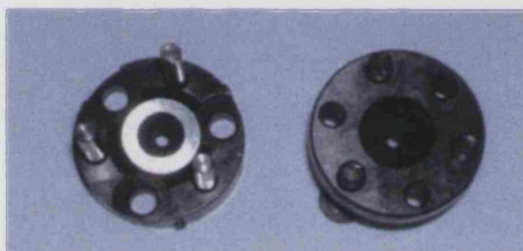


Figura A.9.4- Fotografía de las celdas empleadas.

Para el tipo de celdas empleado en este experimento el corte debe ser tal que las puntas de los dos yunques sean perfectamente paralelas, ya que la celda no está provista de un mecanismo para el alineamiento axial. El proceso de alineamiento se sigue bajo un microscopio; para este tipo de celdas el alineamiento sólo es posible en el plano XY a través de los tornillos laterales, debemos conseguir que se enfrenten las puntas de los yunques de manera concéntrica. Cuando el alineamiento en el plano es correcto y las puntas de las moisanitas son perfectamente paralelas deben observarse los anillos de interferencia al aproximar las puntas de los yunques entre sí, como se muestra en la figura A.9.5, siendo el alineamiento correcto el mostrado en la tercera de las imágenes.

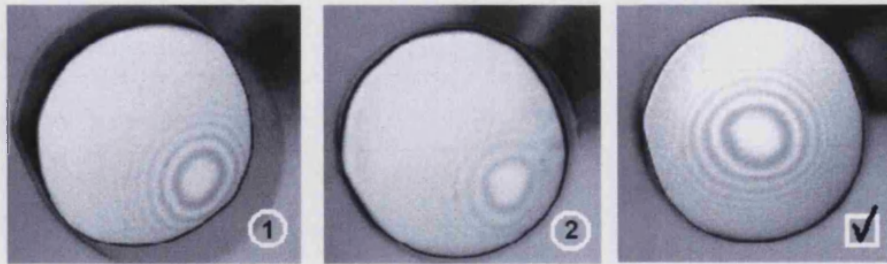


Figura A.9.5- Proceso de alineamiento de las puntas de los yunques.

Un mal alineamiento de los yunques en la celda puede provocar la ruptura de los mismos a presiones pequeñas, muy inferiores a las máximas soportadas por las gemas. Este es el motivo por el cual el proceso de alineamiento ha de ser el más cuidadoso, dado que determinará las máximas presiones alcanzables en el experimento.

La celda de alta presión está montada sobre un dispositivo que permite su movimiento fuera del plano; a su vez se sitúa sobre una plataforma micrométrica de precisión, que va a permitir el movimiento de todo el conjunto en las tres direcciones del espacio (Figura A.9.6). Como fuente de excitación se utiliza un láser de argón ionizado. La luz difundida se recoge en una configuración cercana a 180° respecto del haz de excitación (pseudo-backscattering) y se analiza en un monocromador. La detección se lleva a cabo con un detector multicanal tipo CCD. A lo largo de todo el camino óptico se encuentran diferentes lentes y espejos cuya función es enfocar el haz en la muestra y llevar la señal Raman al monocromador. Este dispositivo se encuentra ubicado sobre una mesa antivibratoria que evita posibles perturbaciones externas.

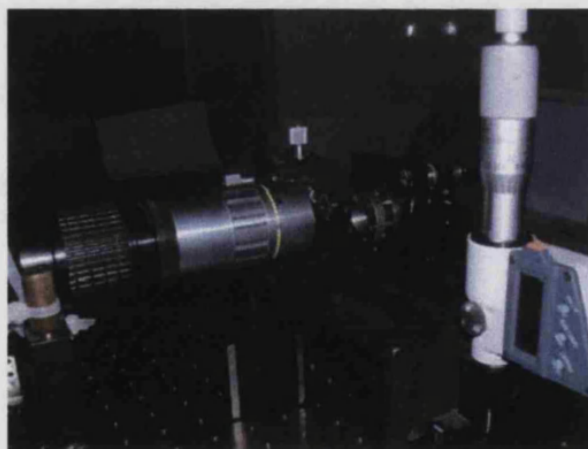


Figura A.9.6- Fotografía del montaje del equipo.

Un diafragma ubicado entre el microscopio y el monocromador permite controlar la cantidad de luz difundida por la muestra que llega al analizador. Además, puesto que la luz difundida por la muestra ya no es monocromática, es necesario emplear una lente acromática cuya función es corregir la aberración cromática que se produce en el haz difundido por la muestra. Dicha aberración se origina debido a que el índice de refracción de una superficie refringente varía con la longitud de onda de la radiación que la atraviesa, lo que hace que las radiaciones constituyentes del haz luminoso sean refractadas de distinta forma. Si no se corrige este efecto, el foco será diferente para cada longitud de onda, y se registrarán los espectros con una intensidad ficticia en el analizador.

Preparación de la muestra

Una vez alineada la celda de presión, se limpian cuidadosamente los dos yunques con metanol ultrapuro. Una vez cargada la celda con la muestra, se cierra ésta, de forma que las dos puntas de los yunques queden enfrentadas y separadas únicamente por una junta metálica donde se aloja la muestra. La figura A.9.7 ilustra la configuración final de la celda con una muestra de nanopartículas sobre una junta de cobre.

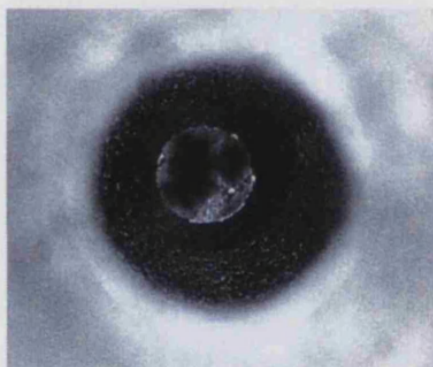


Figura A.9.7.- Configuración final de la celda con una muestra de nanopartículas sobre la junta de cobre.

A.10.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los compuestos moleculares que presentan transiciones de fase, y entre ellos los compuestos con transiciones de espín, pueden ser caracterizados mediante métodos calorimétricos. De las medidas de calorimetría se puede extraer información relevante sobre efectos energéticos de la transición de espín en compuestos de coordinación y transiciones de fase cristalográficas, obteniéndose información complementaria a la obtenida mediante difracción de Rayos X y de las medidas magnéticas. Entre los parámetros más significativos deducibles a partir de las medidas de calorimetría se encuentran la entalpía y la entropía que acompañan la transición de espín, así como la temperatura de transición y el orden de la misma.

La transición de espín puede ser considerada como una transición de fase asociada a un cambio en la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

El cambio de entalpía correspondiente a la transición de espín es típicamente de 10 a 20 kJ / mol: $\Delta H = H_{EA} - H_{EB}$. Por otro lado, el cambio de entropía adopta normalmente valores entre 50 y 80 J / mol: $\Delta S = S_{EA} - S_{EB}$.

A temperaturas bajas la contribución del término entrópico a la energía libre del sistema es despreciable, siendo más estable la fase con menor energía, es decir, el estado LS. En la temperatura crítica, T_c , de la transición de fase las energías libres de las dos fases son equivalentes, de manera que $\Delta G = G_{EA} - G_{EB} = 0$, por lo que $\Delta H = T_c\Delta S$. Por otro lado, a temperaturas lo suficientemente altas (por encima de T_c) el término entrópico es el que mayor peso tendrá en la contribución energética, por lo que la fase más estable será aquella con mayor entropía, es decir, un mayor desorden.

Así pues, la transición de espín térmicamente inducida es un proceso mayormente entrópico, siendo el grado de libertad en el estado HS mucho mayor que en el estado EB. Aproximadamente un 25% del aumento de entropía total que acompaña a la transición desde el estado EB al EA proviene del cambio en la

multiplicidad de espín, $\Delta S = R \cdot \ln \frac{(2S+1)_{HS}}{(2S+1)_{LS}}$, y la principal contribución proviene de cambios en las vibraciones intramoleculares.

La clasificación de las transiciones de fase propuesta por Ehrenfest está basada en la derivada de la energía libre de Gibbs de menor valor que muestre una discontinuidad:

$$dG = VdP - SdT$$

Las primeras derivadas de G con respecto a la temperatura, T, y la presión, P, son la entropía, S, y el volumen, V, respectivamente. Por su parte, una de las segundas derivadas (en concreto la que resulta de la derivada del término entrópico) corresponde a la capacidad calorífica, C_p/T .

Una transición de primer orden sería aquella en la que una de las primeras derivadas de la energía libre de Gibbs, ya sea la derivada de la parte entrópica o la del volumen, es discontinua. Dado que $\Delta S = \Delta H / T_c$, una discontinuidad en la entropía implica un valor de entalpía, ΔH , distinto de cero. En el caso de que la transición de primer orden venga acompañada por histéresis térmica existe otro requisito adicional. En este caso, la transición no ocurrirá exactamente a la temperatura crítica T_c , donde las energías de las dos fases, G_{EA} y G_{EB} , son iguales, sino que la transición tiene lugar a temperaturas críticas distintas, $T_{c\downarrow}$ y $T_{c\uparrow}$ para las ramas de subida y bajada de la histéresis. El ancho de la histéresis estará definido por la región metaestable entre ambas temperaturas, $\Delta T_{\text{hist}} = T_{c\uparrow} - T_{c\downarrow}$.

