



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Estudio de los modos vibracionales activos en Raman de  
las espinelas  $Mn_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$  y  $Co_3O_4$ , en función de la  
temperatura.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**F í s i c o**

**P R E S E N T A:**

**Juan Carlos Balleza García**



**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú  
2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Tabla de Contenido**

Tabla de Contenido.....	i
Índice de Figuras .....	iii
Índice de Tablas.....	iv
Resumen .....	vi
Introducción .....	viii
Objetivo General .....	x
Objetivos Particulares .....	x
Capítulo 1 .....	2
Antecedentes.....	2
1.1 Materiales Nanoestructurados .....	2
1.1.1 Clases de Materiales Nanoestructurados.....	3
1.1.2 Síntesis Física de Vapor.....	3
1.1.3 Síntesis Química.....	4
1.1.4 Otros Métodos.....	4
1.1.5 Mecanosíntesis .....	4
1.1.6 Aplicaciones de Materiales Nanoestructurados.....	5
1.2 Espectroscopia Raman.....	7
1.2.1 Historia.....	7
1.2.2 Fundamentos básicos .....	8
Capítulo 2.....	14
Espinelas.....	14
2.1 Espinelas Nanométricas: Aplicaciones.....	18
2.2 Espinelas en Estudio .....	19
2.2.1 Óxido de Manganeso ( $Mn_3O_4$ ) [Hausmanita].....	19
2.2.2 Óxido de Hierro ( $Fe_3O_4$ ) [Magnetita].....	20
2.2.3 Óxido de Cobalto ( $Co_3O_4$ ) .....	21
Capítulo 3.....	22
Parte Experimental .....	22
3.1 Reactivos.....	22
3.2 Instrumentos .....	22
3.3 Método de Síntesis .....	25
3.3.1 Óxido de Manganeso ( $Mn_3O_4$ ).....	25

3.3.2	Óxido de Hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).....	26
3.3.3	Óxido de Cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) .....	26
Capítulo 4.....		28
Resultados y Discusión.....		28
4.1	Caracterización por difracción de Rayos X en Polvo .....	30
4.1.1	Identificación de los óxidos de Manganeso.....	30
4.1.2	Identificación de los óxidos de Hierro.....	32
4.1.3	Identificación de los óxidos de Cobalto.....	33
4.2	Efecto de la potencia del láser de excitación (0.5 – 10 mW).....	36
4.2.1	Óxidos de Manganeso .....	36
4.2.2	Óxidos de Hierro .....	38
4.2.3	Óxidos de Cobalto .....	39
4.3	Caracterización por espectroscopia Raman a potencia baja del láser (1 mW) 41	
4.3.1	Óxidos de manganeso .....	41
4.3.2	Óxidos de cobalto .....	43
4.4	Efecto de la temperatura en las espinelas (-190 a 300 °C).....	45
4.4.1	Hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) .....	46
4.4.2	Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) .....	49
4.4.3	Óxido de Cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) .....	53
Capítulo 5. Conclusiones.....		56
Bibliografía.....		58
Apéndices .....		62
Apéndice A. Tipos de Óxidos.....		64
Apéndice B. Difracción de Rayos X.....		68
Apéndice C. Cristalografía .....		71
Apéndice D: .....		73
Parámetros reticulares (Los siete sistemas cristalinos) .....		73
Apéndice E. Simetría.....		76
Apéndice F. Simetría (Tablas de Caracteres).....		79
Bibliografía Apéndices. ....		85

## Índice de Figuras

Figura 1. Sir Chandrasekhara Venkata <i>Raman</i> .....	7
Figura 2. Tipos de dispersión de la luz en función de la dispersión. ....	8
Figura 3. Experimento Raman con láser. ....	10
Figura 4. Esquema comparativo espectro Raman Stokes y Raman Anti-Stokes ...	12
Figura 5. Algunos modos vibracionales .....	13
Figura 6. Configuración Raman Backscattering .....	13
Figura 7. Distribución geométrica de iones en espinela normal .....	16
Figura 8. Imagen del mineral Hausmanita .....	19
Figura 9. Imagen de Magnetita .....	20
Figura 10. Imagen de Óxido de Cobalto en polvo .....	21
Figura 11. Difractómetro Siemens D5000 .....	23
Figura 12. Espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR .....	23
Figura 13. Grinder Pulverisette 2 .....	24
Figura 14. Mufla Barnstead Thermolyne 1400 .....	24
Figura 15. Platina de temperatura montada en el microscopio del sistema Raman Almega XR .....	25
Figura 16. Esquema de la obtención, caracterización y estudio de los óxidos. ....	29
Figura 17. Difractograma de Rayos X de los sistemas del Manganeso (Temperatura Ambiente y con Tratamiento Térmico) .....	30
Figura 18. Difractograma de Rayos X de los sistemas de Hierro (Temperatura Ambiente y con Tratamiento Térmico) .....	32
Figura 19. Difractograma de Rayos X de los sistemas de Cobalto (Temperatura Ambiente y con Tratamiento Térmico) .....	34
Figura 20. Efecto de la potencia del láser sobre los sistemas del Manganeso: A) Temperatura Ambiente, B) 200 °C, C) 400 °C y D) 600 °C .....	37
Figura 21. Efecto de la potencia del láser sobre el sistema del Hierro: Temperatura Ambiente .....	38
Figura 23. Efecto de la potencia del láser sobre los sistemas del Cobalto: A) Temperatura Ambiente, B) 200 °C, C) 400 °C, D) 600 °C y E) 800 °C .....	40
Figura 24. Espectros Raman de los sistemas del Manganeso con potencia del láser a 1mW .....	41
Figura 25. Acercamiento a la región de la banda Raman principal de la espinela de Manganeso .....	42
Figura 26. Espectros Raman de los sistemas del Cobalto con potencia del láser a 1mW .....	43
Figura 27. Acercamiento a la región de las bandas características de la espinela de Cobalto .....	44
Figura 28. Principal modo vibracional de la espinela $Mn_3O_4$ . [24] .....	46
Figura 29. Espectro Raman de la Hausmanita a diferentes temperaturas .....	47
Figura 30. Espectro Raman de la Hausmanita (muestra comercial) a diferentes temperaturas .....	48
Figura 31. Espectro raman de la Magnetita con asignación de simetría. [25] .....	49
Figura 32. Espectro Raman de la Magnetita a diferentes temperaturas .....	50

Figura 33. Espectro Raman de la Magnetita (comerciales) a diferentes temperaturas.....	51
Figura 34. Espectros Raman de wustita (FeO), hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), maghemita ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), a bajas potencias del láser de excitación.....	52
Figura 35. Modos vibracionales Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . [26].....	53
Figura 36. Espectro Raman del óxido de Cobalto a diferentes temperaturas.....	54
Figura 37. Espectro Raman del óxido de Cobalto (comerciales) a diferentes temperaturas.....	55



## Índice de Tablas

Tabla 1 Aplicaciones de los Materiales Nanoestructurados.....	6
Tabla 2. Balance de carga en las espinelas.....	14
Tabla 3. Compuestos tipo espinela con diferentes combinaciones de carga .....	15
Tabla 4. Espinelas normales e inversas.....	17
Tabla 5. Aplicaciones de Materiales Nanoestructurados tipo Espinela .....	18
Tabla 6. Propiedades Hausmanita .....	19
Tabla 7. Propiedades de la Magnetita.....	20
Tabla 8. Propiedades del Óxido de Cobalto.....	21
Tabla 9. Estudios realizados a las muestras de Manganeso y sus tamaños de partícula.....	31
Tabla 10. Estudios realizados a las muestras de Hierro y sus tamaños de partícula.....	33
Tabla 11. Estudios realizados a las muestras de Cobalto y sus tamaños de partícula.....	35
Tabla 12. Algunos óxidos que forman los compuestos Manganeso, Hierro y Cobalto.....	35
Tabla 13: Variación de la respuesta Raman de las espinelas a diferentes temperaturas.....	55



## Resumen

En la actualidad, el estudio de los materiales nanoestructurados es un campo de gran investigación. La comprensión de sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas juega un rol importante para sus futuras aplicaciones. Por ello, es imprescindible encontrar métodos que nos permitan entender la estructura de los materiales. En este trabajo se estudia la respuesta Raman de óxidos de estructura tipo espinela con respecto a la variación de temperatura. Para ello, se sintetizaron nanopartículas de óxido de estructura tipo espinela: hausmanita ( $Mn_3O_4$ ), óxido de cobalto ( $Co_3O_4$ ) y magnetita ( $Fe_3O_4$ ) con el objetivo de estudiar, comprender su comportamiento y su respuesta vibracional a la variación controlada de la temperatura, desde un rango de  $-190$  a  $300$  °C. Sin embargo, antes del experimento señalado anteriormente, se llevó a cabo el análisis e influencia de la potencia del láser sobre las muestras estudiadas. Esto es debido a que hemos observado en trabajos previos que la potencia del láser, enfocado sobre áreas pequeñas puede producir transiciones de fase del material, esto es debido a un incremento local de la temperatura sobre las áreas analizadas. Nuestros resultados muestran que los óxidos de estructura tipo espinela presentan una leve variación en su modo activo Raman  $A_{1g}$ , el cual es representativo de la estructura tipo espinela, por ello el estudio se basó principalmente en esta banda. Esta banda Raman se ve afectada tanto en su intensidad, ancho de la banda así como en su frecuencia cuando existe un cambio de temperatura. Lo que se pretende con este trabajo, es poder determinar una metodología que nos ayude a la comprensión de la estructura tipo espinela y especialmente cuando estos presentan combinaciones de varios elementos.





# Introducción

Los óxidos de los metales de transición son compuestos con propiedades electrónicas muy peculiares que las hacen interesantes para diversas aplicaciones. En la actualidad, el desarrollo de óxidos conductores, superconductores, catalíticos, emisores de luz, dieléctricos etc., demuestran que estos óxidos metálicos presentan y forman una serie de compuestos cuyo entendimiento representa un reto científico interesante. Así también, da lugar a una diversidad de aplicaciones que solo se pueden encontrar en estos materiales. Los óxidos tipo espinela poseen un gran potencial para muchas aplicaciones ya que son relativamente inertes y sus propiedades pueden ser controladas y definidas por manipulación química.

En particular, la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es una espinela inversa. Su fuerte magnetismo se debe a un fenómeno de ferrimagnetismo. Los momentos magnéticos de los distintos cationes de hierro del sistema, se encuentran fuertemente acoplados por interacciones antiferromagnéticas, de tal forma que en cada celda unitaria resulta un momento magnético no compensado. La suma de estos momentos magnéticos no compensados, fuertemente acoplados entre sí, es la responsable de que la magnetita sea un imán.

La espinela de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , es un semiconductor tipo p con un *band-gap* de 1.6 eV, es una espinela normal y sus principales aplicaciones a nivel industrial consisten en la fabricación de baterías recargables, en catálisis, pigmentos, sensores de gas, materiales magnéticos y en la obtención de compuestos de intercalación para el almacenamiento de energía.

El  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  también presenta una estructura cristalina tipo espinela, se emplea principalmente en la fabricación de baterías, en catálisis y en materiales electrónicos y magnéticos.

En este trabajo se obtuvieron óxidos nanoestructurados con estructura tipo espinela ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) a partir de un método mecanoquímico, libre de disolventes, en condiciones suaves de reacción. Los diámetros promedio de cada uno de los tres sistemas son del orden de 20 nm. Como parte fundamental de este trabajo se plantea el estudio de los modos vibracionales activos en Raman de éstas espinelas en función de la temperatura, lo que nos permitirá obtener información de la estabilidad estructural de dichos óxidos.



# Objetivo General

Estudiar la respuesta Raman de óxidos con estructura tipo espinela, como la hausmanita, óxido de cobalto y magnetita, con respecto a la variación controlada de la temperatura en un rango de -190 hasta 300 °C.



X

## Objetivos Particulares

1. Obtener nanopartículas de óxidos metálicos mediante la técnica de mecano-síntesis.
2. Determinar el efecto de la potencia del láser de excitación sobre los óxidos nanoestructurados.
3. Determinar y obtener la respuesta Raman de los sistemas nanoestructurados.
4. Determinar el efecto de la temperatura sobre las espinelas.



# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1 Materiales Nanoestructurados

2

Los materiales convencionales tienen un tamaño de grano que va desde los micrómetros a cientos de milímetros y contienen cientos de billones de átomos cada uno <sup>[1]</sup>. Un tamaño de grano nanométrico tan sólo contiene 900 átomos cada uno. Como el tamaño del grano es pequeño, hay un significativo incremento en la fracción de intercaras y fronteras de grano por volumen. Dicho de otra forma, los granos nanoestructurados son entre mil y cien veces más pequeños que los de un material común, y además, dentro del mismo volumen poseen el 0.001 por ciento de átomos. Esta característica influye en las propiedades físico-químicas del material. Usando una variedad de métodos de síntesis, es posible producir materiales nanoestructurados en forma de películas delgadas, envolturas de materiales, en polvos y prácticamente con cualquier forma.

Se considera que un material es nanoestructurado cuando al menos una de sus tres dimensiones es del orden de 1 a 100 nanómetros. Presentan propiedades intermedias entre las que se observan en sólidos macroscópicos y sistemas atómicos o moleculares. Consideremos el caso de un cristal inorgánico compuesto por tan solo unos pocos átomos. En éste caso la cantidad de átomos (con respecto al volumen del ensamble) que se encuentran en la superficie es mucho mayor a la que tenemos en un arreglo del mismo compuesto a escala macroscópica <sup>[2]</sup>.

A nivel mundial se desarrolla y se despliega una gran cantidad de recursos en la investigación de materiales nanoestructurados debido al interés que hay por entender, caracterizar y predecir las propiedades de éstos sistemas. A pesar de lo anterior, la cantidad de nuevas tecnologías basadas en lo nano (en la forma de nuevos productos de uso generalizado), aún no es significativa. La tecnología actual tiende hacia la llamada miniaturización, esperando poder hacer más en cada vez menos espacio: descrito en la ley de Moore <sup>[3]</sup> y también en el artículo publicado por Richard Feynman en 1960 "There's plenty of room at the bottom"<sup>[4]</sup>, donde se habla de las ventajas que traería el hecho de poder controlar la materia a pequeñas escalas: como ejemplo menciona que un bit de información consta de 100 átomos; de esta manera se podría almacenar la información de todos los libros impresos en tan solo un cubo de 0.2 pulgadas de largo <sup>[5]</sup>.

La particularidad de las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de los sistemas nanoestructurados ha hecho que sean utilizados en aplicaciones como

catálisis, conversión de energía solar, almacenamiento de información y nanoelectrónica<sup>[6]</sup>.

Entre los efectos de los sistemas nanométricos que vienen asociados a la disminución del tamaño de partícula se pueden mencionar:

1. Disminución del punto de fusión
2. Aumento de la relación  $\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}}$
3. Desplazamiento de los máximos de bandas en espectros de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía

Además, se puede mencionar que en los materiales nanoestructurados se presentan efectos de confinamiento cuántico. En base a ello, Efros y Rosen<sup>[7]</sup> delimitan tres regímenes de confinamiento electrónico en base a las dimensiones y el radio de Bohr del material: cuando el radio de un material " $a$ ", se aproxima al radio de Bohr  $a_B$ , se habla de régimen de confinamiento intenso ( $a < a_B$ ), intermedio ( $a \approx a_B$ ) ó débil ( $a > a_B$ ). La siguiente relación representa al Radio de Bohr:

$$a_B = \frac{\hbar^2 K}{\mu e^2}$$

Donde,  $\hbar$  es la constante de Planck entre  $2\pi$ ,  $K$  es la constante dieléctrica del material,  $\mu$  es la masa reducida para el par electrón-hueco y  $e$  es la carga del electrón.

### 1.1.1 Clases de Materiales Nanoestructurados

Hay cientos de tipos diferentes de materiales nanoestructurados. Esa gama va desde agrupaciones de átomos cero dimensional a una estructura ordenada en tres dimensiones. Cada una de estas clases tiene una dimensión en torno a un tamaño de nanómetros. Las agrupaciones de átomos son definidos como una formación cero dimensional. Cualquier material formado por multitud de capas, con cada capa de un grosor en el rango de los nanómetros se clasifica como una estructura con una dimensión. Los materiales formados por una única capa que contiene un grano en su estructura extra fino (de diámetro en torno al nanómetro) se le denomina estructura con dos dimensiones. La última clase es la consistente a la estructura de tres dimensiones que son microestructuras o materiales en nanofase.

### 1.1.2 Síntesis Física de Vapor

Los métodos empleados para producir materiales nanoestructurados son numerosos, con cada método tenemos ventajas y desventajas. Las agrupaciones de átomos son típicamente sintetizadas vía condensación de vapor, el cual consiste en la evaporación de un metal sólido seguido de una rápida condensación para formar agrupaciones del tamaño nanométrico. Siegel fue quien aplicó por primera vez este método para crear materiales nanoestructurados en cantidades industriales, el cuál patentó llamándolo como síntesis física de fase vapor<sup>[8]</sup>. De este proceso resultan polvos que son esencialmente aglomeraciones de agrupaciones de átomos de tamaño nanométrico. Estos polvos pueden ser usados como masilla para componer otros materiales o consolidar la mayor parte de él. Lo más importante de este proceso es que mediante el control del ritmo de evaporación, la determinación del tipo correcto de gas y el manejo adecuado de su presión atmosférica, se puede modificar la resistencia a la fractura, la plasticidad, la elasticidad, el color, la transparencia, la resistencia a la corrosión, la reacción química, el comportamiento eléctrico y magnético, y la resistencia térmica y acústica de cualquier material nanoestructurado.

### 1.1.3 Síntesis Química

Ambos, metales y cerámicas pueden ser producidos usando una variedad de enfoque químico en la forma de sol gel (es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla) o descomposición térmica<sup>[9]</sup>. Estos métodos proveen de grandes cantidades de aglomeraciones de tamaño nanométrico a bajo coste. El proceso químico también permite un control efectivo de la estequiometría del producto final. Sin embargo, el precursor químico puede dejar residuos que contaminen la superficie de la partícula, lo que puede llevar a dar problemas en la compactación y sinterización. Por otra parte, los polvos producidos por medio de técnicas químicas en ambiente húmedo a menudo tienen dificultades con aglomerarse.

### 1.1.4 Otros Métodos

Un método común para producir nanoestructuras en forma de polvos es a través de la deformación mecánica. Este proceso produce materiales nanoestructurados a través de una gran deformación mecánica que produce un alargamiento del grano beta precursor del material. El tamaño final del grano es función de la cantidad de energía aportada durante el proceso, la temperatura y la atmósfera, también influye en el tamaño del grano final. La mayor desventaja de este método es la posibilidad de contaminar durante el proceso por las grandes fuerzas y energías que se ven envueltas.

Los materiales nanoestructurados en tres dimensiones son también sintetizados a través de cristalización térmica de un material amorfo. Mediante el control de la nucleación y crecimiento durante el recocido de un material amorfo, uno puede producir la mayor parte del material con un tamaño de grano menor de 20 nm. Este proceso está limitado por la composición del material el cuál en forma de cristal metálico tiene una microestructura amorfa.

### 1.1.5 Mecanosíntesis



La técnica para ensamblar materiales nanoestructurados conocida como mecano-síntesis consiste en el ensamblado de bloques atómicos o moleculares; ésta aproximación recibe el nombre de “bottom-up”, y es lo contrario a la aproximación “top-down”, donde objetos macroscópicos son fragmentados para obtener sistemas nanoestructurados.

La mecano-síntesis se refiere a las reacciones químicas donde la energía necesaria para llevar a cabo la reacción requiere de un proceso mecánico <sup>[10]</sup>.

Asociado a la mecano-síntesis se puede hablar de la activación mecanoquímica, que se refiere a las reacciones químicas inducidas por acción mecánica y que requieren tratamiento térmico posterior a fin de llegar al producto final. Entre las ventajas de la activación mecanoquímica, se puede mencionar que ésta técnica permite sintetizar materiales donde los reactivos se encuentran en estado sólido y a condiciones normales de presión y temperatura.

Las ventajas que proporciona el método de mecano-síntesis son: a) Económicas, ya que no se emplean disolventes en la síntesis; b) Físicas, es posible controlar el tamaño de partícula del producto y c) Químicas, el método permite estabilización de fases, las cuales resultarían metaestables por otros métodos. La técnica de mecano-síntesis ha sido reportada previamente en trabajos de nuestro grupo <sup>[11,12]</sup>.

### 1.1.6 Aplicaciones de Materiales Nanoestructurados

La empresa Nanophase Technologies Corporation fabrica y comercializa una línea de producción que abarca actualmente materiales abrasivos, catalizadores, cosméticos, magnéticos, pigmentos y recubrimientos, componentes electrónicos y cerámicas estructurales <sup>[13]</sup>. Este último conjunto de productos permite la fabricación de partes estructurales mediante el proceso de moldeo en malla que, en un futuro inmediato, será utilizado principalmente por la industria automotriz y aeroespacial en la construcción de estructuras, motores y laminados.

Los materiales nanoestructurados empiezan a tener una aplicación generalizada (aunque a la fecha todavía limitada). Entre las propiedades que llaman la atención debido a su potencial aplicación están:

- La gran relación entre área superficial vs volumen.
- Mayor densidad de almacenamiento.
- Mayor reactividad química.
- Incremento en la resistencia de los materiales, así como también mayor resistencia química y a la temperatura.

En la tabla 1 se presentan algunas aplicaciones que se vienen dando en los materiales nanoestructurados.

**Tabla 1 Aplicaciones de los Materiales Nanoestructurados [14].**

<b>Almacenamiento de Energía</b>	<b>Salud</b>	<b>Ingeniería</b>	<b>Bienes Consumibles</b>	<b>Ambiental</b>	<b>Electrónica</b>
Almacenamiento de Hidrógeno en cavidades, por ejemplo en los materiales tipo zeolitas.	Cerámicos nanoestructurados que sirven como bioimplantes: se espera que la nanoestructura mejore la interacción del hueso con las células.	Materiales magnéticos de altas temperaturas para aplicación en turbinas de aeronaves.	Empaques a base de silicatos.	Fibras de Alúmina para el tratamiento de agua.	Materiales ferromagnéticos nanoestructurados para aplicaciones en almacenamiento de información.
Baterías de óxidos metálicos nanocristalinos.	Implantes Dentales Ortopédicos.	Entrega controlada de Herbicidas y Pesticidas.	Cubiertas que evitan el reflejo en lentes.	Tratamiento de aguas por medio de foto-catalizadores a base de TiO <sub>2</sub> .	Materiales Opto-Electrónicos a base de cerámicos dopados con elementos de tierras raras.
El uso de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> para mejorar la eficiencia de celdas solares.	Insulina Inhalable Molecular Tagging Tratamientos Anticancer.	Sensores Químicos.	Telas que repelen el agua.	Remediación de Suelos en base a Hierro.	Recubrimientos Conductores a base de cerámicos dopados con elementos de tierras raras.
Catalizadores en automotores.	Portadores de Fármacos de baja solubilidad en agua.	Recubrimientos Resistentes a la Abrasión.			Recubrimientos de Fibra Óptica a base de silicio.
	Agentes de Contraste para estudios de MRI (imageología por resonancia magnética).				

## 1.2 Espectroscopia Raman

En el presente trabajo de tesis estudiamos el comportamiento del espectro raman de óxidos mixtos tipo espinela bajo el efecto de la variación de la temperatura *in situ*. En esta sección se describen los fundamentos básicos de la espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman se basa en el Efecto Raman, el cual implica una dispersión inelástica de luz en la que las moléculas o átomos ganan o pierden energía.<sup>[15]</sup> Es una técnica espectroscópica que permite estudiar los modos vibracionales y/o rotacionales de sistemas materiales. La espectroscopia Raman tiene aplicación en diversas áreas de investigación como por ejemplo: industria de materiales (caracterización), bioquímica, biología, medicina (estudio de acción de fármacos) y estado sólido.

7

### 1.2.1 Historia

*El efecto Raman debe su nombre al físico hindú Sir Chandrasekhara Venkata Raman (C.V. Raman), al describir experimentalmente éste efecto en 1928.<sup>[16]</sup> El efecto había sido predicho teóricamente por Smekal en 1923,<sup>[17]</sup> no obstante Raman realizó la publicación más completa y rigurosa del fenómeno. Para el estudio experimental Sir C.V. Raman utilizó muestras líquidas; la luz del sol como fuente, un telescopio como colector y sus ojos como detector.*



Figura 1. Sir Chandrasekhara Venkata Raman

No fue sino hasta la década de 1960 cuando los avances tecnológicos (tecnología del láser) que se empezó a dar mayor uso a la espectroscopia Raman como técnica de caracterización. También hubo avances en los sistemas de detección: en un inicio se detectaba por medio de placas fotográficas; posteriormente por

medio de fotomultiplicadores. Las cámaras CCD (Charged Couple Devices) son las mejoras de más reciente incorporación en los sistemas Raman.

## 1.2.2 Fundamentos básicos

### Efecto Raman

Al incidir luz monocromática sobre un conjunto de moléculas, la mayoría de los fotones son esparcidos elásticamente; éstos fotones esparcidos tienen la misma energía (frecuencia) y longitud de onda que los fotones incidentes. No obstante, una cantidad pequeña de luz (1 en  $10^7$  fotones) es esparcida a frecuencias ópticas diferentes, usualmente más bajas que la frecuencia de los fotones incidentes. Éste proceso de dispersión inelástico es lo que se conoce como Efecto Raman. Se asocia la energía de vibración de enlace de las moléculas de estudio como la diferencia de energía entre el fotón incidente y el fotón Raman-esparcido.

