

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA



PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FE POR ABLACIÓN LASER

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por la Br. Mayreli del Valle Flores Limpio, para optar al título de LICENCIADA EN QUÍMICA

Caracas, Mayo de 2012

Agradecimientos

Principalmente le agradezco a Dios, a la Virgen y a todos los Santos por darme la vida, salud y sabiduría necesaria que hicieron que pudiera cumplir esta meta trazada por mí.

A mi MADRE por ser mi ejemplo a seguir, por apoyarme, por confiar en mí y cuidarme siempre a pesar de la distancia, a ti te debo todo lo que soy.

A mi PADRE por ser un grandioso padre el mejor del mundo, por cuidarme, estar siempre pendiente de mí, y apoyarme para poder cumplir esta meta.

A mi HERMANA por ser mi mejor amiga, por siempre aconsejarme y cuidarme, y por esas dos sobrinas hermosas (Antonella y Anabella) que me diste que me alegran la vida.

A mi HERMANO por ser mi bebe, el mejor hermanito del mundo, mi mejor amigo, por siempre cuidarme y estar pendiente de mi.

A ustedes le dedico este gran logro, LOS AMO INFINITAMENTE, gracias a ustedes y a su apoyo, lo pude lograr.

Este logro también se lo dedico a mi ABUELA, por todos sus consejos sabios y la manera incondicional de querernos a todos y ser el pilar fundamental de la familia. Abuela eres la mejor de todas TE AMO.

También quiero agradecer a Mi Tía Omaira por ser mi segunda Madre y siempre estar pendiente de mí y cuidarme aquí en caracas. Lalito gracias por todo, Te Quiero Muchísimo.

Gracias a mis tutores Yosmery Vitta y Vincent Piscitelli por guiarme y darme todos los conocimientos y las herramientas necesarias para poder lograr esta meta y por el apoyo y la paciencia brindada. También quiero agradecer a los profesores Jimmy Castillo y Hector Gutiérrez, por brindarme su ayuda.

A los mojoncitos de láser (Karina, Virginia) por la compañía, el cariño, el apoyo y la ayuda que me brindaron a pesar del poco tiempo de conocernos, se les quiere chicas.

A mis Amigas Jeniree y Marie las quiero muchísimo, le doy gracias a la vida y a la UCV por haberlas conocido, sin ustedes esta etapa de mi vida hubiese sido muy aburrida jajaja.

A mi querido amigo Juan gracias por tu apoyo incondicional, por siempre estar ahí cuando necesitaba tu ayuda, eres una persona excepcional, y una persona muy especial, Te Quierooo.

A toda mi FAAAAMIIIIIIIIIIAAAA gracias por su apoyo incondicional y estar siempre pendiente de mi y por todas sus oraciones y bendiciones que me dieron para que todo saliera súper bien. GRACIIIAS Los Quiero Muchísimo.

Por último a mis amigas y amigos del alma y de la vida, muchas gracias por todo el apoyo, por ser mis amigas y por ser parte de mi vida. Las quierooooo ahora siiiii LO LOGREEEEE.

Resumen

La producción de Nanopartículas de Fe en medio acuoso se caracteriza por su facilidad de agregación y fácil oxidación lo que trae consigo la pérdida de sus propiedades magnéticas. Esto tanto por métodos químicos como físicos en general. Dado el notable interés de la aplicación de Nps de Fe en campos como la medicina, la remediación, entre otros. Es muy importante realizar estudios respecto a la producción y caracterización de estas Nps, debido que no están bien descritos y sus propiedades se pueden modificar y manejar a conveniencia según su proceso de obtención, de allí que el objetivo principal de este estudio fue producir y caracterizar las Nps de Fe mediante la técnica de Ablación Láser. Se pretende comparar la producción de Nanopartículas de Fe (Nps Fe) por la Técnica de Ablación Láser en Solución (ALES) y mediante arrastre de las partículas con un gas inerte (ALAGI). Estos procedimientos presenta un gran número de ventajas: son verdes, sencillas, económicas, rápidas y sensibles, disminución del uso de reactivos y solventes, análisis en un menor tiempo y reducción de costos.

Las condiciones experimentales utilizadas para ambos procedimientos fueron las siguientes: $E_{\text{láser}}$: 30 mJ/seg, tiempo del pulso: 9 ns, Irradiancia del laser $I_{532}=0,24732 \text{ GW/cm}^2$ $I_{1064}=0,36386 \text{ GW/cm}^2$, tiempo de ablación fue de: 10 - 30 min y las partículas fueron obtenidas en una solución acusa a pH= 0 - 1. Adicionalmente se utilizó para ALAGI gas de arrastre Ar con un Flujo: 50 mL/ min.

Las Nps de Fe obtenidas, mostraron un espectro de absorción con una banda ancha de RPS en el rango de (300-380) nm por ambos procedimientos, presentando un diámetro promedio de 25 nm por ALES y 10 nm por ALAGI.

Índice de Figuras

Figuras	Páginas
Figura 1. Comparación de tamaño.....	5
Figura 2. Modelo de Interacción Electromagnética (REM) con una Np Metálica.....	10
Figura 3. Modelo conceptual de la AL.....	11
Figura 4. Representación esquemática del proceso de AL.....	13
Figura 5. Imagen de cráter producido por la ablación láser de una superficie.....	13
Figura 6: Imagen TEM de Nps de magnetita (Fe_3O_4) y de Nps core-shell ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$).....	15
Figura 7. Espectro de Absorción de Nps de Fe dispersas en agua.....	18
Figura 8. Montaje Experimental para la generación de Nps (ALES).....	21
Figura 9. Montaje Experimental para la generación de Nps (ALAGI).....	23
Figura 10. Montaje Experimental para realizar las medidas de DLS y caracterizar el tamaño de las Nps de OxFe.....	26
Figura 11. Programa para la adquisición de datos, distribución de Nps y sus diámetros medios e hidrodinámicos.....	26
Figura 12. Elementos del equipo empleado para la obtención de espectros de absorción UV-Vis de las Nps de OxFe generadas.....	27
Figura 13. Diagrama General del Microscopio de Fuerza Atómica.....	28
Figura 14. Equipo de Microscopía de Fuerza Atómica “The Dimension Edge”.....	28
Figura 15. Representación grafica del proceso de enfriamiento de las Nps formadas por ablación láser	30
Figura 16. Espectro de UV- Visible de Nps Fe a diferentes flujos de gas.....	31
Figura 17. Grafico de comparación a diferentes flujos de gas en función del máximo de Absorbancia.....	32

Figura 18. Grafico de comparación a diferentes flujos de gas En función del diámetro de partícula.....	33
Figura 19. Espectros UV-Visible de Nps Fe generadas por la ALAGI a diferentes tiempos de ablación.....	34
Figura 20. Espectros UV-Visible de Nps Fe generadas por la ALES a diferentes tiempos de ablación.....	36
Figura 21. Espectros UV-Visible obtenidos mediante la técnica ALAGI utilizando diferentes longitudes de onda (λ) del laser.....	37
Figura 22. Representación grafica de la distribución de tamaño a dos diferentes longitudes de onda (λ) del laser (ALAGI).....	38
Figura 23. Micrografía de las Nps de Fe.....	39
Figura 24. Espectros UV-Visible obtenidos mediante la técnica ALES utilizando diferentes longitudes de onda (λ) del laser.....	40
Figura 25. Representación grafica de la distribución de tamaño a dos diferentes longitudes de onda (λ) del laser (ALES).....	41
Figura 26: Espectros UV-Visible del comportamiento a corto y a largo plazo de las Nps de Fe.....	43

Índice de Tablas

Tablas	Páginas
Tabla 1: Condiciones experimentales de Ablación.....	23
Tabla 2. Comparación de las técnicas ALES y ALAGI.....	42

Índice de Contenido

1. Introducción	1
2. Fundamentos Teóricos	4
2.1 Nanotecnología.....	4
2.2 Nanopartículas.....	5
2.2.1 Generación y Caracterización	7
2.2.2 Propiedades Ópticas de las Nps.	8
2.2.3 Aplicaciones	10
2.3 Ablación Láser Como Fuente Generadora de Nps	11
2.4 Nanopartículas de Fe.....	14
Antecedentes	15
4. Objetivos	19
4.1 Objetivo General.....	19
4.2 Objetivos Específicos.....	19
5. Metodología Experimental	19
5.1 Reactivos y Solventes.....	19
5.2 Materiales	20
5.3 Equipos.....	20
5.4 Procedimiento Experimental	20
5.4.1 Generación de Nps de Fe por ALES	21
5.4.2 Generación de Nps de Fe por ALAGI.....	22
5.4.3 Optimización de variables.....	24
5.4.4 Estabilidad de las Nps de Fe en el tiempo	25
5.4.5 Caracterización de las Nps.....	25
6. Resultados y Discusión de Resultados	29

6.1 Generación de Nps de Fe	29
6.2 Optimización de Variables	30
6.2.1 Flujo de gas inerte	31
6.2.2 Tiempo de Ablación.....	33
6.2.3 Longitud de onda del Láser (λ).....	37
6.3 Comparación de ambas técnicas ALES Y ALAGI.....	41
6.4 Estabilidad de las Nps en el tiempo.....	42
7. Conclusiones	44
8. Referencias Bibliografía	45

1. Introducción

La Nanotecnología está en todo lo que nos rodea y sus efectos pueden apreciarse en productos de uso cotidiano como los ordenadores, los cosméticos, los móviles, los refrigeradores o los automóviles. Esta rama de la ciencia y la tecnología ha generado modificaciones trascendentales en los comportamientos económicos y sociales a escala mundial.¹ La nanotecnología presenta un área de sumo interés como es la síntesis de las nanopartículas con la finalidad de manipular y controlar de forma conveniente el tamaño y forma de las partículas según su aplicación. Por ejemplo, en campos como la física, química, biología, ingeniería, ciencia de los materiales, biotecnología, medicina, industria, electrónica, etc.

Las Nps se definen por tener dimensiones que se encuentran en el rango de la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nm. Pueden ser encontradas en forma de aerosoles (sólidos o líquidos en el aire), suspensiones (sólidos en líquidos) o como emulsiones (líquidos en líquidos). Cabe destacar que las Nps tienen diferentes formas de interactuar unas con otras. Pueden permanecer libres o agruparse dependiendo de las fuerzas de interacción atractivas o repulsivas entre ellas. Ofrecen varias ventajas potenciales como una elevada área superficial específica, elevada reactividad superficial, y flexibilidad de utilización. Las Nps se clasifican de acuerdo a su origen de composición: Nps de origen natural y Nps generadas por la actividad humana.²

Las Nps pueden generarse por métodos químicos como la co-precipitación, descomposición térmica, síntesis hidrotérmica, micro-emulsión y síntesis sonoquímica, desplazamientos de ligandos en complejos organometálicos entre otros; y por métodos físicos como la molienda mecánica de partículas micrométricas, la nanolitografía, la pulverización catódica y la Ablación Láser (AL). Esta última técnica consiste en un proceso de remoción de material de una superficie sólida (u ocasionalmente líquida), irradiándola con un láser y fue la que se utilizó en esta investigación para obtener las Nps Fe.³

La Ablación Laser depende de numerosos parámetros que están interrelacionados. En un supuesto ideal, cada pulso láser debería arrancar una cantidad reproducible de muestra y la relación entre la profundidad y el número de pulsos debería ser lineal. Sin embargo, en la práctica la velocidad de AL real depende del material y de diversos parámetros críticos, tales como: tipo de láser, irradiancia, relación diámetro/profundidad y fenómenos de fraccionamiento.⁴

Seguidamente, después que las Nps son generadas tienen que ser caracterizadas por equipos que realizan la medición y distribución del tamaño de las mismas, el cual es tan reducido que solo pueden ser detectadas por Microscopios Electrónicos como por ejemplo el de fuerza atómica, que adicionalmente suministra información sobre la morfología y la estructura de los átomos que se aglomeran en las partículas. La técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DLS), es típicamente empleada en la medición de distribución de tamaño de partículas, puede medir partículas menores a 1nm, obteniéndose buenos resultados.³ Respecto a las propiedades ópticas de las Nps metálicas estas se siguen mediante espectroscopia de absorción molecular UV-Visible haciendo uso de las propiedades de plasmón superficial. Estas técnicas fueron empleadas para la caracterización de las Nps generadas por AL.

Actualmente las nanopartículas de Hierro y sus óxidos [hematita (R-Fe₂O₃), maghemita (C-Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄)] se caracterizan por presentar una considerable reactividad química, debido a su elevada superficie específica, la cual es del orden de 30 m²/g. Estas Nps metálicas han recibido una considerable atención debido a sus aplicaciones magnéticas, eléctricas, como catalizadores pigmentarios, en la biomedicina, en el tratamiento de contaminantes, en la remediación.⁵

La información sobre la síntesis de Nps de Fe y sus propiedades, así como también los métodos de caracterización, son limitadas y/o no han sido bien documentados, lo cual se convierte en un problema importante debido al interés en estas. Por tal motivo el objetivo principal de este trabajo de investigación es desarrollar un proceso óptimo de generación y caracterización de Nps de Fe. Para esto se utilizaron dos procedimientos de producción de las partículas, el primero realizando la Ablación Laser en Solución (ALES) y la segundo realizando la Ablación Laser con Arrastre de Gas Inerte (ALAGI). La eficiencia de estos procedimientos se comparó mediante la evaluación de las propiedades ópticas de plasmón superficial y de la distribución de tamaño de partículas exhibidas por las Nps de Fe. Según los resultados el procedimiento ALAGI obtuvo las partículas de menor tamaño (10 nm) y por ALES se obtuvo una mayor absorbancia de los espectros de UV-Visible.