Una transición de segundo orden sería aquella en la que una de las segundas derivadas de la energía libre, como por ejemplo C_p/T , presenta una discontinuidad. En particular, las transiciones de segundo orden no presentan histéresis y su valor de entalpía, ΔH , es igual a cero. En este tipo de transiciones existe además una relación grupo-subgrupo entre los grupos espaciales de ambas fases.

Por otro lado, muchas transiciones tienen un orden mixto, que muestra características propias de transiciones de primer orden y de las de segundo orden.

Las medidas de calorimetría se llevaron a cabo en un calorímetro de registro diferencial Mettler Toledo DSC 821. Las medidas se realizaron utilizando 15 mg del compuesto aproximadamente. Las muestras se introducen en unos crisoles de aluminio como los que se muestran en la figura A.10.1.

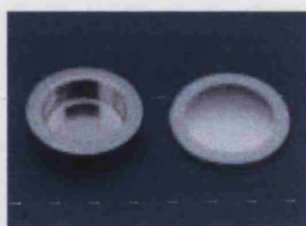


Figura A.10.1.- Crisoles de aluminio portamuestras.

Dentro de la cámara de medida del calorímetro se introducen dos crisoles: uno con la muestra y otro de referencia vacío, y cada crisol se apoya sobre la parte superior de un calefactor, cuya temperatura es controlada por termopares (figura A.10.2). La cámara de medida va cubierta por un bloque de aluminio, que es refrigerado con un flujo de nitrógeno líquido y estabilizado a una temperatura de 110 K. Por otro lado, los portamuestras están continuamente en presencia de una corriente de N_2 gas para evitar la condensación de agua. La variación de la temperatura permite observar cambios en el flujo de calor y ecualizar las ganancias y pérdidas de calor entre la muestra de estudio y la de referencia. El flujo de calor en la muestra es proporcional a $\Delta T = T_R - T_M$ (siendo T_R la temperatura de la referencia y T_M la temperatura de la muestra). La calibración de la temperatura y el flujo de calor se realizó con un estándar de Indio que posee una transición de fase a 429.6 K de 28.45 J g^{-1} , con un error de $\pm 0.2 \text{ K}$ para la temperatura y de $\pm 2\%$ para la capacidad calorífica.

El calor específico resulta de la representación de ΔC_p frente a T . A partir de la integración de los picos obtenidos se obtienen los valores estimados de ΔH asociados a la transición de espín, y el valor de ΔS resulta del cociente $\Delta H/T_c$.

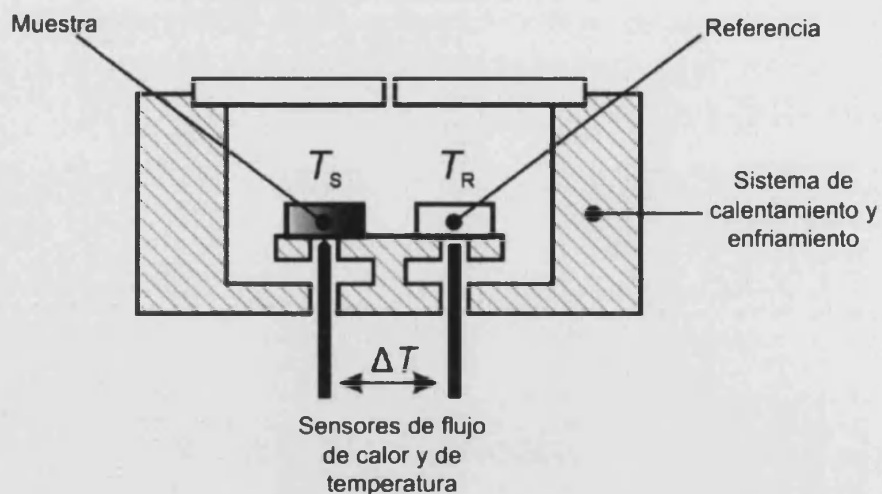


Figura A.10.2.- Representación simplificada de una cámara de medida para DSC.

Además del estudio de las transiciones de espín, la DSC es una técnica útil en el estudio de todo tipo de transiciones, por ejemplo en cristales líquidos. Por otro lado, en las industrias de polímeros se emplea la DSC para el estudio y control de las diferentes etapas del procesado de polímeros. Igualmente, en la industria alimentaria se utiliza la DSC para estudiar la dinámica del agua presente en los alimentos y constatar cambios en su textura. Otros campos donde la DSC tiene aplicaciones son el control de rutas metabólicas y el estudio de la taxonomía bacteriana y fúngica así como de su infectividad.

A.11.- Técnica de Langmuir-Blodgett (LB)

Formación de una película de Langmuir

El primer paso para la obtención de una película LB es la obtención de la monocapa de Langmuir. El estudio de estas monocapas se realiza en las llamadas cubetas de Langmuir que están constituidas por un recipiente hecho de un material hidrófobo (por ejemplo teflón) y relleno con una subfase que generalmente es agua pura o una disolución acuosa. Una barrera móvil hecha del mismo material que el recipiente se desplaza por la superficie de la interfase comprimiendo las moléculas presentes en la interfase y la disminución de la tensión superficial que se produce al hacerse más compacta la monocapa es registrada por un medidor de presión (Figura A.11.1).

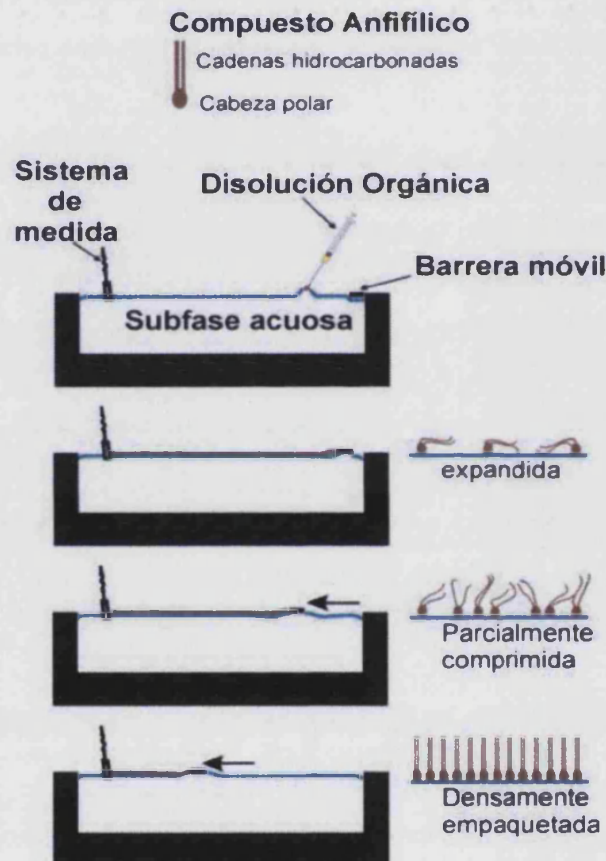


Figura A.11.1.- Etapas de formación de una película de Langmuir.

La presencia de una monocapa induce una disminución de la tensión superficial. La reducción de la tensión superficial del líquido puro debido a la monocapa es la presión superficial que por definición siempre es positiva:

$$\gamma = \gamma_0 - \gamma$$

donde γ_0 es la tensión superficial del líquido puro y γ es la tensión superficial de la superficie cubierta por la película.

El primer paso para formar una película de Langmuir es la *dispersión*. Consiste en depositar gota a gota una disolución orgánica de la molécula anfifílica en un disolvente volátil inmiscible en agua (por ejemplo cloroformo). La disolución se extiende por toda la superficie del agua y al evaporarse el disolvente las moléculas quedan atrapadas en la interfase aleatoriamente dispersas, pero orientadas de acuerdo con su naturaleza, es decir con su parte hidrófila en contacto con el agua y la parte hidrófoba apuntando en dirección contraria. Decimos que se forma una película de Langmuir.

El siguiente paso es la *compresión* que supone la disminución del área disponible para las moléculas anfifílicas mediante una barrera móvil que se desplaza sobre la superficie de la subfase cambiando la organización molecular y la densidad de las moléculas anfifílicas en la interfase. Esta reducción del área hace que se aproximen unas moléculas a otras y surjan interacciones entre ellas. La densidad superficial de las moléculas se incrementa, disminuye γ y aumenta π . De esta forma, π aumenta cuando el área por molécula disminuye. La representación de π frente al área por molécula (A), se denomina isoterma de compresión (Figura A.11.2), siendo la analogía bidimensional de una isoterma presión-volumen.

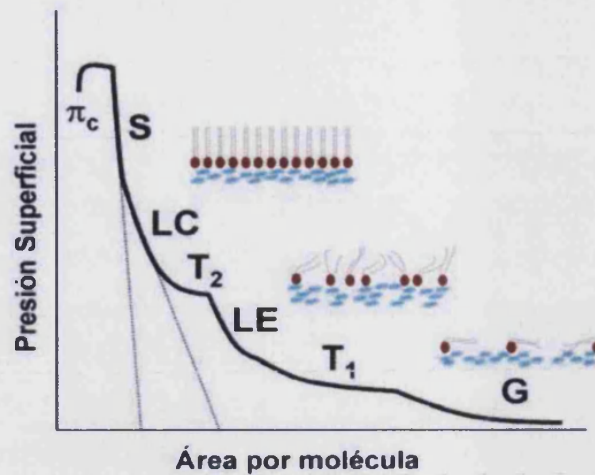


Figura A.11.2.- Representación de la presión superficial frente al área por molécula

Las isothermas π -A dan información acerca de la estabilidad de la monocapa en la interfase aire-agua, de la organización de las moléculas en la monocapa y de las interacciones entre ellas.