Cuando la luz interactúa con la materia, dependiendo de la energía de la fuente de excitación, se presentan varios procesos de dispersión de la luz. En la Figura 2 se muestran estos diferentes mecanismos de dispersión.

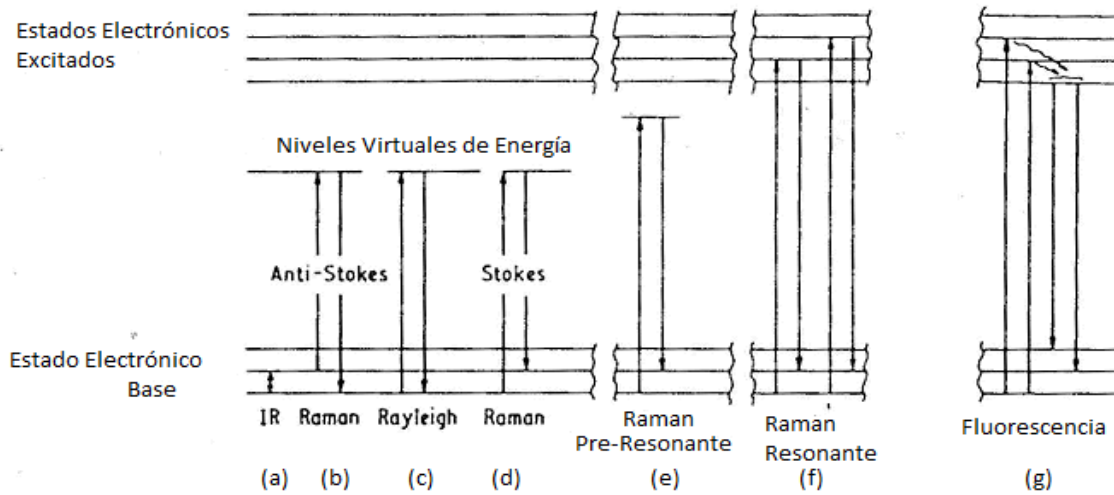


Figura 2. Tipos de dispersión de la luz en función de la dispersión: (a) Infrarrojo, (b) Raman Anti-Stokes, (c) Rayleigh, (d) Raman Stokes, (e) Raman Pre-Resonante, (f) Raman Resonante y (g) Fluorescencia.

Los distintos tipos de dispersión se esquematizan en la figura 2. En el efecto Raman Anti-Stokes la molécula cede parte de su energía, haciendo que la

frecuencia de la onda dispersada sea mayor a la del haz incidente. En la dispersión Raman Stokes la molécula absorbe energía, por lo que el haz dispersado es de menor frecuencia que el haz incidente.

En el efecto Raman se inducen dipolos oscilantes: en la interacción de la molécula que vibra con el campo electromagnético incidente. Esto se describe como:

$$\mu_{ind} = \alpha E, \tag{1.1}$$

E es el campo eléctrico del rayo que incide, y éste es oscilante de frecuencia  $\nu$ , dependiente del tiempo, que se puede escribir:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t. \tag{1.2}$$

Mientras que la polarizabilidad de la molécula se escribe en serie de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 Q + \dots, \tag{1.3}$$

En este caso Q es una coordenada normal que se refiere al conjunto de estiramientos y flexiones que ocurren cuando la molécula vibra; el cambio de polarización durante una vibración está dado por  $(d\alpha/dQ)_0$ . Todas las cantidades se valúan en la posición de equilibrio de la vibración.

La ecuación de la dispersión Raman representa un dipolo oscilante radiando una luz de frecuencia  $\nu$ , lo que es contribución de la dispersión Rayleigh; también describe la dispersión Raman Stokes  $(\nu - \nu_i)$  y Raman anti-Stokes  $(\nu + \nu_i)$ ; esto se presenta en la ecuación 1.4

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{AE_0}{2} \left( \frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 * [\cos 2\pi(\nu + \nu_i)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_i)t] \tag{1.4}$$

El hecho de que las derivadas no sean cero durante la vibración implica que los componentes de la polarizabilidad cambian.

La explicación cuántica del efecto Raman lo describe como una excitación a estados virtuales (niveles de energía más bajos que los de transiciones electrónicas) descrito en la figura 2; una vez que ocurre lo anterior, sucede una des-excitación de manera inmediata, donde tenemos que tomar en cuenta que el

evento de dispersión ocurre en  $10^{-14}$  segundos, con el consiguiente cambio en energía vibracional. De esta manera, las bandas del espectro Raman son debidas a las diferencias de energía de los niveles vibracionales entre transiciones.

En cuanto a la *polarizabilidad* hay que decir que se trata de un tensor, y se tienen 9 componentes del tensor de polarizabilidad, aunque para la espectroscopia Raman convencional se usan únicamente 6 de sus componentes, dado que  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$  y  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ . De esta manera el dipolo inducido puede escribirse como

$$\begin{pmatrix} \mu_{ind}(x) \\ \mu_{ind}(y) \\ \mu_{ind}(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

La espectroscopia Raman presenta ventajas sobre la espectroscopia infrarroja: el láser empleado para excitar la muestra está polarizado en la dirección vertical; esto implica que es posible analizar la luz Raman ya sea en forma paralela o perpendicular a la muestra, como se esquematiza en la figura 3.

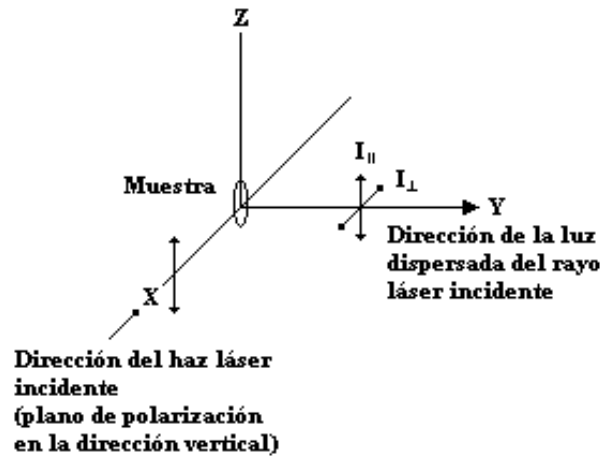


Figura 3. Experimento Raman con láser.

El cociente de despolarización  $\rho$  se define como:

$$\rho = \frac{I(\textit{perpendicular})}{I(\textit{paralela})} = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2} \quad (1.6)$$

Lo que es la razón de las intensidades dispersadas en cada dirección.

Lo anterior es útil porque ayuda a describir las bandas Raman como debidas a vibraciones totalmente simétricas (la banda Raman está totalmente polarizada), para lo que se requiere  $\rho=0$ .

En una molécula poliatómica donde se pueda considerar que las amplitudes de los núcleos son pequeñas, se puede considerar una superposición de osciladores armónicos para calcular las vibraciones que pueden ocurrir.

Para cada vibración normal  $\nu_i$  se debe cumplir la regla de selección

$$\Delta \nu_i = \pm 1 \quad (1.7)$$

Donde se considera que los osciladores son independientes y no ocurre salto simultaneo entre dos o más vibraciones.

En la figura 2 se muestra la diferencia de energía entre el fotón incidente y el esparcido; ésta diferencia de energía se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\textit{incidente}}} - \frac{1}{\lambda_{\textit{esparcido}}} \quad (1.8)$$

donde se incluye la longitud de onda (en cm) de la luz incidente y la esparcida. La energía vibracional es dispersada como calor.

Se espera que a temperatura ambiente la población de estados vibracionales excitados sea baja, aunque no cero: la mayoría de las moléculas se encuentran en el estado base, y así en una dispersión Stokes, el fotón dispersado tiene energía más baja.

El fenómeno anti-Stokes ocurre debido a la distribución de población de los estados de Boltzmann, hay una pequeña fracción de moléculas en estados vibracionalmente excitados, y el dispersión Raman de estas moléculas las lleva al estado base; por lo tanto el fotón esparcido tiene más energía que el incidente.

No obstante, los espectros Raman Stokes y anti-Stokes dan la misma información de frecuencia, ver Figura 4.

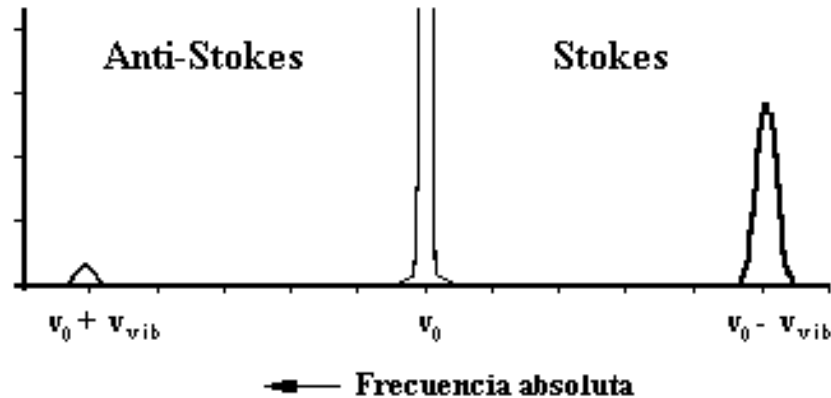


Figura 4. Esquema comparativo espectro Raman Stokes y Raman Anti-Stokes

## Vibraciones Moleculares

Las vibraciones moleculares dependen de la estructura de la molécula. La energía vibracional dependerá de la geometría molecular, del orden de enlace de las moléculas constituyentes, incluso el puente de hidrógeno afectan dicha energía vibracional.

Por ejemplo, en moléculas diatómicas la vibración ocurre a lo largo del enlace que conecta los núcleos; en moléculas poliatómicas cada núcleo desarrolla su propia oscilación armónica. Una molécula de  $N$  átomos tiene  $3N-6$  grados de libertad, y todas son necesarias para especificar las posiciones de todos los átomos. Las moléculas lineales cuentan con  $3N-5$  grados de libertad, porque no tienen libertad rotacional alrededor del eje de la molécula.

Las vibraciones de una molécula poliatómica no-lineal ( $3N-6$ ) se describen por un número correspondiente de modos normales. Éstas se clasifican de acuerdo a sus simetrías. El análisis se hace de acuerdo a la configuración de la molécula en equilibrio, caracterizado por ciertas operaciones simétricas.

El conjunto de operaciones simétricas forma un grupo en el sentido matemático; la *Teoría de Grupos* de acuerdo a representaciones irreducibles (especies simétricas).

En la figura 5 se muestran ejemplos de las vibraciones más comunes.



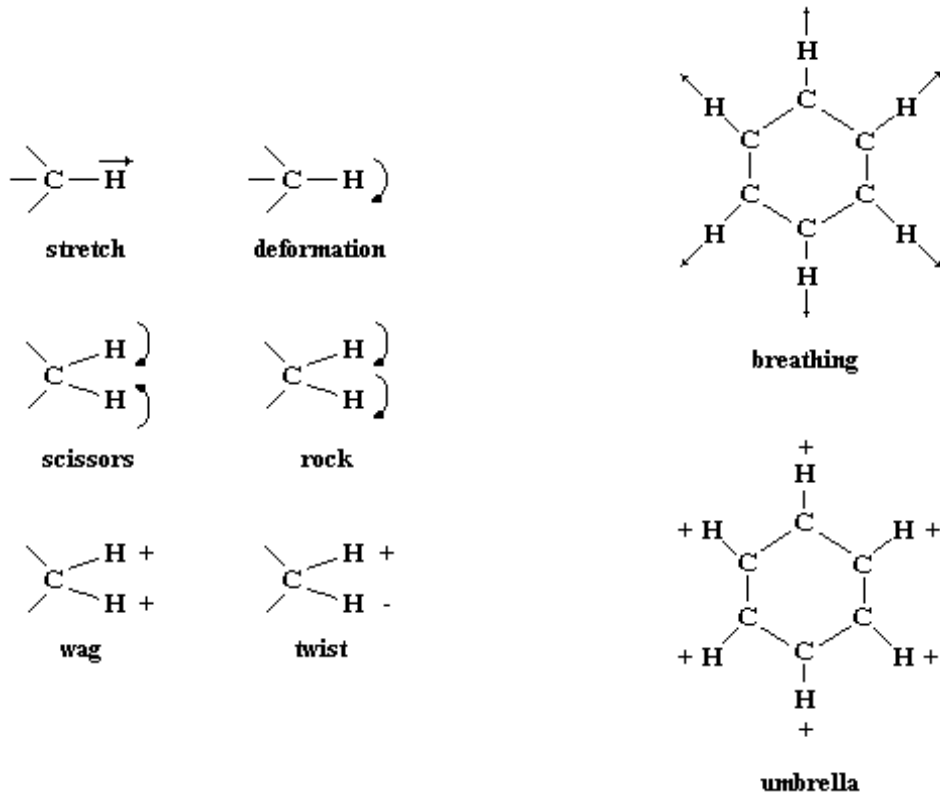


Figura 5. Algunos modos vibracionales

En un sistema óptico micro-Raman que emplea la configuración backscattering las muestras son colocadas sobre la base del microscopio y se observa usando luz blanca transmitida (para muestra transparente), ó luz blanca incidente (para muestra opaca). El área de la muestra que uno quiere muestrear queda al centro del campo de visión; entonces se irradia la muestra con el haz del láser.

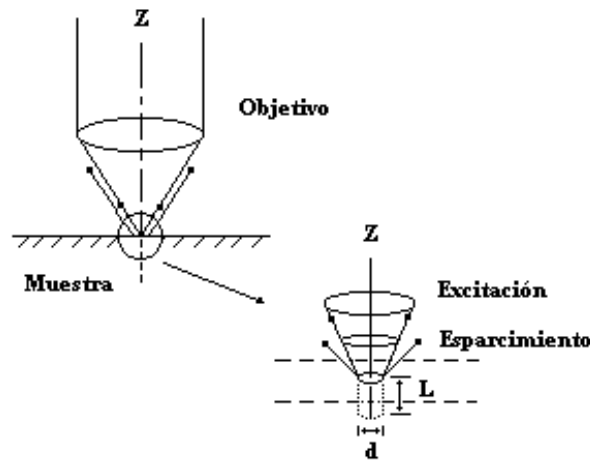


Figura 6. Configuración Raman Backscattering

# Capítulo 2

## Espinelas

Como se mencionó al inicio de la sección 1.2, en el presente trabajo se desarrolló el estudio del espectro Raman de óxidos mixtos tipo espinela ( $Mn_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Co_3O_4$ ) bajo el efecto del cambio de temperatura in situ. En este capítulo se habla de los compuestos tipo espinela.

Las espinelas corresponden al *grupo de compuestos* cuya *estructura cristalográfica*, y *relaciones químicas entre sus componentes* es similar a la del mineral Óxido de Aluminio Magnesio ( $MgAl_2O_4$ ), el cual es conocido por el nombre *espinela*.

La fórmula unidad de este óxido la constituyen: 1 catión divalente (Manganeso), 2 cationes trivalentes (Aluminio) y 4 aniones Oxígeno.

Tabla 2. Balance de carga en las espinelas.

Número de Iones en compuesto	Valencia total
Magnesio --1	(+2)
Aluminio -- 2	(+6)
Oxígeno -- 4	(-8)
Carga Total	0

La combinación de cargas (2+,3+) no es la única posibilidad para los compuestos de tipo espinela. [Ver Apéndice A]

El sistema cristalino que representa a las espinelas es Fd3m.

Tabla 3. Compuestos tipo espinela con diferentes combinaciones de carga

Combinación de Cargas	Compuesto Espinela ( $AB_2O_4$ )
2+,4+	$Mg_2TiO_4$
1+,3+,4+	$LiAlTiO_4$
1+,3+	$Li_{0.5}Al_{2.5}O_4$
1+,2+,5+	$LiNiVO_4$
1+,6+	$Na_2WO_4$

De la tabla 3, vemos que las posibilidades no se restringen a tener cationes divalentes y trivalentes. Hablamos de óxidos tipo espinela, siempre que la combinación de carga respete la fórmula  $AB_2O_4$ .

En una definición más general, el grupo *de las espinelas* está formado por todo compuesto que cumpla la fórmula general  $AB_2X_4$ , donde A es un catión divalente (2+), B son dos cationes trivalentes (3+), y X, además de Oxígeno, puede ser Azufre (S), como en  $CuCr_2S_4$  y  $CuCo_2S_4$ ; Selenio (Se) ó Telurio (Te), como en  $HgCr_2Se_4$  y  $CuCr_2Te_4$ .

Una celda unitaria se forma con 8 formulas unidad ( $AB_2O_4$ ). Así, en ésta celda tenemos 32 aniones oxígeno ( $O^{2-}$ ), 16 cationes trivalentes ( $B^{3+}$ ) y 8 cationes divalentes ( $A^{2+}$ ). Los aniones oxígeno dan lugar a 64 intersticios de simetría tetraédrica (número de coordinación 4) y 32 intersticios de simetría octaédrica (número de coordinación 6).

Cuando la estructura cristaliza, de acuerdo a cómo se distribuyan los cationes en éstos intersticios de simetría tetraédrica u octaédrica, tendremos los siguientes tipos de espinela:

- **Espinela Normal:** Los cationes divalentes ocupan  $1/8$  de los 64 intersticios con simetría tetraédrica, mientras que los cationes trivalentes ocupan 16 de los 32 intersticios con simetría octaédrica. En notación esto se escribe:  $[A]^{Tet}[B]_2^{Oct}O_4$ , con lo cual decimos que todos los cationes divalentes se encuentran en posiciones de simetría tetraédrica (posibles) y de manera

análoga todos los cationes trivalentes están en sitios con simetría octaédrica.

- **Espinel Inversa:** Ocho cationes trivalentes ocupan los intersticios de simetría tetraédrica (todas las disponibles con ésta simetría); y los otros ocho cationes trivalentes, junto con los 8 cationes divalentes se encuentran en intersticios con simetría octaédrica. Lo escribimos como  $[B]^{tet}[A,B]^{oct}O_4$ .

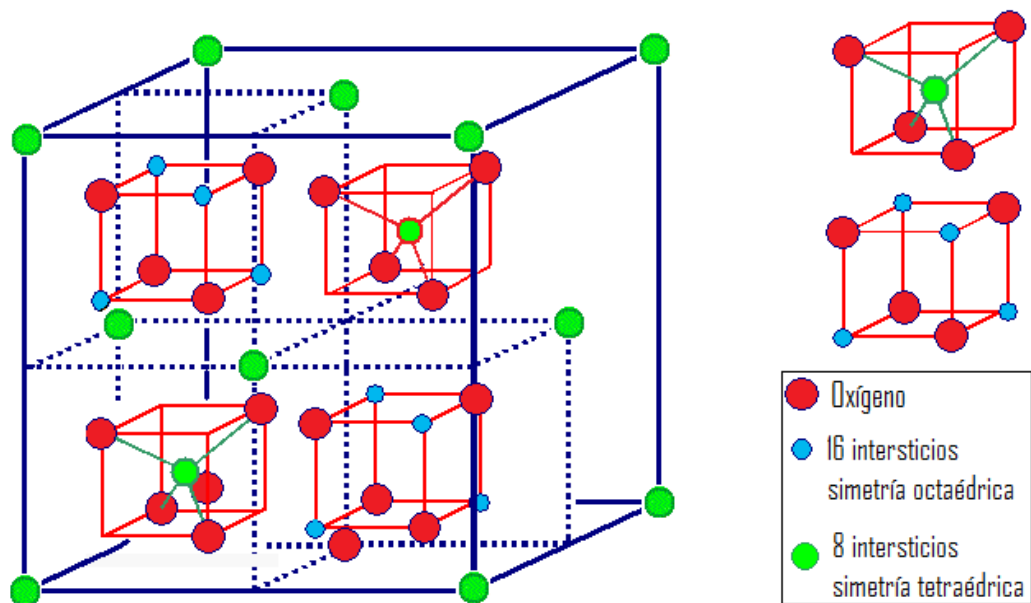


Figura 7. Distribución geométrica de iones en espinela normal

Los óxidos con estructura de espinela han sido intensamente investigados durante décadas por sus diversas aplicaciones industriales (materiales magnéticos, semiconductores, pigmentos, catalizadores, refractarios, etc.) y porque constituyen compuestos modelo para explorar las estabildades relativas de los iones con coordinación octaédrica y tetraédrica. Si bien su estructura es bastante simple, muchas espinelas exhiben complejos fenómenos de desorden que involucran a ambos sitios catiónicos y que tienen importantes consecuencias en sus propiedades termoquímicas y físicas <sup>[18]</sup>.

Hemos visto que originalmente se le dio el nombre espinela al óxido de aluminio magnesio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ); posteriormente éste nombre se usó para denotar al grupo de compuestos químicos que comparten la fórmula  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , con las características mencionadas en la sección anterior y donde tenemos como caso particular al grupo formado por compuestos con fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , los cuales en general cumplen todos con la definición de óxido mixto

Los óxidos mixtos se componen de, el mismo elemento químico en diferentes estados de oxidación, o más de dos elementos distintos, de igual forma en diferentes estados de oxidación.

**Tabla 4. Espinelas normales e inversas.**

Compuesto	Tipo	a (Å)	U	estructura
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	2+,3+	8.0800	0.387	Normal
$\text{Co}_3\text{O}_4$	2+,3+	4.26		Normal
$\text{MgTi}_2\text{O}_4$	2+,3+	8.474	-----	Normal
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	2+,3+			Inversa
$\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	2+,4+	8.467	0.380	Inversa
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	2+,3+	8.1068	0.39	Normal
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	2+,3+	8.389	0.382	Inversa
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	2+,3+			Normal

## 2.1 Espinelas Nanométricas: Aplicaciones

En la tabla 5 se describe el uso que se da actualmente a sistemas nanoestructurados tipo espinela ( $AB_2O_4$ ).

Tabla 5. Aplicaciones de Materiales Nanoestructurados tipo Espinela

Espinela	Aplicaciones	Referencia
$Li_{4+x}Ti_5O_{12}$	Se incrementa la capacidad eléctrica debido a que cerca de la superficie las nanopartículas de Litio inducen mayor ocupación en los intersticios, incrementando la capacidad eléctrica.	Borghols W.J.H., Wagemaker M, Lafont U, Kelder E.M., Mulder F.M., <i>J.Am.Chem.</i> , <b>131</b> , (2009), 17786-17792.
$ZnAl_2O_4$	Catalizador en la reacción de acetilación de alcoholes, fenoles y aminas.	Farhadi S, Panahandehjoo S., <i>Applied Catalysis A: General</i> , <b>382</b> , (2010), 293-302.
$Li_4Ti_5O_{12}$	Se trabaja en cubrir a ésta espinela con grafeno para ser ocupado como material anódico en vehículos eléctricos.	ZhuNan, LiuWen, XueMianqi, XieZhuang, Zhao Dan, Zhang Meining, ChenJitao, Cao Tingbing, <i>Electrochimica Acta</i> , <b>55</b> , (2010), 5813-5818.
$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	Se recubre a la espinela con ZnO, lo que incrementa la capacidad eléctrica de la espinela en celdas de litio.	Arrebola J.C., Caballero A., Hernán J. Morales L, <i>Journal of Power Sources</i> , <b>195</b> , (2010) 4278-4284.
$(Fe_2Ti_{0.5}Mn_{0.5})_{1-\delta}O_4$	Catalizador utilizado para atrapar el mercurio emitido por chimeneas de carbón.	Yang H, Guo Y, Yan N, Wu D, He I, Xie J, Qu Z, Jia J, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , (2010).
$Co_3O_4$	Material cerámico con potencial aplicación como material electro catalítico en vehículos híbridos.	Li Y, Zhao J, Dan Y, Ma D, Zhao Y, Hou S, Lin H, Wang Z., <i>Chemica Engineering Journal</i> , (2010).

## 2.2 Espinelas en Estudio

### 2.2.1 Óxido de Manganeso ( $Mn_3O_4$ ) [Hausmanita]

El óxido de Manganeso ( $Mn_3O_4$ ) es uno de los materiales que fueron estudiados en la presente tesis, por espectroscopia Raman *in situ*. Corresponde a una espínela normal. A continuación se presentan algunas características cristalográficas de la espínela de manganeso.



Figura 8. Imagen del mineral Hausmanita

En la siguiente tabla se presenta información cristalográfica de la espínela hausmanita<sup>[19]</sup>.

Tabla 6. Propiedades Hausmanita

<b>Sistema Cristalográfico</b>	Tetragonal
<b>Grupo Espacial</b>	$I4_1/amd \{I4_1/a 2/m 2/d\}$
<b>Parámetro de Red</b>	$a = 5.76\text{Å}, c = 9.46\text{Å}$
<b>Volumen de Red</b>	$313.86 \text{ Å}^3$
<b>Impurezas más comunes</b>	Zn, Fe, Ca, Ba, Mg

Los oxígenos que forman los octaedros se distorsionan tetragonalmente debido al efecto Jahn-Teller<sup>[20]</sup> en los cationes  $Mn^{3+}$  (configuración electrónica  $3d^4$ ). El compuesto  $Mn_3O_4$  sufre la Transición Jahn-Teller (JTT) a  $1680 \text{ °C}$ <sup>[21]</sup>. Esta es una transición acompañada de deformaciones de la red. Arriba de esta temperatura la estructura se vuelve cúbica.