2. Fundamentos Teóricos

2.1 Nanotecnología

La nanotecnología se encarga del estudio y creación de materiales, componentes, dispositivos y sistemas a escala nanométrica, juega un papel importante a nivel mundial en cuanto a la investigación y desarrollo científico, industrial y social se refiere.⁶ La Nanotecnología se basa en reconocer que las partículas con tamaños inferiores a 100 nanómetros (1 nanómetro = 10^{-9} metros) que confieren nuevas propiedades químicas y físicas y nuevos comportamientos.⁷ Cuando las dimensiones de las partículas son del orden del nanómetro, o milésima de micra, el número de átomos que las constituyen es del orden de centenas. La mayoría de ellos se encuentran situados en la superficie de las partículas. Las propiedades físicas, químicas y ópticas de estas partículas son muy distintas de las que se observan en una partícula de tamaño normal o macroscópico con la misma composición química.⁸

Actualmente una de las ramas más activas dentro de la nanotecnología es la síntesis de nanomateriales (nms), los cuales presentan propiedades físicas y químicas singulares. Lo que se atribuye a dos factores principales: la elevada relación de átomos en su superficie y la distribución de la estructura electrónica en Nms metálicos y semiconductores. También se caracterizan por presentar cambios drásticos en la reactividad, punto de fusión, potencial de reducción y propiedades ópticas que son dependientes del tamaño y forma del material a escala nano.

La fabricación de los Nms trae consigo aplicaciones en diferentes campos como en las telecomunicaciones, la medicina, en las ciencias aplicadas, el transporte, la agricultura y la industria en general.

Por otra parte se puede señalar, que las nanopartículas son nanomateriales, que presenta una primordial importancia en el desarrollo de la nanotecnología, por tener una alta razón superficie/volumen, y presentar diversas aplicaciones debido al cambio de sus propiedades ópticas con respecto a sus características morfológicas.⁶

2.2 Nanopartículas

Las Nps se definen por tener dimensiones que se encuentran en el rango de la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nm. Pueden ser encontradas en forma de aerosoles (sólidos o líquidos en el aire), suspensiones (sólidos en líquidos) o como emulsiones (líquidos en líquidos). Cabe destacar que las Nps tienen diferentes formas de interactuar unas con otras. Pueden permanecer libres o agruparse dependiendo de las fuerzas de interacción atractivas o repulsivas entre ellas. En la Figura 1 se presenta una imagen comparativa del tamaño de las Nps con respecto a compuestos macro, se interpreta que el tamaño de una Np es comparable en escala a lo que es el tamaño de un balón de futbol a las dimensiones del planeta tierra.

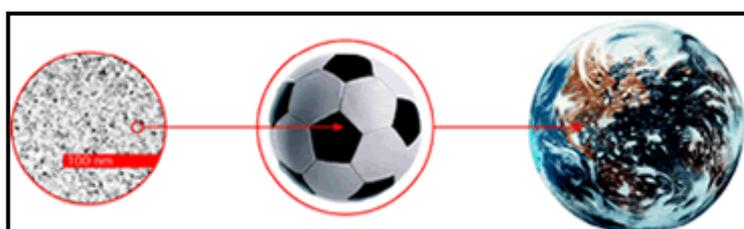


Figura 1: Comparación de tamaño.⁹

En comparación con las partículas convencionales a escala macro, las Nps ofrecen varias ventajas potenciales. Entre éstas se incluyen una elevada área superficial específica, elevada reactividad superficial, y flexibilidad de utilización. Como resultado de estas propiedades, las Nps reaccionan muy rápidamente con una gran variedad de oxidantes en agua, incluyendo oxígeno disuelto, materia orgánica natural y agua.

Sin embargo, es importante señalar que las Nps no son termodinámicamente estables siendo necesario aislarlas con matrices orgánicas o inorgánicas, teniendo como resultado la obtención de nanocompuestos donde es posible aprovechar tanto las propiedades particulares de las Nps como las de la matriz en la cual se encuentran dispersas.¹⁰

A continuación clasificaremos a las Nps de acuerdo a su origen de composición:

- Nps de origen natural
Algunas son de origen biológico (virus y bacterias) y otras son de origen mineral o medioambiental (polvo de arena del desierto o las nieblas y humos derivados de la actividad volcánica o de los fuegos forestales).
- Nps generadas por la actividad humana
Las Nps consecuencia de la actividad humana pueden ser generadas de formas involuntaria o deliberada:

Las Nps producidas de forma involuntaria son las que se producen en ciertos procesos industriales bien conocidos, tales como la pirolisis a la llama del negro de carbono, producción de materiales a gran escala por procedimientos a altas temperaturas (como el humo de sílice, partículas ultrafinas de óxido de titanio y metales ultrafinos), procesos de combustión (diesel, carbón), obtención de pigmentos, o en procesos domésticos (barbacoas, humos de aceite). Las Nps generadas deliberadamente se producen mediante las llamadas nanotecnologías.²

En la actualidad, para mejorar la reactividad de las Nps, se procede a aumentar el área superficial específica del material con relación a su volumen; es decir, con la misma masa total de material reactivo se consigue una mayor masa de éste disponible para reaccionar.

2.2.1 Generación y Caracterización

Los métodos de fabricación principal de Nps, pueden clasificarse como físicos y químicos. Los métodos químicos consisten en un crecimiento en el número de Nps en un medio líquido donde se lleva a cabo una reacción química por ejemplo: reducción de sales del metal en presencia de agentes estabilizantes, típico para Nps de cualquier metal. Otros métodos más específicos incluyen la co-precipitación, descomposición térmica, síntesis hidrotérmica, micro-emulsión y síntesis sono-química, desplazamientos de ligandos en complejos organometálicos, Reducción de metales de transición usando reductores (NaBH_4 , hidrazina, dimetilformamida), etc. Los métodos físicos más populares, son la molienda mecánica de partículas micrométricas, la nanolitografía, la pulverización catódica y la Ablación Láser (AL). Esta última técnica consiste en un proceso de remoción de material de una superficie sólida (u ocasionalmente líquida), irradiándola con un láser y será la utilizada, en esta investigación para obtener las Nps Fe.³

Las Nps metálicas después de ser generadas tienen que ser caracterizadas, este proceso se realiza a través de la medición y distribución del tamaño de las mismas. Se mide por Microscopia Electrónica de Barrido, Transmisión y Fuerza Atómica, que permiten soportar o corroborar mediciones más exactas de la distribución de tamaño obtenidas por técnicas como la de Dispersión Dinámica de Luz la cual puede medir partículas menores a 1nm, obteniéndose buenos resultados.³

➤ Microscopio de fuerza atómica

La Microscopia de Fuerzas Atómicas (AFM) permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. Explicado de forma sencilla, se trata de una aguja minúscula (apenas 5

nanómetros) que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza de los átomos del material.¹¹

La ventaja que presenta la microscopia de fuerza atómica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma. La técnica es muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen que informan sobre propiedades funcionales tales como la conductividad eléctrica, el magnetismo o la respuesta de un material a un campo eléctrico.¹¹

➤ **Técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DLS)**

La técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DLS), consiste en hacer incidir un haz monocromático de luz, tal como un láser, sobre una solución que contiene partículas en movimiento browniano, estas provocan cambios en la dirección del haz incidente debido a la fluctuación de la constante dieléctrica en la solución, produciéndose un cambio en el campo eléctrico del haz.³ Este cambio está relacionado con el tamaño de las partículas.

Este método tiene varias ventajas: la duración del experimento es corta y está casi automatizado, de forma que para las mediciones rutinarias no es necesaria una amplia experiencia. Además, de su bajo costo, con esta técnica es posible obtener medidas absolutas de varios parámetros de interés, como peso molecular, radio de giro y la constante de difusión de traslación.

2.2.2 Propiedades Ópticas de las Nps.

Respecto a las propiedades ópticas de las Nps metálicas estas se siguen mediante espectroscopia de absorción molecular UV-Visible haciendo uso de las

propiedades de plasmón superficial. Los espectros UV-Visible suministran información acerca de los máximos de absorción de las Nps así como también de los cambios que se producen en estos máximos ya sea en su intensidad o en desplazamientos de la longitud de onda de absorción cuando las partículas interactúan con otros analitos.

Los plasmones superficiales son oscilaciones colectivas que ocurren en la interface entre conductores y dieléctricos; estos pueden ser observados de varias formas: ya sea como una libre propagación de ondas de densidad de electrones a lo largo de una superficie metálica ó como oscilaciones localizadas de los electrones sobre nanopartículas metálicas. La interacción de la luz sobre Nps metálicas, induce una oscilación coherente colectiva de los electrones libres del metal. Las oscilaciones de los electrones alrededor de la superficie de la partícula causan una separación de carga con respecto a la red iónica, formando una oscilación dipolar que es resonante con la luz incidente a una frecuencia específica que depende del tamaño y la forma de la Np. La amplitud de ésta oscilación alcanza un máximo a dicha frecuencia, denominada Resonancia de Plasmón Superficial (SPR).¹²

Los fenómenos de Resonancia de Plasmón Superficial (RPS) sobre superficies de partículas metálicas y el confinamiento cuántico en partículas semiconductoras, permiten explicar las propiedades ópticas de las Nps metálicas. El fenómeno de RPS en Nps metálicas, consiste en la interacción de un fotón con un electrón alrededor de la periferia de la Np, que produce una serie de vibraciones colectivas del resto de los demás electrones, originando el fenómeno de RPS localizada (ver figura 2). La condición a la cual esto ocurre es cuando los momentos cinéticos del fotón y del electrón son iguales. La presencia de estos modos plasmónicos ópticamente activos, originan una banda intensa de absorción y una de dispersión en la zona del espectro visible y del infrarrojo cercano.³

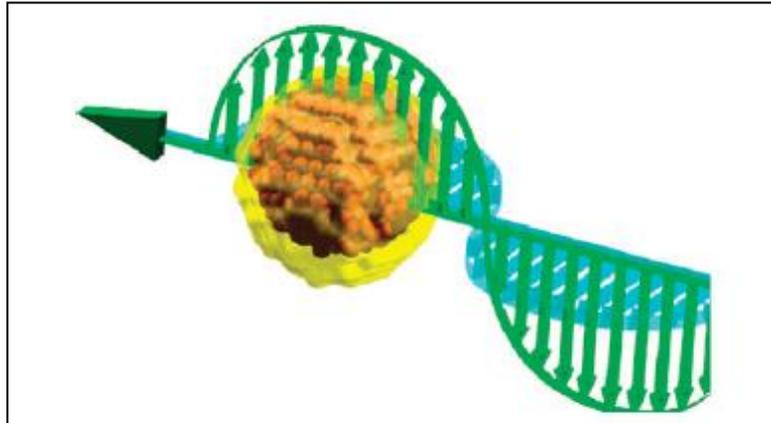


Figura 2: Modelo de Interacción de Radiación electromagnética (REM) con una Np metálica.³

2.2.3 Aplicaciones

A consecuencia de su reducido tamaño de partícula y elevada reactividad, las Nps metálicas pueden ser útiles en una gran variedad de aplicaciones al medio ambiente, como el tratamiento del suelo y de sedimentos y la descontaminación de agua, donde actúan como adsorbentes. Así pues, en cuanto a su aplicación en eliminación de contaminantes, las Nps tienen dos aplicaciones principales, inyección directa al medio contaminado o/y soportarlas en alguna clase de material para su uso como barreras reactivas. Esto se debe a su cantidad de área superficial disponible.

También se puede mencionar, que las Nps se aplican para el estudio de propiedades ópticas, magnéticas, catalíticas y electro-catalíticas, de un compuesto, un mineral, un elemento, etc. Permiten la creación de superficies y sistemas más fuertes, ligeros, limpios e “inteligentes”. En la actualidad se utilizan en la producción de lentes (cristales anti-rayas), pinturas anti-grietas, revestimientos anti-grafitis para muros, protectores solares transparentes, etc. Entre las aplicaciones médicas y biológicas, las Nps se utilizan para dirigir fármacos hacia órganos o células deseadas, por ejemplo, para encontrar y detectar tumores cancerígenos.

No obstante, las Nps pueden tener efectos dañinos sobre el ambiente y el ser humano. Esto se encuentra asociado con las propiedades de los nano-materiales, tales como área de la superficie, composición química, tamaño, forma o carga, que ejercen una influencia importante en sus propiedades toxicológicas. Por tanto, estos nanomateriales pueden ser igual o más perjudiciales que las partículas o fibras de escala no nanométrica del mismo material. La vía de entrada más común de las Nps en el organismo es la vía inhaladora, especialmente si se trata de un material poco soluble, aunque no hay que descartar la dérmica y la ingestión.²

2.3 Ablación Láser Como Fuente Generadora de Nps

El nombre de “ablación láser” se utiliza generalmente para describir la interacción explosiva láser-materia. Esta interacción implica un acoplamiento de la energía fotónica proveniente del láser con la materia, dando lugar a una serie de eventos que se encuentran fuera del equilibrio que incluyen: la vaporización, eyección de los átomos, iones, especies moleculares y fragmentos; ondas de choque, la iniciación del plasma y su expansión; y una combinación de estos y otros procesos.¹³ En la Figura 3 se presenta un dibujo conceptual de este proceso.

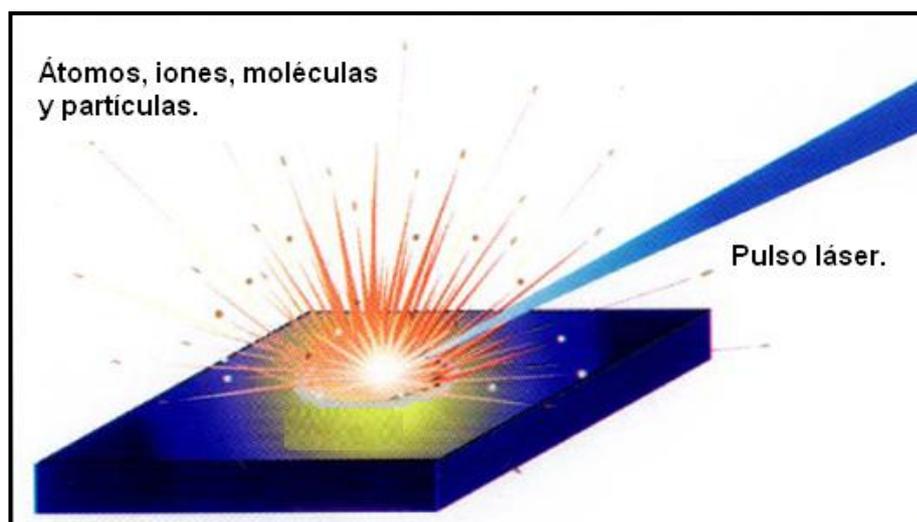


Figura 3: Modelo Gráfico Conceptual de laAL.¹³

Operacionalmente la AL es un proceso muy simple: un haz de radiación proveniente de un láser pulsado de alta potencia se focaliza sobre la superficie de la muestra lo que produce de forma instantánea que un volumen finito de la muestra se convierta en un aerosol de los constituyentes. Durante el proceso de ablación la radiación láser se absorbe por los electrones en la capa superficial de la muestra. La cantidad de radiación absorbida, así como la penetración en profundidad en la muestra depende tanto de las propiedades físico químicas de la muestra, como de las características del láser. Seguidamente los electrones de mayor temperatura abandonan la muestra de inmediato (en el orden de femtosegundos) y el resto calientan el volumen irradiado mediante colisiones con átomos de la muestra (en el orden de picosegundos). Como consecuencia, se produce una fusión de la muestra en el foco de la radiación láser y a intensidades suficientemente altas, una evaporación súbita de la muestra en forma de un plasma con electrones, iones, moléculas y aglomerados ocurre.¹⁴ En la Figura 4 se presenta las diferentes etapas que ocurren en el proceso de AL. Este se inicia por la absorción de parte del material de la radiación electromagnética emitida por el láser. Cuando la radiación láser, es absorbida en la superficie de una muestra, la energía absorbida se convierte rápidamente en calor, dando lugar a la vaporización instantánea de la muestra (ablación). La expulsión de las partículas del material da lugar a la formación de una fase de vapor encima de la superficie.