A partir de las isothermas π -A se obtienen dos parámetros muy importantes. Por una parte, el valor del área límite, obtenido por extrapolación del tramo de mayor pendiente de la isoterma a presión superficial cero, que corresponde al área ocupada por una molécula en una situación de máximo empaquetamiento (líneas de puntos en la Figura A.11.2). Por otra, el valor máximo de presión superficial al cual la monocapa pierde su estabilidad, conocido con el nombre de *presión de colapso* (π_c) en la figura A.11.2.

Las isothermas de presión superficial-área muestran distintas regiones que corresponden a los diferentes estados de organización o fases en los que se encuentra la monocapa, así como regiones en las que coexisten dos fases. En la isoterma π -A mostrada en la figura A.11.2 se indican de forma idealizada las distintas fases para una sustancia anfifílica simple: Estas fases por analogía a los sistemas tridimensionales se denominan (gas bidimensional (G), líquido bidimensional que puede ser expandido (LE) o comprimido (LC) y finalmente en el grado mayor de compacidad, sólido bidimensional (S)). Las transiciones entre las distintas fases son los cambios de pendiente de la isoterma que están señaladas como T₁, T₂, etc.

Formación de una película de Langmuir-Blodgett (LB)

A partir de una película de Langmuir bidimensional es posible construir una película LB tridimensional mediante un proceso de transferencia. Este método consiste en sumergir lentamente un sustrato sólido en el agua perpendicularmente a la interfase y manteniendo constante la presión superficial. Al ir descendiendo el sustrato se transfiere la monocapa desde la interfase al sustrato. A medida que se transfiere la monocapa, la barrera móvil avanza para mantener constante la presión superficial. Una vez concluida la primera inmersión se inicia la emersión del sustrato y una segunda monocapa se depositará sobre la monocapa anterior (Figura A.11.3). De esta forma se puede formar una multicapa ordenada con un número controlado de monocapas en función del número de ciclos de inmersión / emersión. Este es el método de transferencia utilizado más ampliamente pero existen otros métodos.

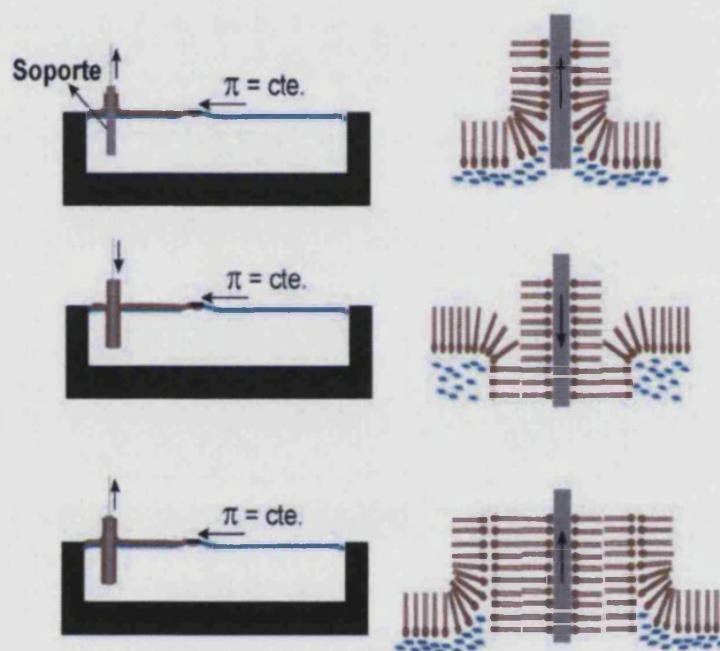


Figura A.11.3.- Etapas de formación de una película de Langmuir-Blodgett.

A.12.- Espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP)

La espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma.

Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo.

Un plasma es un gas ionizado, eléctricamente neutro y confinado en un tubo de descarga. Es un estado de equilibrio entre partículas cargadas y neutras de un gas ionizado. Las temperaturas alcanzadas son notablemente superiores a la de la absorción atómica (AAS).

Un sistema típico de análisis elemental por espectroscopía con un plasma con fuente de excitación y atomización está constituido por (figuras A.12.1-A:12.3):

- El plasma: que deberá reunir ciertas condiciones de temperatura, confinamiento, etc.
- El generador eléctrico: que aportará la energía externa al plasma que la disipará en forma térmica y radiante.
- El sistema de introducción de la muestra: que deberá permitir un eficaz aporte de la muestra al conjunto.
- El sistema de alimentación de gas: que asegure el funcionamiento del plasma, el transporte de la muestra, la formación del aerosol con la muestra, la purga del sistema óptico y la refrigeración de la antorcha.
- El sistema óptico: que permitirá analizar el espectro emitido por el plasma.
- El sistema de tratamiento de la señal: que permitirá análisis cualitativo y cuantitativo a partir de las radiaciones emitidas.

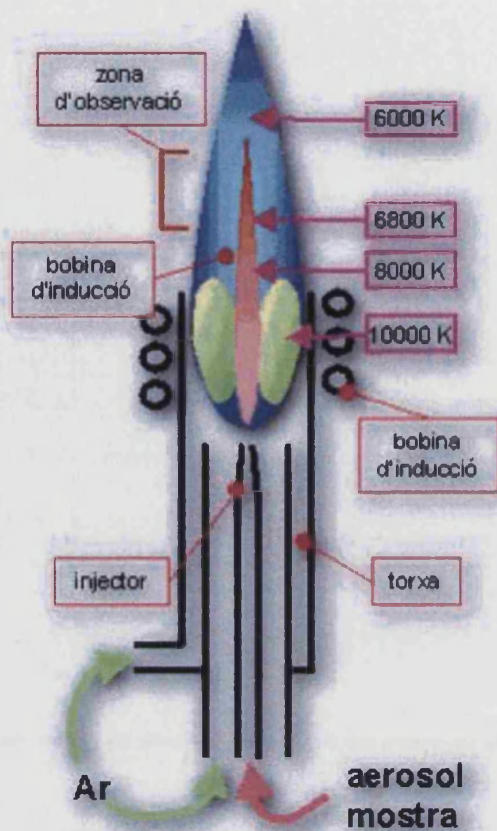


Figura A.12.1.- Esquema del plasma generado en un instrumento ICP-OES donde se indican las diferentes zonas y temperaturas.



Figura A.12.2.- Antorcha de cuarzo



Figura A.12.2.- Llama y bobina.

Aplicaciones:

Las peculiares características del sistema de excitación por plasma hacen de esta técnica una valiosa herramienta universal para el análisis de elementos de la tabla periódica.

- Excitación de las líneas más sensibles para casi todos los elementos.
- Linealidad en un rango de 6 órdenes
- Rango analítico que comprende constituyentes mayoritarios, minoritarios, trazas y ultratrazas. La adopción del espectrómetro de masas como detector posibilita la cuantificación de determinados elementos a niveles de picogramo/litro (ppq).
- Mínimos efectos matriz.
- Posibilidad de corrección de interferencias.
- Alta reproducibilidad y precisión

Para calibrar se utiliza el método de la recta de calibraje externa, la adición estandar o el patrón interno.

B.- Electrónica molecular

ANEXO B: Electrónica molecular.

B.1.- Introducción.

La electrónica molecular es un amplio campo de investigación. Que contempla desde el desarrollo de materiales moleculares para la aplicación de dispositivos electrónicos (OLEDs, OFETs, células fotovoltaicas,...) hasta la fabricación y estudio de dispositivos electrónicos en una única molécula.¹

El concepto de electrónica unimolecular fue introducido por primera vez de forma teórica en el año 1974,² y ha sido explorado durante más de una década en numerosos experimentos.³⁻⁵ La caracterización básica del dispositivo implica el estudio del transporte eléctrico a través de la molécula.

Hay que señalar que el transporte eléctrico a través de una única molécula es notablemente diferente a la conducción en un hilo macromolecular. En el último, los portadores de carga se mueven con una velocidad de desplazamiento media que es proporcional al campo eléctrico, E . Junto con la densidad de portadores de carga libre, esto da lugar a la conocida ley de Ohm. Sin embargo, para una única molécula este modelo no se puede aplicar. A continuación discutiremos esto en más detalle.

El sistema general de un dispositivo molecular se muestra en la Figura B.1. La molécula está conectada a dos electrodos, denominados "fuente" (source) y "sumidero" (drain), mientras que el potencial electrostático de la molécula se puede variar usando un electrodo "puerta" (gate).

Si se aplica un voltaje entre la fuente y el sumidero (por ejemplo un voltaje negativo respecto al sumidero), el potencial electroquímico de la fuente, μ_s , se desplaza hacia arriba, y el potencial electroquímico del sumidero, μ_D , se desplaza hacia abajo. Entre estos dos potenciales se abre una ventana de energía, en la que estados energéticos llenos de la fuente, se ven enfrentados a estados vacíos, con la misma energía, del sumidero.