## 2.2.2 Óxido de Hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [Magnetita]

El óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es otro de los materiales que fueron estudiados en la presente tesis, por espectroscopia Raman *in situ*, y es una espinela inversa. A continuación se presentan algunas características cristalográficas de la espinela de hierro.



Figura 9 Imagen de Magnetita.

En la siguiente tabla se presenta información cristalográfica de la espinela magnetita<sup>[22]</sup>.

Tabla 7. Propiedades de la Magnetita

<b>Sistema Cristalográfico</b>	Cúbico
<b>Grupo Espacial</b>	Fd3m { $F4_1/d\ 3\ 2/m$ }
<b>Parámetro de Red</b>	$a = 8.397\text{Å}$
<b>Volumen de Red</b>	$592.07\ \text{Å}^3$
<b>Impurezas más comunes</b>	Mg,Zn,Mn,Ni,Cr,Ti,V,Al



### 2.2.3 Óxido de Cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )

El óxido de cobalto es el último de los materiales que fueron estudiados en la presente tesis, por espectroscopia Raman *in situ*. Corresponde a una espinela normal. A continuación se presentan algunas características cristalográficas de la espinela de cobalto.

Es un semiconductor tipo P y material cerámico.



Figura 10. Imagen de Óxido de Cobalto en polvo

En la siguiente tabla se presenta información cristalográfica de la espinela del óxido de cobalto <sup>[23]</sup>.

Tabla 8. Propiedades del Óxido de Cobalto

<b>Sistema Cristalográfico</b>	Cúbico
<b>Grupo Espacial</b>	Fd3m
<b>Parámetro de Red</b>	8.08 Å
<b>Volumen de Red</b>	527.51 Å
<b>Impurezas más comunes</b>	Zn,Fe,Ca,Ba,Mg

# Capítulo 3

## Parte Experimental

Los óxidos mixtos objeto de estudio en la presente tesis, fueron sintetizados en el Grupo de Materiales y Nanotecnología del Departamento de Tecnociencias del CCADET, UNAM, a partir de reacciones sólido-sólido, por el método de mecano-síntesis<sup>[11-12]</sup>.

22

### 3.1 Reactivos

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de los óxidos mixtos, se emplearon los siguientes reactivos:

- Acetato de Manganeso Tetrahidratado,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99% Aldrich)
- Acetato de Cobalto Tetrahidratado,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (98% Aldrich)
- Acetato de Hierro,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  (95% Aldrich)
- Hidróxido de Potasio (KOH) (99% Baker)
- Acetona  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
- Agua Tridestilada

### 3.2 Instrumentos

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000 a temperatura ambiente, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Se midió la intensidad de la difracción entre  $2.5^\circ$  y  $70^\circ$ , con pasos de  $0.04^\circ$  de  $2\theta$  y 0.16 segundos por punto. Este equipo se encuentra en el laboratorio de Estado Sólido de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM.



Figura 11. Difractómetro Siemens D5000

Los espectros Raman se obtuvieron usando un equipo Raman Dispersivo Nicolet Almega XR. Dicho sistema está equipado con un láser de Vanadato de Ytrio dopado con Neodimio ( $\text{Nd:YVO}_4$ ), el cual presenta una longitud de onda de 532 nm, y una potencia de 20 mW. Este equipo se encuentra en el laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.



Figura 12. Espectrofotómetro Raman Dispersivo NicoletAlmega XR.

La reacción sólido-sólido para sintetizar las nanopartículas se hizo en un molino de mortero “Mortar Grinder Pulverisette 2”, del laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET-UNAM.



**Figura 13. Grinder Pulverisette 2**

Las nanopartículas se calcinaron en una mufla Barnstead Thermolyne 1400 del laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET-UNAM.



**Figura 14. Mufla Barnstead Thermolyne 1400**

Las variaciones *in situ* de temperatura, se hicieron al colocar las muestras de estudio en una platina Linkam THMS 600, operada con el software Linksys 32X.



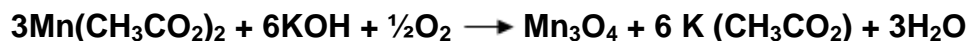
Figura 15. Platina de temperatura montada en el microscopio del sistema Raman Almega XR.

### 3.3 Método de Síntesis

Las nanopartículas de Hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) y también las de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se sintetizaron a partir de sus respectivas sales de acetato, en presencia de hidróxido de Potasio (KOH). Las nanopartículas de Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) se sintetizaron a partir de sales de cloruro, en presencia de hidróxido de Potasio (KOH). De acuerdo al método de síntesis informado por [11-12].

#### 3.3.1 Óxido de Manganeso ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )

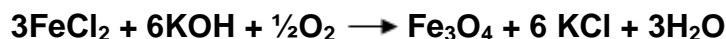
Las nanopartículas de hausmanita se obtuvieron a partir de la siguiente reacción



Se emplearon 2.451g ( $1 \times 10^{-2}$  moles) de  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  y 1.122g ( $2 \times 10^{-2}$  moles) de KOH. La reacción se hizo en un mortero de ágata, moliendo durante 15 minutos, a temperatura ambiente y presión atmosférica normal. Al concluir el tiempo de molienda, se obtuvo una pasta color verde olivo; el producto obtenido se lavó 5 veces con agua tridestilada, y 3 con acetona, centrifugando a 3000 RPM, por 5 minutos. El precipitado se dejó secar al aire.

### 3.3.2 Óxido de Hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

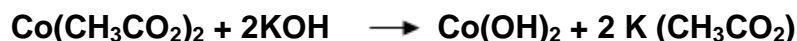
Para obtener las nanopartículas de Magnetita, se llevó a cabo la siguiente reacción:



Se molieron 1.988g ( $1 \times 10^{-2}$  moles) de  $\text{FeCl}_2$  y 1.122g ( $2 \times 10^{-2}$  moles) de  $\text{KOH}$ . La reacción se hizo en el molino de mortero, moliendo durante 15 minutos, con las condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica normal. Al concluir el proceso de molienda, se obtuvo una pasta de color negro, la cual fue lavada de acuerdo al proceso seguido en el caso de la síntesis de las espinelas de Manganeso y Cobalto.

### 3.3.3 Óxido de Cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )

Las nanopartículas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se obtuvieron a partir de la siguiente reacción:



Se molieron 2.491g ( $1 \times 10^{-2}$  moles) de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  y 1.122g ( $2 \times 10^{-2}$  moles) de  $\text{KOH}$ . La reacción se hizo en un mortero de ágata, moliendo durante 15 minutos, con las condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica normal. En este caso se obtuvo una pasta color morado, la cual se lavó siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para la Hausmanita. Una vez que el producto se hubo secado, se caracterizó por difracción de rayos-x, obteniéndose el difractograma característico de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Después de lavar el producto con agua y acetona, éste es tratado térmicamente a  $400^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se obtiene el siguiente producto  $3\text{Co}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , por DRX se comprobó la obtención de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos. En la figura 16 se muestra el esquema del trabajo realizado. Los 3 sistemas tipo espinela (Manganeso, Hierro y Cobalto) fueron sintetizados por el método de mecano-síntesis. Se denota con el término “Temperatura Ambiente” al material obtenido de manera directa del proceso de síntesis, y con el término “Tratamiento Térmico” al material obtenido después de que cada uno de los sistemas fueran tratados térmicamente en mufla durante 1 hora.

Los sistemas obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos-X ( $R_x$ ), y luego por espectroscopia Raman. Las condiciones experimentales en la caracterización fueron variadas metódicamente con el propósito de conocer, por un lado la influencia de la potencia del láser (fuente de excitación) así como la influencia de la temperatura en el proceso de síntesis. La potencia del láser fue variando desde 0.5 mW hasta 10 mW, observándose que a 1 mW la señal Raman puede ser considerada como la típica o característica de la muestra a estudiar.

La espinela es una de las estructuras más interesantes, estables y con aplicaciones prometedoras, por lo cual es necesario comprender y conocer su comportamiento hacia algunos parámetros externos y en este caso con respecto a la variación de la temperatura. Para ello, se llevó a cabo un estudio Raman *in-situ* en donde se varió, mediante una platina, la temperatura desde  $-190^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$ . El registro de los espectros Raman fueron adquiridos cada  $50^{\circ}\text{C}$ , por quintuplicado y en un ciclo completo, es decir desde  $-190$  hasta  $300$  y luego a  $-190^{\circ}\text{C}$ .



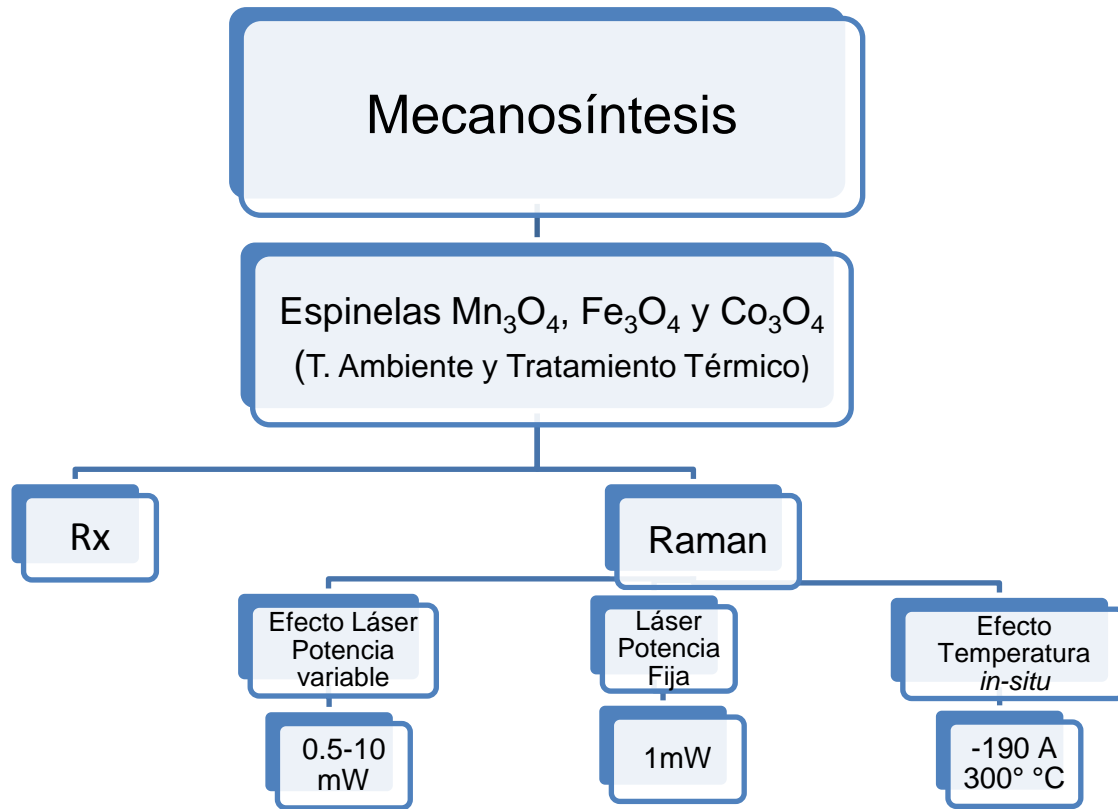


Figura 16. Esquema de la obtención, caracterización y estudio de los óxidos.

## 4.1 Caracterización por difracción de Rayos X en Polvo

### 4.1.1 Identificación de los óxidos de Manganeso

A continuación se presentan los difractogramas de rayos X del sistema de manganeso obtenido en el presente estudio. La técnica de mecosíntesis produce a temperatura ambiente la espinela Hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), con un tratamiento térmico posterior de 200 y 400 °C aún se mantiene la estructura de espinela. A 600 y 800 °C se produce un cambio de fase obteniéndose  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . En la figura 17 se presentan los difractogramas correspondientes a Temperatura Ambiente, a 200°C y a 400°C, con tamaños de partícula calculados de 19.8 nm, 21.7 nm y 22.4 nm respectivamente (Tabla 9), y los resultados se compararon con la tarjeta cristalográfica JCPDS No. 24-0734. Así también, se muestran los difractogramas de los sistemas calentados a 600°C y 800°C los cuales sufren un proceso de oxidación. Las espinelas obtenidas son compuestos que tienen estados de oxidación mixtos, donde una parte del Manganeso se encuentra en estado de oxidación  $2^+$ , y otra parte en estado  $3^+$ . Los sistemas calentados a 600°C y 800°C tienen sus respectivos cationes en estado de oxidación  $3^+$ . Se calculó el tamaño de partícula promedio, obteniendo 24.9 nm para la muestra calentada a 600°C y 27.8 nm para la muestra a 800°C.

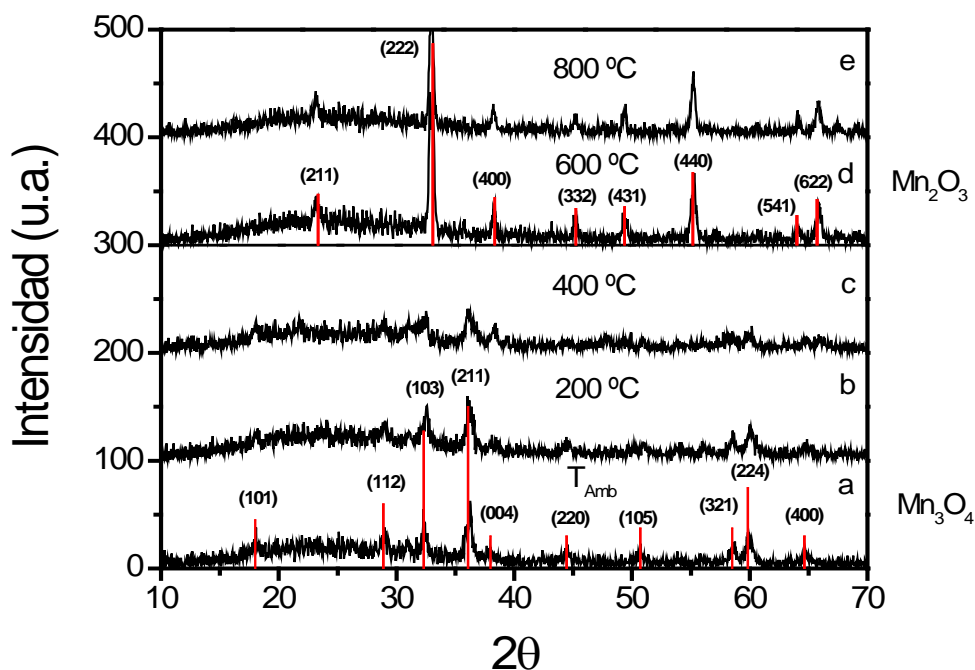


Figura 17. Difractograma de Rayos X de los sistemas del Manganeso (Temperatura Ambiente y con Tratamiento Térmico)

En la tabla 9 se muestran los sistemas del óxido de manganeso obtenidos en el presente estudio; los tamaños promedios fueron calculados usando la ecuación de Scherrer y además, se especifica la caracterización y estudio que se realizó en las diferentes muestras mediante la técnica Raman.

**Tabla 9. Estudios realizados a las muestras de Manganeso y sus tamaños de partícula.**

Muestra	Tratamiento Térmico (°C)	Rx (Tamaño Partícula [nm])	Espectroscopia Raman		
			Potencia láser	Potencia láser	
Mn-1	Ambiente	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (19.8)	Potencia láser variable (P <sub>var</sub> )	Potencia láser baja (P <sub>baja</sub> )	P <sub>baja</sub> + T <sub>In-situ</sub>
Mn-2	200	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (21.7)			
Mn-3	400	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (22.4)			
Mn-4	600	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (24.9)			
Mn-5	800	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (27.8)			

La tarjeta JCPDS No 24-0734 de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nos muestra que es una estructura tetragonal con grupo espacial I4<sub>1</sub>/amd y parámetro de red a = b = 5.7621 Å, c = 9.4696 Å. Esta es una estructura espinela con distorsión de Jahn-Teller y está reportada como espinela normal.

### 4.1.2 Identificación de los óxidos de Hierro

A continuación se presentan los difractogramas de rayos X en polvo del sistema de Hierro obtenido en el presente estudio. La técnica de mecano-síntesis produce a temperatura ambiente la espinela Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), con un tratamiento térmico posterior de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  aún se mantiene la estructura de espinela. Arriba de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  se produce un cambio de fase obteniéndose  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). En la figura 18 se presentan los difractogramas de Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a Temperatura Ambiente y a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Los tamaños de partícula calculados son de  $19.2\text{ nm}$  y  $21.4\text{ nm}$  respectivamente (Tabla 10), donde los resultados se compararon con la tarjeta cristalográfica JCPDS No. 89-0688. También, se muestra el difractograma del sistema calentado a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , en el que se observa la oxidación total del  $\text{Fe(II)}$  a  $\text{Fe(III)}$ , obteniéndose hematita Tarjeta cristalográfica.

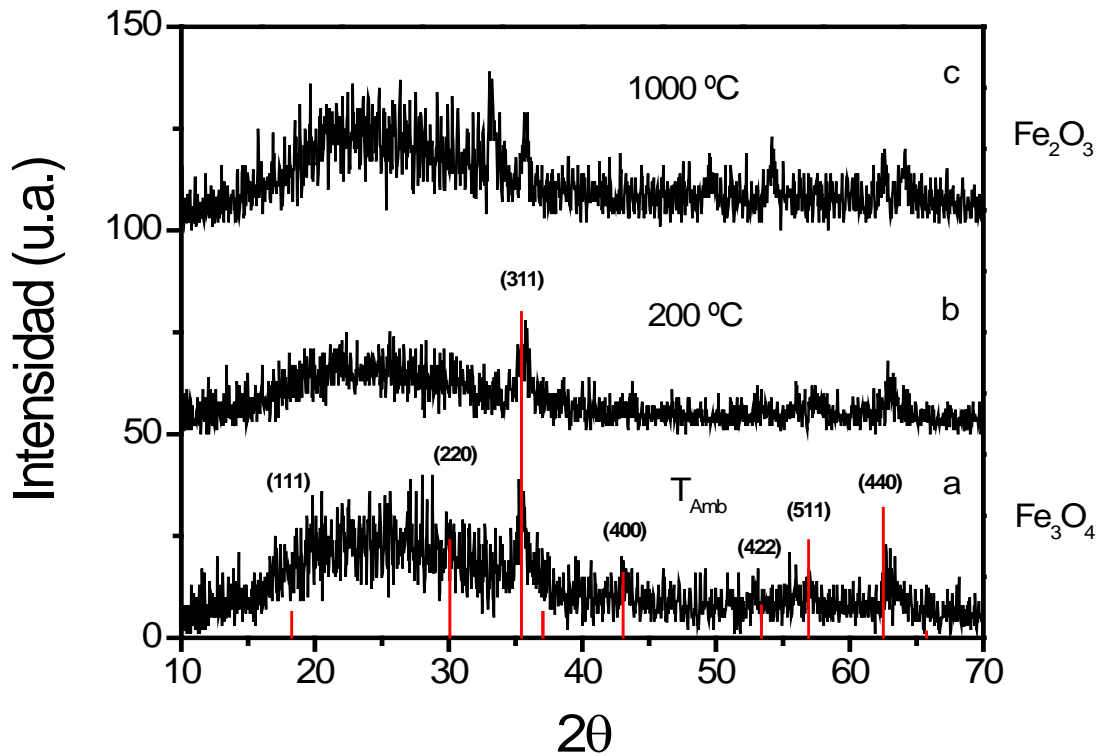


Figura 18. Difractograma de Rayos X de los sistemas de Hierro (Temperatura Ambiente y con Tratamiento Térmico)

En la tabla 10 se muestran los sistemas del óxido de hierro obtenidos en el presente estudio; los tamaños promedios fueron calculados usando la ecuación de Scherrer y además, se especifica la caracterización y estudio que se realizó en las diferentes muestras mediante la técnica Raman. La tarjeta cristalográfica nos dice que es una estructura cúbica,  $\text{Fd}3\text{m}$ , con parámetro de red  $8.396\text{ \AA}$ .

Tabla 10. Estudios realizados a las muestras de Hierro y sus tamaños de partícula.

Muestra	Tratamiento Térmico (°C)	Rx (Tamaño Partícula [nm])	Espectroscopia Raman		
			Potencia láser variable (P <sub>var</sub> )	Potencia láser baja (P <sub>baja</sub> )	P <sub>baja</sub> + T <sub>In-situ</sub>
Fe-1	Ambiente	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (19.2 nm)	Potencia láser variable (P <sub>var</sub> )	Potencia láser baja (P <sub>baja</sub> )	P <sub>baja</sub> + T <sub>In-situ</sub>
Fe-2	200	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (21.4 nm)			
Fe-3	1000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (no calculado)			

### 4.1.3 Identificación de los óxidos de Cobalto

A continuación se presentan los difractogramas de rayos X de los óxidos de cobalto obtenido en el presente estudio. La técnica de mecano-síntesis produce a temperatura ambiente hidróxido de cobalto (CoOH)<sub>2</sub>. A 400, 600 y 800 °C se producen la espinela Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En la figura 19 se presentan los difractogramas de rayos X del hidróxido de cobalto y de la espinela de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), la cual coincide con la tarjeta cristalográfica JCPDS: 42-1467, que nos dice que es una estructura cúbica con parámetro de red 8.083 Å. Se calculó un tamaño promedio de partícula para la muestra a temperatura ambiente de 18.5 nm. Como ha sido informado<sup>[23]</sup> el óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sintetizado a partir de Hidróxido de Cobalto (CoOH) se forma al calentar este último alrededor de 400°C. Los difractogramas de las muestras a 400°C, 600°C y 800°C corresponden a la espinela de óxido de cobalto.

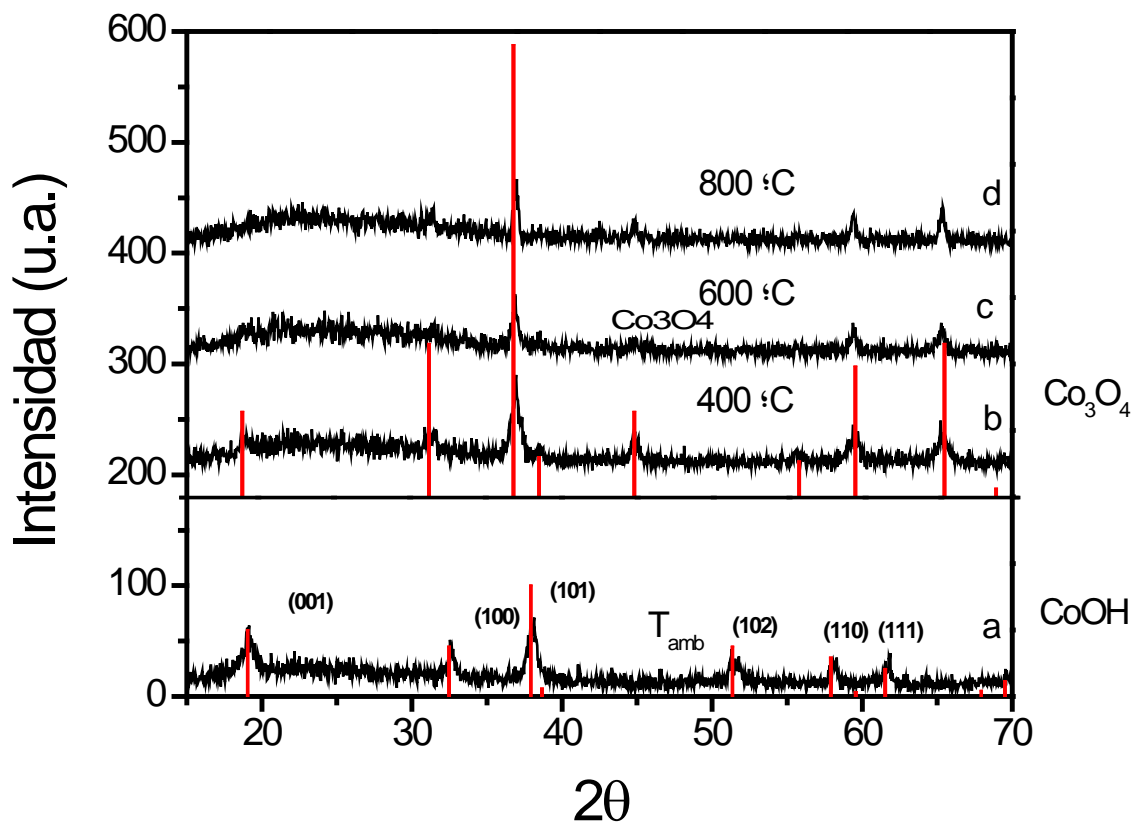


Figura 19. Difractograma de Rayos X de los sistemas de Cobalto (Temperatura Ambiente y con Tratamiento Térmico)

En la tabla 11 se muestran los sistemas del óxido de cobalto obtenidos en el presente estudio; los tamaños promedio fueron calculados usando la ecuación de Scherrer y además, se especifica la caracterización y estudio que se realizó en las diferentes muestras mediante la técnica Raman.