Este proceso depende de numerosos parámetros que están interrelacionados. En un supuesto ideal, cada pulso láser debería arrancar una cantidad reproducible de muestra y la relación entre la profundidad y el número de pulsos debería ser lineal. Sin embargo, en la práctica la velocidad de AL real depende del material y de diversos parámetros críticos, tales como: tipo de láser, irradiancia, relación diámetro/profundidad y fenómenos de fraccionamiento.¹⁴ En la Figura 5 se puede observar la imagen de un cráter producido por la ablación láser de una superficie sólida.

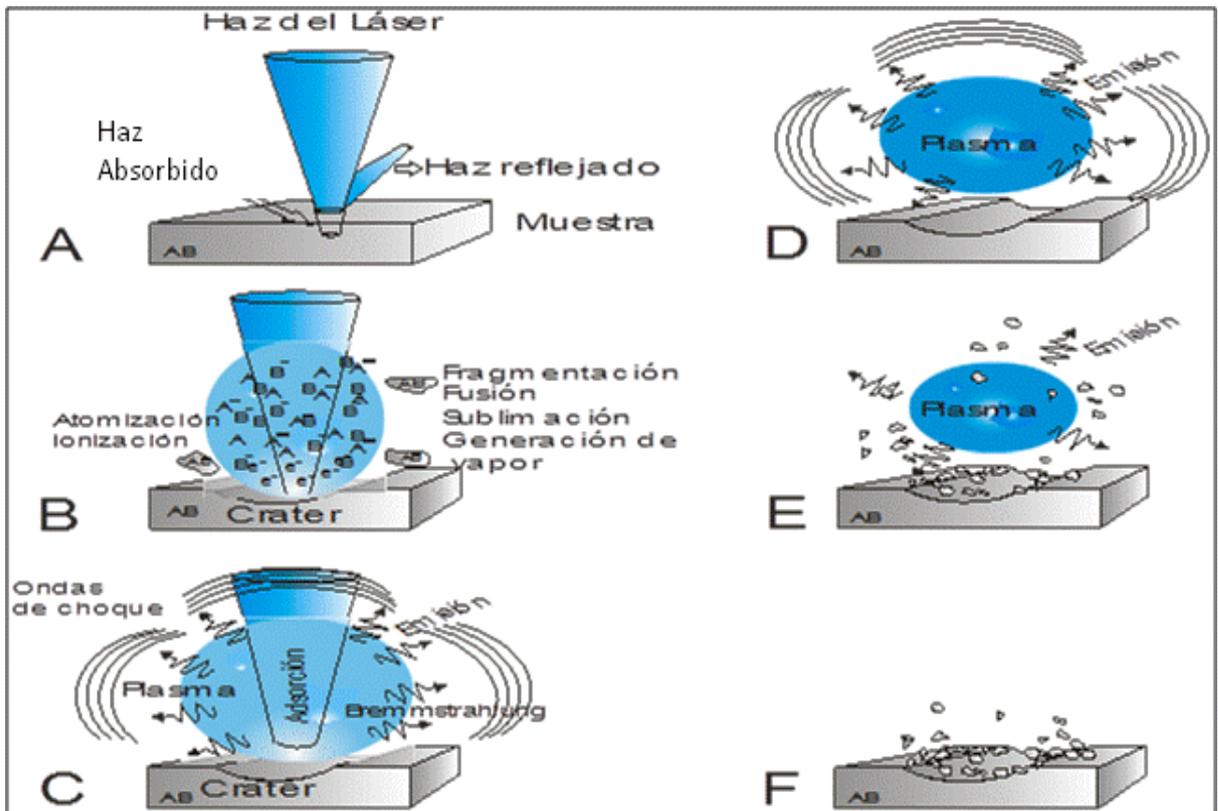


Figura 4: Presentación esquemática del proceso de AL.¹⁵

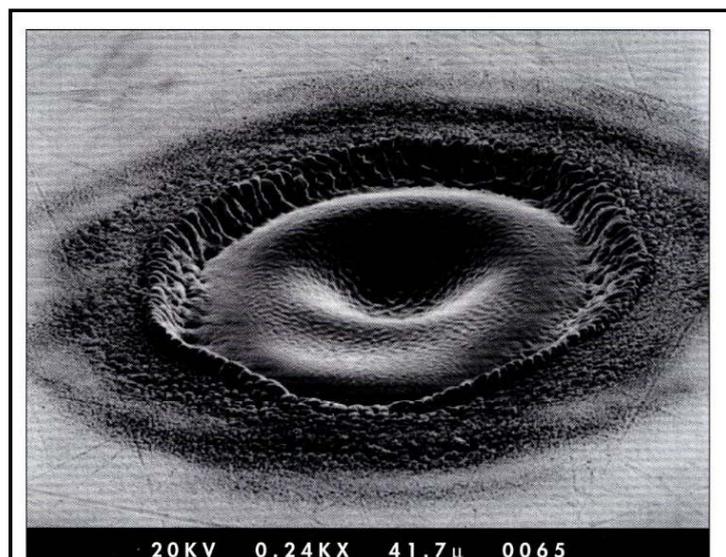


Figura 5: Imagen de cráter producido por la ablación láser de una superficie.¹³

Finalmente, la generación de Nps por AL implica un proceso de aerosol, ya que se pueden producir fácilmente en ambientes controlados. La pureza del producto en aerosol depende principalmente del gas portador y el objeto material. La AL permite un control sobre la masa removida mediante la variación de la energía del pulso y de la frecuencia. La masa de material obtenida por ablación se puede medir por el peso del aerosol recogido.

2.4 Nanopartículas de Fe

Actualmente las nanopartículas de Hierro y sus óxidos [hematita (R-Fe₂O₃), maghemita (C-Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄)] han recibido una considerable atención debido a sus aplicaciones magnéticas, eléctricas, como catalizadores pigmentarios, en la biomedicina, en el tratamiento de contaminantes, en la remediación.⁵

Las Nps de Fe, y sus óxidos Fe₃O₄ y Fe₂O₃, presentan una superficie alta con respecto al volumen, dependiendo del tamaño de la partícula.¹⁶ Debido a sus propiedades físicas, se caracterizan por presentar una considerable reactividad química debido a su elevada superficie específica, la cual es del orden de 30 m²/g.

En general, las Nps de hierro tienen la ventaja de presentar una gran reactividad, ser poderosas en la eliminación de contaminantes, y sus métodos de obtención son de bajo costo, presentan baja toxicidad, poseen una alta actividad química y pueden ser fácilmente funcionalizadas; no obstante presentan desventajas: su química coloidal hace que tengan la tendencia a aglomerarse para formar partículas de mayor tamaño, reduciendo así su elevada energía superficial.³ Y son poco estables en dispersiones acuosas debido a que se oxidan muy rápidamente en aire, lo que además le hace perder propiedades magnéticas. Las Nps de hierro también suelen obtenerse en atmosfera inerte de forma de evitar la oxidación de la misma y preservar su forma química.

Antecedentes

- **Generación y Caracterización de Nps**

Existen numerosos estudios respecto a la síntesis y caracterización de las Nps, en este sentido, P. Lloret y colaboradores,¹⁷ sintetizaron, funcionalizaron y caracterizaron Nps magnéticas cubiertas con estructura núcleo-cáscara de oro (estructura core-shell) utilizando el método de coprecipitación de las sales de Fe (III) y Fe (II) en medio alcalino. Las Nps fueron funcionalizadas con diferentes tipos de tioles (dodecanotiol, nonaditiol), aminoácidos (cisteína) y ácido 3-mercaptopropiónico. Se llevó a cabo a diferentes concentraciones, medios y tiempos de reacción. Obteniendo una distribución de tamaños de las Nps, las de menor diámetro se comportaron como dominios magnéticos unitarios, indicando que contienen un único núcleo de magnetita cubierto por una cáscara de oro. Mientras que las Nps de mayor diámetro presentaron una estructura magnética compleja, probablemente debidas a un núcleo magnético formado por un conjunto de Nps de magnetita.

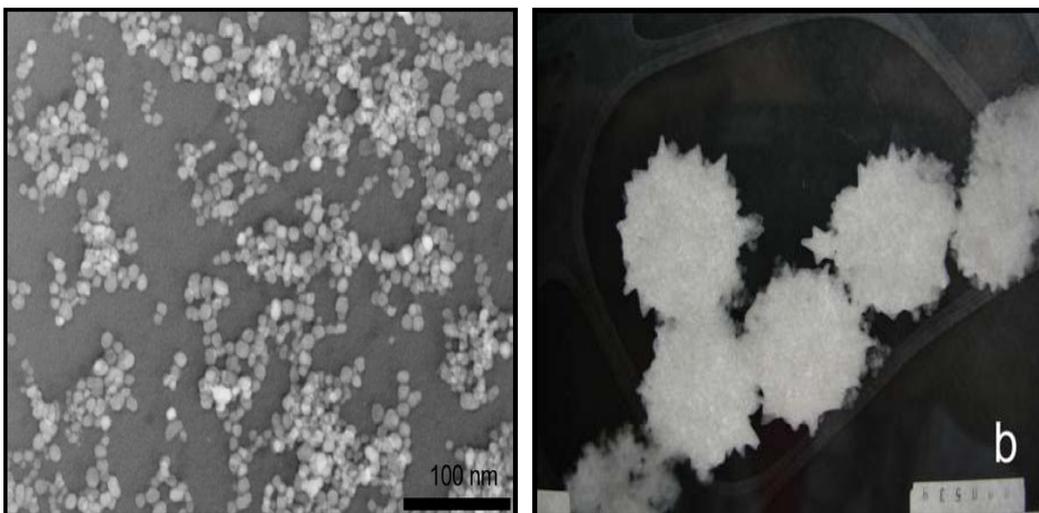


Figura 6: Imagen TEM de Nps de magnetita (Fe₃O₄) y de Nps core-shell (Fe₃O₄-Au).¹⁷

M. Ullmann y colaboradores,¹⁸ desarrollaron un sistema de generación de Nps por AL de superficies sólidas. Los aerosoles de óxidos de aluminio (Al_2O_3 -(γ)), titanio (TiO_2), hierro (Fe_2O_3), niobio (Nb_2O_5), tungsteno (WO_3) y silicio (SiO_2) se generaron en un gas portador de oxígeno como resultado de un proceso de ablación láser reactiva. Mientras que los aerosoles de oro (Au) y carbono (C) se generaron en nitrógeno mediante AL no reactivos. Manteniendo constante el sistema operativo incluyendo los parámetros de potencia del láser, frecuencia y el caudal de gas portador. Obteniendo como resultado, que el tamaño de las partículas osciló entre 4,9 y 13 nm (aproximadamente esférica) para las ocho sustancias estudiadas.

El proceso de síntesis de Nps constituye una parte fundamental en relación a las propiedades físicas y químicas que éstas presentan. Por lo que resulta conveniente citar un trabajo de investigación sobre síntesis de Nps de Fe, en tal sentido, Liu Peisheng y colaboradores,⁵ fabricaron Nps de FeO por ablación con láser de pulsos sobre una placa de hierro puro, sumergida en una solución de poli (vinilpirrolidona) y observaron la dependencia del tamaño con respecto a sus propiedades ópticas. Demostraron que el tamaño de las Nps puede ser controlado en una amplia gama de 5 a 45 nm por el agente tensioactivo (PVP) de concentración 0,01a 0,2 M. Cuan mayor es la concentración de la solución de PVP, las soluciones coloidales preparadas son más estables sin agregación durante varios días, más de 1 semana, y más de 1 mes, respectivamente, por 0,001, 0,02, y 0,1 M solución de PVP, que corresponden a los tamaños de las partículas 45, 23 y 15 nm, respectivamente, esto es debido al efecto de nivelación y la interacción repulsiva de PVP. Con respecto a la reducción del tamaño de partícula, las medidas ópticas absorción de las soluciones coloidales obtenidas exhibieron características ópticas de semiconductor. Este estudio muestra que la ablación con láser de pulsos en medio líquido es un buen método para sintetizar algunas Nps con estructuras especiales, que son difíciles de producir por otros métodos convencionales.

Posteriormente, X. Zeng y colaboradores,¹⁹ reportaron un nuevo método de generación de Npsy-Fe₂O₃ por AL pulsado de un alambre pequeño. Experimentalmente utilizaron un láser de Nd: YAG pulsado con una longitud de onda de 1064 nm para extirpar un alambre de Fe (d=0,5mm) y una muestra (a granel) de Fe, ambos en una cámara sellada con una mezcla de gas (N₂, O₂, y aire) para generar Npsy-Fe₂O₃. Con el fin de comparar el nivel de producción y los tamaños de las Nps. Dando como resultado que la producción de la AL de los diminutos alambres, fue aproximadamente ocho veces, la de la ablación con láser de los materiales a granel, de la misma composición, mientras que los tamaños de las Nps fueron básicamente las mismas en un rango de 5 – 90 nm.