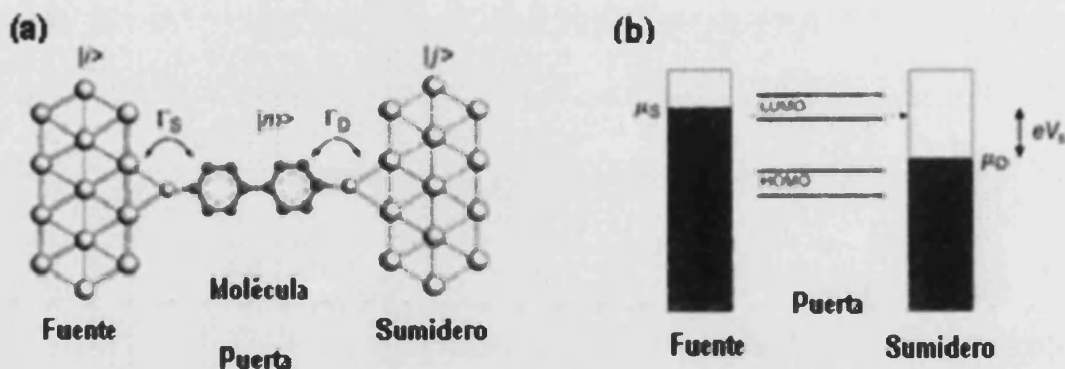


Figura B.1.- Sistema general de un dispositivo molecular. En (a) una molécula está acoplada a la fuente y al sumidero (fuerzas de acoplamiento Γ_S y Γ_D). En (b) la molécula se ha reemplazado por sus niveles moleculares. Los electrodos están llenos con electrones hasta su potencial electroquímico (indicado por el área sombreada).

Sin embargo, como los electrodos están aislados uno del otro, los electrones no pueden pasar fácilmente de la fuente al sumidero. Sólo si un nivel molecular se encuentra en la ventana energética existente entre μ_S y μ_D , podrá tener lugar el transporte de los electrones mediante ese nivel molecular (Figura B.1.b). Por lo tanto, cada vez que el potencial electroquímico de la fuente se alinea con un nivel molecular, la corriente crece bruscamente. En la figura B.1.b, por ejemplo, el potencial de la fuente excede el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO), y los electrones pueden transmitirse a través de este nivel. De forma similar, el potencial del sumidero puede caer por debajo del orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO), lo que dará lugar también a un flujo de electrones. Pero para que el transporte de electrones sea eficiente, es necesario un contacto real entre la molécula y los electrodos.

Al insertar en este tipo de sistemas una molécula, los niveles moleculares discretos de la misma se ensanchan debido al acoplamiento túnel de la molécula con ambos electrodos. En función de este acoplamiento entre los electrodos y la molécula, podremos obtener dos tipos principales de transporte: el régimen de acoplamiento débil, y el de acoplamiento fuerte.

- Acoplamiento débil.

En este caso, el solapamiento entre los niveles moleculares y los de los electrodos es débil, por lo que los niveles seguirán siendo en mayor medida discretos. Como consecuencia, existe una barrera entre la molécula y ambos electrodos que hace que la carga no pueda ser transmitida fácilmente. El electrón tiene que atravesar una barrera para saltar desde la fuente a la molécula, y a continuación atravesar otra barrera para llegar al sumidero. Es decir, es un proceso en dos etapas.

Por lo tanto, el electrón se encuentra localizado entre esas dos barreras, dando lugar a procesos inelásticos como la interacción con otros electrones o fonones de la molécula.⁶

Mientras este electrón se encuentra localizado en la molécula, para poder introducir otro electrón, será necesaria una determinada energía, denominada energía de adición (E_{ad}). Experimentalmente se ha demostrado que es una buena aproximación considerar que $E_{ad} \approx E_c + \Delta E$, siendo $E_c = e^2/C$ (la energía de carga) es la energía necesaria para superar la repulsión de Coulomb entre electrones. C es la capacitancia total, es decir $C = C_F + C_S + C_P$, donde C_F es la capacitancia de la fuente, C_S la del sumidero y C_P la de la puerta. El segundo término ΔE representa el espaciado de los niveles mecanocuánticos del sistema.⁷

A bajas temperaturas, sólo pequeñas fracciones de estos electrones presentarán una energía del orden de E_c , necesaria para atravesar las barreras túnel. Esto se traduce en una supresión del transporte eléctrico, denominado "Bloqueo de Coulomb".⁸ A partir de cierto voltaje umbral V_0 , el bloqueo de Coulomb se supera, y se observa un salto en el transporte eléctrico. Esto tiene lugar cuando el potencial electroquímico del estado $(N+1)$ donde se ha añadido el nuevo electrón se encuentra entre los potenciales electroquímicos de la fuente y el sumidero.⁷

En la figura B.2.a se presentan unas curvas típicas I-V de un sistema con acoplamiento débil, al que se le ha aplicado un pequeño voltaje fuente-sumidero (V_{FS}), a diferentes voltajes de puerta (V_P). Tal y como se puede observar, la anchura del bloqueo de Coulomb se puede modificar de forma reversible en función del V_P , ya que variando este voltaje podemos mover hacia arriba o hacia abajo los niveles moleculares. También se aprecia que para un determinado valor de $V_P = V_C$, el

bloqueo de Coulomb desaparece. Para este valor de potencial se cumple que los estados N y $(N+1)$ de nuestra molécula tienen la misma energía. El valor de V_C es diferente para cada molécula en función de su entorno electrostático.

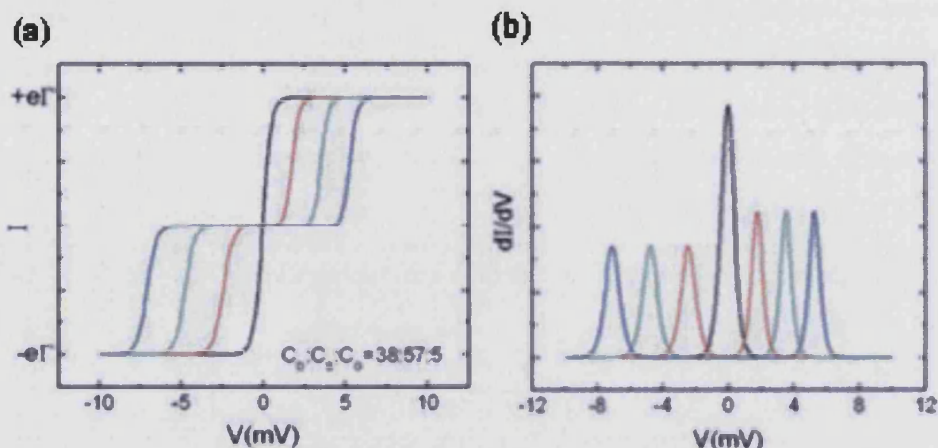


Figura B.2.- Comportamiento teórico del transporte en una molécula con un único nivel electrónico (quantum dot) en una junction. **(a)** Curvas I-V calculadas para diferentes valores del potencial de puerta: 0 mV (negro), 20 mV (rojo), 40 mV (verde), y 60 mV (azul). **(b)** Curvas de conductancia (dI/dV) correspondientes.

La Figura B.2.b muestra la conductancia dI/dV en función del V_{FS} para diferentes voltajes de puerta. Cada curva dI/dV presenta un pico para cada salto de corriente en la correspondiente curva I-V. Para el caso en el que $V_P = V_C$ observamos un pronunciado pico denominado "oscilación de Coulomb". Tanto este pico como el bloqueo de Coulomb son señales que nos indican que estamos en un sistema donde los electrones son llevados uno a uno en secuencia de la fuente a la molécula, y de la molécula al sumidero por efecto túnel.^{7,9}

La figura B.3.a muestra una gráfica en escala de colores de la conductividad en función de V_{FS} y V_P (Gráfica dI/dV - V_{FS} - V_P), que ilustra esquemáticamente una medida típica de transporte en este tipo de sistemas.

Los picos en las gráficas de dI/dV en función de V_{FS} (Figura B.4.b) se corresponden con líneas en estos diagramas. Las líneas entrecruzadas separan las regiones de elevada conductancia (Régimen SET, zonas grises) de las regiones anexas en forma de diamante (diamantes de Coulomb) que no presentan prácticamente conductancia. Las líneas con pendiente positiva se corresponden con el hecho de que el nivel $(n+1)$ de la molécula se encuentra alineado con el nivel de

Fermi de la fuente, mientras que las de pendiente negativa se corresponden con el alineamiento de este nivel con el nivel de Fermi del sumidero. Es decir, indican los umbrales para transiciones entre distintos estados de carga.

Las líneas paralelas a las fronteras entre estas regiones se corresponden con la aparición de estados excitados que contribuyen a la conductancia. Su energía se puede medir como la distancia desde el eje de voltaje fuente-sumidero igual a cero hasta el punto de cruce con el eje del diamante, tal y como observamos en la figura B.3.a.

En el interior de los diamantes negros, el número de electrones de la molécula es un número entero. Entre regiones consecutivas (estados de carga) la carga de la molécula aumenta (o disminuye) a medida que nos desplazamos a valores más positivos (o negativos) de voltajes de puerta.