Tabla 11. Estudios realizados a las muestras de Cobalto y sus tamaños de partícula.

Muestra	Tratamiento Térmico (°C)	Rx (Tamaño Partícula [nm])	Espectroscopia Raman		
			Potencia láser variable (P <sub>var</sub> )	Potencia láser baja (P <sub>baja</sub> )	P <sub>baja</sub> + T <sub>In-situ</sub>
Co-1	Ambiente	CoOH (18.5 nm)			
Co-2	400	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (19.9 nm)			
Co-3	600	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (23.7 nm)			
Co-4	800	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (26.9 nm)			

En la tabla 12 se presentan algunos de los óxidos que se pueden formar con los cationes de manganeso, hierro y cobalto.

Tabla 12. Algunos óxidos que forman los cationes de Manganeso, Hierro y Cobalto.

Mn <sup>25</sup>	MnO, MnO <sub>2</sub> , α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> , Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub>
Fe <sup>26</sup>	FeO, α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>
Co <sup>27</sup>	CoO, Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>

## 4.2 Efecto de la potencia del láser de excitación (0.5 – 10 mW)

En la siguiente sección se evalúa el efecto de la potencia del láser de excitación sobre la muestra a analizar. Esto es debido, a que cuando la radiación de una fuente láser es enfocada a través de un sistema óptico en áreas pequeñas, alrededor de 1 micrómetro, se produce un calentamiento local sobre la superficie enfocada. Este calentamiento local puede inducir cambios estructurales en ciertas muestras observándose señales Raman de sistemas modificados por este calentamiento. Para conocer la respuesta vibracional de las espinelas con respecto al incremento de la potencia láser es que hemos realizado el presente experimento, analizando los sistemas del manganeso, hierro y cobalto, lo cual nos brinda información muy importante sobre su estructura y su posible respuesta.

### 4.2.1 Óxidos de Manganeso

En la figura 20 se muestran los espectros Raman obtenidos de los sistemas de manganeso: (A) Temperatura Ambiente, (B) 200°C, (C) 400°C, y (D) 600°C con diferentes potencias del láser de excitación (desde 0.5 hasta 10 mW sobre la muestra). Se observa que todos los espectros se desplazan desde  $663\text{ cm}^{-1}$  hasta  $637$  o  $634\text{ cm}^{-1}$  conforme la potencia del láser se incrementa desde 0.5 mW hasta 10 mW.

Este experimento corrobora nuestra idea general de que algunas muestras presentan ligeras diferencias en su respuesta vibracional cuando se varía la potencia del láser. La figura A muestra la banda Raman característica del sistema obtenido a temperatura ambiente y conforme se incrementa la potencia del láser el espectro es más intenso, lo cual es obvio debido a que “a mayor potencia del láser es mayor la respuesta Raman ó las partículas crecen”. Sin embargo, y no se toma en cuenta en muchos trabajos de investigación, es que existe un ligero corrimiento de la respuesta Raman de aproximadamente  $25\text{ cm}^{-1}$ , lo cual ya no es obvio. Creemos que este comportamiento es un reacomodo de la estructura de la espinela; no una transición de fase ya que ésta implica una señal Raman diferente con la desaparición y aparición de nuevas bandas. En las figuras B, C y D también muestran un pequeño incremento en la intensidad y el ligero corrimiento, sin embargo a altas potencias del láser los sistemas muestran señales menos intensas debido a que estas empiezan a cambiar de fase, de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .



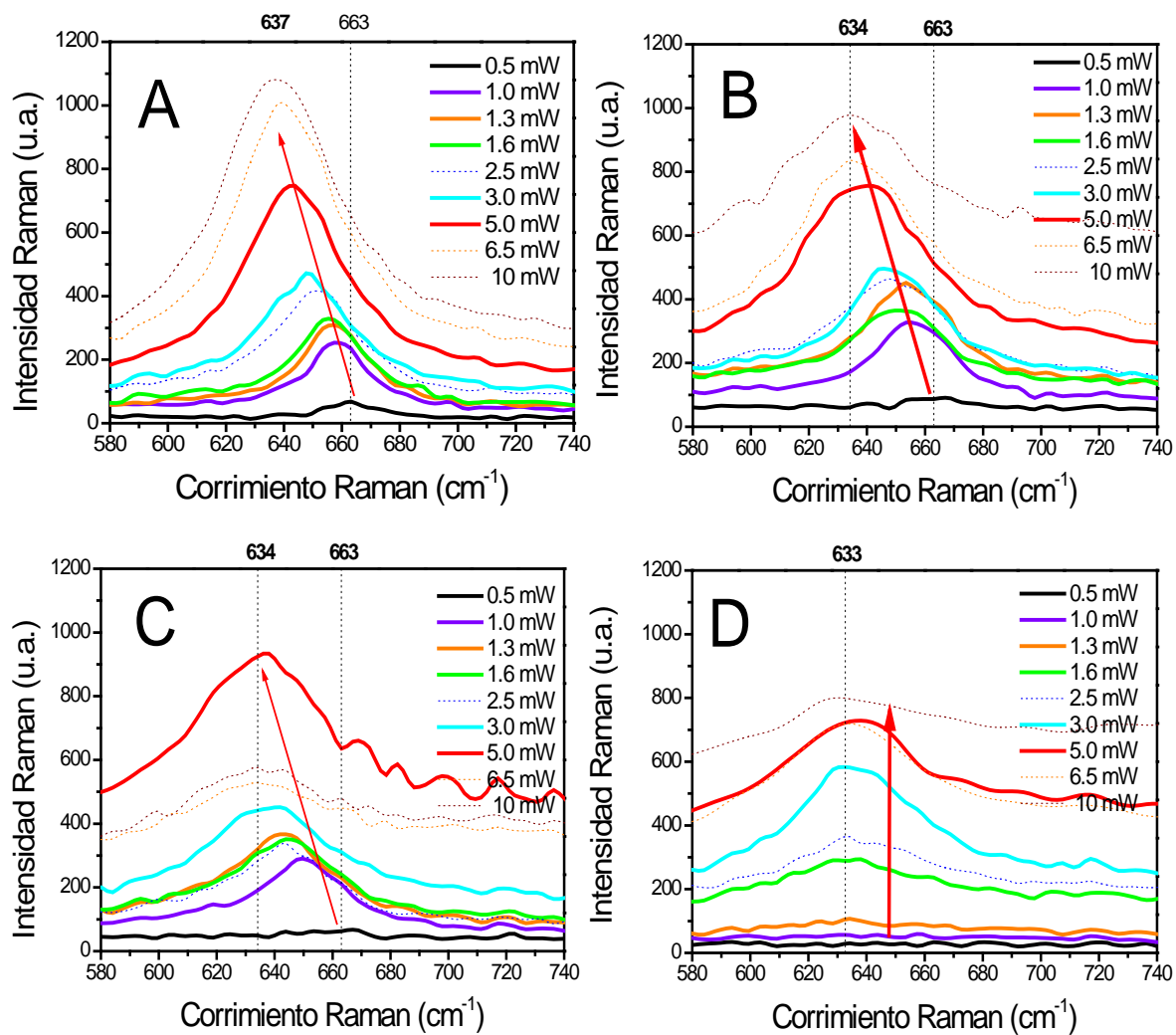


Figura 20. Efecto de la potencia del láser sobre los sistemas del Manganeso: A) Temperatura Ambiente, B) 200 °C, C) 400 °C y D) 600 °C

## 4.2.2 Óxidos de Hierro

En la figura 21 se muestra la respuesta vibracional de la espinela de hierro, magnetita, siendo este sistema el más difícil de estudiar debido a que presenta el siguiente cambio: con potencias altas del láser o temperatura todo el Fe(II) se oxida y cambia a Fe(III). La magnetita presenta una banda Raman característica en  $690\text{ cm}^{-1}$ , la cual fue monitoreada en el presente estudio. La figura muestra que la señal Raman aumenta conforme aumenta la potencia del láser, sin embargo ésta tiende a decrecer con potencias intermedias a altas del láser indicando un cambio del sistema de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). Lo que hay que destacar en este tipo de espinela es que la banda Raman característica no se desplaza con el incremento de la potencia del láser. Por la forma que tiene el espectro de la figura 21, pensamos que tenemos mezcla de fases en esta muestra: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

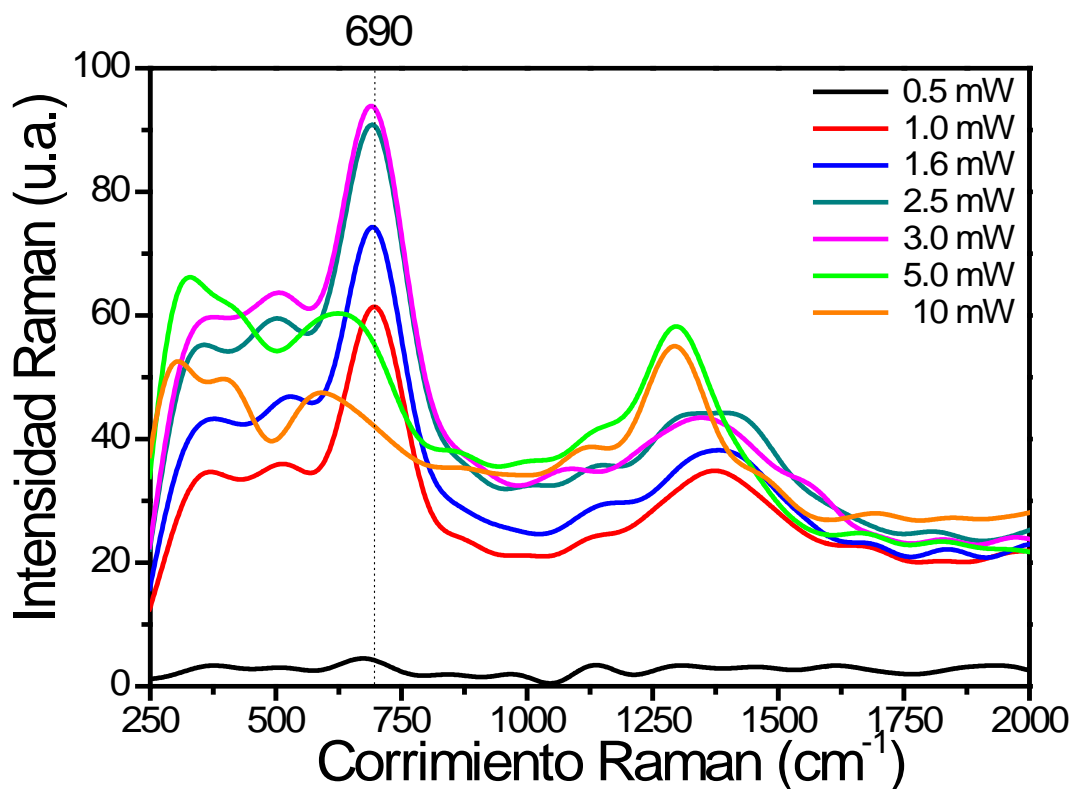


Figura 21. Efecto de la potencia del láser sobre el sistema del Hierro: Temperatura Ambiente

### 4.2.3 Óxidos de Cobalto

La figura 22 muestra los espectros Raman obtenidos de los sistemas de cobalto: (A) Temperatura Ambiente, (B) 200°C, (C) 400°C, (D) 600°C y (E) 800 °C con diferentes potencias del láser de excitación (desde 0.5 hasta 10 mW sobre la muestra). Todos los espectros se desplazan, el máximo desplazamiento ocurre en el sistema de 800 °C con  $47\text{ cm}^{-1}$  desde  $696\text{ cm}^{-1}$  hasta  $649\text{ cm}^{-1}$  conforme la potencia del láser se incrementa desde 0.5 mW hasta 10 mW.

Este experimento nuevamente corrobora nuestra idea de que los sistemas pueden cambiar al incrementarse el calor local de la muestra, al incrementar la potencia del láser. En la figura 22 se presenta el espectro Raman característico del hidróxido de cobalto a bajas potencias del láser sin embargo cuando ésta se incrementa aparece la banda Raman característica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y cuando se incrementa aún más la potencia del láser, la intensidad decrece indicando un cambio de fase. El sistema obtenido a temperatura ambiente incrementa en intensidad en cuanto se incrementa la potencia del láser y posteriormente, a más altas potencias, un decremento en intensidad lo cual puede ser un indicativo o inicio de un cambio de estructura de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , esta respuesta parece ser obvia debido a que se considera un calentamiento local en el sistema. Sin embargo, lo que no es tan obvio y nos puede dar información relevante, es que persiste ese ligero corrimiento de la respuesta Raman, el cual se recorre en los diferentes sistemas de 7 hasta  $47\text{ cm}^{-1}$ . Creemos que este comportamiento es un reajuste de la estructura de la espinela; no una transición de fase ya que ésta implica una señal Raman diferente con la desaparición y aparición de nuevas bandas. En las figuras B, C, D y E también muestran un incremento en la intensidad y un corrimiento, sin embargo a altas potencias del láser los sistemas pierden intensidad y esto es debido a que éstas empiezan a cambiar de fase, de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

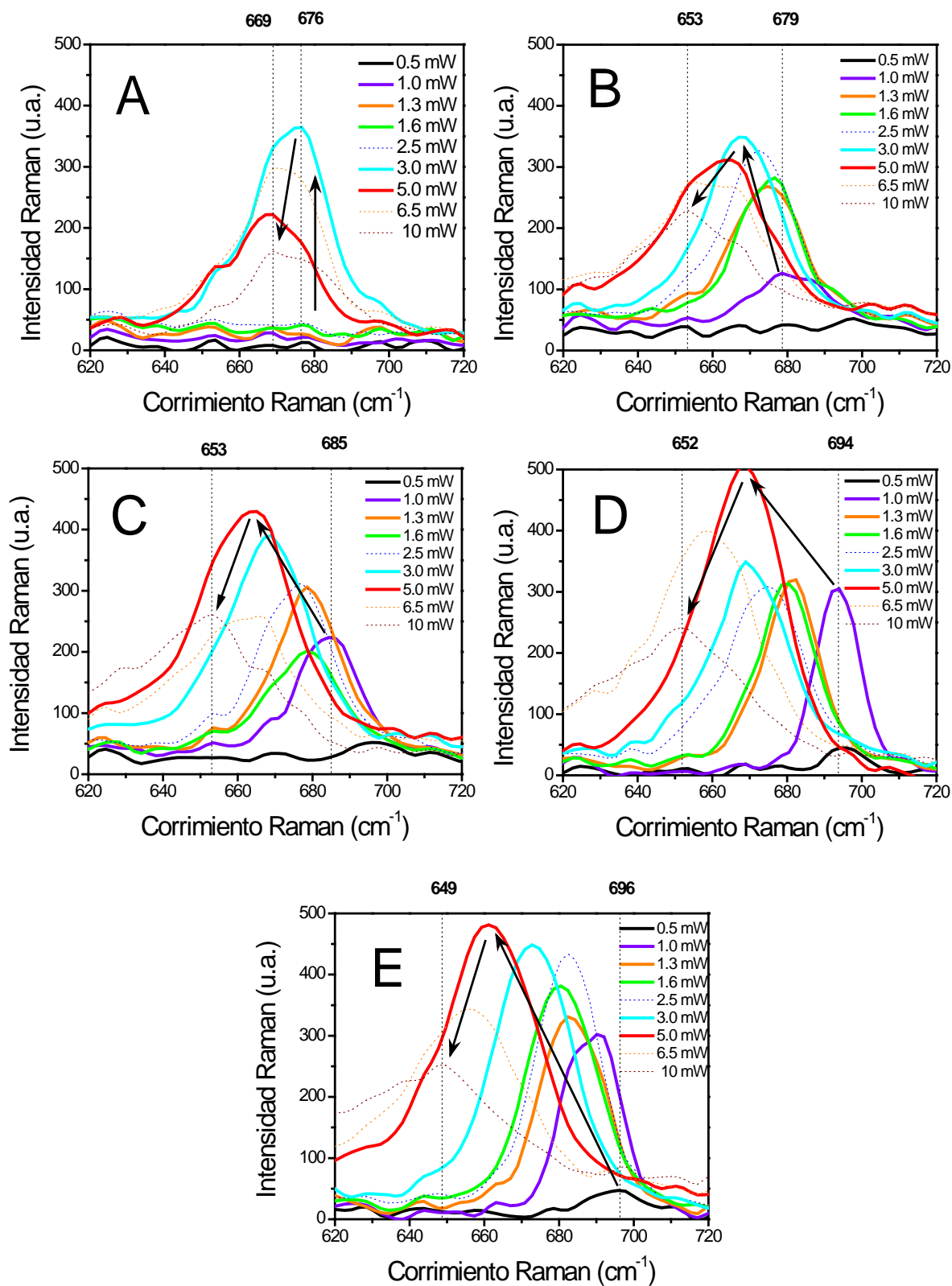


Figura 22. Efecto de la potencia del láser sobre los sistemas del Cobalto: A) Temperatura Ambiente, B) 200 °C, C) 400 °C, D) 600 °C y E) 800 °C

## 4.3 Caracterización por espectroscopia Raman a potencia baja del láser (1 mW)

### 4.3.1 Óxidos de manganeso

En la siguiente sección se presentan los espectros Raman de los sistemas de manganeso obtenidos a temperatura ambiente y tratados térmicamente a 200, 400, 600 y 800 °C. Dichos espectros fueron obtenidos con una potencia baja del láser de excitación (1 mW). El objetivo de usar una potencia baja en la obtención de la señal Raman es debido a que se trata de evitar cambios en la estructura por calentamiento local en la muestra, lo que nos daría el espectro representativo de la muestra en estudio.

En la figura 23 se muestran los espectros Raman de los sistemas obtenidos de óxido de manganeso. Se muestra la banda característica de la espinela en  $650\text{ cm}^{-1}$  en los sistemas a temperatura ambiente, 200 y 400 °C; la cual desaparece en 600 y 800 °C indicando un cambio de fase en la estructura. Esta información es congruente con lo obtenido en la técnica de difracción de rayos X.

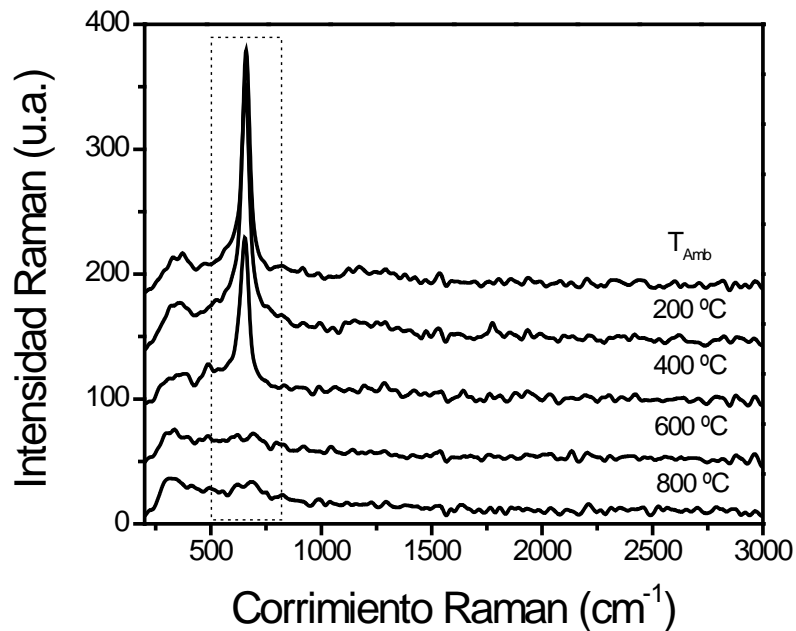


Figura 23. Espectros Raman de los sistemas del Manganeso con potencia del láser a 1mW

En la figura 24 se presenta un acercamiento de la región de la banda característica de la espinela Hausmanita. Todos los espectros fueron adquiridos con los mismos parámetros experimentales (5 exposiciones por 10 segundos). La intensidad de la banda está directamente relacionada con la cantidad de material de la muestra en estudio, se observa que la banda disminuye en intensidad cuando la muestra es tratada térmicamente y desaparece a más altas temperaturas, lo cual indica que la espinela no es estable y se transforma a otra fase. En la figura se aprecia un ligero corrimiento de la banda Raman característica de la espinela a temperatura ambiente con relación a las muestras tratadas térmicamente a 200 y 400 °C.

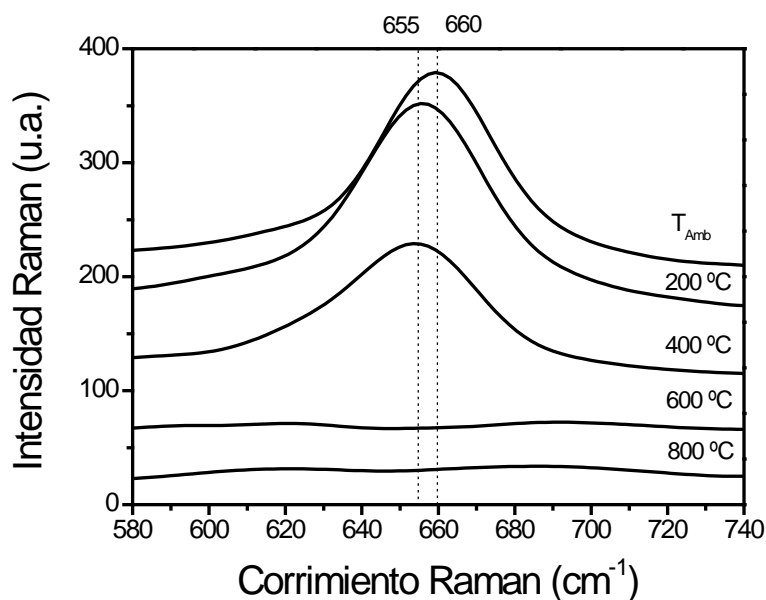


Figura 24. Acercamiento a la región de la banda Raman principal de la espinela de Manganeso

### 4.3.2 Óxidos de cobalto

En la siguiente sección se presentan los espectros Raman de los sistemas de cobalto obtenidos a temperatura ambiente y tratados térmicamente a 200, 400, 600 y 800 °C. Dichos espectros fueron obtenidos con una potencia baja del láser de excitación (1 mW) del sistema Raman. Cabe mencionar que el objetivo de usar una potencia baja en la obtención de la señal Raman se debe tratar de no inducir cambios en la estructura por calentamiento local en la muestra.

En la figura 25 se muestran los espectros Raman, en los cuales se observa que a temperatura ambiente el sistema formado es hidróxido de Cobalto con una banda característica en  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Después de un tratamiento térmico, a partir de 200 hasta 800 °C se obtiene la espinela de cobalto con una banda Raman característica en  $660\text{ cm}^{-1}$ .

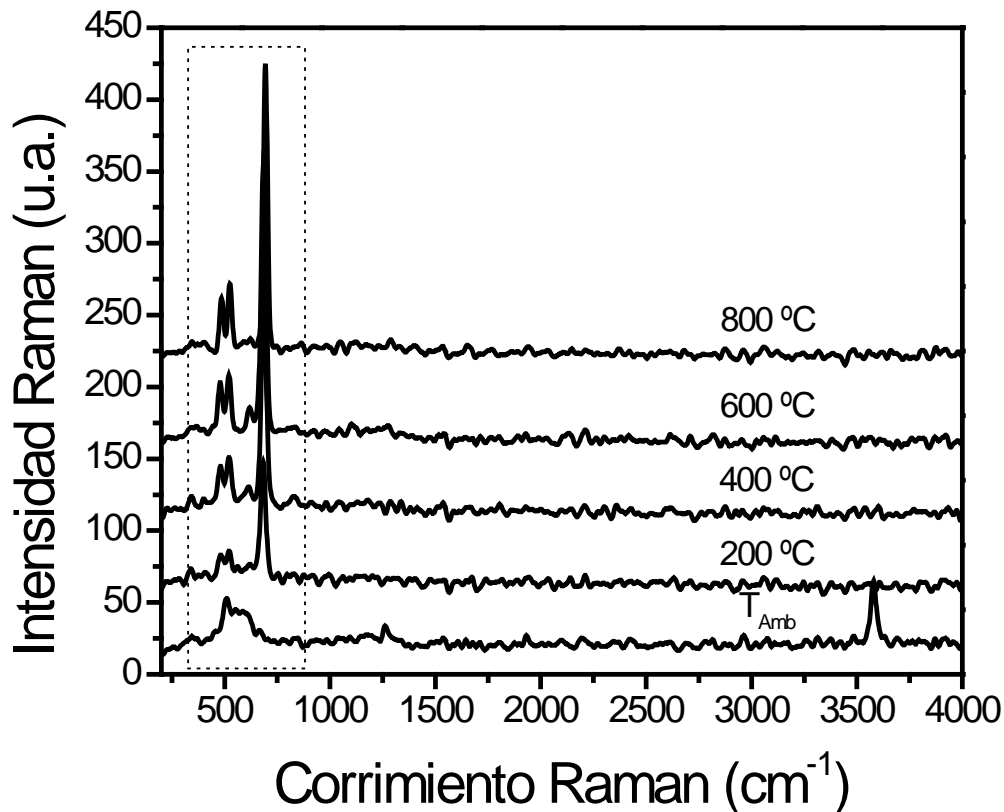


Figura 25. Espectros Raman de los sistemas del Cobalto con potencia del láser a 1mW

En la figura 26 se presenta un acercamiento a la región de las bandas características de la espinela de cobalto. La intensidad de las bandas Raman se incrementa a altas temperaturas y también se aprecia un ligero corrimiento de éstas en la muestra calcinada a 800 °C.