Por otra parte, Parkash y colaboradores,²⁰ realizaron un estudio sobre las propiedades de Nps de Fe cerivalente obtenidas por electro-explosión de alambres. En la Figura 7, se presenta el espectro de absorción de UV-visible de las Nps de Fe en agua, se observan dos máximos de absorción principales: un pico a una $\lambda = 264$ nm el cual se atribuye a las transiciones electrónicas de los átomos de Fe y una banda ancha a 352 nm que es producto del fenómeno de resonancia plasmónica superficial. El ensanchamiento de la banda se atribuye a los efectos de confinamiento cuántico, el cual se da a medida que disminuye el tamaño de las partículas. En estas condiciones durante el proceso de absorción óptica, un número significativo de los electrones que se encuentran en los niveles de energía fundamentales de las Nps no son transferidos a los estados de mayor energía de la superficie plasmónica.

Características similares han sido reportadas por otros autores, los que indican que Las Nps que están envueltas en una cubierta de óxidos de Fe, presentan un espectro de Absorción donde aparece una banda entre 300 nm y 325 nm, la cual es asignada a los Plasmones superficiales.²⁰

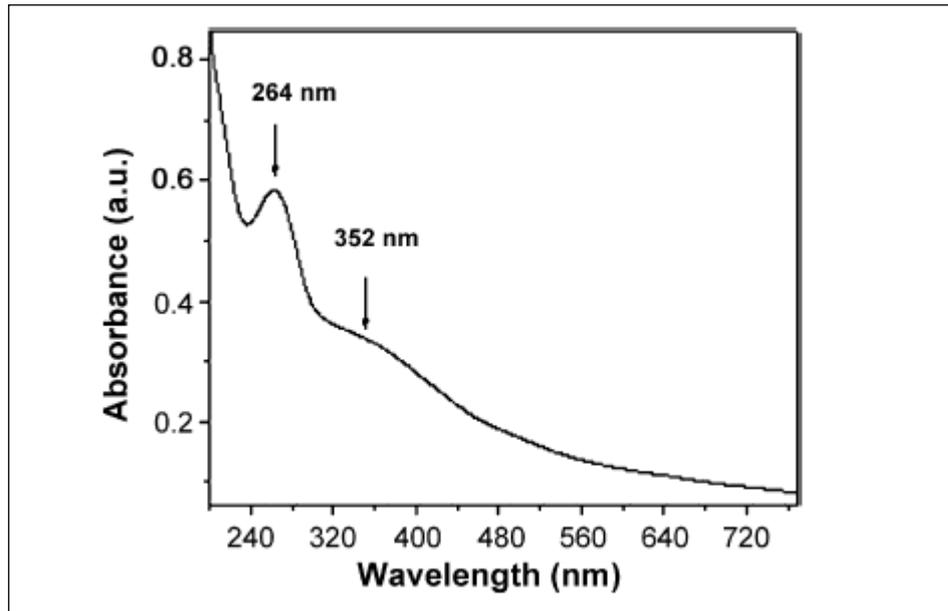


Figura 7: Espectro de Absorción de Nps de Fe dispersas en agua.²⁰

Todos los estudios citados, nos permiten ilustrar algunos de los métodos de síntesis de Nps metálicas en general, y también presentan una breve descripción sobre las propiedades ópticas de las Nps. Estos estudios fueron descritos con la intención de hacer un énfasis especial sobre la procedencia de las Nps y sus características principales.

4. Objetivos

4.1 Objetivo General

- Evaluar el proceso de producción y caracterización de Nanopartículas de Fe por Ablación Láser.

4.2 Objetivos Específicos

- Optimizar las variables experimentales para la generación de Nps de Fe, mediante la técnica ablación laser por dos procedimientos: (uno) en solución acuosa y (dos) por arrastre de las nanopartículas con un gas inerte.
- Obtener el tamaño promedio y la distribución de tamaño de partículas, utilizando las técnicas de Dispersión Dinámica de la Luz y Microscopía de fuerza atómica.
- Evaluar la resonancia Plasmónica de superficie en las Nps de Fe, por espectroscopia UV – Visible.
- Comparar los mecanismos de formación de las Nps de Fe en ambos procedimientos.

5. Metodología Experimental

5.1 Reactivos y Solventes

- Agua destilada y Agua Desionizada 18mΩ.
- Etanol absoluto.(99.8%, Sigma AldrichLaborchemikalienGmbH).
- Metanol absoluto.(99.8%,Sigma AldrichLaborchemikalienGmbH).
- Acido Clorhídrico (HCl). (37%, Sigma AldrichLaborchemikalienGmbH).
- Placa de Hierro 99% de pureza con dimensiones de (1,2x0,6x0,3) cm.
- Gas Inerte Argón.

5.2 Materiales

- Espejos Dicroicos.
- Lentes Acromáticas.
- Celdas de cuarzo marca StarnaCells.
- Viales, pipetas, micropipetas, fiolas, beakers, balones aforados y otros materiales del laboratorio.
- Filtro Millipore de 0,45 μm (Advantec CS045AS).
- Camará de vidrio con dimensiones de 6 cm de altura y 2,3 cm de circunferencia.

5.3 Equipos

- Láser Nd:YAG, (granate de itrio y aluminio dopado con neodimio; Nd: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ modelo Surelite II, con pulsos de 8 ns de duración, frecuencia de 10 Hz, de longitud de onda variable: fundamental ($\lambda=1064$ nm), segundo armónico ($\lambda= 532$ nm), y tercer armónico ($\lambda=355$ nm).
- Medidor de energía (Coherent J50, modelo FieldMax II Top).
- Espectrómetro de Adsorción Molecular y el programa para la adquisición de datos utilizados fueron UV-Vis Ocean Optics, modelo LS-I y el OOI Base32, v2.0.1.4.
- Equipo de Dispersión Dinámica de Luz diseñado en el Laboratorio de Espectroscopia Láser de la Escuela de Química (UCV).
- Microscopio de fuerza atómica “The Dimension Edge” BRUKER. Laboratorio de Espectroscopia Láser de la Escuela de Química (UCV).

5.4 Procedimiento Experimental

La producción de Nps de Fe se realizó por la técnica de ablación laser, evaluando dos procedimientos experimentales: en el primero la ablación fue en solución (ALES) y en el segundo las nanopartículas fueron arrastradas con un gas inerte (ALAGI).

5.4.1 Generación de Nps de Fe por ALES

En la Figura 8 se presenta el montaje experimental utilizado en la técnica de ALES, el haz incidente del Láser Nd: YAG ($\lambda=1064$ nm), se enfocó a través de los espejos dicróicos, los cuales funcionaron como reflectantes de dicho haz y permitiendo dirigirlo en una dirección específica. Luego, éste haz se concentró en un lente focalizador, de forma de aumentar su energía previo al proceso de AL del metal. En el vial, se encontraba la placa de Fe inmersa en 3 mL de agua, previamente acidificada con ácido clorhídrico a pH=0. Es importante que se controle el volumen de solvente, de forma de evitar las pérdidas por el sobrecalentamiento del líquido producto de la ablación; lo cual puede alterar el camino óptico del láser hacia la placa de Fe.

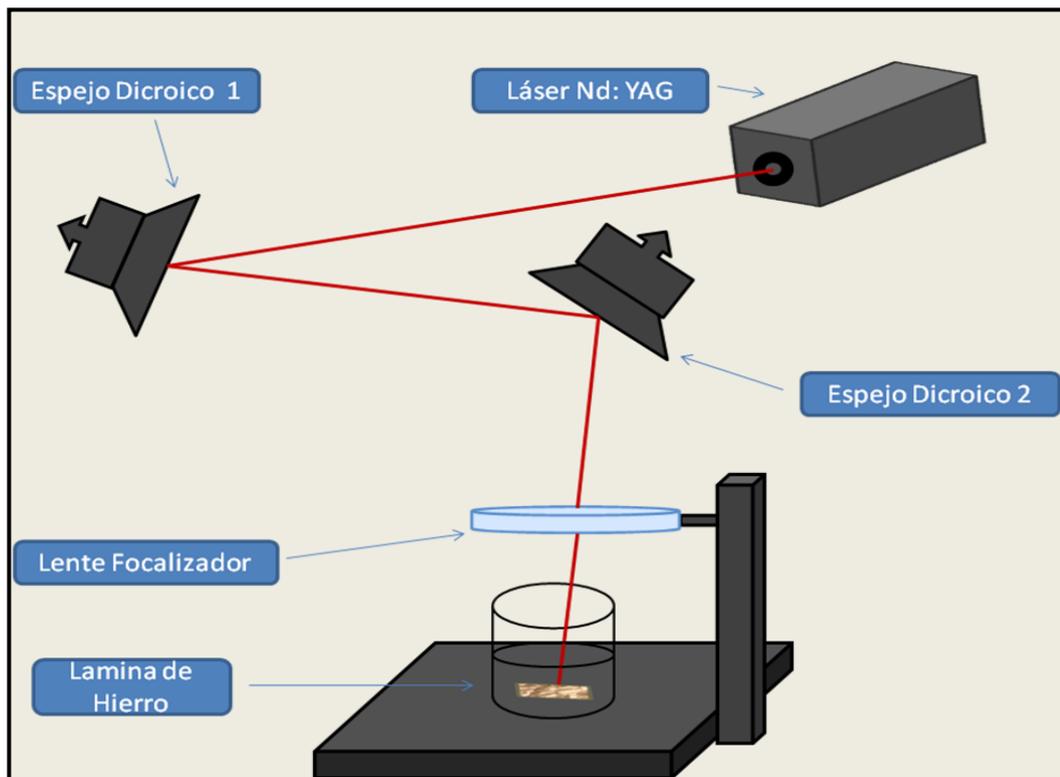


Figura 8: Montaje Experimental para la generación de Nps (ALES).

Todo el material de vidrio fue lavado con etanol y secado muy bien de manera de evitar la presencia de polvo o partículas las cuales puedan favorecer la agregación de las Nps generadas dentro del vial. Se utilizó agua destilada que se filtro a través de un filtro millipore de 0,45 μm .

A medida que el laser incidía sobre la placa metálica, la solución cambio de color, de incolora a amarillo muy claro, lo que indicaba la presencia de las Nps Fe en el medio. Una vez finalizado el proceso de ablación se retiro el vial y se trasvaso la solución con las Nps generadas a un vial limpio, seco y previamente rotulado. Por último se lavo el vial de ablación y la placa de hierro con agua destilada para ser utilizados nuevamente.

5.4.2 Generación de Nps de Fe por ALAGI

En la Figura 9 se presenta el montaje experimental para la técnica ALAGI, el haz incidente del Láser Nd: YAG ($\lambda=1064$ nm), se enfoca a través de los espejos dicroicos, los cuales funcionaron como reflectantes de dicho haz y permitiendo dirigirlo en una dirección específica. Luego, éste haz se concentra en un lente focalizador, de forma de aumentar su energía previo al proceso de AL del metal. A su vez una corriente de gas inerte (argón), pasa por la cámara sellada, donde se encuentra la placa de Fe, este flujo de gas arrastra a las Nps de Fe, las cuales se depositan en el vial que contiene agua destilada acidificada (3 mL).

Una vez finalizado el proceso de ablación se retiro el vial y se trasvaso la solución con las Nps generadas a un vial limpio, seco y previamente rotulado. Por último se lavo el vial de ablación y la placa de hierro con agua destilada para ser utilizados nuevamente.

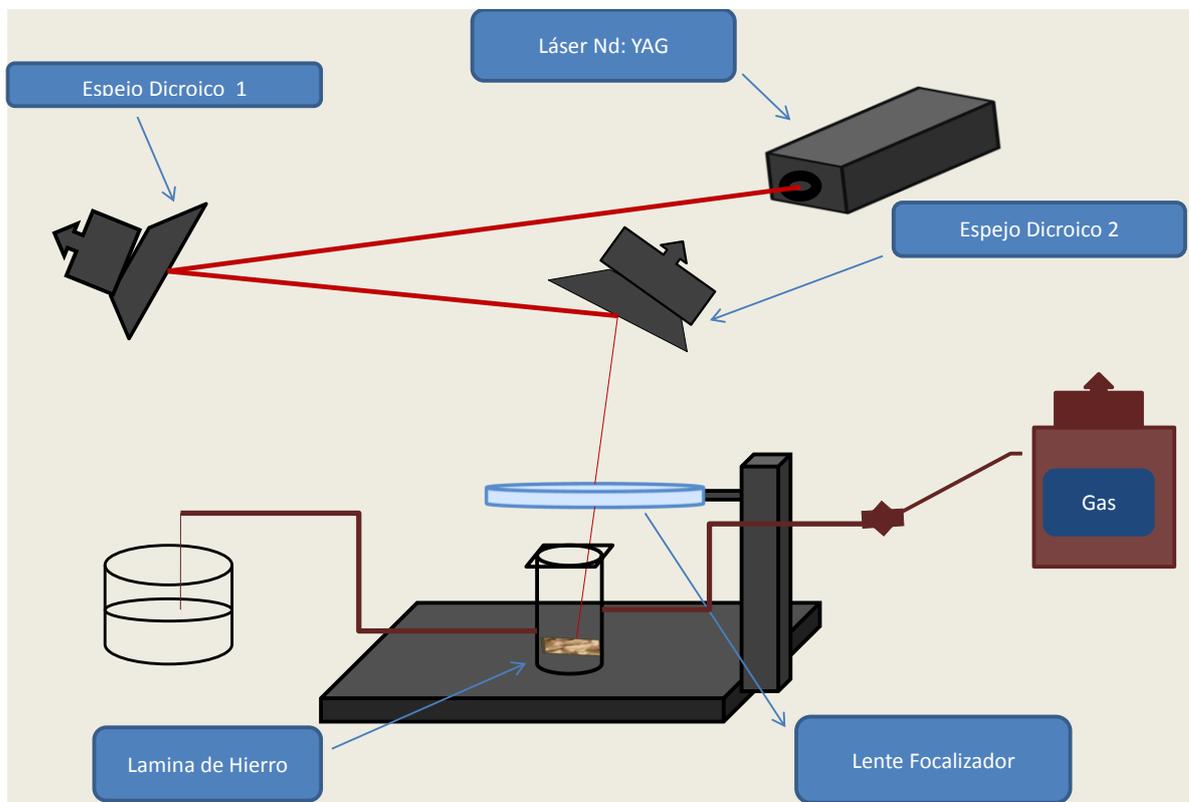


Figura 9: Montaje Experimental para la generación de Nps (ALAGI).

En la Tabla 1 se presenta las condiciones de trabajo que se utilizaron para las dos técnicas de ablación laser.