Cabe destacar que no es fácil asignar un estado de carga particular de la molécula libre a estos estados, ya que no siempre el estado de carga medido a $V_{FS} = 0$, va a ser el estado de carga neutra de la molécula.¹⁰

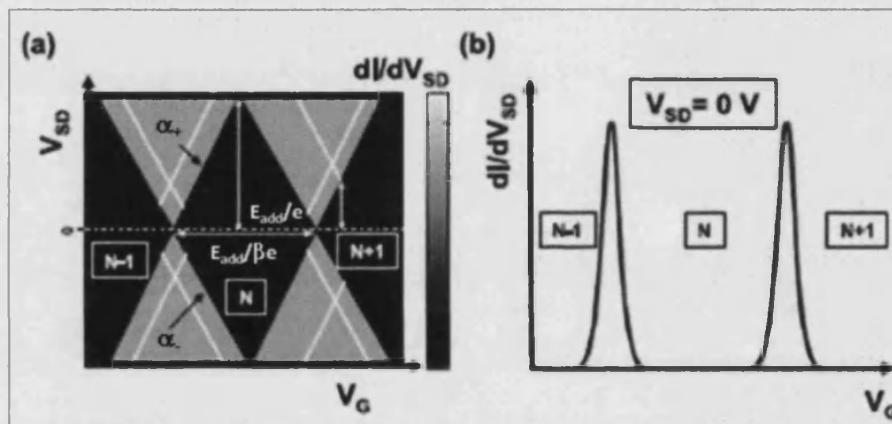


Figura B.3.- Transporte electrónico a través de un punto cuántico molecular acoplado débilmente. (a) Mapa de dI/dV_{SD} - V_{FS} - V_P (Diagrama de estabilidad). (b) Picos de Coulomb en el diagrama

- Acoplamiento fuerte

En este caso, el solapamiento entre los niveles moleculares y los de los electrodos es fuerte, por lo que los niveles energéticos de la molécula se ensancharán (Figura B.4).¹¹

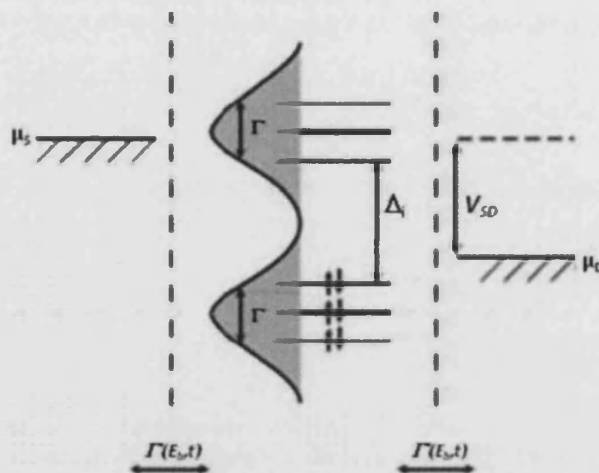


Figura B.4.- Orbitales moleculares en el régimen de acoplamiento fuerte.

En este caso el transporte puede ser descrito como un proceso en una sola etapa fuera de resonancia túnel, en el que los electrones pasan de la fuente al sumidero con la molécula actuando como barrera túnel.¹²

La conductancia de la molécula en este tipo de sistemas será mayor que en el caso de sistemas con acoplamiento débil. Esta conductancia puede ser normalmente descrita por $G = G_0 \cdot e^{-\beta L}$, donde G_0 es la conductancia de contacto, β representa los detalles de la barrera de tunneling y L es la distancia entre los dos electrodos.^{13, 14} La conductancia de contacto depende de las interacciones electrónicas de los extremos de la molécula con la superficie de los electrodos.¹⁵ Es muy sensible al tamaño del grupo químico adsorbido al electrodo,^{13, 16} a la densidad electrónica de estados de la superficie, y al lugar de absorción en la superficie del electrodo.^{13, 17}

Este proceso de transporte es demasiado rápido para permitir al electrón interactuar con la molécula. El electrón que llega a la molécula se dispersa elásticamente por el potencial estático en las regiones de contacto molécula-metal, lo cual resulta en una reducción de la transmisión sin variaciones de energía o de fase de los electrones de la molécula.⁶

En las figuras B.5.a y B.5.b se presentan, por una parte, una curva típica I-V de un sistema con acoplamiento fuerte, al que se le ha aplicado un pequeño voltaje fuente-sumidero (V_{FS}); y la respectiva gráfica dI/dV - V_{FS} - V_P . Se observa que ya no tiene lugar el bloqueo de Coulomb, los orbitales HOMO y LUMO controlan la

dependencia del transporte con el V_{FS} y la corriente es relativamente independiente del voltaje de la puerta.¹¹

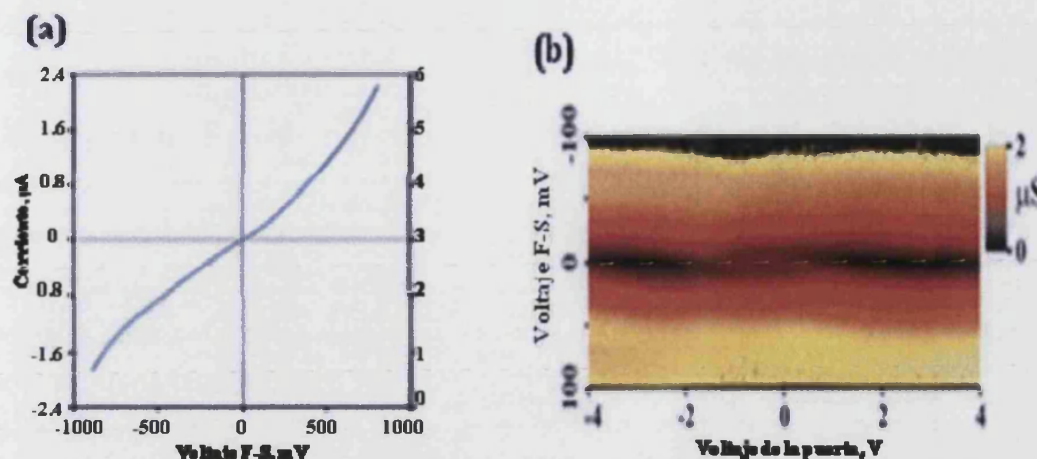


Figura B.5.- (a) Curva I-V representativa de un sistema con acoplamiento fuerte. (b) Gráfica dI/dV - V_{FS} - V_P para el mismo tipo de sistema.

Cabe añadir que entre el acoplamiento débil y el fuerte podemos identificar un tercer régimen que denominamos acoplamiento intermedio. En éste es todavía posible observar diamantes de Coulomb, pero procesos de mayor orden dan lugar a una corriente no despreciable en el interior de las zonas de bloqueo.¹⁰ Algunos ejemplos de estos procesos son el efecto Kondo,^{18, 19} el cotunneling elástico y el inelástico.^{8, 20} Pero que no trataremos en esta introducción.

También puede darse el caso en el que el acoplamiento entre la fuente y la molécula sea mucho más fuerte que entre el sumidero y la molécula. Este acoplamiento denominado asimétrico es común en experimentos con microscopio de efecto túnel.²¹

Por otra parte, como ya se ha dicho anteriormente, el acoplamiento depende de la estructura molecular de nuestro sistema y de la fuerza del enlace entre éste y los electrodos. De esta forma, haciendo cambios bastante pequeños en la estructura atómica va a ser posible modificar el acoplamiento de fuerte a débil, lo cual puede suponer un cambio en la conductancia de incluso cinco órdenes de magnitud.^{11, 22}

La fuerza del enlace entre la molécula y los electrodos la podemos definir con el parámetro E_e , el cual se puede encontrar en dos categorías principales:

1.- Quimisorción: que se caracteriza por enlaces covalentes relativamente fuertes ($E_b \approx 0.1-5$ eV).²³⁻²⁵

2.- Fisorción: se caracteriza por fuerzas de Van der Waals, mucho más débiles ($E_b \approx 0.001-0.1$ eV).^{26, 27}

Hay que tener también en cuenta que el acoplamiento final variará también en función de la estructura de nuestra molécula. Así, por ejemplo, un grupo tiol desprotegido, normalmente quedará quimisorbido al metal, sin embargo si el sulfuro está conectado al resto de la molécula a través de átomos de carbono saturados, como en el caso de un grupo metileno, obtendremos un acoplamiento débil; mientras que si lo que tenemos es un enlace π -conjugado directo, podremos obtener acoplamiento intermedio o fuerte.²⁸ Por otra parte, si el grupo tiol está protegido por un grupo butilo terciario, este grupo prevendrá al tiol de la quimisorción, dando lugar a un acoplamiento débil.

B.2.- Métodos de medición

- Microscopía de proximidad. (Scanning Probe Microscopy (SPM))

Dentro de este tipo de microscopía se incluyen una serie de técnicas capaces de obtener imágenes de moléculas individuales sobre una superficie, o mejor dicho la estructura electrónica de las mismas, y caracterizar su comportamiento molecular.²⁹ En experimentos iniciales se utilizaron estas técnicas de conductividad de moléculas individuales.³⁰ En este caso el dispositivo implica la conexión de la molécula al sustrato y al TIP (punta del microscopio). Esta punta interactúa con una o unas pocas moléculas, sin la necesidad de que éstas estén necesariamente aisladas de sus vecinas.³¹

A continuación trataremos con un poco más de detalle las dos técnicas que se incluyen dentro de este tipo de microscopía: el microscopio de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés) y el microscopio de fuerza atómica con sonda conductora (CP-AFM también por sus siglas en inglés).

o Microscopio de efecto túnel. (STM)

Este tipo de microscopio barre una superficie con una punta conductora lo más afilada posible, lo que, en condiciones ideales, significa que hay un solo átomo en el extremo. Se aplica una diferencia de potencial entre la punta del microscopio, normalmente de oro, y el sustrato conductor, al tiempo que se mide la corriente túnel entre ambos (Figura B.6).³² Se puede medir en modo de corriente constante, con este proceso se obtiene un perfil topográfico de la muestra. También se puede medir en modo de altura constante, obteniéndose un perfil de las variaciones de corriente en la muestra. A menudo, los mejores resultados se obtienen utilizando una combinación de ambos modos, es decir, variando la altura y la corriente al tiempo que se toman medidas.