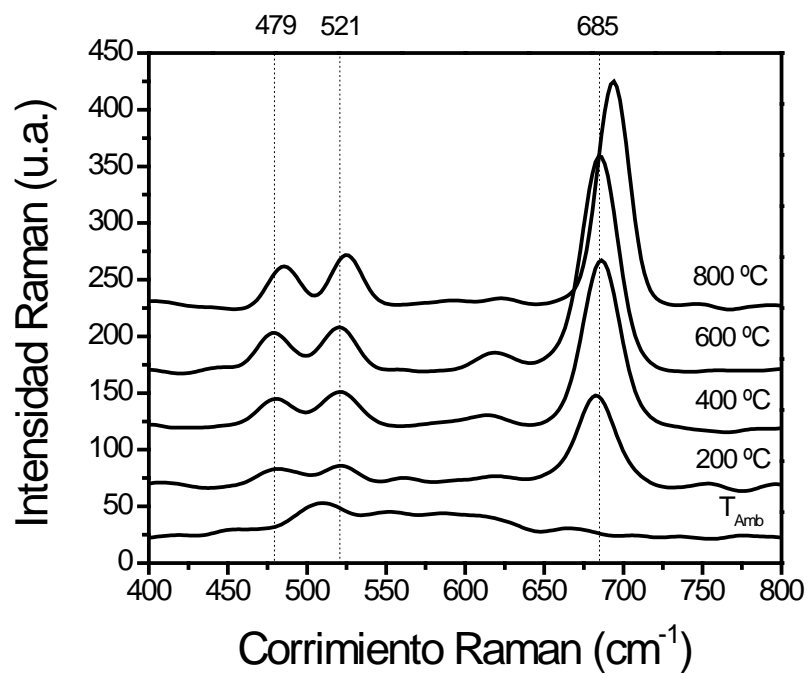


Figura 26. Acercamiento a la región de las bandas características de la espinela de Cobalto



## 4.4 Efecto de la temperatura en las espinelas (-190 a 300 °C)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la temperatura sobre las espinelas estudiadas evitando el calentamiento local debido al laser usado en la excitación y caracterización Raman. Para ello, hemos fijado los parámetros experimentales, hemos usado una potencia baja del láser (1 mW sobre la muestra) y también hemos fijado los tiempos de adquisición. Para el incremento controlado de la temperatura hemos usado una celda de temperatura Linkam 600, la cual puede ser programada y controlada desde temperatura del nitrógeno líquido (-192 °C) hasta 600 °C, sin embargo este estudio se llevó hasta 300 °C para evitar otros efectos en las espinelas. El objetivo del presente trabajo es averiguar si la temperatura modifica la estructura ó la composición de las espinelas, y por lo tanto ver qué cambios ocurren en la señal Raman.

Las muestras usadas para el siguiente estudio, fueron las siguientes espinelas:

- a) Hausmanita ( $Mn_3O_4$ ), sistema obtenido a temperatura ambiente.
- b) Magnetita ( $Fe_3O_4$ ), sistema obtenido a temperatura ambiente.
- c) Óxido de Cobalto ( $Co_3O_4$ ), sistema obtenido a 400°C.

### 4.4.1 Hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )

Mediante el análisis de teoría de grupos [Ver Apéndice F] se predicen 5 modos activos en Raman<sup>[24]</sup>:  $A_{1g} + E_g + 3 T_{2g}$ .

Modo de Simetría vibración $\text{Mn}_3\text{O}_4$	$A_{1g}$	$T_{2g}$	$T_{2g}$	$E_g$
	$662 \text{ cm}^{-1}$	$608 \text{ cm}^{-1}$	$367 \text{ cm}^{-1}$	$322 \text{ cm}^{-1}$
Mn-O	tetraédrico		octaédrico	

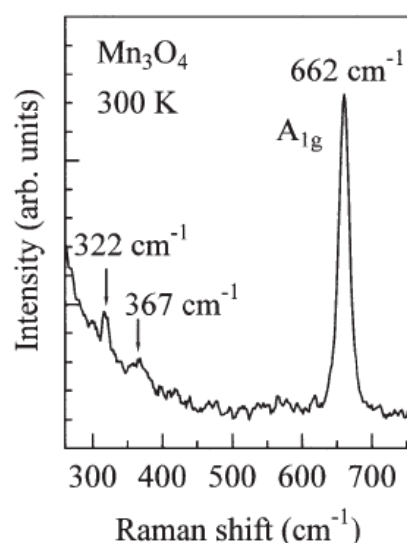


Figura 27. Principal modo vibracional de la espinela  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . [24]

La figura 27 muestra el espectro característico de la espinela de manganeso. La banda en  $662 \text{ cm}^{-1}$  se puede asignar al modo  $A_{1g}$ , que corresponde al stretching vibration de  $\text{Mn}^{2+}$ -O tetraédrico<sup>[23-25]</sup>.

En la figura 28A se muestra el espectro Raman de la Hausmanita obtenido a diferentes temperaturas desde  $-190 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , y la figura 28B muestra la respuesta Raman obtenido en el sentido inverso de la temperatura, es decir desde  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $-190 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cabe mencionar que las señales Raman se obtuvieron en forma consecutiva, en un experimento aproximado de 8 horas. La respuesta Raman es más intensa cuando la espinela se encuentra a  $-190 \text{ }^\circ\text{C}$  y decrece conforme aumenta la temperatura a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Además, existe el corrimiento de la banda Raman, de  $663$  a  $653 \text{ cm}^{-1}$  como se observó anteriormente. En sentido inverso, cuando el sistema es sometido a temperaturas de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $-190 \text{ }^\circ\text{C}$ , la respuesta Raman regresa hacia  $667 \text{ cm}^{-1}$  pero siendo ésta de menor intensidad comparada con el inicio del experimento. Una posible explicación a este

desplazamiento es debido a un ligero reacomodo o desacomodo, depende de cómo se vea, de los átomos de oxígeno que se encuentran junto con los cationes divalentes  $Mn^{2+}$ .

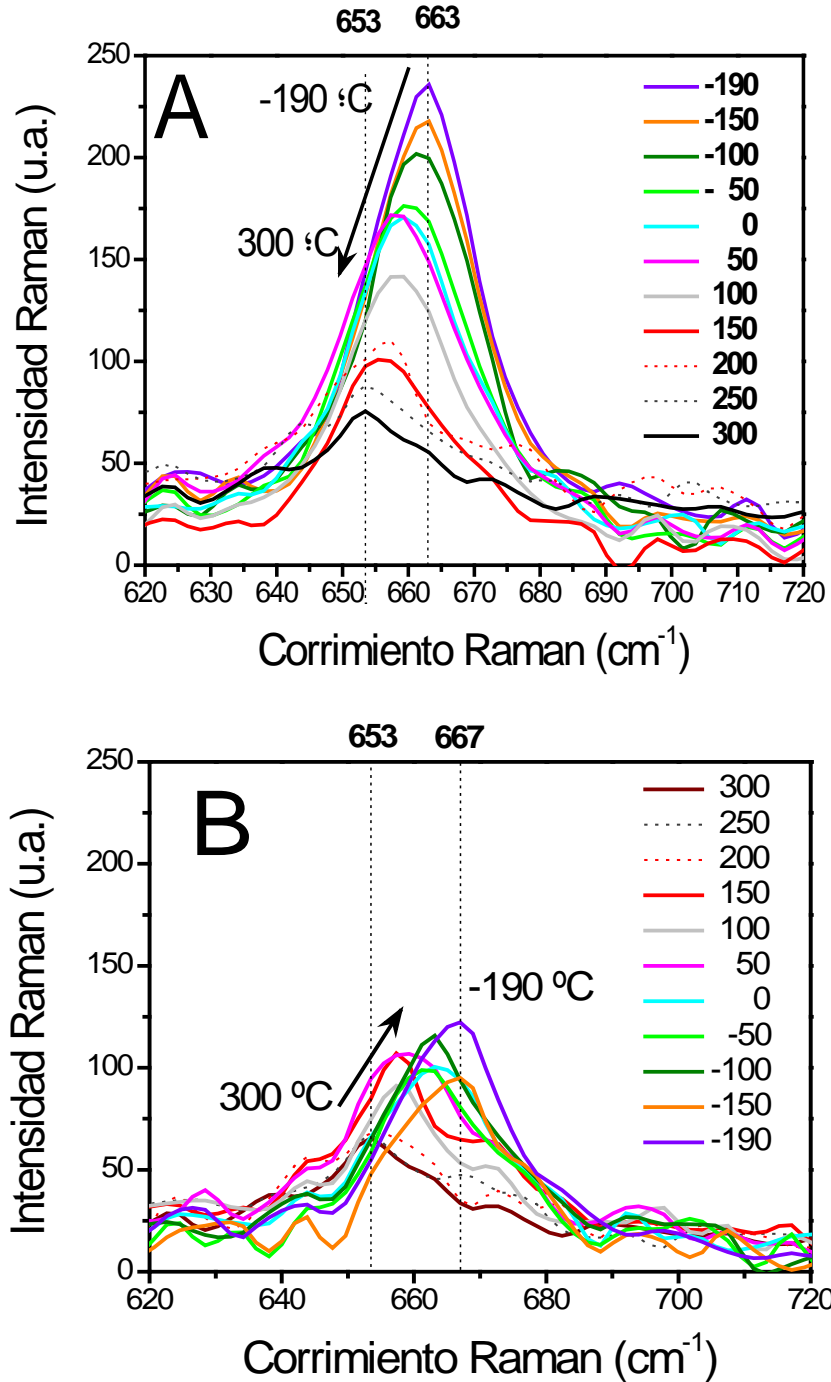


Figura 28. Espectro Raman de la Hausmanita a diferentes temperaturas

La figura 29 muestra el espectro Raman de la Hausmanita, la cual fue adquirida de Sigma-Aldrich, a tres diferentes temperaturas (-190, 25 y 300 °C). El efecto observado es el mismo para la muestra sintetizada en nuestro laboratorio, una disminución en intensidad, un ensanchamiento de la banda y un corrimiento en la respuesta Raman.

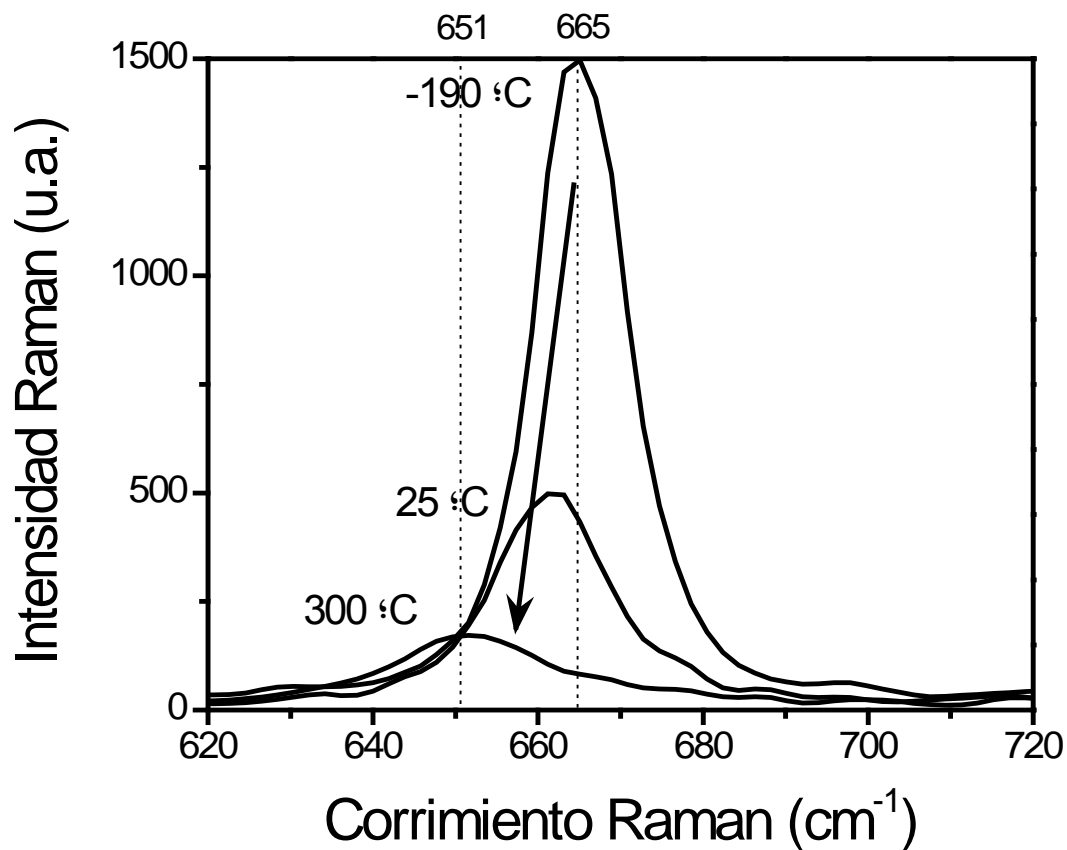


Figura 29. Espectro Raman de la Hausmanita (muestra comercial) a diferentes temperaturas

### 4.4.2 Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Mediante el análisis teórico basado en la teoría de grupo se predicen 5 bandas activas en Raman<sup>[25]</sup>  $A_{1g}+E_g+3 T_{2g}$  para la magnetita. La banda  $A_{1g}$  corresponde a la vibración de estiramiento simétrico del átomo de oxígeno en el enlace Fe–O, y es la banda que se estudia en esta tesis.

Modo de Simetría vibración Espinelas Inversas	$A_{1g}$	$T_{2g}$	$T_{2g}$	$E_g$
	670 cm <sup>-1</sup>	538 cm <sup>-1</sup>	490 cm <sup>-1</sup>	306 cm <sup>-1</sup>
Fe-O	tetraédrico	octaédrico	octaédrico	

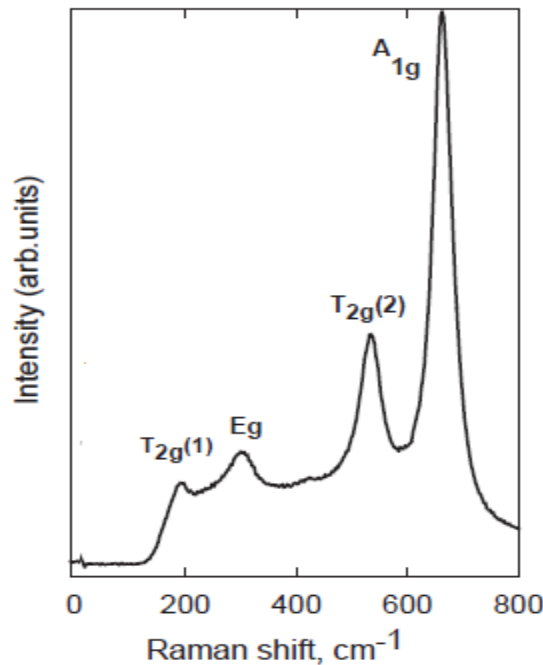


Figura 30. Espectro raman de la Magnetita con asignación de simetría. [25]

En la figura 31A se muestra el espectro Raman de la magnetita obtenido a diferentes temperaturas desde -190 °C hasta 300 °C, y la figura 31B muestra la respuesta Raman obtenida en el sentido inverso, es decir desde 300 °C hasta -190 °C. Cabe mencionar que la adquisición de las señales Raman fueron obtenidas en forma consecutiva en un experimento aproximado de 8 horas. La respuesta Raman es más intensa cuando la espinela se encuentra a -190 °C y decrece conforme aumenta la temperatura a 300 °C. Sin embargo, no se aprecia un corrimiento en la respuesta Raman como se observa en las espinelas normales (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). En sentido inverso, cuando el sistema es sometido a

temperaturas de 300 °C a -190 °C, la respuesta Raman se incrementa ligeramente, pero aun es de menor intensidad comparada con la obtenida al inicio del experimento. En el presente estudio observamos la oxidación del Fe(II) a Fe(III), formando maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo, existe un efecto que hay que volver a corroborar y comparar con algún otro equipo, por ejemplo medir su respuesta magnética en función de la temperatura y relacionar con la respuesta Raman.

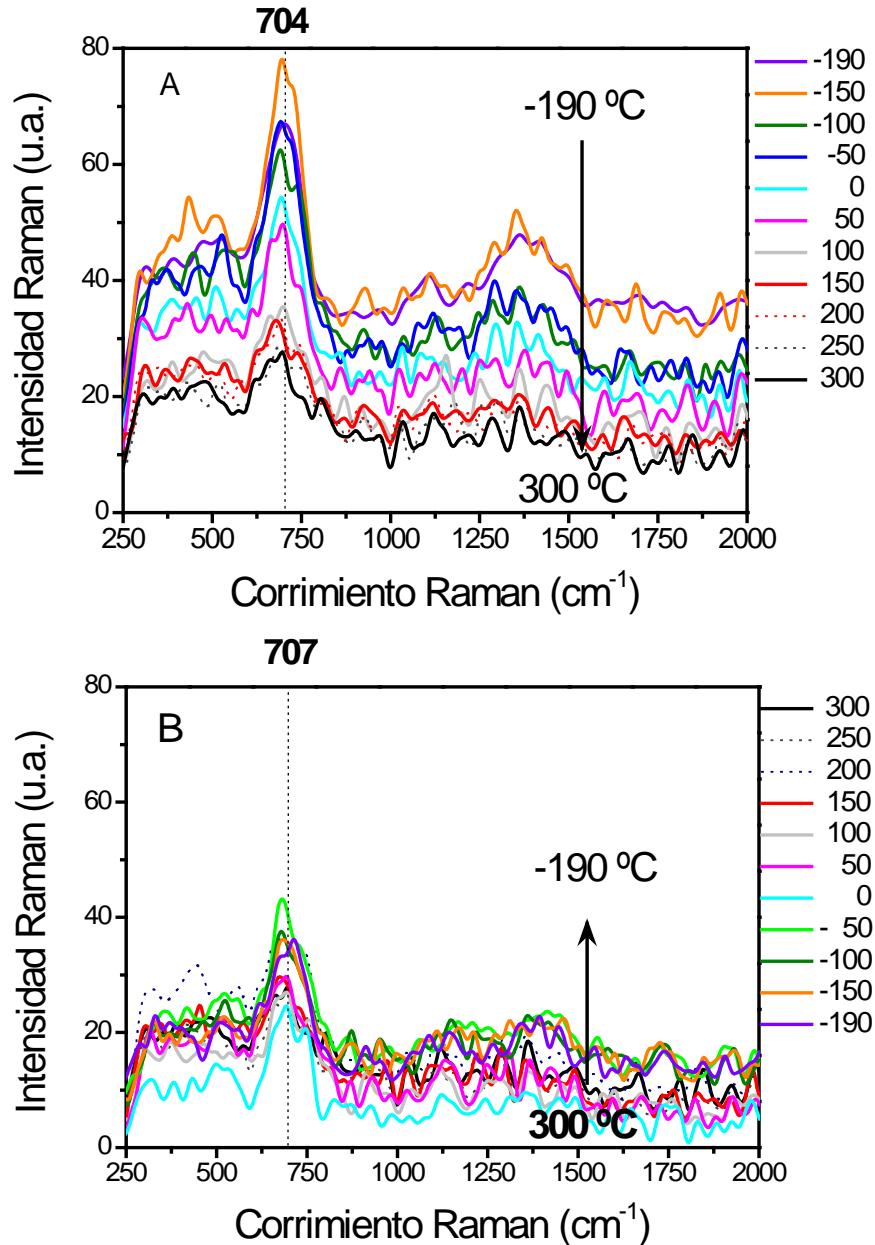


Figura 31. Espectro Raman de la Magnetita a diferentes temperaturas

En la figura 32 se muestra el espectro Raman de la magnetita comercial obtenido en Sigma-Aldrich, a tres diferentes temperaturas (-190, 25 y 300 °C). Por la forma que presenta el espectro A podemos decir que tenemos magnetita, y el efecto que vemos es la disminución en intensidad con un ligero ensanchamiento de la banda. En la figura B pensamos que tenemos una mezcla de fases, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de acuerdo a lo que vemos en la figura 33.

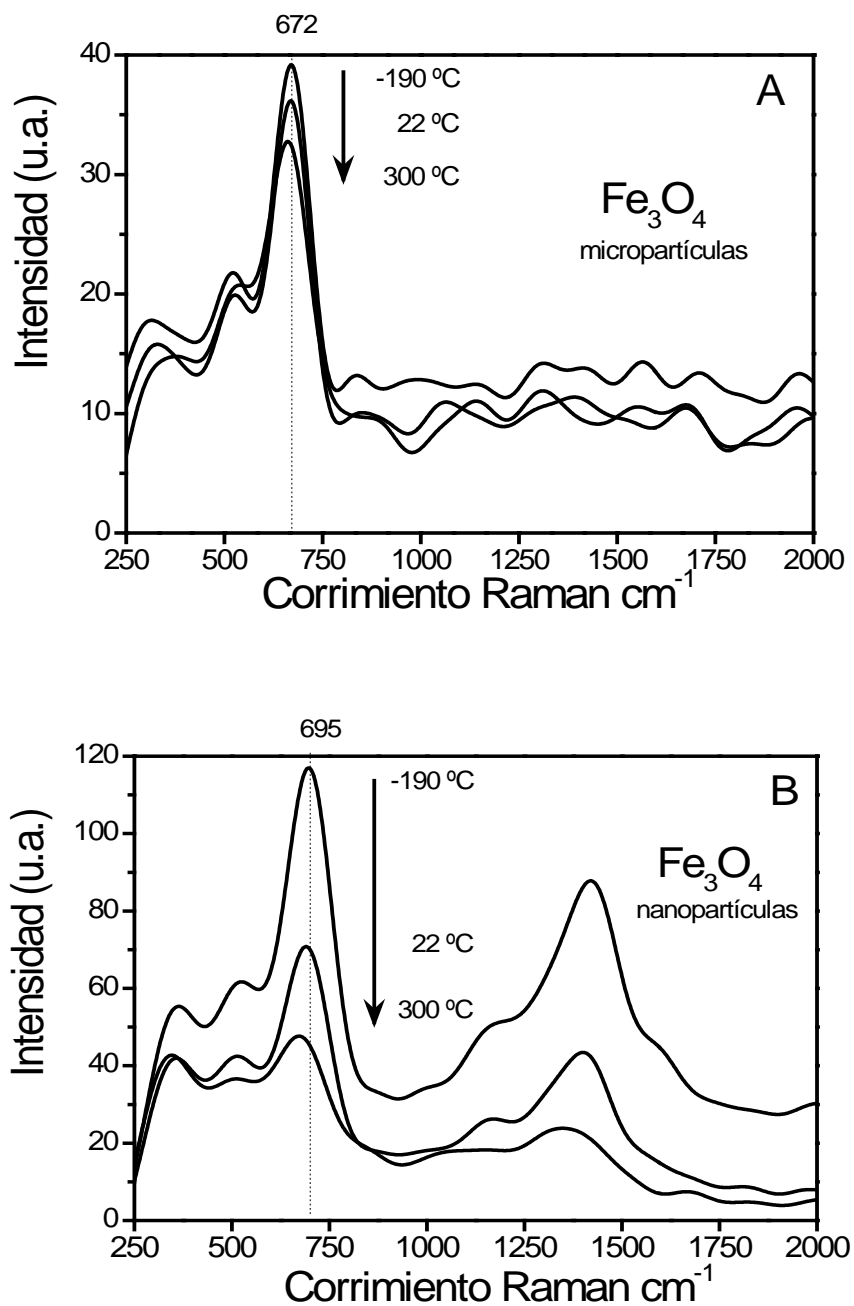


Figura 32. Espectro Raman de la Magnetita (comerciales) a diferentes temperaturas

Como información adicional y relevante para entender el sistema del óxido de hierro, presentamos la respuesta vibracional de sus óxidos. En la Figura 33 se muestran los espectros Raman de los óxidos de hierro: wustita (FeO), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), los cuales fueron obtenidos a bajas potencias del láser de excitación. Maghemita fue obtenida con ~0.5 mW y el resto con ~1 mW.