Tabla 1: Condiciones experimentales de Ablación.

Longitud de onda	Energía promedio del laser	Tiempo de Ablación	Tiempo de duración de cada pulso	Área del Spot del láser	Irradiancia del laser
532 nm	30 mJ	(10 - 30) min	9 ns	0,013478 cm ²	0,24732 GW/cm ²
1064 nm	30 mJ	(10 - 30) min	9 ns	0,009161 cm ²	0,36386 GW/cm ²

5.4.3 Optimización de variables

En la optimización del proceso de generación Nps de Fe, por ambos procedimientos ALES y ALAGI, se varían diferentes parámetros experimentales, tales como el tiempo de ablación y la longitud de onda del láser, esto con la finalidad de evaluar el impacto de dichos parámetros sobre el tamaño y las propiedades RPS de las partículas, así como también el efecto sobre su mecanismo de formación. Antes de optimizar dichas variables es necesario, ajustar el flujo de gas inerte óptimo para la generación de las Nps de Fe por ALAGI, dado que nos permite estimar de forma cualitativa la cantidad de Nps de Fe depositadas en el solvente. El procedimiento experimental se llevo a cabo generando Nps de Fe, a diferentes flujos de gas inerte (10 – 50 – 100 – 200) mL/min. Luego a cada una se les tomaron los espectros de UV-visible, la distribución de tamaño y se analizaron para comparar y determinar el flujo adecuado.

Una vez obtenido el flujo de gas inerte óptimo, se procedió a determinar el tiempo adecuado en la generación de Nps de Fe. Para esto, se llevo a cabo el siguiente procedimiento experimental: la placa de hierro se irradió por triplicado y de forma consecutiva por intervalos de 10 minutos hasta un tiempo total de 30 minutos, dejando enfriar la placa por un lapso de 5 minutos entre cada intervalo. De forma comparativa se obtuvieron las partículas bajo ablación continua de la placa de hierro, a diferentes tiempos de ablación, 10, 20 y 30 min. Finalmente se evaluó el efecto de la longitud de onda del láser sobre la absorptividad del medio, midiendo el tamaño y la distribución de tamaño de partículas de hierro. Para ello se utilizó el segundo armónico $\lambda = 532$ nm y el fundamental ($\lambda = 1064$ nm) del láser Nd-YAG, manteniendo la energía constante. En todos los experimentos, se obtuvieron los espectros de UV-visible y la distribución de tamaño de partículas.

5.4.4 Estabilidad de las Nps de Fe en el tiempo

Se midió el espectro UV-Visible de las soluciones de las Nps de Fe a corto y largo plazo, en el primero en un período de 24 horas y en el segundo durante una semana. Esto con la finalidad de monitorear los cambios en la intensidad y posición de la banda SPR en función del tiempo.

5.4.5 Caracterización de las Nps

La caracterización de las Nps de OxFe, se realizó a través de la medición de su tamaño y de la distribución de las Nps obtenidas. Para ello se usan tres técnicas: Espectroscopía UV-Vis, dispersión dinámica de la luz y fuerza atómica.

- **Dispersión Dinámica de Luz**

Esta caracterización permitió obtener datos acerca de la distribución de las Nps de Fe y el diámetro promedio de dicha distribución. Para ello se empleó un equipo de Dispersión Dinámica de Luz diseñado en el Laboratorio de Espectroscopía Láser de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

El equipo de DLS, ver Figura 10, consta de un láser de He-Ne de 635 nm como fuente de excitación. Se colocó la celda que contiene la muestra de Nps de Fe en el porta muestra, se verificó que el equipo esté alineado, se ajustó el ángulo al que se deseaba medir y se tapó herméticamente de tal manera que no entre luz interferente al equipo de DLS. Se abrió el programa de adquisición de datos `dls.cumulante.vi` (Figura 11), se enciende el detector (TFM) y se aumenta el voltaje.

Seguidamente, se colocó las condiciones en las que se realiza la medida (ángulo, temperatura, índice de refracción del medio, viscosidad, longitud de onda del láser empleado, tiempo máximo, número de medidas, etc.). Una vez establecidas las condiciones, se adquirieron las medidas y se guardó en el archivo de datos con la distribución de tamaños y el diámetro promedio.

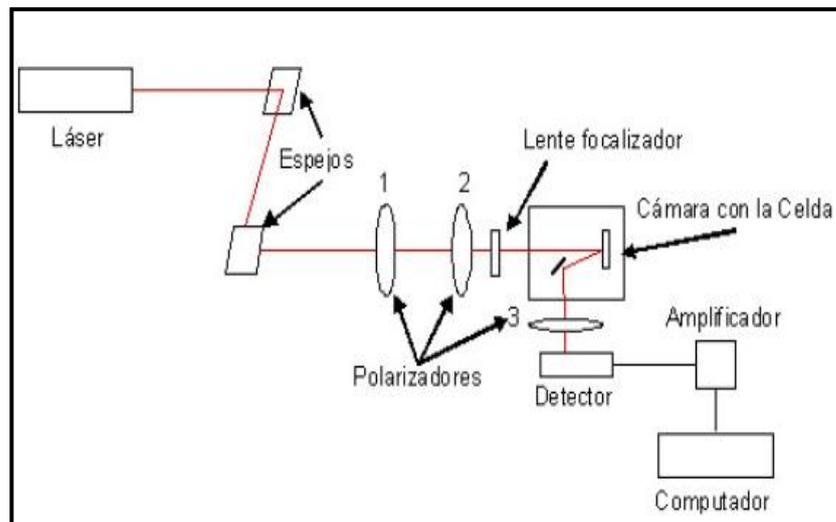


Figura 10: Montaje Experimental para realizar las medidas de DLS y caracterizar el tamaño de las Nps de Fe.

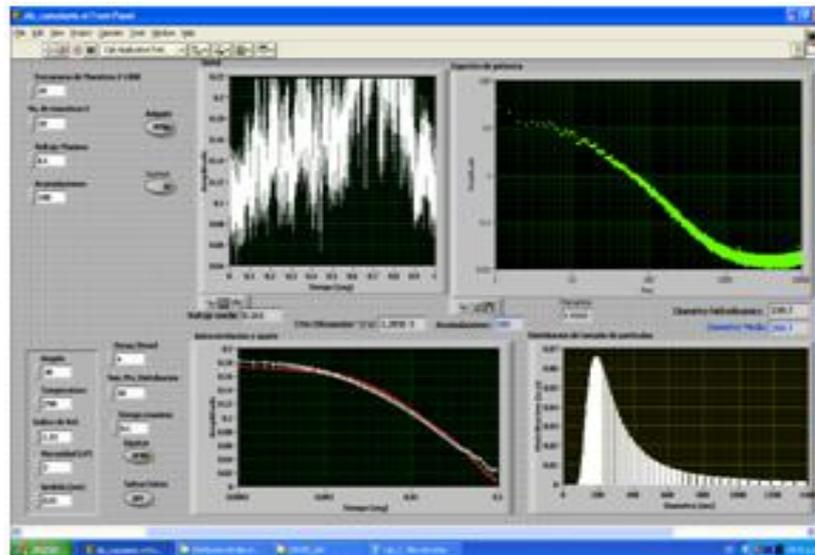


Figura 11: Programa para la adquisición de datos, distribución de Nps y sus diámetros medios e hidrodinámicos.

- **Espectroscopía UV-Vis**

Los espectros de UV-Visible y la longitud de onda del máximo de absorbancia, para las soluciones de las Nps Fe, se obtuvieron por un espectrómetro de absorción molecular en un intervalo de longitudes de onda entre 280 y 400 nm. El Espectrofotómetro y el programa para la adquisición de datos que fueron utilizados son UV-Vis Ocean Optics, modelo LS-I y el OOI Base32, v2.0.1.4 respectivamente, tal como se muestra en la Figura 12.

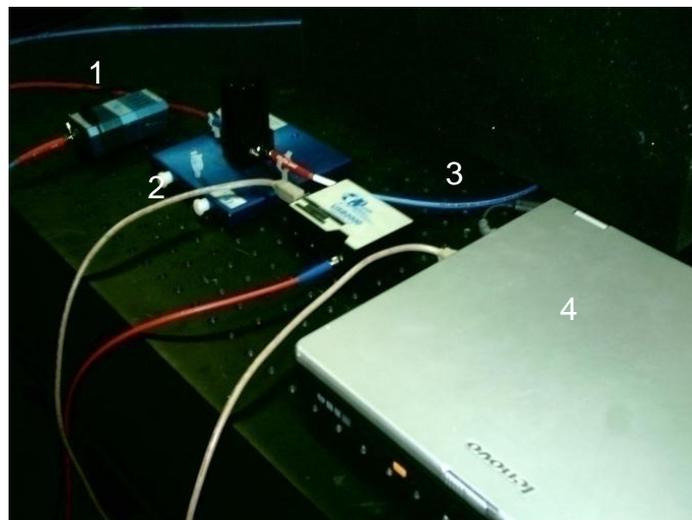


Figura 12:Elementos del equipo empleado para la obtención de espectros de absorción UV-Visible de las Nps de Fe generadas; (1) lámpara de Deuterio de Ocean Optics Inc., (2) porta muestra, (3) espectrómetro UV-Vis USB 2000 Ocean Optics Inc., (4) computadora para la adquisición de datos.

- **Microscopia de Fuerza Atómica**

Se empleo un equipo de Microscopia de Fuerza Atómica “The Dimension Edge” que se encuentra en el Laboratorio de Espectroscopía Láser de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. La caracterización de las Nps de Fe permitió obtener datos acerca de la distribución y el diámetro promedio de las partículas y adicionalmente suministro información sobre la morfología.

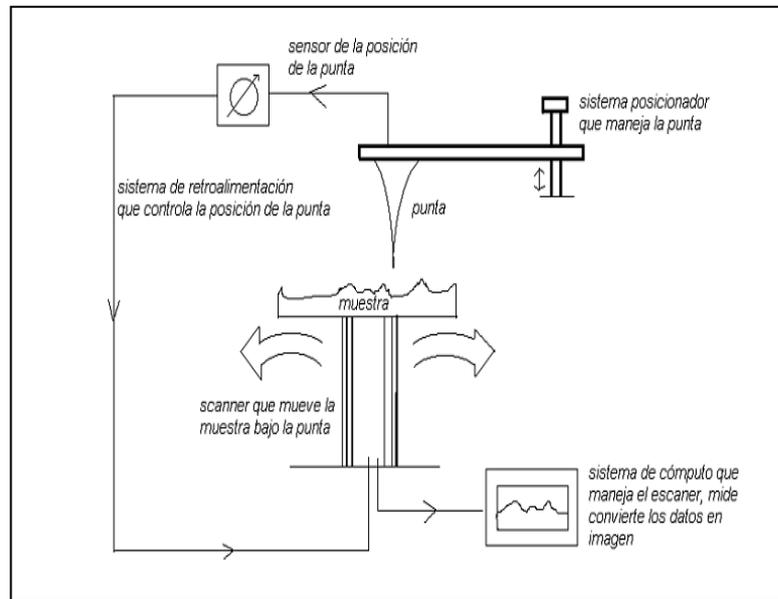


Figura 13: Diagrama General del Microscopio de Fuerza Atómica.²¹



Figura 14: Equipo de Microscopía de Fuerza Atómica "The Dimension Edge".²²

6. Resultados y Discusión de Resultados

6.1 Generación de Nps de Fe

En este trabajo, las Nps de Fe fueron generadas por dos distintos procesos basados en la técnica de ablación mediante el empleo de un laser pulsado, el primer proceso esta basado en la Ablación Láser de un sólido metálico sumergido en solución (ALES) y el segundo, Ablación Láser de un sólido metálico sometido a un arrastre por medio de un gas inerte (ALAGI). En la ALES, el proceso de formación de las Nps de Fe se explica de la siguiente manera, el plasma generado sobre la placa metálica por el láser se confina dentro del líquido de la solución. La pluma del laser se expande adiabáticamente a velocidad supersónica, produciendo una elevada presión y temperatura que provoca el rompimiento de la superficie de las partículas a escala nano. Posteriormente estas se aglomeran formando clústeres de Fe. Con la extinción del plasma, los núcleos de Fe formados se encuentran e interactúan con las moléculas del disolvente y el estabilizante en la solución circundante.⁵

Para la ALAGI la interacción explosiva láser-materia se da de modo similar al explicado anteriormente por la ALES. A excepción que después ocurre un proceso de enfriamiento para la formación de partículas en fase gaseosa a una presión que va a depender de la corriente de gas inyectada, este proceso de ablación se describe en el siguiente diagrama (Figura 15), el cual presenta la variación de la temperatura con el tiempo y las diversas etapas de la formación de partículas. En el primer nanosegundo el haz del láser vaporiza un poco de material, formando monómeros (moléculas individuales). Estas moléculas chocan entre si, como resultado de la agitación térmica. Cuando la temperatura cae por debajo del punto de ebullición o sublimación, se empiezan a formar nanopartículas. Una vez que la temperatura ha disminuido completamente la coalescencia cesa y el tamaño de las nanopartículas se establece para luego formar agregados, que continúan creciendo por un proceso de agregación de clúster del clúster.¹⁸ Para este proceso de

ablación, la pureza de las Nps obtenidas depende principalmente del material donde se obtiene y del flujo de gas inerte utilizado.