Este tipo de microscopio es capaz de medir diferencias de corriente muy pequeñas. Algo imprescindible debido a la presencia de un gap túnel entre la punta del STM y la superficie estudiada, que disminuye severamente la corriente total entre los dos electrodos.

Una de sus mayores ventajas es que si se registra simultáneamente la corriente y la morfología de la muestra, la punta se puede dirigir y medir una posición o una molécula en concreto. Por tanto, como ya habíamos comentado, se puede medir el transporte electrónico a través de moléculas individuales. Pero en monocapas densamente empaquetadas surge el problema de no saber con exactitud cuántas moléculas se están midiendo, ya que el tamaño y la morfología exactos de la punta no se conocen. Para intentar solucionar este problema, se han estudiado moléculas embebidas en una matriz aislante.³³ Normalmente se opera a bajas temperaturas, ya que de este modo el estabilidad global del sistema aumenta notablemente, los movimientos de difusión y vibración se reducen y la energía de resolución de los experimentos es mayor.³⁴

La mayor desventaja de esta técnica es que realmente no está claro cuál es la distancia entre la punta y la superficie y si los cambios en la corriente son debidos a cambios en la altura, o si son debidos a cambios en la conducción de las moléculas.

Además, el hecho de medir corrientes muy pequeñas es un factor limitante. Por ejemplo, las medidas de alquenotioles aislantes de más de 14 carbonos de longitud son extremadamente difíciles.³⁵

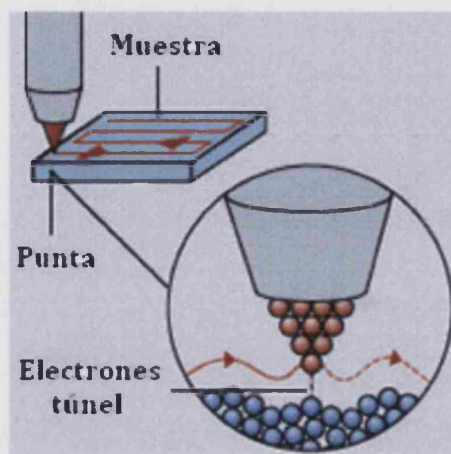


Figura B.6.- Microscopio de efecto túnel (STM)

o Microscopio de fuerza atómica con sonda conductora. (CP-AFM)

Actúa de forma similar al STM, pero en este caso en lugar de la corriente túnel, lo que se controla es la fuerza y la desviación de la punta al ejercer una presión en la molécula (Figura B.7).

Otra gran diferencia es el hecho de que el AFM no requiere un sustrato conductor si lo que se quiere es estudiar la morfología de una película. Aunque evidentemente si será necesario para el estudio del transporte electrónico a través de una monocapa.

El principal motivo para el uso del AFM en lugar del STM es que la punta del AFM entra en contacto con las moléculas en estudio, lo cual elimina la reducción de corriente causada por el gap túnel en el STM.³⁶ Pero por otra parte, la punta del CP-AFM es notablemente mayor que la del STM,³⁷ lo que aumenta la incertidumbre respecto al número de moléculas en estudio.

Otro aspecto importante del AFM en comparación del STM es la posibilidad de estudiar el efecto de contactos quimisorbidos o fisisorbidos. Es el caso, por ejemplo, de la mayor corriente observada en alquenoditioles, debido al enlace Au-S, respecto a los alquenomonotioles.^{27, 38}

Además, como la punta del AFM puede ser recubierta por diferentes metales, ofrece la posibilidad de determinar la influencia de la función de trabajo del metal en el transporte electrónico de la unión.

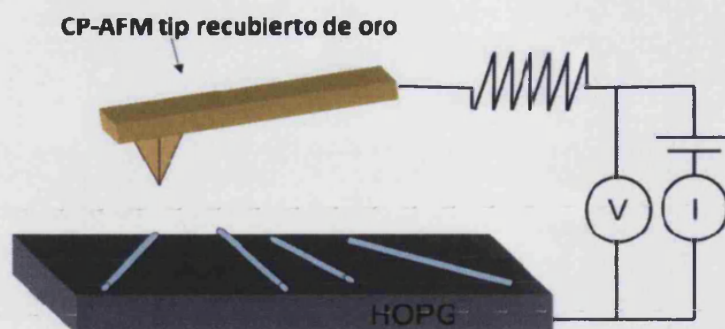


Figura B.7.- Esquema de un microscopio de fuerza atómica con sonda conductora (CP-AFM). (HOPG: Grafito pirolítico altamente ordenado)

- "Break junctions" mecánicas.

En líneas generales, las break junctions se forman rompiendo un alambre metálico en dos secciones, dejando un hueco entre ellas. Existen dos métodos comunes para hacer uniones de este tipo:

a) "Break junctions" susceptibles de ser controladas mecánicamente (MCBJ por sus siglas en inglés).

b) "Break junctions" susceptibles de ser controladas por STM (STM-BJ por sus siglas en inglés).

Ninguno de ellos nos permite controlar la forma exacta de los electrodos, y por lo tanto tampoco el contacto existente con la molécula que se investiga.

Sin embargo, sí nos proporcionan un determinado control en la anchura del hueco. Con todas estas técnicas, se pueden obtener huecos del orden de los subnanómetros, permitiendo hacer medidas en moléculas individuales.

A) "Break junctions" susceptibles de ser controladas mecánicamente.

La técnica consiste en un puente metálico o un alambre con una muesca, definidos de forma litográfica, y suspendidos libremente por encima de un hueco realizado en una capa aislante o, preferentemente, en un sustrato flexible (Figura

B.8). Una varilla, controlada por efecto piezoeléctrico, curva el sustrato con precisión micrométrica en dirección z, mientras los contrapesos a los lados de la muestra la mantienen en una posición fija. El hecho de curvar el sustrato, lleva a una elongación en el plano de los electrodos que provoca la rotura del puente metálico. Este gap entre ambos electrodos puede ser modificado con una precisión subnanométrica^{3, 39, 40}.

Las moléculas a estudiar se pueden introducir en el gap de varias formas. Un método consiste en provocar la rotura de los electrodos mientras las moléculas se encuentran presentes, ya sea en disolución³ o en la fase gas⁴¹. El otro método consiste en añadir una disolución con moléculas que se autoensamblado una vez ya rotos los contactos⁴².

La ventaja principal de esta técnica es el control subnanométrico de los contactos que posibilita medir una única molécula. Además esta técnica permite hacer estudios estadísticos de un gran número de medidas con una única unión^{41, 43, 44}.

Por otra parte, recientemente se ha conseguido integrar un electrodo puerta en este tipo de sistemas⁴⁵, lo que permite, como ya hemos explicado anteriormente, establecer correlaciones entre la estructura de la unión y la posición de sus niveles energéticos. El acoplamiento de la puerta permanece bajo en comparación a otras técnicas con una geometría planar, pero esta técnica tiene la gran ventaja del control preciso del tamaño de hueco, ya mencionada.

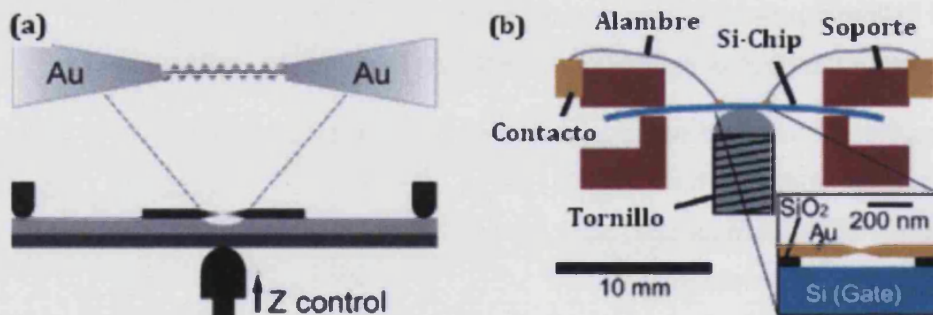


Figura B.8.- (a) Representación esquemática de un sistema MCBJ. **(b)** MCBJ con un electrodo puerta.

B) "Break junctions" susceptibles de ser controladas por STM

Anteriormente hemos descrito cómo llevar a cabo medidas de conductividad mediante un microscopio de efecto túnel. Pero éste también se puede emplear para realizar break junctions, utilizando una punta de oro y un sustrato del mismo material.