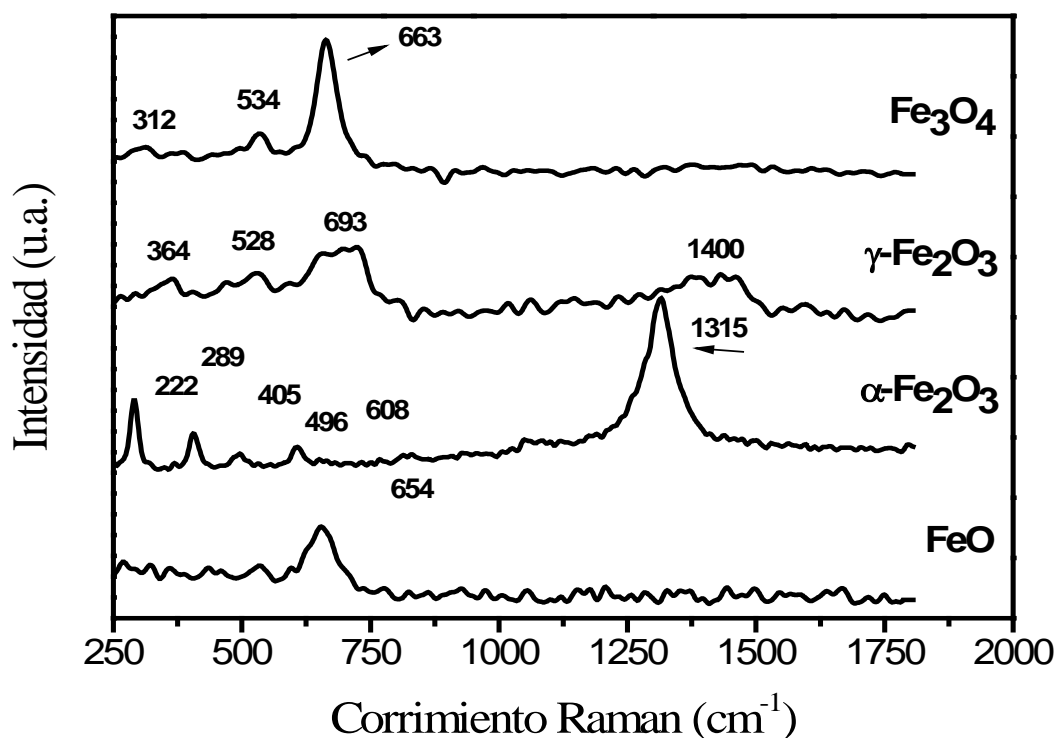


Figura 33. Espectros Raman de wustita (FeO), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), a bajas potencias del láser de excitación.



### 4.4.3 Óxido de Cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )

Los modos vibracionales que se reportan en la literatura <sup>[26]</sup> para la espinela del óxido de cobalto son  $A_{1g}$ ,  $E_g$  y 3 modos  $T_{2g}$ . El modo  $A_{1g}$  (el que se estudia en este trabajo) corresponde al estiramiento del  $\text{Co}^{2+}$  y el oxígeno, figura 34.

Modo de Simetría vibración Espinelas Normales	$A_{1g}$	$T_{2g}$	$T_{2g}$	$E_g$
	$691 \text{ cm}^{-1}$	$618 \text{ cm}^{-1}$	$522 \text{ cm}^{-1}$	$488 \text{ cm}^{-1}$
Co-O	Tetraédrico		octaédrico	

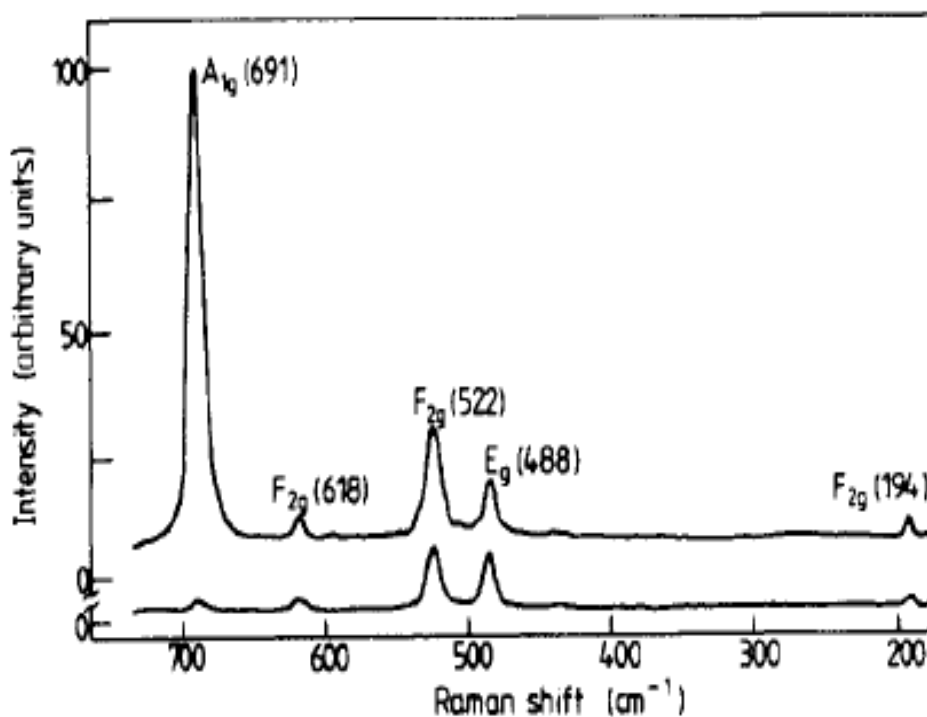


Figura 34. Modos vibracionales  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . [26]

En la figura 35A se muestra el espectro Raman del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenido a diferentes temperaturas desde  $-190\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , y la figura 35B muestra la respuesta Raman obtenido en el sentido inverso de la temperatura, es decir desde  $300\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $-190\text{ }^\circ\text{C}$ . Cabe mencionar que la adquisición de las señales Raman fueron obtenidos en forma consecutiva en un experimento aproximado de 8 horas. La respuesta Raman es más intensa cuando la espinela se encuentra a  $-190\text{ }^\circ\text{C}$  y decrece conforme aumenta la temperatura a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Además, existe el corrimiento Raman de  $688$  a  $677\text{ cm}^{-1}$  como se observó anteriormente. En sentido inverso, cuando el sistema es sometido a temperaturas de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-190\text{ }^\circ\text{C}$ , la respuesta Raman regresa hacia  $696\text{ cm}^{-1}$  pero siendo ésta casi de igual intensidad comparada con el inicio del experimento, lo cual no pasó con el sistema de la hausmanita. Una posible explicación a este desplazamiento es debido a la oxidación de una parte de  $\text{Co(II)}$  a  $\text{Co(III)}$ .

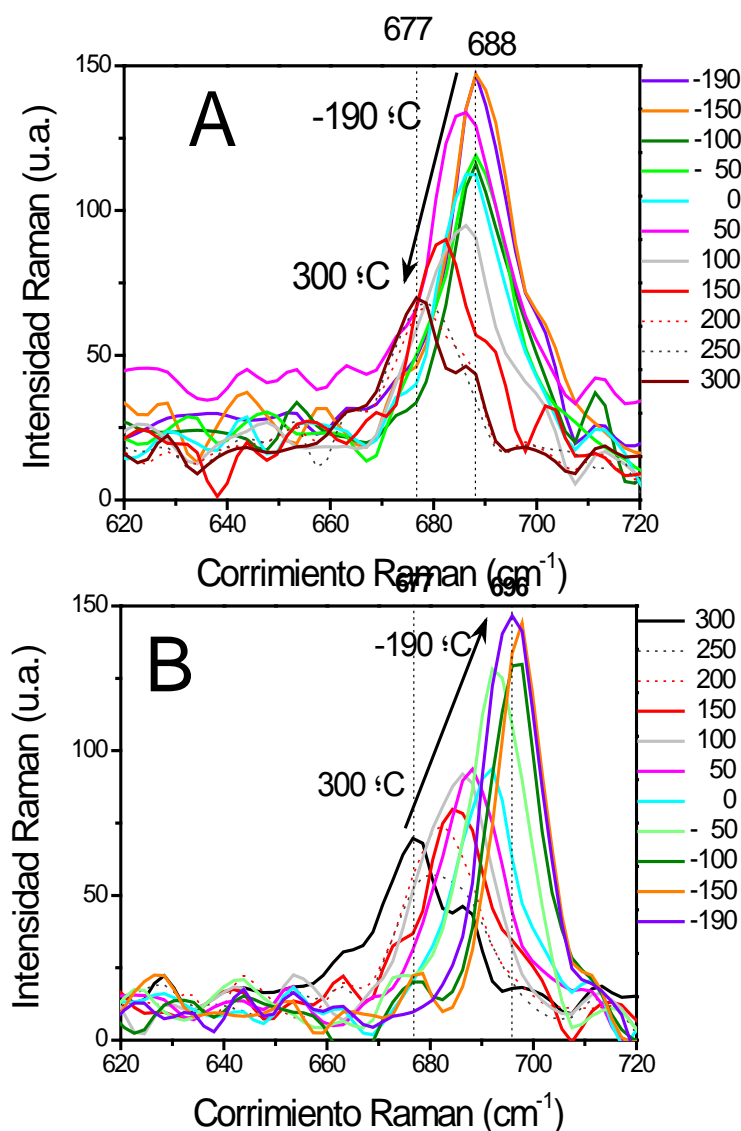


Figura 35. Espectro Raman del óxido de Cobalto a diferentes temperaturas

La figura 37 muestra el espectro Raman del óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , los cuales fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, a tres diferentes temperaturas (-190, 25 y 300 °C). El efecto observado es el mismo para la muestra sintetizada en nuestro laboratorio, una disminución en intensidad, un ensanchamiento de la banda y un corrimiento en la respuesta Raman.

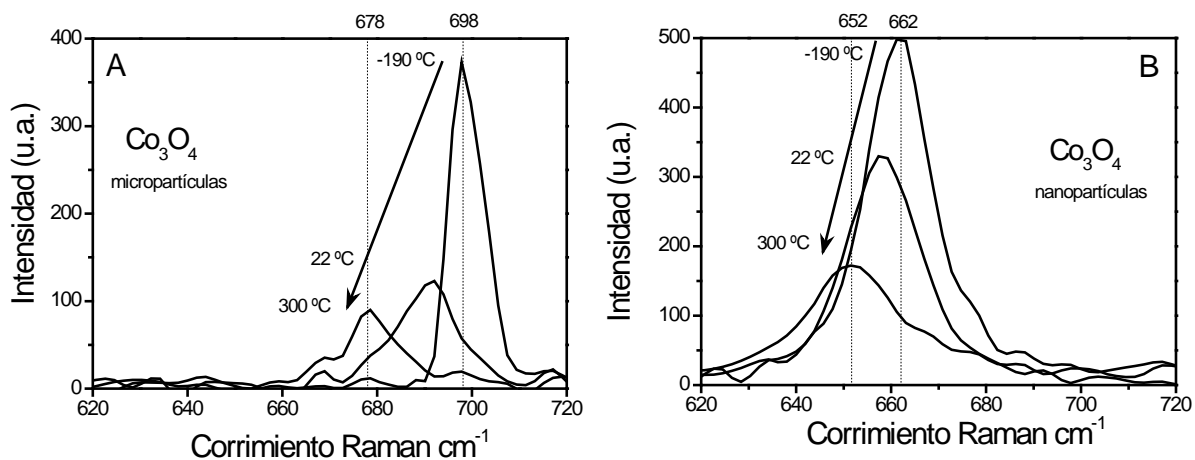


Figura 36. Espectro Raman del óxido de Cobalto (comerciales) a diferentes temperaturas

En la siguiente tabla se presenta la información obtenida en el experimento donde se estudió el efecto de la temperatura en las espinelas. Vemos el mismo orden de magnitud en los desplazamientos entre la medición a -190°C y 300°C para los sistemas de manganeso y cobalto (espinelas normales), lo cual pensamos se debe a variaciones en la estructura. Para la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) vimos que no hubo desplazamiento entre la medición a -190°C y 300°C. De la forma que tiene el espectro obtenido (figura 32), vemos que desde -190°C y con la potencia que se tomaron los espectros (1mW) teníamos una mezcla de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Tabla 13: Variación de la respuesta Raman de las espinelas a diferentes temperaturas.

	T(-190 °C) inicial	T(300 °C) final	variación	T(-190 °C) 1-ciclo
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	663	653	10 $\text{cm}^{-1}$	667
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	704	704	0	707
$\text{Co}_3\text{O}_4$	688	677	11 $\text{cm}^{-1}$	696

## Capítulo 5. Conclusiones.

La presente tesis muestra un trabajo sistemático sobre el estudio y caracterización de óxidos con estructura tipo espinela a través de su respuesta Raman. A continuación mostramos las conclusiones obtenidas en el desarrollo del presente trabajo:

1. Se demuestra que es factible obtener sistemas tipo espinela por el método de mecanosíntesis de manera fácil, libre de disolventes y de bajo costo.
2. La potencia del láser induce ligeras variaciones en la respuesta vibracional de los sistemas tipo espinela normal, lo cual puede ser debido al calentamiento local que produce el láser sobre la muestra. Sin embargo, dichas variaciones no son observadas en la espinela inversa estudiada.
3. Se demuestra que la respuesta Raman más confiable, coherente y característica de las espinelas es obtenida a una baja potencia del láser ( $\sim 1$  mW).
4. Las espinelas (hausmanita, magnetita y óxido de cobalto) tienen una respuesta vibracional característica con respecto a la variación externa de la temperatura: son de señal intensa y estrecha en bajas temperaturas ( $-190$  °C), y de baja intensidad y anchas a altas temperaturas ( $300$  °C).
5. Las espinelas normales estudiadas (hausmanita y óxido de cobalto) presentan una variación ( $30$   $\text{cm}^{-1}$ ) de su banda Raman característica con respecto a la temperatura.
6. La espinela inversa estudiada (magnetita) no presenta una variación de su banda Raman característica con respecto a la temperatura. Sin embargo, se logró observar y determinar que este tipo de espinela inversa es inestable dado que se produce un cambio de fase en el sistema.
7. La intensidad de la señal Raman está relacionada a la cantidad de muestra presente en el spot del láser. Es decir, una alta intensidad demuestra una uniformidad de los óxidos tipo espinela y una baja intensidad demuestra una desigualdad en los tipos de óxidos.
8. La variación de la señal Raman característica de las espinelas demuestra una ligera deformación en la estructura de la espinela. En general, se puede considerar que la estructura tipo espinela normal se puede dilatar y contraer, en comparación a la estructura tipo espinela inversa que no lo puede hacer debido a que esta cambia de fase con relativa facilidad.
9. Se determinó una metodología confiable para el estudio y caracterización estructural de óxidos tipo espinela mediante la técnica Raman.



# Bibliografía.

- [1] [www.imcyc.com/revista/1998/febrero/nanfeb98.htm](http://www.imcyc.com/revista/1998/febrero/nanfeb98.htm)
- [2] Schmid, Gunther. Nanoparticles: from theory to application. Wiley.
- [3] Moore G.E., Electronics, **38**, (1965), 114-117.
- [4] Feynman R.P., Eng Sci.,**23**, reprinted in 1992 J.Micromech.Systems,**1**, 60.
- [5] Edelstein A.S., Cammarata R.C., Nanomaterials: Synthesis, properties and Applications, Taylor & Francis, 1998.
- [6] Raúl, Tesis, Estudio Espectroscópico, magnético y estructural de ferritas nanoestructuradas, UNAM, México, 2009.
- [7] A.L. Efos, M. Rosen, Annu. Rev. Matter. Sci. **30**, 475 (2000).
- [8] [www.nanophase.com/technology/capabilities.asp](http://www.nanophase.com/technology/capabilities.asp)
- [9] [www.crescent.edu.sg/crezlab/webpages/thermaldecompositions.htm](http://www.crescent.edu.sg/crezlab/webpages/thermaldecompositions.htm)
- [10] Boldyrev V.V., Russian Chem. Revs. **75**, (2006), 177.
- [11] Torres Rojas, Raúl Jaime. Tesis “Estudio espectroscópico, magnético y estructural de ferritas nanoestructuradas”, UNAM, México, 2009.
- [12] Matamoros Contreras, Jazmin. Tesis “Obtención de nanopartículas de ZnO y ZnO dopadas con cationes divalentes de la primera serie de transición (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), y Cu(II)”. UNAM, México, 2009.
- [13] [www.nanophase.com/catalog/list.asp](http://www.nanophase.com/catalog/list.asp)
- [14] Nanoroad Map Project:  
<http://www.nanoroadmap.it/sectoral%20reports/sect%20report%20materials.pdf>
- [15] Requena Zuñiga Alberto, “Espectroscopía”, Pearson Prentice Hall, 2004.
- [16] Raman C.V., Krishnan K.S., Nature, **121**, (1928), 501.
- [17] Smekal A., Naturwissenschaften, **11**, (1923), 783.
- [18] Julien C.M, Massot M, Poinsignon C, SpectrochimicaActa Part A**60**, (2004), 689-700.
- [19] <http://www.mindat.org/min-1832.html>
- [20] O.Yu. Gorbenkoa,, Solid State Communications 124 (2002) 15–20
- [21] G. Tromel, W. Fix, K. Koch, F. Schaberg, Erzmetalle 29 (1976) 234.]
- [22] <http://www.mindat.org/min-2538.html>
- [23] J. Zheng et al. / Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 600–605
- [24] W.L. Smith and A.D. Hobson, Acta Cryst. (1973). B29, 362.
- [25] Xiao Jun Liu, Sheng Xu, Kenichi Kato and Yutaka Moritomo, Journal of the Physical Society of Japan, Vol 71, No 11.
- [26] H.D. Lutz, B. Muller and H.J. steiner: J. Solid State Chem, 90 (1991), 54
- [27] P.R.Graves, C.Johnston and J.J Campaniello: Mater. Res. Bull. 23 (1988) 1651.

- [28] J.Arsene, A. Erb and M. Lenglet: *Ann. Chim. Fr* 6 (1981) 393
- [29] Olga N. Shebanova and Peter Lazor: *Journal of Solid State Chemistry*, 174 (2003)
- [30] V. G. Hadjiev, M.N. Iliev, and I.V. Vergilov: *J. Phys. C: Solid State Physics*, 21 (1988)
- [31] White W.B, De Angelis B.A., *Spectrochimica Acta*, **234**, (1967), 985-995.
- [32] Keramidias V.G., De Angelis, B.A., White W.B., *Journal of Solid State Chemistry*, **15**, (1975), 233-245.
- [33] Vázquez O.A., Redón R, Rodríguez G.G, Mata Z.M.E, Morales L.F., Fernández O.A.L, Saniger J.M., *Journal of Colloid and Interface Science*, **291**, (2005), 175-180.
- [34] Sherman D.M., Waite T.D., *American Mineralogist*, **70**, (1985), 1262-1985.
- [35] Clark G.L., *The Encyclopedia of Spectroscopy*, 1960, 675-685.
- [36] Novetil-Anleo F.J., García K.E., Barrero C.A., *Revista Colombiana de Física*, **35**, (2003), 279-282.
- [37] De Faria D.I.A., Venancio S.S., Oliveira M.T., *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, (1997), 873-878.
- [38] Bayer V, Podloucky R, Franchini C, Allegretti F, Xu Bo, Parteder G, Ramsey M.G., Surnev S, Netzer F.P., *Physical Review B*, **76**, (2007), 165428-1-10.
- [39] Buchanan R.C., Park T, *Materials Crystal Chemistry*, 1997.
- [40] Shirai H, Morioka Y, Nakagawa I, *Journal of the Physical Society of Japan*, **51**, (1982), 592-597.
- [41] Park J, Shen X, Wang G, *Sensors and Actuators B*, **136**, (2009), 494-498.
- [42] Grimes N.W., *Physics in Technology*, (1975), 22-27
- [43] Regmi R, Tackett R, Lawes G., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, (2009), 2296-2299.
- [44] Pike J, Hanson J, Zhang L, Chan Siu-Wai, *Chem. Matter*, **19**, (2007) 5609-5616.
- [45] Shebanova O.N., Lazor P, *Journal of Raman Spectroscopy*, **34**, (2003), 845-852.
- [46] Shebanova O.N., Lazor P, *Journal of Solid State Chemistry*, **174**, (2003), 424-430.
- [47] Tang J, Myers M, Bosnick K.A., Brus L.E., *J.Phys.Chem.B*, **107**, (2003), 7501-7506.
- [48] Gasparov L.V., Arenas D, Choi K-Y, Guntherodt G, Berger H, Forro L, Margaritondo G, Struzhkin V.V., Hemley R. *Journal of Applied Physics*, **97**, (2005) 10A922.
- [49] Gasparov L, Rush A, Pekarek T, Patel N, Berger H, *Journal of Applied Physics*, **105**, (2009), 07E109.
- [50] Verble J.L., *Physical Review B*, **9**, (1974).

- [51] Mitra S, Das S, Mandal K, Chaudhuri S, *Nanotechnology*, **18**, (2007), 275608 (9pp).
- [52] Sato-Berrú R.Y., Vázquez O.A., Fernández O.A.L, Sotres M.S., *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, (2006).
- [53] Baustian K.J., Wise M.E., Tolbert M.A., *Atmos.Chem.Phys.* **10**, (2010) 2307-2317.
- [54] Chang H, Huang P.J., Hou S.C., *Materials Chemistry and Physics*, **58**, (1999), 12-19.
- [55] Fateley W.G., McDevitt N.T., Bentley F.F., *Applied Spectroscopy*, **25**, (1971), 155-173.
- [56] Ludvigsson M, Lindgren J, Tegenfeldt J, *J.Mater.Chem*, **11**, (2001), 1269-1276.
- [57] Pei W, Kumada H. Natusme T, Saito H, Ishio S., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**, (2007) 2375-2377.
- [58] Valdés-Solís T, Marbán G, Fuertes A.B., *Chemistry of Materials*, **17**, (2005).
- [59] Vázquez O.A., Redón R, Mata-Zamora M.E., Morales-Leal F.M., Fernández-Osorio A.L., Saniger J.M., *Rev, Adv Mater, Sci*, **10**, (2005), 362-366.
- [60] Mironova-Ulmane N, Kuzmin, A, Grube M., *Journal of Alloys and Compounds*, **480**, (2009), 97-99. (print version)
- [61] Li R, QuZhe, Zhang Lei, Ling L, Tong W, Zhang Y, *Solid State Communications*, **150**, (2010), 2289-2293.
- [62] Ahmad J, QadeerAwan M, EhsanMazhar M, Naeem A.M., *Physica B*, **406**, (2011), 254-258.
- [63] Nakayama A, Tanaka Y., Nishiyama Y., Nakano S., *Journal of Physics: Conference Series*, **215**, (2010), 012046.
- [64] Tang Y., Gong D., Lai Y., Shen Y., Zhang Y., Huang Y., Tao J., Lin C., Dong Z., Chen Z., *Journal of Materials Chemistry*, DOI:10.1039.
- [65] Singh A, Kumari S, Tripathi A, Singh F, Gaskell K.J., ShrivastavRohit, Dass S, Ehrman S.H., SatsangiVibha R.,*J.Phys. Chem*, **114**, 622-626.
- [66] Basiev T.T., Sobol A.A., Zverev P.G., Ivleva L.I., Osiko V.V., Powell R.C., *Optical Materials*, **11**, (1999), 307-314.
- [67] Mou J., Zhang W, Fan J, Chen W., *Journal of Alloys and Compunds*, **509**, (2011), 961-965.
- [68] Pullawan T., Wilkison A.N., Eichorn S.J., *Composites Science and Technology*, **70**, (2010), 2325-2330.
- [69] Xia Y., Wang J., *Materials Chemistry and Physics*, **125**, (2011) 267-270.
- [70] Da Silva L.F., Maia L.J.Q., Bernardi M.I.B, Andrés J.A., Mastelaro V.R., *Materials Chemistry and Physics*, **125**, (2011), 168-173.



- [71] Borghols W.J.H., Wagermaker M, Lafont U, Kelder E.M., Mulder F.M., *J.Am.Chem.*, **131**, (2009), 17786-17792
- [72] Farhadi S, Panahandehjoo S., *Applied Catalysis A: General*, **382**, (2010), 293-302.
- [73] Zhu Nan, Liu Wen, XueMianqi, XieZhuang, Zhao Dan, Zhang Meining, Chen Jitao, Cao Tingbing, *ElectrochimicaActa*, **55**, (2010), 5813-5818.
- [74] Arrebola J.C., Caballero A., Hernán J. Morales L, *Journal of Power Sources*, **195**, (2010) 4278-4284.
- [75] Yang H, Guo Y, Yan N, Wu D, He I, Xie J, Qu Z, Jia J, *Applied Cataysis B: Environmental*, (2010).
- [76] Li Y, Zhao J, Dan Y, Ma D, Zhao Y, Hou S, Lin H, Wang Z., *Chemica Engineering Journal*, (2010).
- [77] Gleiter H, *Nanostructured materials: basic concepts and microstructuere*, *ActaMaterialia*, **48**, (2000), 1-29.
- [78] Yin J, Gao F, Wu Y, Wang J, Lu Q, *CrystEngComm Communication*, 2010.
- [79] Wang H, Cui Li-Feng, Yang Y, Sánchez C.H., Tucker R.J., Liang Y, Cui Y, Dai H., *J.Am.Chem.Soc.*, **132**, (2010),13978-13980.
- [80] Lafont L, Gibot P., *Materials Characterization*, **61**, (2010), 1268-1273.
- [81] Hu Chi-Chang, Hung Ching-Yun, Chang Kuo-Hsin, Yang Yi-Lin., *Journal of Power Sources*, **196**, (2011), 847-850.
- [82] Kim Young-Suk, Yi Cheol-Woo, Hee Seon Choi, Kim Keon, *Journal of Power Sources*, **196**, (2011), 1886-1893.
- [83] Kandalkar S.G., Lee H.M., Chae H., Kim Chang Koo, *Materials Research Bulletin*, **46**, (2011), 48-51.
- [84] Kim H, Seo Dong-Hwa, Kim Sung-Wook, Kim Jongsoon, Kang Kisuk, *Carbon*, **49**, (2011), 326-332.
- [85] Xu Juan, Gao Lan, Cao J, Wang Wenchang, Chen Zhidong, *Electrochimica Acta*,**56**, (2010), 732-736.
- [86] West Anthony R., "Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley & Sons, 1996.
- [87] Torres Rojas, Raúl Jaime. Tesis "Estudio espectroscópico, magnético y estructural de ferritas nanoestructuradas", UNAM, México, 2009.
- [88] Matamoros Contreras, Jazmin. Tesis "Obtención de nanopartículas de ZnO y ZnO dopadas con cationes divalentes de la primera serie de transición (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), y Cu(II)". UNAM, México, 2009.