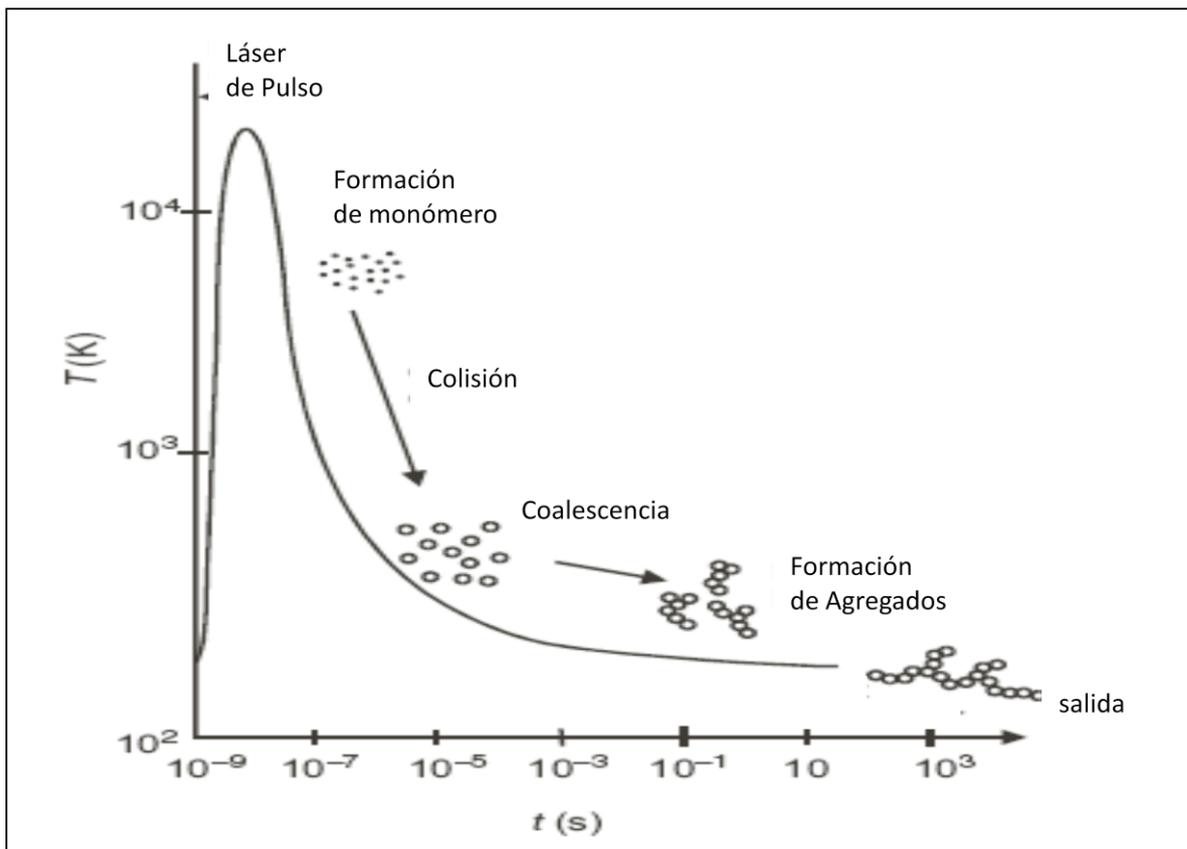


Figura 15: Representación gráfica del proceso de enfriamiento de las Nps formadas por ablación láser.²³

6.2 Optimización de Variables

Se estudio el efecto de variables, tales como el tiempo de ablación y el cambio de la longitud de onda del láser (1064 y 532 nm) sobre el proceso de producción de partículas (ALAGI y ALES). Para el ALAGI, se evaluó como un parámetro adicional, el flujo de gas inerte., Las condiciones óptimas de trabajo, se escogen de forma tal que se obtenga el mayor valor absorbancia y el menor tamaño de partícula.

6.2.1 Flujo de gas inerte

En la Figura 16 se observa los espectros de UV-Visible de las Nps de Fe, obtenidos por ALAGI, utilizando diferentes flujos de gas inerte a una energía de 30 mJ. Tomando como criterio que el transporte de partículas más eficiente será aquel que logre dejar en solución una mayor cantidad de partículas metálicas, lo cual se evidenciaría en una mayor absorción en los espectros de UV-Visible según la ley de Beer-Lambert (que establece que la concentración de las partículas es directamente proporcional a la absorción de estas en el medio). Los resultados indicarían que el flujo de gas óptimo para el arrastre de Nps de Fe, fue de 50 mL/min en comparación con los otros flujos aplicados.

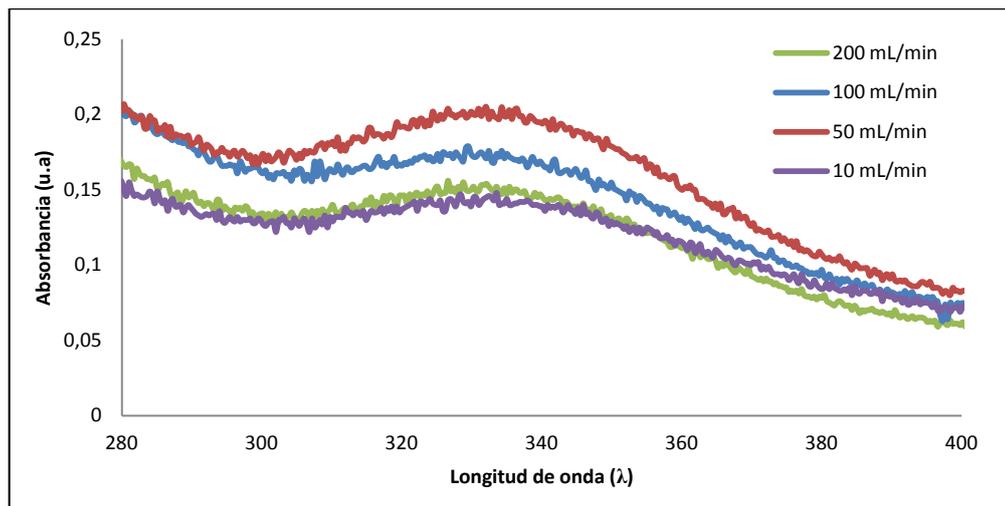


Figura 16: Espectro de UV- Visible de Nps Fe a diferentes flujos de gas.

Para evidenciar más este resultado graficamos la influencia del flujo en función del máximo de absorción a una longitud de onda de 332 nm, tal y como se evidencia en la Figura 17. Se observa la tendencia que ocurre cuando se generan las Nps de Fe a diferentes flujos, a menor flujo de gas (10 mL/min) la absorbancia es baja, luego aumenta a un valor máximo a un flujo de 50 mL/min, para decaer posteriormente a consecuencia del incremento del flujo de gas inerte. La tendencia de esta gráfica, se debe a pérdidas de las Nps de Fe formadas, cuando se utiliza un

bajo flujo de gas, dado que estas quedan atrapadas en la cámara y se arrastran en muy poca cantidad, mientras que a un flujo de gas inerte muy alto, se producen pérdidas de material por vaporización del solvente donde se depositan las nano partículas.

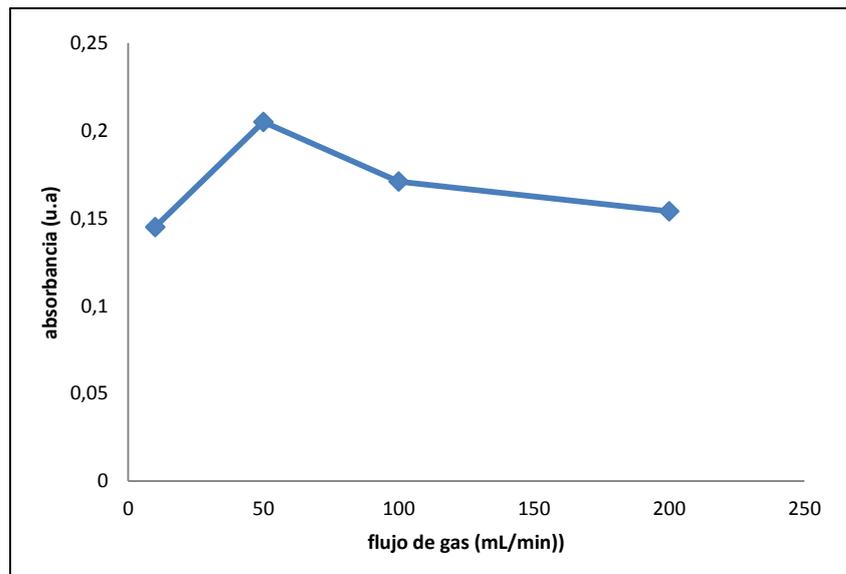


Figura 17: Grafico de comparación a diferentes flujos de gas en función del máximo de Absorbancia

En la Figura 18, se presenta el efecto del flujo de gas inerte en función del diámetro promedio de partículas. Allí se observa que las partículas de Fe obtenidas presentan un rango de diámetro de 9 – 36 nm para un flujo de 50 mL/min, mientras que a 10 mL/min, el diámetro promedio de partículas esta en el orden de los 200 nm. Esta variación del diámetro de partículas se puede explicar por la teoría de la colisión-coalescencia¹⁸ para la formación de partículas en fase gaseosa, según la cual cuando el enfriamiento se da a velocidades extremadamente rápidas se obtiene menor diámetro de partículas. En velocidades de enfriamiento más lentas, la coalescencia varía y trae como consecuencia partículas de mayor diámetro.

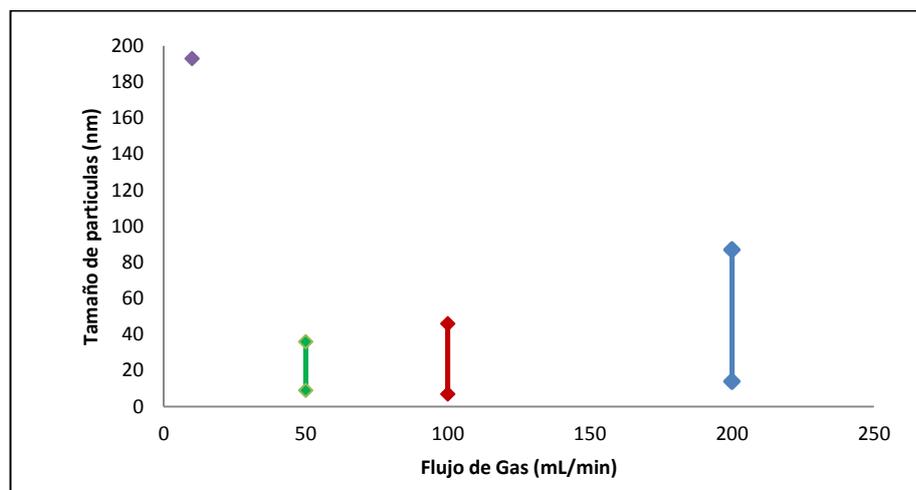


Figura 18: Grafico de comparación a diferentes flujos de gas En función del diámetro de partícula.

El menor diámetro de Nps de Fe se obtuvo a un flujo de 50 mL/min, debido a que a dicho flujo ocurre un fraccionamiento sucesivo de las partículas más grandes que quedan atrapadas en la cámara de ablación, para luego ser arrastradas. Mientras que a flujos más elevados, las partículas son arrastradas directamente al solvente, sin que se produzca el fraccionamiento de las mismas.

6.2.2 Tiempo de Ablación

- **ALAGI**

En la Figura 19 se presentan los espectros de UV-Visible obtenidos para las soluciones acuosas de Nps de Fe en medio ácido, cuando se varía el tiempo de ablación. Para ALAGI, se observa un aumento progresivo en la absorbancia de los espectros de las Nps de Fe, cuando éstas son generadas de la siguiente forma: la placa de hierro se irradió por triplicado y de forma consecutiva por intervalos de 10 minutos hasta un tiempo total de 30 minutos (figura B.1). Esto con respecto a la ablación continúa a diferentes tiempos 10, 20 y 30 min (figura A.1) donde la absorbancia es menor. Posteriormente, se evidencia en el gráfico B.2 el incremento

del máximo de absorbancia en función del tiempo de ablación con una pendiente más pronunciada que en la recta que está en el gráfico A.2.

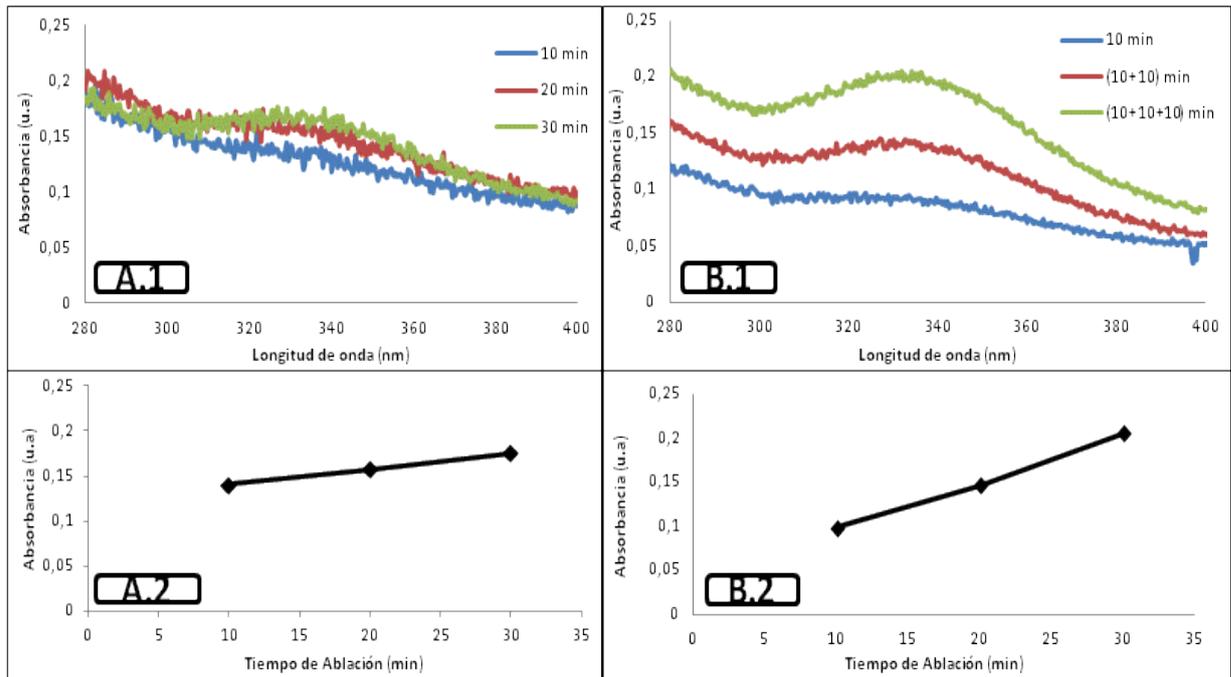


Figura 19: A.1 y B.1 Espectros UV-Visible de Nps Fe generadas por la técnica ALAGI a diferentes tiempos de ablación (10 min, 20 min, 30 min) y a un mismo tiempo de ablación (10 min) pero de forma consecutiva hasta los 30 min. La grafica A.2 y B.2 representa el máximo de absorbancia en función del tiempo de ablación.