En primer lugar, la punta de oro se pone en contacto con el sustrato, también de oro, haciendo que se fusionen y formando un "cable" entre ellos. A medida que la punta se va alejando, el cable metálico que se había formado entre ésta y la superficie de oro, se hace cada vez más estrecho. Durante este proceso se va midiendo la conductividad, observándose que disminuye de forma discreta, en múltiplos enteros del llamado cuanto de conductancia ($G_0 = 2e^2/h$). Finalmente, la cadena de átomos de oro se rompe, y la conductividad cae a cero.⁴⁶

Pero si este proceso de rotura tiene lugar en presencia de una solución de moléculas, éstas pueden formar un "puente" en ese hueco formado. Ahora observaremos una nueva secuencia de escalones en un régimen de conductancia menor. Estos valores siguen siendo múltiplos enteros de un nuevo valor básico de conductancia, que es fracción de G_0 . Este nuevo comportamiento nos indica la formación de una unión molecular con un número entero de moléculas atrapadas.⁷ (figura B.9)

La principal ventaja de esta técnica es la posibilidad de formar repetidamente miles de uniones en las que las moléculas están conectadas directamente a dos electrodos,²⁶ y de esta forma llevar a cabo estudios estadísticos.

Además, podemos ampliar este método introduciendo un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia similar a los de microscopía electroquímica de barrido. Esta aproximación permite la modulación de los niveles de energía electrónica de la molécula en cuestión, a través de modulaciones en el potencial relativo de la solución (entre la punta y el sustrato). Este tipo de disolución a modo de electrodo puerta, es mucho más efectiva que los convencionales electrodos de puerta sólidos, porque las proporciones de las capacitancias son mucho más favorables.⁴⁷

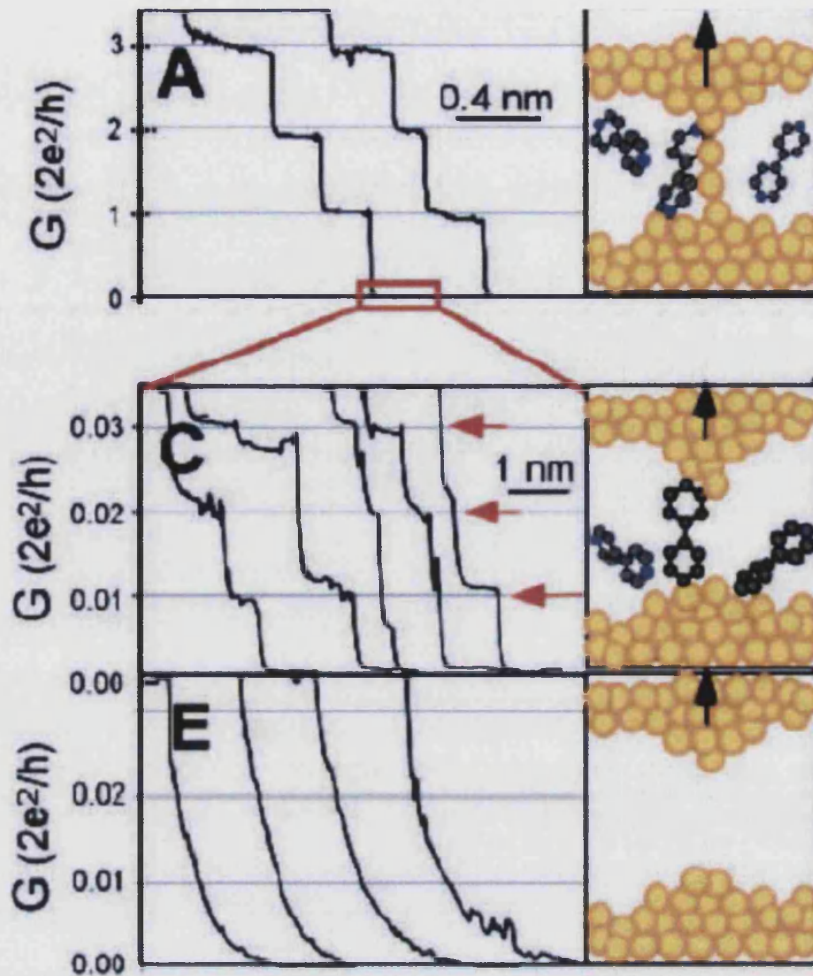


Figura B.9.- Curvas de conductancia en función del tiempo, a medida que una punta de oro de un STM se separa de una superficie de oro después del contacto con una disolución de 4, 4'-bipiridina.²⁶

- Dispositivos planos

o Electromigración

En este caso, el hueco entre los dos electrodos se crea haciendo pasar una corriente eléctrica elevada a través de un alambre metálico muy fino.⁴⁸ Debido a la elevada corriente, se produce la migración de los átomos del alambre, dando lugar a la rotura del mismo. El proceso se detiene normalmente cuando se observa un elevado incremento en la resistencia de la unión, del orden de unos 100 kΩ, lo que indica que se ha formado el hueco.⁷ (Figura B.10)

Con esta técnica se obtienen gaps reproducibles entre los dos electrodos de alrededor de 1-2 nm.^{19, 48, 49} La morfología de los electrodos en los huecos ha sido estudiada con microscopía electrónica de barrido^{50, 51} y se han obtenido imágenes de la formación in situ de los nanohuecos mediante microscopía electrónica de transmisión.⁵²

Estos sistemas se pueden formar sobre una superficie de silicio cubierta de una capa de óxido o bien sobre una tira de aluminio cubierta también con una capa de óxido condensado, ambos sustratos sirven como electrodos puerta en la unión.^{9, 19, 49, 53-55}

Para depositar las moléculas se pueden seguir dos aproximaciones: depositar primero la muestra y luego formar el hueco, o al revés. Siempre que las moléculas en estudio puedan sobrevivir al proceso de rotura, es mejor realizar éste después de la deposición de la muestra.⁴⁶

Al contrario que en el caso de las "break junctions", en este caso no podemos obtener una gran colección de medidas de forma repetida en una misma unión. Por el contrario necesitamos fabricar un gran número de dispositivos para poder realizar estudios estadísticos. Otra de sus desventajas es que la geometría del nanohueco, así como su tamaño no se pueden controlar.

No obstante, los dispositivos con un electrodo puerta de Al/Al₂O₃ ofrecen la ventaja de su gran acoplamiento de puerta. La geometría planar, además, ofrece una larga estabilidad para estudios sistemáticos en función del voltaje de puerta, la temperatura o el campo magnético.¹⁰



Figura B.10.- Dispositivos planos preparados por electromigración.

o Unión plana por evaporación oblicua.

Esta técnica supone la fabricación, en la superficie de un electrodo puerta, de dos electrodos de oro usando una técnica de "máscara de sombra" como se observa en la figura B.11.

El sustrato se mantiene a temperaturas bajas, y se lleva a cabo un evaporación de oro de forma oblicua mientras se observa la conductancia entre la fuente y el sumidero. El ángulo de evaporación se va modificando ligeramente hasta que se forma un tunneling hueco de unos pocos $M\Omega$. El tratamiento térmico a alrededor de unos 100K aumenta la resistencia del gap hasta unos pocos $G\Omega$, lo que se corresponde con un gap de unos 2 nm. A continuación se deposita una monocapa de moléculas en los electrodos por condensación brusca mientras se realiza vacío⁵⁶. La muestra se trata a bajas temperaturas (menos de 70 K), lo que permite el movimiento térmico de las moléculas, mientras se monitoriza la conductancia entre la fuente y el sumidero. En el momento en el que una molécula queda atrapada en el nanogap, se observa un cambio en la conductancia de forma escalonada. A continuación se vuelve a enfriar a unos pocos kelvins para realizar las medidas⁷.

Esta técnica incluye todas las ventajas de los dispositivos preparados por electromigración, con el añadido del control del tamaño del hueco y la capacidad para depositar moléculas en un ambiente limpio. Los valores típicos de acoplamiento de puerta son del mismo orden que los obtenidos para las junctions por electromigración¹⁰.

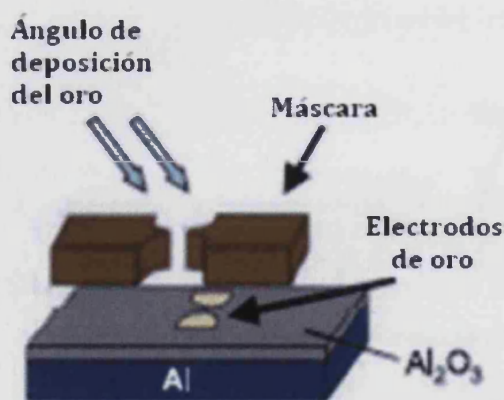


Figura B.11.- Dispositivos planos preparados por evaporación oblicua.

o Electrodos autoalineados.

El proceso de fabricación de electrodos mediante esta técnica, consta básicamente de tres pasos, esquematizados en la figura B.12.⁵⁷

Se parte de un sustrato de silicio/óxido de silicio, en el que se define el primer electrodo mediante la técnica convencional de litografía por haz de electrones. Seguidamente se deposita, mediante evaporación, una capa de alrededor de 1 nm de titanio (lámina de adhesión), una capa de unos 15 nm de oro y por último otra de uno 10-45 nm de cromo. (Figura B.12.a). Al dejar este sustrato expuesto a condiciones ambientales, se forma una capa de óxido (Cr_xO_y) (Figura B.12.b) que sobresale por encima del primer electrodo de titanio/oro.

A continuación se fabrica un segundo electrodo de titanio/oro también mediante litografía por haz de electrones, y con los mismos espesores que el anterior. Durante la deposición de este segundo electrodo, la capa de óxido de cromo formada en la superficie del primero, evita que se lleve a cabo la deposición en una franja de unos pocos nanómetros alrededor del primer electrodo (Figura B.12.c).