# Apéndices



## Apéndice A. Tipos de Óxidos

La clase Óxidos incluye un número relativamente grande de minerales en los que el oxígeno, O, está enlazado a uno o más cationes metálicos. Agrupa a minerales que se caracterizan por ser relativamente duros, densos, refractarios y generalmente aparecen como minerales accesorios en rocas ígneas y metamórficas y como detritos resistentes en sedimentos.

El tipo de enlace en las estructuras de los óxidos es fuertemente iónico, generalmente. La clasificación normal de los óxidos considera la relación de cationes a oxígenos en la fórmula química estándar. Así están:

- Óxidos simples,  $X_2O$ ,  $XO$ ,  $X_2O_3$
- Óxidos múltiples,  $XY_2O_4$

Otra clasificación es la de Zoltai basada en los poliedros de coordinación.

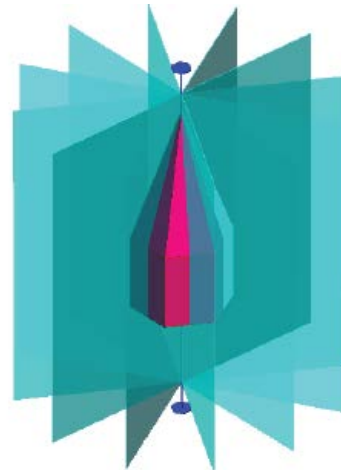
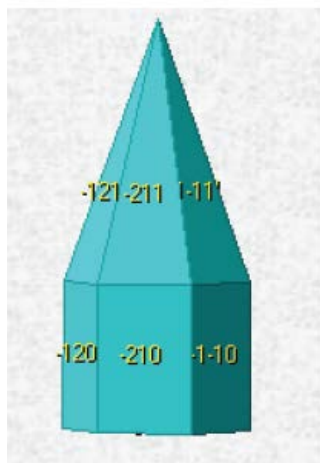
- Óxidos tetraédricos
- Óxidos octaédricos
- Óxidos mixtos
- Óxidos cúbicos
- Óxidos mixtos octaédricos y cubooctaédricos
- Óxidos cúbicos con coordinación no usual

### ÓXIDOS TETRAÉDRICOS

#### CINCITA (ZnO)

##### • Cristalografía

Cristaliza en el sistema hexagonal, grupo espacial,  $P63mc$   
 $a = 3.25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.19 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ;  $Z = 2$



## Formas cristalinas y simetría de Cincita

**ÓXIDOS OCTAÉDRICOS****PERICLASA (MgO)**• **Cristalografía:**

Cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial,  $Fm\bar{3}m$

$a = 4 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$

**Estructura cristalina**

Su estructura consiste en un empaquetado compacto ABC de O y el Mg está ocupando todos los huecos octaédricos. El O y el Mg tienen coordinación octaédrica (6). Es una estructura como la de la halita (NaCl).

65

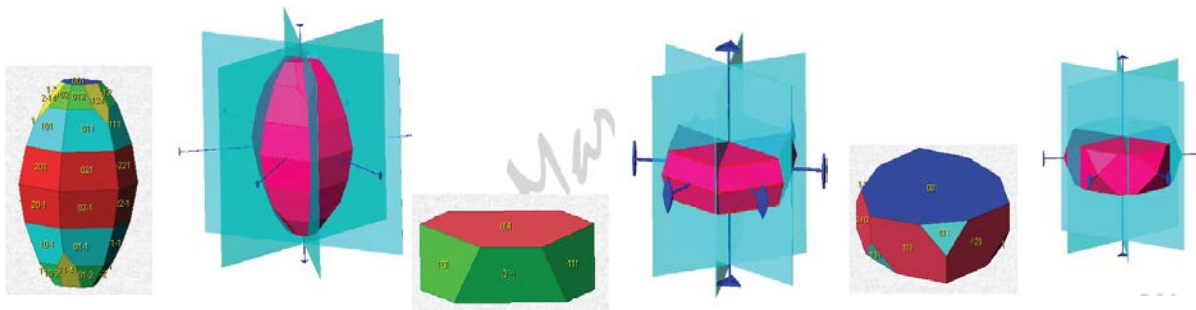
**GRUPO DE LA HEMATITES**

Incluye a:

Corindón  $Al_2O_3$

Hematites  $Fe_2O_3$

Ilmenita  $FeTiO_3$



(a) Corindón

(b) Hematita

(c) Ilmenita

**GRUPO DEL RUTILO****RUTILO  $TiO_2$** • **Cristalografía:**

Cristaliza en el sistema tetragonal, grupo espacial,  $P4_2/mnm$   $a = 4,59 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,96$

$\text{\AA}$ ,  $Z = 2$

**ÓXIDOS MIXTOS****ESPINELAS NORMALES**

Fórmula general  $XY_2O_4$ , X e Y son cationes de diferente valencia en la relación  $X:Y=1:2$ . Hay el doble de cationes Y que X, los X ocupan las posiciones tetraédricas Los cationes Y ocupan las octaédricas (los octaedros que alterna con

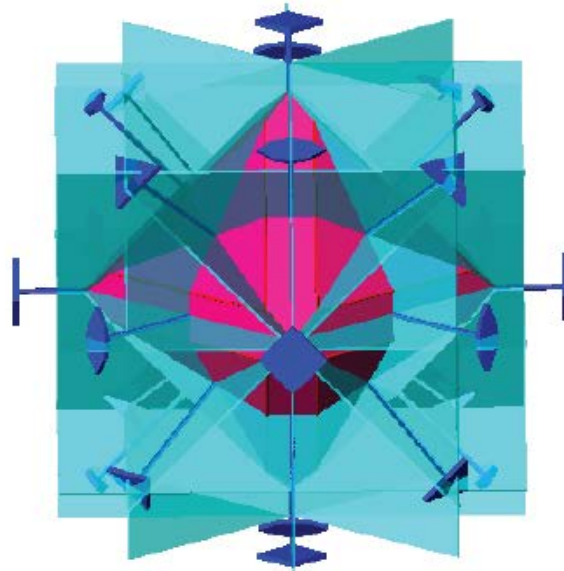
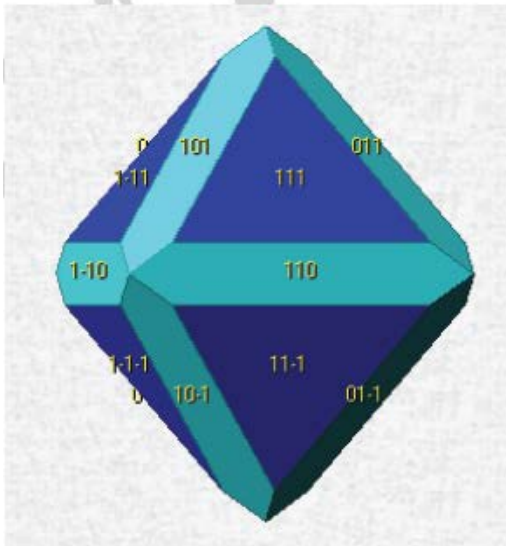
los tetraedros en la misma capa y los octaedros que están en la capa de arriba y en la de abajo a ésta).

Ejemplo: **ESPINELA** ( $MgAl_2O_4$ )

• **Cristalografía:**

Cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial,  $Fd\bar{3}m$

$a = 8,10 \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$



Formas cristalinas y simetría de la espinela.

## ÓXIDOS CÚBICOS

Los óxidos cúbicos más importantes son:

**Uraninita** ( $UO_2$ )

**Thorianita** ( $ThO_2$ )

En ellos los oxígenos forman un empaquetado y los cationes ocupan huecos cúbicos (coordinación 8 o hexaédrica). Su estructura es la misma que la de la fluorita ( $Ca_2F$ ). Existe solución sólida completa entre uraninita y thorianita, y en la estructura pueden entrar Pb, Ce y Ra, por sustitución. La uraninita es la fuente más importante de uranio, y aparece en venas hidrotermales de alta T, asociada con sulfuros de Sn, Fe, Cu y As.

## ÓXIDOS MIXTOS OCTAÉDRICOS Y CUBOOCTAÉDRICOS

El mineral más representativo es:

### PEROVSKITA (CaTiO<sub>3</sub>)

Su estructura se caracteriza porque los Ti ocupan la cuarta parte de los huecos octaédricos en un empaquetado ABC de oxígenos, que ocupan sólo el 75% de cada capa en la secuencia del empaquetado. Los huecos tetraédricos están vacíos. Los octaedros comparten vértices en una disposición en la que se generan grandes huecos cubooctaédricos, donde se sitúa el Ca.

En la estructura pueden entrar tierras raras como Ce, La, Y, Ta, Nb.

## ÓXIDOS CÚBICOS CON COORDINACIÓN NO USUAL

Los más importantes son:

### CUPRITA (Cu<sub>2</sub>O)

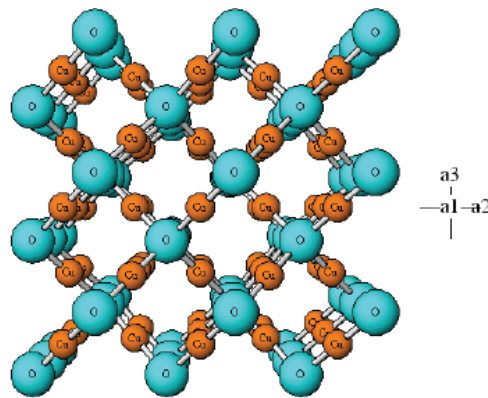
- **Cristalografía:**

Cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial, *Pn3m*

$a = 4,27 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$

- **Estructura cristalina:**

En la cuprita cada oxígeno está coordinado a 4 Cu y cada Cu está coordinado con 2 oxígenos.



Estructura Cristalina de la Cuprita

## Apéndice B. Difracción de Rayos X

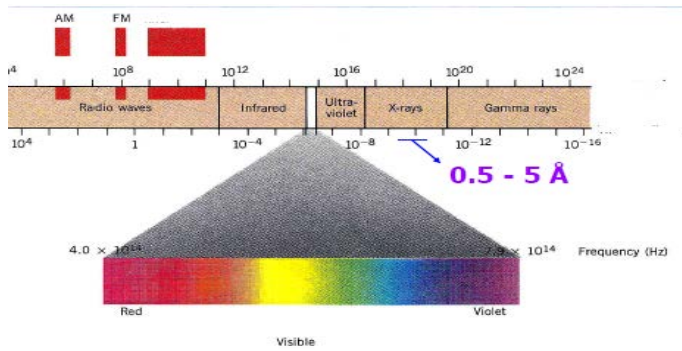
Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. A diferencia de la luz ordinaria, esa radiación era invisible pero viajaba en línea recta y ennegrecía las películas fotográficas de manera similar a como lo hacía la luz. Sin embargo, esa radiación era mucho más penetrante que la luz y podía atravesar el cuerpo humano, la madera, piezas delgadas de metal, etc. Esta propiedad encontró inmediatamente aplicación en la obtención de radiografías: las porciones menos densas de un material dejan pasar la radiación X en mayor proporción que las más densas: de esta forma es posible localizar la posición de una fractura en un hueso o una grieta en una pieza metálica. En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos x en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea. Los R-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los r-x es el angstrom (Å), igual a  $1 \times 10^{-10} \text{m}$  y los rayos x usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å, mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å. De acuerdo con la teoría cuántica, la radiación electromagnética puede considerarse tanto un movimiento ondulatorio como un haz de partículas llamadas fotones.

Cada fotón lleva asociada una energía  $h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$

J-s); se establece así un vínculo entre las dos teoría ya que la frecuencia del movimiento ondulatorio puede calcularse a partir de la energía del fotón y viceversa.

Max Von Laue, en la universidad de Munich, en Alemania, sugirió que la estructura periódica de un cristal podría usarse para difractar los rayos X, análogamente a como las redes se usaban para producir patrones de difracción con luz visible. Esta proposición se basaba en tres hipótesis: (1) los cristales son periódicos, (2) los rayos X son ondas, (3) la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que la distancia que se repite en los cristales. Friedrich y Knipping llevaron a cabo una prueba experimental de la sugerencia de Von Laue, irradiando un cristal de  $\text{CuSO}_4$  con rayos X. La detección de la difracción confirmó las ideas de Von Laue y dio la pauta para el comienzo de la ciencia de la cristalografía de rayos X.





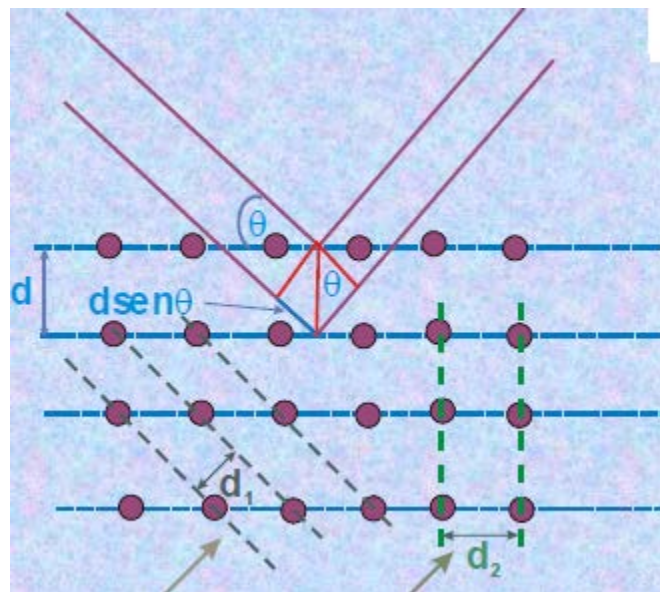
Ubicación rayos X en el espectro Electromagnético

### Ley de Bragg.

Para que haya difracción por parte de la red, tiene que darse la condición de interferencia constructiva. Lo anterior ocurre cuando la diferencia de caminos ópticos entre rayos difractados por planos consecutivos debe ser igual a un múltiplo entero de la longitud de onda. Las condiciones geométricas de la reflexión óptica son dos: a) los ángulos de incidencia y reflexión deben ser iguales; y b) el rayo incidente, e de reflexión y la normal al plano de reflexión deben estar en un mismo plano, perpendicular a aquél.

Si se cumple  $\Delta_{\text{caminos ópticos}} = 2d \sin \theta$ , y ocurre interferencia constructiva, existe un ángulo  $\theta$  para cada plano ( $d, d_1, d_2$ ) tal que se cumple la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = \lambda$$

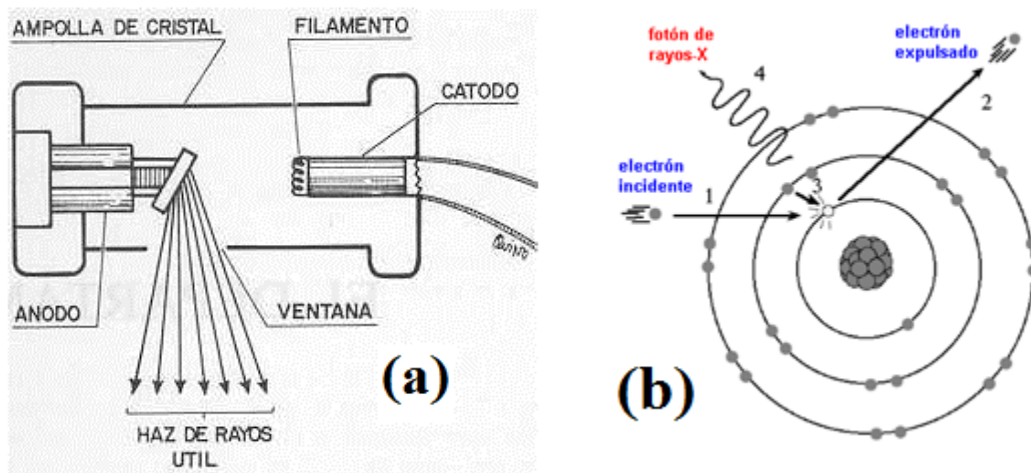


Las técnicas de difracción de rayos X se basan en la medida de los espaciados  $d_{hkl}$  variando  $\theta$  o  $\lambda$ .

## Producción de rayos X.

Los rayos X se producen al impactar sobre una placa metálica un haz de electrones acelerados mediante un potencial externo extremadamente alto, entre 15 y 45 kV. Los electrones proceden de un filamento incandescente, generalmente de wolframio, que actúa de cátodo, y la placa metálica, que constituye el ánodo, en un recinto cerrado y a muy alto vacío. Tras el choque de la corriente de electrones sobre el ánodo, éste emite fotones de longitudes de onda correspondientes a los rayos X. Esta emisión de energía es consecuencia de que los electrones del haz poseen energía suficiente para arrancar otros electrones en los orbitales más profundos de los átomos metálicos del ánodo. Una vez producida esta ionización, otros electrones de los orbitales más externos saltan a esos orbitales profundos y se libera energía en forma de radiación electromagnética. La frecuencia de la radiación emitida es característica del metal que forma el ánodo, ya que cada elemento tiene una distribución energética específica en su configuración electrónica.

Entre las radiaciones utilizadas en la difracción de rayos X están las de Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) y de Mo ( $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$ ), la primera especialmente en muestras en polvo y la segunda en monocristales. Estas radiaciones son intensas y están formadas por dos haces de longitud de onda muy próxima,  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  (ya que las  $K\beta$  se eliminan mediante el uso de filtros formados por láminas metálicas que absorben dichas radiaciones). No obstante se considera que la radiación emitida es monocromática.

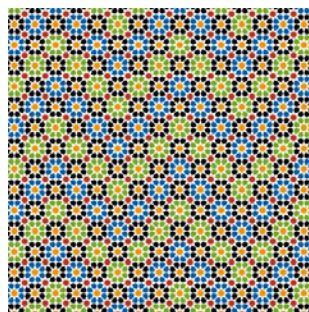


(a) Esquema tubo generación de rayos X. (b) Esquema de la emisión  $K\alpha$  de rayos X.

## Apéndice C. Cristalografía

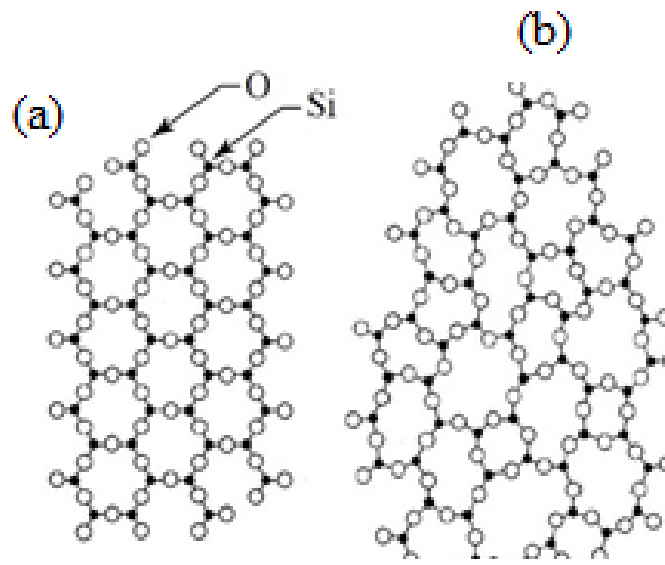
La cristalografía trata de la estructura y propiedades del estado cristalino. *Un cristal se compone de átomos dispuestos en un modelo que se repite periódicamente en las tres dimensiones.* El rasgo importante de un cristal es la periodicidad o regularidad de la disposición de los átomos o moléculas. Se puede dar un ejemplo de molécula donde los átomos se encuentran ordenados, pero al no haber regularidad en la periodicidad de los átomos, no es cristalino: la molécula de benceno ( $C_6H_6$ ), en la cual seis átomos de carbono se encuentran en los vértices de un hexágono regular, y a éstos se encuentra unido un átomo de hidrogeno.

La denominada *estructura cristalina* está caracterizada microscópicamente por la agrupación de iones, átomos o moléculas según un modelo de *repetición periódica*, y el concepto de periodicidad es sencillo de entender si pensamos en los motivos de una alfombra oriental, dibujos de la Alhambra, una formación de tipo militar.



En estos dibujos hay siempre una fracción de los mismos que se repite. Pues bien, en los cristales, los átomos, los iones o las moléculas se empaquetan dando lugar a motivos que se repiten desde cada 5 Angstrom hasta las centenas de Angstrom ( $1 \text{ Angstrom} = 10^{-8} \text{ cm}$ ), y a esa repetitividad, en tres dimensiones, la denominamos *red cristalina*. El conjunto que se repite, por traslación ordenada, genera toda la red (todo el cristal) y lo denominamos *celdilla elemental* ó *celdilla unidad*. Para generalizar, su contenido (átomos, moléculas, iones), o sea el motivo que se repite, puede describirse por un punto (el punto reticular) que representa a todos y cada uno de los constituyentes del motivo. Por ejemplo, cada soldado sería un punto reticular.

Pero hay ocasiones en las que la repetitividad se rompe, no es exacta, y precisamente esa característica es lo que diferencia a los cristales de los vidrios o en general de los llamados materiales amorfos (desordenados o poco ordenados).



SiO<sub>2</sub> (a) Cristalino, (b) Amorfo

Los empaquetamientos de los sistemas moleculares están condicionados por la geometría de las especies y también tienden a la máxima economía de espacio: hay un acoplamiento entre las partes constituyentes para que quede el menor espacio vacío entre ellas.

En los cristales se presentan fenómenos de isomorfismo (diferentes composiciones e igual estructura como lo es la perovskita, espinela y corindón), y de polimorfismo (un mismo compuesto con diferentes estructuras cristalinas, por ejemplo SiO<sub>2</sub> en forma de cuarzo, tridimita, o cristobalita).

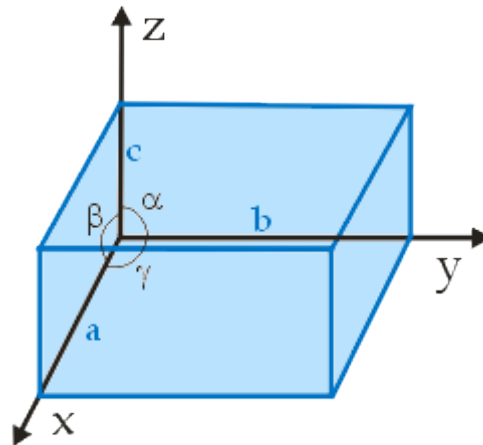
El número de contactos de un átomo se conoce como número de coordinación. El oro es un sólido cristalino con número de coordinación igual a 12 porque cada átomo está en contacto con otros doce.

## Apéndice D:

### Parámetros reticulares (Los siete sistemas cristalinos)

Las distancias más cortas entre posiciones equivalentes, medidas sobre los ejes, son las dimensiones de la celda unidad ( $a, b, c$ ) y los ángulos que forma dichos ejes ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) son los parámetros reticulares. Las combinaciones posibles de estos seis parámetros reticulares dan lugar a los siete sistemas cristalinos que se indican a continuación

73



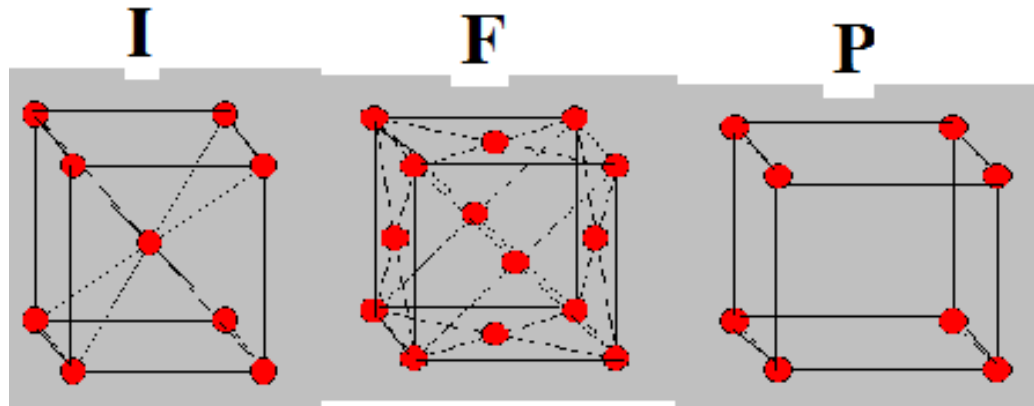
Parámetros Reticulares.

Sistemas	Parámetros
Triclínico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Parámetros reticulares en los siete sistemas cristalinos.