La variación de la absorbancia en los espectros de UV-Visible, se debe a que al transcurrir los 10 min de ablación continua, la radiación del láser comienza hacer absorbida por el plasma que se genera en la superficie del metal ocasionando un efecto de calentamiento sobre el medio circundante y sobre el metal. Este calentamiento puede propiciar la variación del índice de refracción del medio y la absorción del láser por el plasma (efecto de beamstrahlung), además que el calentamiento del metal conlleva a la licuefacción local de este ocasionando una variación en los parámetros de focalización y las características de la muestra, lo que conlleva a que la radiación del haz del láser que incide sobre la superficie de la placa disminuya y por consiguiente la remoción de material del metal y en

consecuencia la generación de Nps de Fe sea más lenta.¹⁴ Lo mismo ocurre cuando se utilizan mayores tiempos de ablación en forma continua.

Cuando se trabaja en forma consecutiva en vez de continua sobre la superficie ableada, el sistema se deja reposar después de haber transcurrido los 10 min y así disminuye las altas temperatura hasta que el sistema alcance el equilibrio con el medio. Dado que la ablación posterior produce nuevas partículas en el mismo volumen del plasma, la concentración de éstas aumenta y esto ocurre de forma progresiva cuantas veces se repita el proceso de enfriamiento y la re-ablación.

- **ALES**

Posteriormente bajo las mismas condiciones de variación del tiempo de ablación utilizadas en ALAGI, se evalúa el efecto de esta variable sobre la producción de Nps de Fe por ALES. En la Figura 20 (A.1 y B1), se presentan los espectros de UV-Visible de la disolución de Nps, se observa que transcurridos un tiempo de ablación de 20 min, los espectros UV-Visible se solapan y sin que produzca variación alguna en la absorción de las disoluciones. Esto se debe a que la formación de partículas en este proceso es producto de las interacciones con el solvente circundante, por lo que deben ocurrir mayores colisiones entre las partículas formadas y el medio de las que ocurren en el gas inerte. Así en ALES hay mayor probabilidad de que las partículas se agreguen, disminuyendo de esta forma el efecto RPS y por tanto la absorbancia. En este caso la ablación realizada de forma consecutiva, no mejora en gran medida la absorción, esto se atribuye a que en solución el medio se satura de forma más rápida, el láser se absorbe y el enfriamiento es mucho más rápido debido al efecto de disipación de calor del medio circundante.

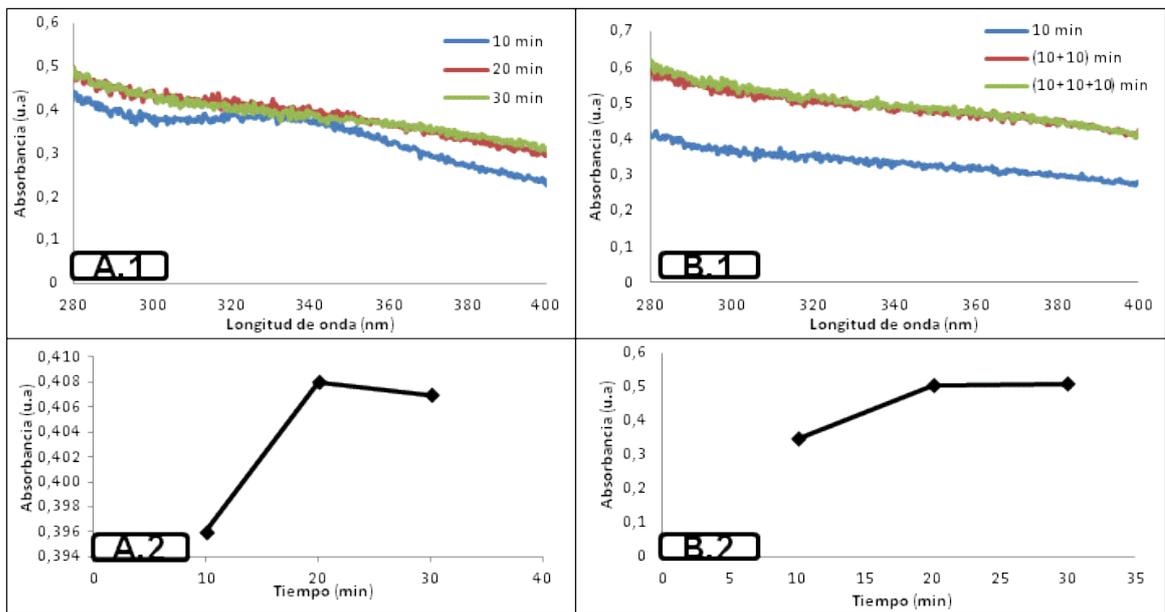


Figura 20: A.1 y B.1 Espectros UV-Visible de Nps Fe generadas por la técnica ALES a diferentes tiempos de ablación (10 min, 20 min, 30 min) y a un mismo tiempo de ablación (10 min) pero de forma consecutiva hasta los 30 min. La grafica **A.2 y B.2** representa el máximo de absorbancia en función del tiempo de ablación.

En los gráficos A.2 y B.2 se observa el efecto del tiempo de ablación sobre los valores máximos de absorbancia. En todos los espectros se observa una banda en el rango comprendido entre 300 y 380 nm; esta banda es típica del fenómeno de Resonancia de Plasmón Superficial (RPS) en las Nps de Fe. Resultados similares han sido reportados previamente,^{20,3} la anchura del pico se debe a los efectos de confinamiento cuántico de los electrones el cual ocurre en la superficie de las Nps, donde un número significativo de electrones no son transferidos a la superficie plasmónica durante la absorción óptica debido a que los niveles de energía son discretos y ampliamente espaciados entre sí. A pH ácido se utiliza una alta concentración de H⁺ en el medio, disminuyendo la oxidación del hierro y las especies predominantes en la solución acuosa son Fe⁺² y Fe⁺³. Vitta y colaboradores,²³ observaron que los espectros obtenidos en medios a pH ácidos tienen una banda característica a 330 nm correspondientes a la señal de plasmones de superficie debido a la presencia de Fe(0). A este pH todos los óxidos e hidróxidos se disuelven.

6.2.3 Longitud de onda del Láser (λ)

- **ALAGI**

En la Figura 21, se presenta el efecto de longitud de onda del láser sobre la absorptividad del medio para la técnica ALAGI, utilizando dos diferentes longitudes de ondas del láser Nd-YAG la fundamental $\lambda=1064$ nm y el segundo armónico $\lambda=532$ nm, manteniendo constante la energía 30 mJ y el tiempo de ablación de forma consecutiva cada 10 min hasta un total de 30 min y el flujo de gas fue de 50 mL/min. Los espectros de UV-Visible indican que la longitud de onda no influye sobre la absorbancia de las Nps en solución, dado que sus valores son muy similares a las dos longitudes de onda utilizadas: $\lambda: 532$ nm, Abs: 0,215 y para $\lambda: 1064$ nm Abs: 0,205. Lo que parece indicar que las cantidades generadas de Nps son parecidas.

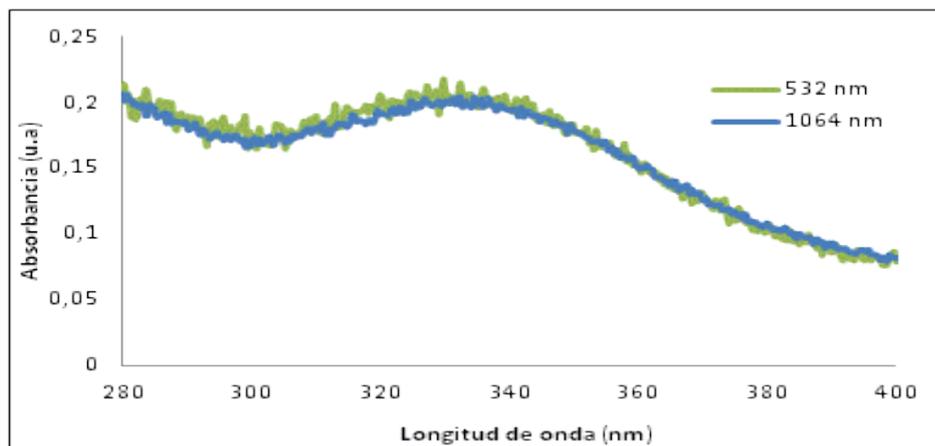


Figura 21: Espectros UV-Visible obtenidos mediante la técnica ALAGI utilizando dos diferentes longitudes de onda (λ) del laser (Fundamental: 1064 nm, Segundo Armonico: 532 nm)

En la Figura 22 se presenta el efecto que produce la longitud de onda sobre la distribución de tamaño de las Nps de Fe. Se observa, para la técnica ALAGI, se obtiene una distribución del diámetro de partículas que está comprendida desde 0,1 nm hasta 180 nm presentando un máximo de 10 nm; cuando se utilizó la $\lambda= 1064$

nm. Mientras que cuando se utilizó la $\lambda = 532$ nm la distribución es a partir de 0,1 nm hasta 115 nm y su máximo del diámetro de partículas es de 8,7 nm.

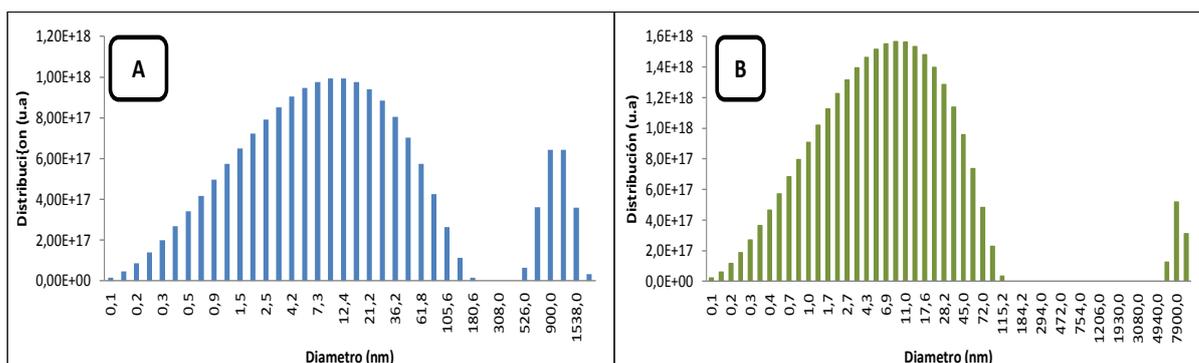


Figura 22: Representación gráfica de la distribución de tamaño a dos diferentes longitudes de onda (λ) del láser. **A** Fundamental: 1064 nm, **B** Segundo Armónico: 532 nm.

En ambos procedimientos la distribución de tamaño es bi-modal, lo cual se evidencia en la micrografía de fuerza atómica Figura 23, donde se aprecia que las partículas obtenidas presentan forma esférica irregular (rojo), además de la presencia de agregados (verde) que corresponden a las partículas de mayor tamaño, estos se forman debido a que no se utiliza un agente estabilizando en el medio.

Cuando se generan Nps de Fe mediante la ALAGI, el diámetro promedio de las partículas depende primordialmente del flujo de gas (ver Figura 18). A las diferentes longitudes de onda del láser utilizadas, se estableció un flujo de gas constante de 50 mL/min, que arrojó como resultado diámetros promedio de partículas en el orden de los 10 nm. En esta técnica no se observa una dependencia de la distribución del tamaño de partículas respecto a la longitud de onda y/o la irradiancia del láser. Esto debido a las altas velocidad de enfriamiento que produce el flujo de gas al cual se trabaja, en consecuencia la colisión es mínima en la ablación.

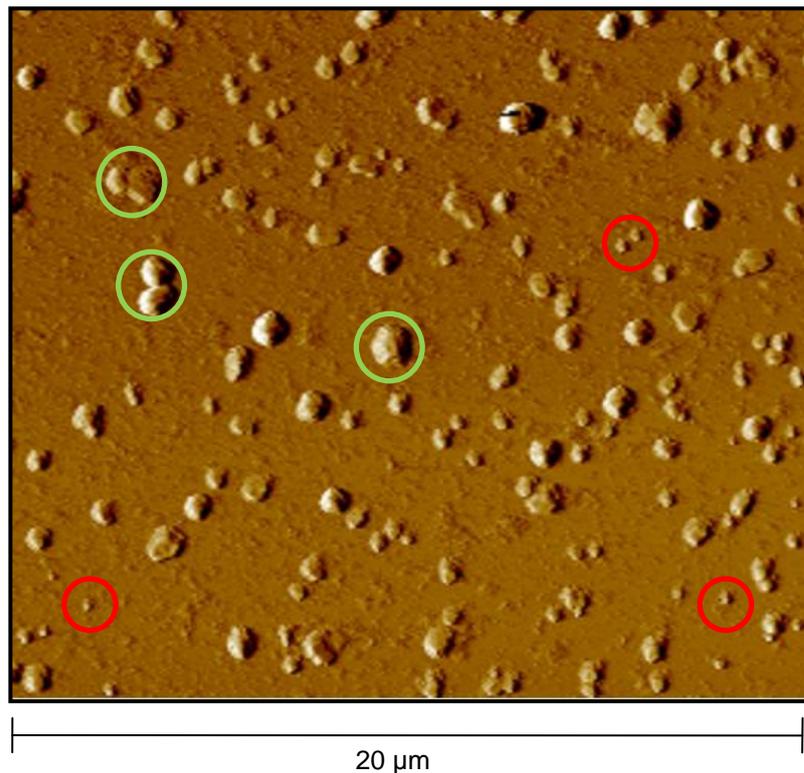


Figura 23: Micrografía de las Nps de Fe

- ALES

En la Figura 24, se presenta el efecto de la longitud de onda del láser sobre la absorptividad del medio para la técnica de ablación ALES, bajo las mismas condiciones establecidas anteriormente. Los espectros de UV-Visible presentan una diferencia significativa en la absorción, cuando se utilizan diferentes longitudes de onda del láser por ALES. Para la longitud de onda fundamental se obtiene un valor de absorbencia, λ : 1064 nm Abs: 0,502, casi tres veces mayor que la obtenida a la del segundo armónico, λ : 532 nm Abs: 0,189. En consecuencia, la cantidad de partículas producidas a 1034 nm, es mayor que la obtenida a 532 nm. Una posible explicación a esta dependencia radica en que el proceso de ablación depende de forma notable de los parámetros ópticos de la muestra, los cuales están asociados a la longitud de onda de trabajo, para 1064 nm al parecer hay una mejor transparencia óptica por parte del medio lo que permite que el láser incida más fuertemente sobre el sustrato, mientras que con 532 nm las características ópticas del medio deben ser

desfavorables a esta interacción, haciendo que la interacción láser del medio sea mayor y en consecuencia disminuya la interacción con el sustrato, recordemos que en esta configuración el láser debe atravesar alrededor de 2 cm del medio fluido antes de impactar contra el sustrato de interés.