Por último, se introduce el sustrato en una solución crómica para eliminar la capa de $\text{Cr}/\text{Cr}_x\text{O}_y$ y las capas de oro y titanio depositadas sobre ésta. Como resultado se obtienen dos pares de electrodos, separados entre ellos por la distancia definida por el grosor de la capa de Cr_xO_y (Figura B.12.d).

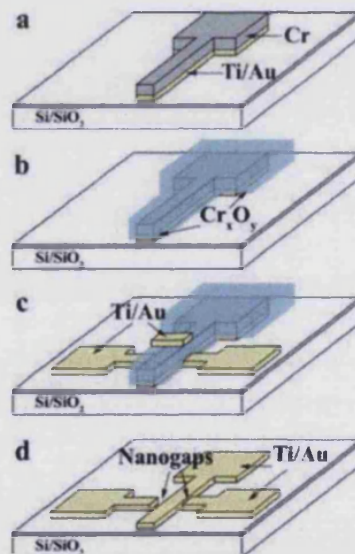


Figura B.12.- Proceso de fabricación de electrodos autoalineados.

B.3.- Bibliografía

1. Björn Lüssem, T. B., Nanotechnology Volume 4: Information technology I. In *Nanotechnology*, Waser, R., Ed. Wiley-VHC: Aagen (Germany), 2008; Vol. 4, pp 175-178.
2. Arieh Aviram, M. A. R., *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.
3. M. A. Reed, C. Z., C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252-254.
4. L. A. Bumm, J. J. A., M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, II, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705-1707.
5. Christian Joachim, J. K. G., Reto R. Schlittler, Corinne Chavy., *Physical review letters* **1995**, *74*, 2102-2105.
6. Woo Youn Kim, Y. C. C., Seung Kyu Min, Yeonchoo Cho and Kwang S. Kim, *Coord. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2319-2333.
7. Yoram Selzer, D. L. A., *Annual Review of Physical Chemistry* **2006**, *57*, 593-623.
8. M. Turek, K. A. M., *Physical review B* **2002**, *65*, 9.
9. Hongkun Park, J. P., Andrew K. L. Lim, Erik H. Anderson, A. Paul Alivisatos, Paul L. McEuen, *Nature* **2000**, *407*, 57-60.
10. **E A Osorio, T. B., J-MLehn, M Ruben, and H S J van der Zant**, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 14.
11. Kasper Moth-Poulsen, T. B., *Nature nanotechnology* **2009**, *4*, 551-556.
12. Chen Li, I. P., Thomas Wandlowski, Alexei Bagrets, Andreas Arnold, and Ferdinand Evers, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 318-326.
13. Joachim, M. M. a. C., *Physical review B* **1997**, *56*, 4722-4729.
14. S. Stojkovic, C. J., L. Grill, F. Moresco, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *408*, 134-138.
15. Ratner, C. J. a. M. A., *Nanotechnology* **2004**, *15*.
16. Jeremy M. Beebe, V. B. E., Larry L. Miller, and C. Daniel Frisbie, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 11268-11269.
17. S. N. Yaliraki, M. K., and Mark A. Ratner, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3428-3434.
18. M. Reyes Calvo, J. F.-R., Juan José Palacios, David Jacob, Douglas Natelson and Carlos Untiedt, *Nature* **2009**, *458*, 1150-1153.
19. Jiwoong Park, A. N. P., Jonas I. Goldsmith, Connie Chang, Yuval Yaish, Jason R. Petta, Marie Rinkoski, James P. Sethna, Héctor D. Abruña, Paul L. McEuen, and Daniel C. Ralph, *Nature* **2002**, *417*, 722-725.
20. Edgar A. Osorio, K. M.-P., Herre S. J. van der Zant, Jens Paaske, Per Hedegård, Karsten Flensberg, Jesper Bendix and Thomas Bjørnholm, *Nano letters* **2010**, *10*, 105-110.

21. S.W.Wu, G. V. N., X. Chen, X. H. Qiu, and W. Ho, *Physical review letters* **2004**, 93, 4.
22. Boer, H. B. A. a. B. d., *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, 20, 20.
23. J. Christopher Love, L. A. E., Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, and George M. Whitesides, *Chemical Reviews* **2005**, 105, 1103-1170.
24. C Vericat, M. E. V., G A Benitez, J A Martin Gago, X Torrelles and R C Salvarezza *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, 18.
25. Peter Maksymovych, D. C. S., and John T. Yates, Jr., *Physical review letters* **2006**, 97, 4.
26. Tao, B. X. a. N. J., *Science* **2003**, 301, 1221-1223.
27. Guo, C.-C. K. a. H., *Nano letters* **2003**, 3, 1521-1525.
28. Andrey Danilov, S. K., Sergey Kafanov, Per Hedegård, Nicolai Stuhr-Hansen, Kasper Moth-Poulsen, and Thomas Bjørnholm, *Nano letters* **2008**, 8, 1-5.
29. Richard L. McCreery, A. J. B., *Advanced Materials* **2009**, 21, 4303-4322.
30. Weiss, G. S. M. a. P. S., *Chemical Reviews* **1999**, 99, 1983-1990.
31. McCreery, R. L., *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4477-4496.
32. G. Binnig, H. R., Ch. Gerber, and E. Weibel, *Applied Physics letters* **1982**, 40, 3.
33. M. T. Cygan, T. D. D., J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 2721-2732.
34. R. Berndt, J. K., N. Néel and G. Schull, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 1022-1032.
35. Robin L. McCarley, D. J. D., Robert J. Willicut, *Langmuir* **1993**, 9, 2775-2777.
36. Xiulan Li, J. H., Joshua Hihath, Bingqian Xu, Stuart M. Lindsay, and Nongjian Tao, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 2135-2141.
37. Vincent B. Engelkes, J. M. B., and C. Daniel Frisbie, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 14287-14296.
38. A. Grigoriev, J. S., G. Wendin, and Ž. Crijen, *Physical review B* **2006**, 74, 16.
39. Nicolás Agrañt, A. L. Y., Jan M. van Ruitenbeek, *Physics Reports* **2003**, 377, 81-279.
40. S. A. G. Vrouwe, E. v. d. G., S. J. van der Molen, D. Dulic, M. L. Trouwborst, and B. J. van Wees, *Physical review B* **2005**, 71, 7.
41. R. H. M. Smit, Y. N., C. Untiedt, N. D. Lang, M. C. van Hemert & J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **2002**, 419, 906-909.
42. Diana Dulić, S. J. v. d. M., T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. D. de Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa, and B. J. van Wees, *Physical review letters* **2003**, 91, 4.

43. Emanuel Lörtscher, H. B. W., and Heike Riel, *Physical review letters* **2007**, *98*, 4.
44. M. Teresa González, S. W., Roman Huber, Sense J. van der Molen, Christian Schönenberger, and Michel Calame, *Nano letters* **2006**, *6*, 2238-2242.
45. Alexandre R. Champagne, A. N. P., and Daniel C. Ralph, *Nano letters* **2005**, *5*, 305-308.
46. Burak Ulgut, a. H. D. A., *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2721-2736.
47. Tao, N. J., *Physical review letters* **1996**, *76*, 4066-4069.
48. Hongkun Park, A. K. L. L., A. Paul Alivisatos, Jiwoong Park, and Paul L. McEuen, *Applied Physics letters* **1999**, *75*, 3.
49. Yoram Selzer, L. C., Marco A. Cabassi, Yuxing Yao, James M. Tour, Theresa S. Mayer, and David L. Allara*, *Nano letters* **2005**, *5*, 61-65.
50. R. Sordan, K. B., M. Burghard, and K. Kern, *Applied Physics letters* **2005**, *87*, 3.
51. Subhasis Ghosh, H. H., Ajit Kumar Mahapatro, Jaewon Choi, Saurabh Lodha, and David Janes, *Applied Physics letters* **2005**, *87*, 3.
52. Hubert B. Heersche, G. L., Kevin O'Neill, Herre S. J. van der Zant, and Henny W. Zandbergen, *Applied Physics letters* **2007**, *91*, 3.
53. Natelson, L. H. Y. a. D., *Nano letters* **2004**, *4*, 79-83.
54. Abhay N. Pasupathy, R. C. B., Jan Martinek, Jacob E. Grose, Luke A. K. Donev, Paul L. McEuen, and Daniel C. Ralph, *Science* **2004**, *306*, 86-89.
55. Wenjie Liang, M. P. S., Marc Bockrath, Jeffrey R. Long and Hongkun Park, *Nature* **2002**, *417*, 725-729.
56. Sergey Kubatkin, A. D., Mattias Hjort, Jérôme Cornil, Jean-Luc Brédas, Nicolai Stuhr-Hansen, Per Hedegård and Thomas Bjørnholm, *Nature* **2003**, *425*, 698-701.
57. A. Fursina, S. L., R. G. S. Sofin, I. V. Shvets, and D. Natelson, *Applied Physics letters* **2008**, *92*, 3.
58. Andres, V. S. a. R. P., *Nano letters* **2004**, *4*, 41-44.

Encuadernaciones Artesanas Moliner - 15

*TESIS DE LICENCIATURA, DOCTORALES-PROYECTOS DOCENTES
HOJAS SUeltas, APUNTES, TRABAJOS, RESTAURACIONES DE
TODA CLASE DE LIBROS, ETC.*

ANTONIO GARRIDO VEGA

CI DOCTOR MOLINER, 15 - TEL.364 36 22 - 46100 BURJASSOT (VALENCIA)

**Aquí Heje
Mi Tectura**