## Tipos de retículos.

- ❖ Facecentered (centrada en caras) [F]
- ❖ Inner-Centered (centrada en el cuerpo) [I]
- ❖ Primitive (primitiva) [P]



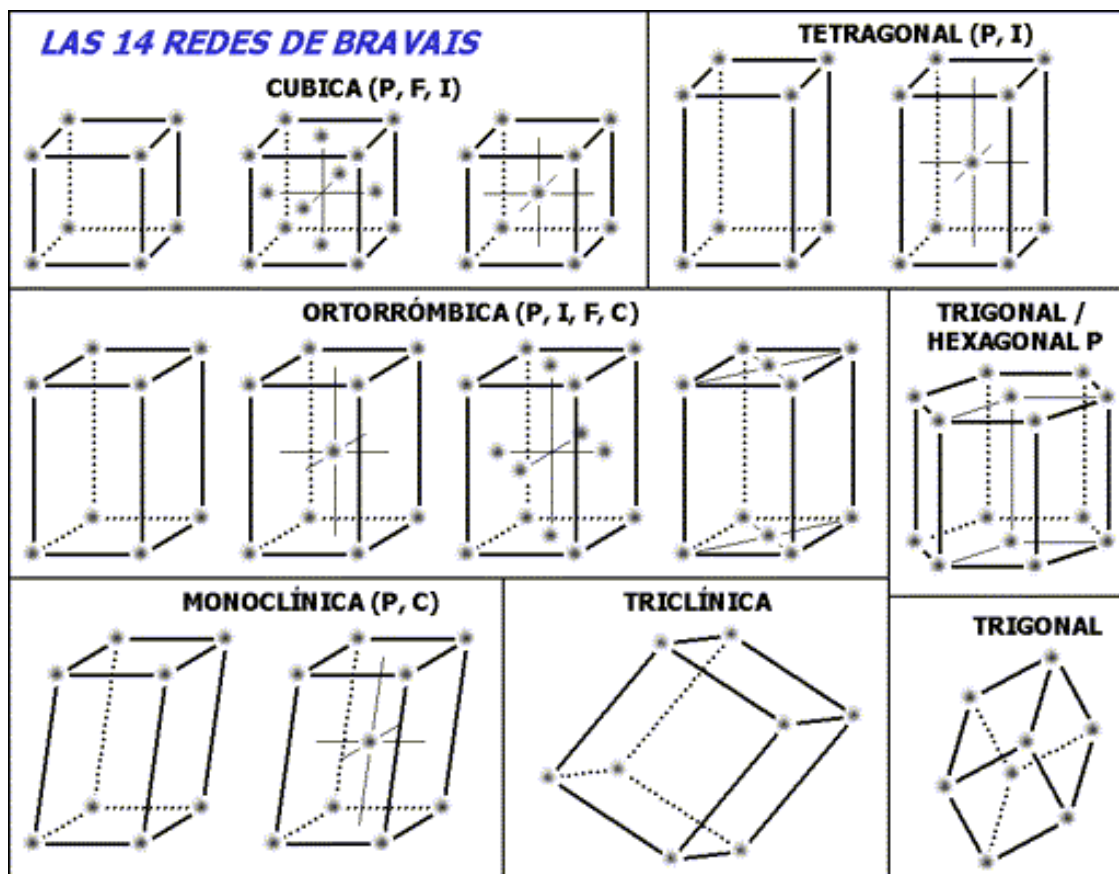
## Las 14 redes de Bravais.

En función de los parámetros de la celda unitaria, longitudes de sus lados y ángulos que forman, se distinguen 7 sistemas cristalinos.

Ahora bien, para determinar completamente la estructura cristalina elemental de un sólido, además de definir la forma geométrica de la red, es necesario establecer las posiciones en la celda de los átomos o moléculas que forman el sólido cristalino; lo que se denominan puntos reticulares. Las alternativas son las siguientes:

- P: Celda primitiva o simple en la que los puntos reticulares son sólo los vértices del paralelepípedo.
- F: Celda centrada en las cara, que tiene puntos reticulares en las caras, además de en los vértices. Si sólo tienen puntos reticulares en las bases, se designan con las letras A, B o C según sean las caras que tienen los dos puntos reticulares.
- I: Celda centrada en el cuerpo que tiene un punto reticular en el centro de la celda, además de los vértices.

Combinando los 7 sistemas cristalinos con las disposiciones de los puntos de red mencionados, se obtendrían 28 redes cristalinas posibles. En realidad, como puede demostrarse, sólo existen 14 configuraciones básicas, pudiéndose el resto obtener a partir de ellas. Estas estructuras se denominan redes de Bravais.





## Apéndice E. Simetría

Se dice que un objeto o figura tiene simetría si algún movimiento de la figura o alguna operación sobre la figura la dejan en una posición indistinguible de su posición original. Es decir, la inspección del objeto y de sus alrededores no revelará si la operación se ha llevado a cabo o no.

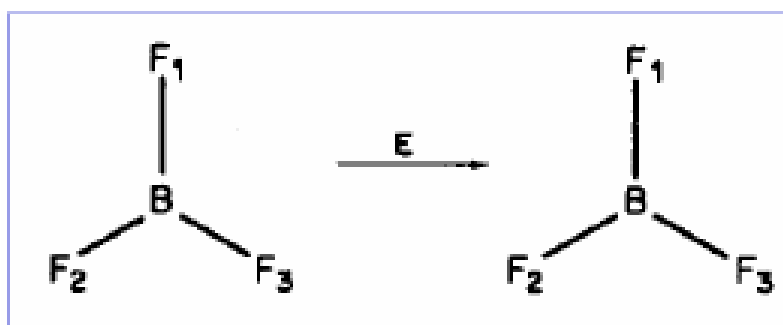
**Elementos de simetría:** Son las entidades geométricas (puntos, líneas y planos) respecto de las cuales se realizan las operaciones de simetría. La posibilidad de realizar una operación de simetría con un objeto pone de manifiesto que ese objeto posee el correspondiente elemento de simetría.

**Operación de simetría:** Es un movimiento que, realizado sobre un cuerpo cualquiera, conduce a una configuración equivalente a la inicial. Por equivalente se entiende indistinguible, pero no necesariamente idéntica. Todas las operaciones de simetría de un cuerpo cualquiera puede ser expresadas en dos tipos de operaciones básicas: rotaciones y reflexiones.

La simetría de una molécula se puede describir en términos del conjunto de operaciones de simetría que posee: el número de operaciones puede ser muy pequeño o muy grande (infinito en el caso de moléculas lineales). En una molécula todos los elementos de simetría pasan por un punto en el centro de la estructura. Por eso la simetría de las moléculas se denomina *simetría de grupo puntual*.

### Operaciones de Simetría.

**Identidad [E]:** Es una operación trivial equivalente a no hacer nada, deja cualquier objeto inalterado.



Operación de Simetría Identidad

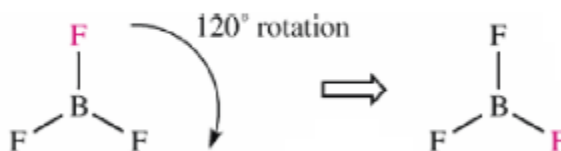


**Rotación [ $C_n$ ]:** Consiste en realizar un giro de  $\frac{360^\circ}{n}$  alrededor de un eje de rotación.

**Operaciones generadas por un  $C_n$**

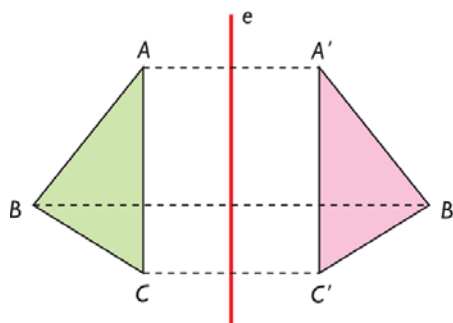
Eje de rotación	n	ángulo de giro	símbolo
Binario	2	180	$C_2$
Ternario	3	120	$C_3$
Cuaternario	4	90	$C_4$
Orden 5	5	72	$C_5$
Senario	6	60	$C_6$

**Operación de simetría  $\hat{C}_3$**



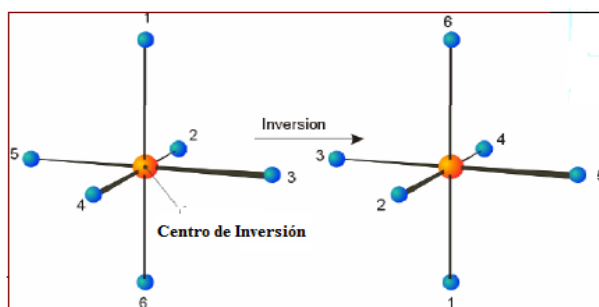
Lado izquierdo las operaciones de simetría generadas por  $C_n$ . Lado derecho operación de simetría  $C_3$ .

**Reflexión [ $\sigma$ ]:** Esta operación se lleva a cabo a través de un plano (plano de reflexión) que produce una imagen reflejada coincidente con el objeto original.



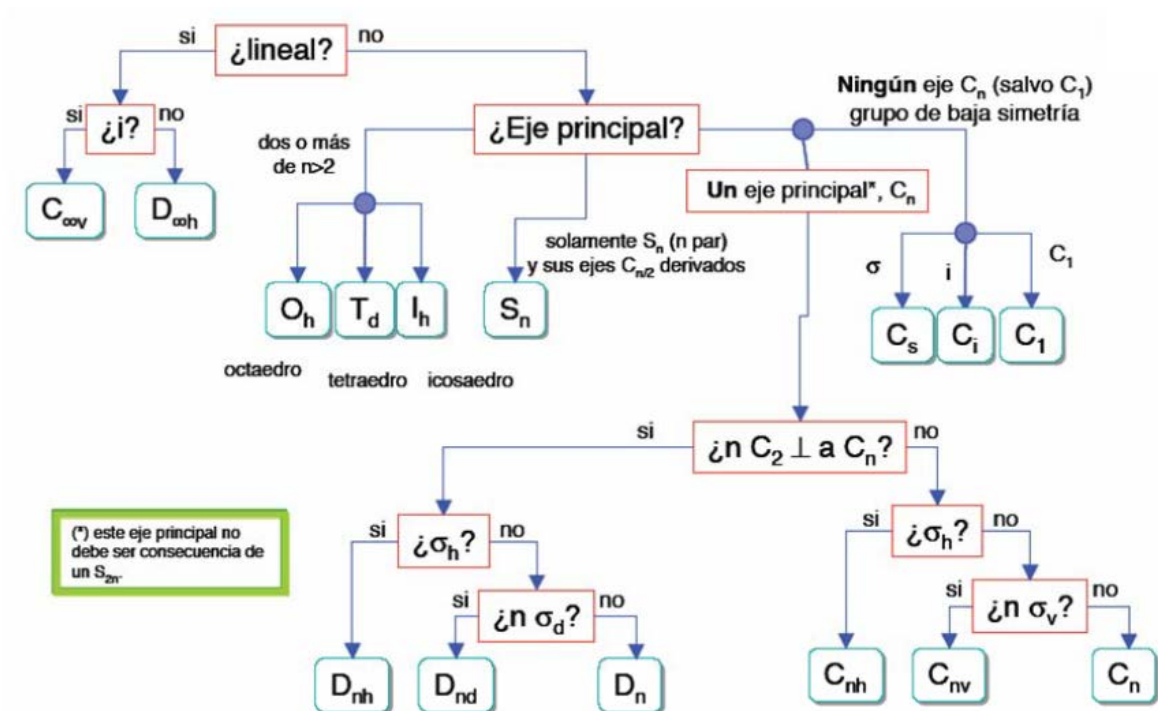
Operación de reflexión. El elemento de simetría es la línea e, que es un espejo.

**Inversión [ $i$ ]:** Es una operación que traslada un punto en una línea a través del origen (centro de inversión) a una distancia igual al otro lado del origen, de modo que transforma un punto con coordenadas (xyz) en otro con coordenadas (-x,-y, -z). Equivale a hacer una rotación de  $180^\circ$  seguida de una reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación.



Operación de simetría inversión

Diagrama de asignación de grupo puntual de simetría.



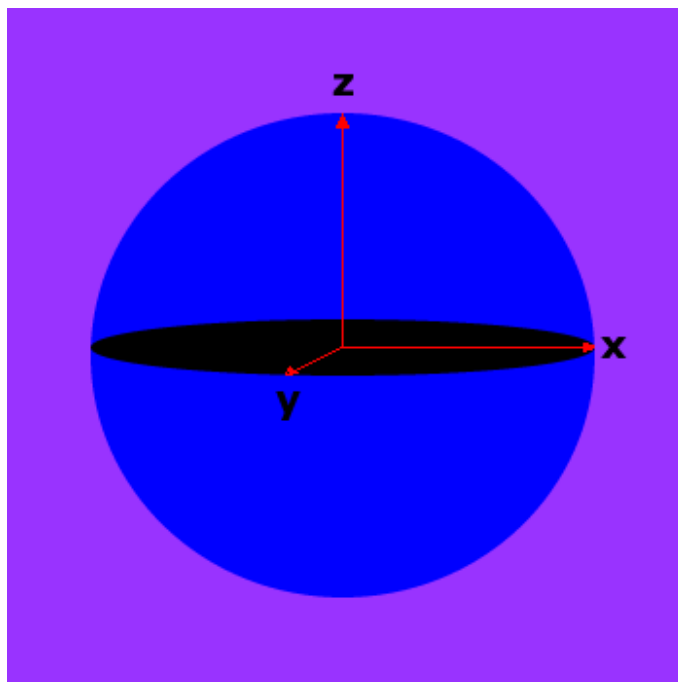
## Apéndice F. Simetría (Tablas de Caracteres)

Los números, caracteres, que indican los cambios de una propiedad de una molécula, por ejemplo, una vibración, por acción de las operaciones de simetría, se presentan en una fila de una tabla llamada tabla de caracteres y se llama representación irreducible. En una tabla de caracteres aparecen todas las representaciones irreducibles de una molécula. Las representaciones irreducibles pueden ser monodegeneradas, A y B, doblemente degeneradas, E o triplemente degeneradas T.

Las operaciones de simetría que se aplican a cada molécula pueden también aplicarse a algunas funciones o variables asociadas con ella, por ejemplo las coordenadas cartesianas, las funciones orbitales atómicas o moleculares, los enlaces, la polaridad de los enlaces, el momento dipolar, etc. Bajo las operaciones de simetría de un grupo puntual determinado, la variable considerada se comporta de una de las formas siguientes :

1. *La variable no cambia por acción de la operación de simetría,  $\hat{R}$ . Esta acción de  $\hat{R}$  puede representarse por un número; en este caso seleccionaremos el número 1.*
2. *La variable se invierte por acción de  $\hat{R}$ . En este caso representaremos el resultado de la acción por -1.*
3. *Por acción de la operación, la variable se transforma en otra variable. El resultado se representará entonces por esta última variable.*

Las representaciones mencionadas pueden ilustrarse aplicando algunas operaciones de simetría a las coordenadas mostradas en la **Figura 1.8**.



80

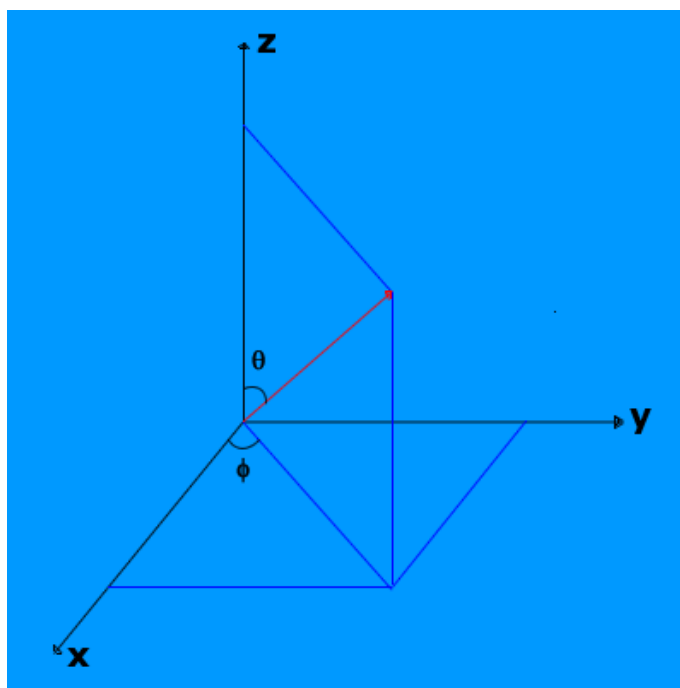


Figura 1.8. Representación de las coordenadas,  $C$ , a las cuales se aplican las operaciones de simetría.

La **Tabla 1.3.** ilustra los resultados de la aplicación de algunas operaciones de simetría,  $\hat{R}$ , sobre las coordenadas C.

**Tabla 1.3. Aplicaciones de operaciones de simetría  $\hat{R}$  sobre algunas coordenadas C.**

$\hat{R}$	C					
	x	y	z	r	q	j
E	1	1	1	1	1	1
$C_{2z}$	-1	-1	1	1	1	p + j
$C_{4z}$	y	-x	1	1	1	p/2 + j
I	-1	-1	-1	1	p - q	p + j
$\sigma_{xy}$	1	1	-1	1	p + q	1
$\sigma_{xz}$	1	-1	1	1	1	2p - j
$\sigma_{yz}$	-1	1	1	1	1	p - j

Puede considerarse ahora el efecto de aplicar las operaciones de simetría de la molécula de agua (grupo  $C_{2v}$ ) sobre las funciones orbitales del átomo de oxígeno. El resultado se ilustra en la **Tabla 1.4.**

**Tabla 1.4. Representación de las operaciones de simetría del grupo  $C_{2v}$  sobre algunas funciones orbitales.**

Orbitales	$\hat{R}$			
	E	$C_2$	$\sigma_{v(xz)}$ *	$\sigma_{v(yz)}$
s	1	1	1	1
$2p_x (=x)$	1	-1	1	-1
$2p_y (=y)$	1	-1	-1	1
$2p_z (=z)$	1	1	1	1
$3d_{xy} (=xy)$	1	1	1	-1

\*  $\sigma_{v(xz)}$  es el plano de la molécula

En la tabla anterior se observa que las propiedades de simetría de los orbitales pueden representarse por los conjuntos de números que se han obtenido, los cuales indican el comportamiento de una función al aplicar las diferentes operaciones de simetría del grupo. Los conjuntos de números que se obtienen para algunos orbitales son idénticos, lo que indica que sus propiedades de simetría bajo las operaciones de simetría del grupo  $C_{2v}$  son las mismas. Tal es el caso, por ejemplo, de los orbitales  $2s$ ,  $2p_z$ ,  $3d_z^2$  y  $3d_{x^2-y^2}$ .

También se observa que se han obtenido cuatro conjuntos de números diferentes y fácilmente puede comprobarse que sea cual sea el orbital considerado, no se encuentra un conjunto de números diferentes a los cuatro ya encontrados, lo cual se resumen en la **Tabla 1.5.:**

Tabla 1.5. Conjunto de caracteres del grupo  $C_{2v}$ 

E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	
1	1	1	1	z
1	1	-1	-1	xy
1	-1	-1	1	y
1	-1	1	-1	x

Cada fila de números o caracteres se denomina una representación del grupo y puede designarse por símbolos como  $A_{1g}$ ,  $B_2$ , etc., cuyo significado se explicará más adelante.

En una forma un poco más precisa, cada fila de números de la tabla anterior se conoce como una representación irreducible.

La tabla completa, que incluye los símbolos utilizados para designar cada representación se conoce como **Tabla de Caracteres**, y en el caso del ejemplo es la mostrada en la **Tabla 1.6**.

Tabla 1.6. Tabla de caracteres del grupo  $C_{2v}$ 

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	
$A_1$	1	1	1	1	z
$A_2$	1	1	-1	-1	xy
$B_1$	1	-1	1	-1	x
$B_2$	1	-1	-1	1	y

Puede entonces decirse que el conjunto de números de la primera fila es la "**representación irreducible  $A_1$  del grupo puntual  $C_{2v}$** ". Se dice "del grupo puntual  $C_{2v}$ " porque este conjunto de representaciones irreducibles corresponde únicamente al grupo puntual  $C_{2v}$  y por esta razón la tabla se identifica en la esquina superior izquierda.

Al examinar una tabla de caracteres completa se distinguen cuatro partes principales. Puede tomarse como ejemplo la del grupo  $C_{3v}$ , mostrada en la **Tabla 1.7**.

Tabla 1.7. Tabla De Caracteres Del Grupo  $C_{3v}$ 

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	z	$X^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
E	2	-1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy)(xy,yz)$

II

I

III

IV

**Área I:** En el encabezamiento se anotan las operaciones de simetría agrupadas en clases, puesto que todas las operaciones de la misma clase presentan los mismos caracteres. En la parte inferior se encuentran los caracteres de las representaciones irreducibles del grupo. En todos los casos se cumple que el número de representaciones irreducibles es igual al número de clases de operaciones de simetría del grupo.

**Área II:** En ésta aparecen los nombres de las diferentes representaciones irreducibles, para lo cual se utilizan los símbolos de Mulliken. Su significado es el siguiente:

- Todas las representaciones unidimensionales se designan como **A** o **B**
- las representaciones bidimensionales se designan como **E**
- las tridimensionales, como **T**.

Las representaciones unidimensionales que son:

- simétricas (carácter +1) con respecto al eje de mayor orden se designan por **A**
- antisimétricas (carácter -1), por **B**.

El subíndice **1** indica una representación simétrica con respecto a un eje  $C_2$  perpendicular al eje de mayor orden, y el subíndice **2** indica una representación antisimétrica. Cuando no existe este eje, se utiliza como referencia un plano vertical. Algunas veces se agregan primas y dobles primas a las letras, que indican simetría y antisimetría con respecto al plano horizontal.

En los grupos en los cuales existe centro de inversión, los subíndices **g** y **u** que van a continuación de los números indican respectivamente simetría y antisimetría con respecto a éste. Estos símbolos provienen de las palabras alemanas **gerade** y **ungerade**.

Algunas veces, las letras E y T presentan subíndices, pero su uso depende de algunos criterios matemáticos que no se explicarán aquí.

Aún queda por aclarar la dimensionalidad de las representaciones irreducibles. Cuando una sola coordenada o función sirve de base para obtener una representación del grupo, ésta se considera unidimensional o monodegenerada. En el ejemplo propuesto, tal es el caso de  $A_1$  y  $A_2$ . Si por el contrario, alguna operación mezcla dos coordenadas o funciones, o dicho en otra forma, si una operación convierte una coordenada o función en otra, de tal manera que las dos coordenadas conjuntas constituyen una representación irreducible, ésta es bidimensional o doblemente degenerada. En una representación tridimensional o triplemente degenerada, tres coordenadas o funciones conjuntas

constituyen una representación. La dimensión está representada por el carácter de la operación E.

**Área III:** En esta área sólo pueden encontrarse seis símbolos:

$x$ ,  $y$ ,  $z$  que representan las coordenadas y  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ , que indican las rotaciones alrededor de los ejes especificados en los subíndices, cuando éstas sirven de base para la representación irreducible.

Como se mencionó anteriormente, cualquier conjunto de funciones algebraicas o vectores sirve de base para la representación de un grupo. Una base es un vector o una función que se utiliza para generar una representación irreducible. Las bases permiten determinar la dimensionalidad de una representación porque cuando las coordenadas o funciones se indican dentro de un paréntesis, quiere decir que una se transforma en la otra por una operación de simetría, y por lo tanto la dimensionalidad está dada por el número de coordenadas o funciones que están dentro del paréntesis.

**Área IV:** En esta parte de la tabla se anotan los cuadrados y los productos binarios de las coordenadas, según sus propiedades de transformación y se interpretan en la misma forma que las funciones del área III. Con bastante frecuencia las áreas III y IV aparecen combinadas. Las funciones en coordenadas cartesianas que normalmente aparecen en el área IV de las tablas de caracteres son aquellas asociadas con las funciones orbitales d.

Vale la pena mencionar algunas propiedades interesantes de las tablas de caracteres:

- 1. La suma de los cuadrados de las dimensiones de las representaciones irreducibles es igual al orden del grupo.*
- 2. La suma de los cuadrados de los caracteres de cualquier representación irreducible es igual al orden del grupo.*
- 3. Las representaciones irreducibles son ortogonales entre sí; es decir, la suma de los productos de los caracteres para cada operación de cualquier par de representaciones irreducibles es igual a cero.*
- 4. Para una representación dada, los caracteres de todas las matrices correspondientes a las representaciones de la misma clase son idénticos.*
- 5. El número de representaciones irreducibles es igual al número de clases del grupo.*



## **Bibliografía Apéndices.**

- [1][http://ocw.uniovi.es/file.php/39/1C\\_C11812\\_A/contenidos%20en%20pdf%20para%20descargar/25.pdf](http://ocw.uniovi.es/file.php/39/1C_C11812_A/contenidos%20en%20pdf%20para%20descargar/25.pdf)
- [2][http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_01.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_01.html)
- [3]<http://materias.fi.uba.ar/6210/Difracci%C3%B3n%20de%20Rayos%20X.pdf>
- [4][http://www.upct.es/~dimgc/webjoseperez/DOCENCIA\\_archivos/Aplicaciones\\_DX\\_Apuntes\\_y\\_ejercicios.pdf](http://www.upct.es/~dimgc/webjoseperez/DOCENCIA_archivos/Aplicaciones_DX_Apuntes_y_ejercicios.pdf)
- [5] [http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000189\\_2/html/simetria-tablas-de-caracteres.html](http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000189_2/html/simetria-tablas-de-caracteres.html)