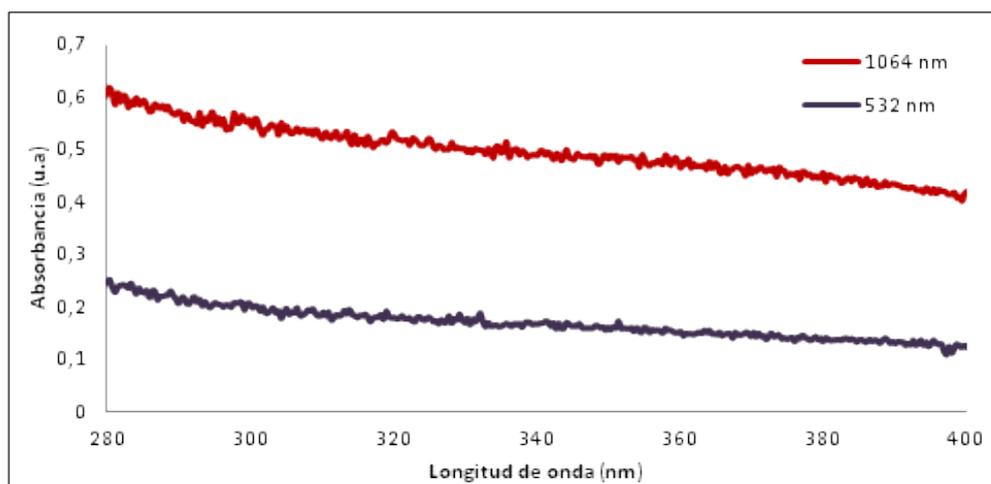


Figura 24: Espectros UV-Visible obtenidos mediante la técnica ALES utilizando dos diferentes longitudes de onda (λ) del laser (Fundamental: 1064 nm, Segundo Armónico: 532 nm)

En la Figura 25, se observa la distribución de tamaño de las Nps de Fe, generadas por la ALES, para las dos longitudes de onda utilizadas (1064 y 532 nm). Cuando se utilizó la $\lambda = 1064$ nm, se obtiene una distribución del diámetro de partículas que está comprendida desde 0,1 nm hasta 200 nm presentando un máximo de diámetro de partícula de 13,26 nm; en cambio cuando se utilizó la $\lambda = 532$ nm la distribución es a partir de 0,1 nm hasta 830 nm con un máximo de 45 nm.

Cuando se generan Nps de Fe mediante la ALES el diámetro promedio de las partículas, depende primordialmente de la irradiancia del láser. A las diferentes longitudes de onda utilizadas los valores de las irradiancias de I_{532} : $0,24732 \text{ GW/cm}^2$ y I_{1064} : $0,36386 \text{ GW/cm}^2$. Bajo estas condiciones, se obtuvo un diámetro promedio de partículas totalmente diferentes, para una λ : 1064 nm el diámetro de las Nps de Fe

está en el orden de 13,3 nm, lo que indica que a mayor irradiancia se obtuvo un diámetro promedio mucho menor en comparación cuando se utiliza una longitud de onda λ : 532 nm que arroja un diámetro de partículas promedio de 45,2 nm. Este proceso refleja una dependencia del diámetro de partículas con la irradiancia del láser. Esto se atribuye a que la incidencia en la superficie del material de una mayor cantidad de energía puede producir una re-distribución del tamaño y hacerlo más homogéneo, debido a la agitación térmica y el re-fraccionamiento inducido por el láser.⁶Echevarria y colaboradores demostraron que, el diámetro promedio de las Nps generadas disminuye a medida que la irradiancia aumenta.

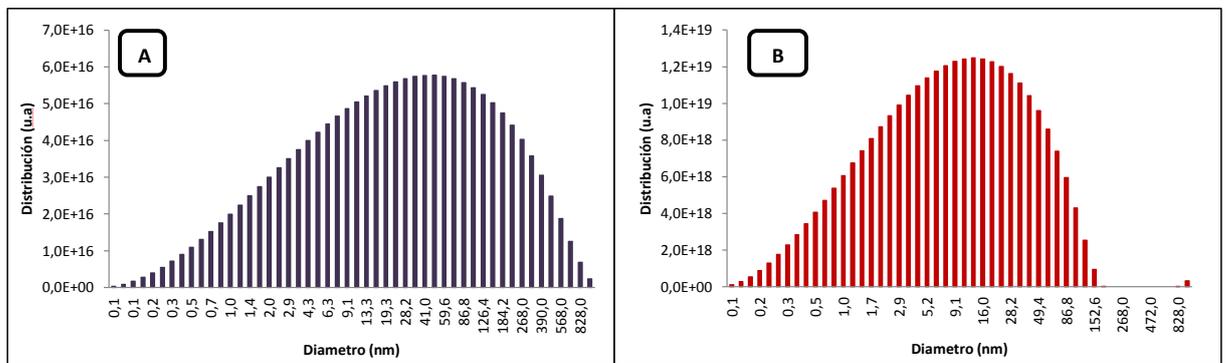


Figura 25: Representación gráfica de la distribución de tamaño a dos diferentes longitudes de onda (λ) del láser. **B** Fundamental: 1064 nm, **A** Segundo Armonico: 532 nm.

6.3 Comparación de ambas técnicas ALES Y ALAGI a las diferentes longitudes de onda del laser (1064 y 532 nm)

En la Tabla 2, se presentan los valores de los máximos de absorbancia para los espectros de UV-Visible de las Nps de Fe formadas y el diámetro promedio de partículas que se generan cuando se trabaja con las diferentes técnicas de ablación bajo condiciones optimas. De acuerdo a los resultados, se obtienen menores diámetros promedio de partículas para la ALAGI respecto a la ALES, esto se debe a las velocidades de enfriamiento que se generan por el flujo de gas utilizado. Mientras

que con la ALES se produce una mayor absorbancia respecto a la obtenida por ALAGI, por generar las Nps de Fe de forma en sitio. Según los resultados obtenidos, el mejor procedimiento para la producción de las partículas fue el de ALES, dado que se obtiene un mayor rendimiento, casi el doble respecto a ALAGI, con un tamaño promedio de partículas comparables alrededor de 10 nm, para ambos procedimientos. Si las partículas a generar se desean obtener en un solvente el cual no cumpla con las características requeridas para ALES: baja viscosidad, transparente a la dispersión del haz del laser y no puede ser inflamable, entonces sería recomendable utilizar el procedimiento ALAGI, además la obtención de éstas por arrastre de gas inerte evita la oxidación de las partículas de hierro en solución acuosa.

Tabla 2. Comparación de las técnicas ALES y ALAGI con respecto a los valores obtenidos cuando se varía la longitud de onda del laser

Técnicas	ALES (532 nm)	ALAGI (532 nm)	ALES (1064 nm)	ALAGI (1064 nm)
Max. Absorbancia (nm)	0,189	0,215	0,502	0,205
Max. Diámetro de Partículas (nm)	45,2	8,68	13,26	10,94

6.4 Estabilidad de las Nps en el tiempo

En la Figura 26, se presenta el comportamiento a corto y a largo plazo de las soluciones de las Nps de Fe expresadas en absorbancia en función del tiempo. La absorbancia se va incrementando en gran escala y su ancho de banda cada vez se hace más estrecho, a medida que aumenta el tiempo hasta llegar un punto donde los cambios son mínimos, es decir se alcanza el equilibrio.

El aumento del espectro de UV-Visible a medida que transcurre el tiempo, se debe a que ambas técnicas generan varias partículas de un diámetro muy pequeño que presentan una absorbancia por debajo del rango utilizado y al obtener el

espectro de UV-Visible en un intervalo de longitudes de onda entre 280 y 400 nm no se observan, hasta que comienzan agruparse entre ellas, aumentando de diámetro a medida que transcurre el tiempo, haciendo que el máximo de absorbancia aumente.

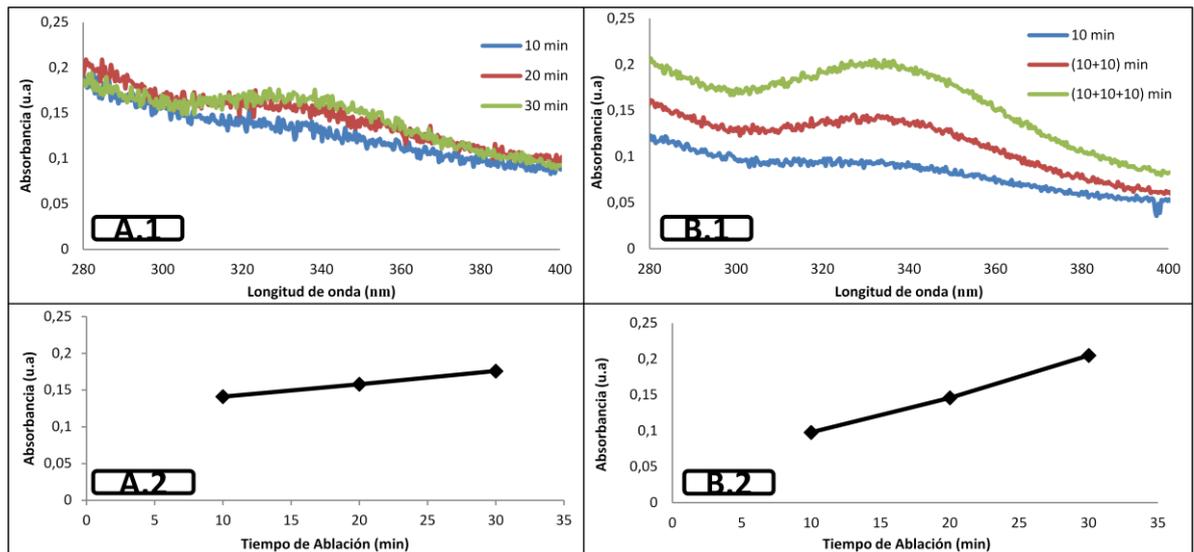


Figura 26: Espectros UV-Visible del comportamiento a corto y a largo plazo de las Nps de Fe.

Echevarria y colaboradores,⁶ reportaron la dependencia del ancho de la banda RPS de las Nps con su diámetro. Observaron que el ensanchamiento de la banda muestra una dependencia de $1/d$. Que a medida que el tamaño de la Nps es menor, aumenta el confinamiento de los electrones y la interacción entre estos, causando un aumento del efecto producido por la resonancia plasmónica y un ensanchamiento de las bandas. Por otra parte, a medida que el diámetro de las Nps aumenta la distribución de tamaños se hace más pequeña, por lo que la banda RPS será más estrecha.

7. Conclusiones

Se optimizaron dos procedimientos de producción de Nps de Fe por ablación Láser, el primero por arrastre de las partículas ableadas por gas inerte (ALAGI) y el segundo por ablación del metal en solución (ALES). Para ALAGI, se obtiene que el diámetro promedio y la absorción de las partículas, depende del flujo de gas (50 ml/min) y del tiempo de ablación (30 min). A su vez, la ablación de forma consecutiva da mejores resultados que la ablación continua; esto debido a que la ablación posterior produce nuevas partículas en el mismo volumen del plasma, la concentración aumenta y esto ocurre de forma progresiva cuantas veces se repita el proceso de enfriamiento y la re-ablación. Para ALES, la variable influyente fue la longitud de onda, siendo óptima la de 1064nm, a la cual se obtiene la mayor absorción (0,502u.a.) debido a que esta longitud de onda, existe mayor transparencia óptica del medio lo que permite que el láser incida más fuertemente sobre el sustrato. Por otro lado, se obtiene un menor tamaño de partículas, debido a la mayor irradiancia I_{1064} : 0,36386 GW/cm², con lo que se puede producir una redistribución del tamaño por la agitación térmica y el re-fraccionamiento inducido por el láser.

En ambos procesos, las Nps presentaron una distribución de tamaño bimodal con un tamaño promedio de partículas más pequeñas de alrededor de 10nm, mientras que las más grandes del orden de micrómetros corresponden a agregados. Esto se evidencio en las micrográficas obtenidas por MFA. Respecto a sus propiedades ópticas, las partículas exhibieron una banda RPS entre 300 y 380 nm, típica de las Nps de Fe en medio ácido. Se obtuvo que a medida que el diámetro de las Nps aumenta la distribución de tamaños se hace más pequeña, por lo que la banda RPS será más estrecha.

8. Referencias Bibliografía

1. T. Sánchez, V. Velasco Rodríguez, J. M. Martínez. “Nanociencia y Nanotecnología: la Tecnología Fundamental del siglo XXI”, FÍSICA PARA TODOS / FÍSICA NO MUNDO, RUISF Enero 2005.
2. www.insht.es. “Riesgos asociados a la nanotecnología”, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo, España. Revisado Marzo–Junio 2011.
3. L. Marsella, “Evaluación del proceso de remoción de As (V) utilizando Nanopartículas de óxidos de Fe como Sistema Adsorbente” Tesis de Grado, UCV; Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas – Venezuela, Abril 2010.
4. A. Coedo, M. Dorado. “Resolución espacial en la ablación láser acoplada a la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo”, Revista de Metalúrgica, 46 (1) 2010, 52-68.
5. L. Peisheng, C. Weiping,* y Z. Haibo “Fabrication and Size-Dependent Optical Properties of FeO Nanoparticles Induced by Laser Ablation in a Liquid Medium”. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 3261-3266.
6. L. Echevarria, M. Ortega, L. Rodríguez; J. Castillo “Obtención y Caracterización De Nanopartículas Coloidales Empleando Métodos Ópticos”. Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, Vol. 6, Núm. 1, 2008, pp. 1-9, Universidad de Pamplona Colombia.
7. P. Charles, F. Owens. “Introducción a la Nanotecnología”. Editorial Reverté, S. A., 2007 ISBN: 978-84-291-7971-2 . Barcelona, España.

8. A. Grande. "Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad". Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp) Vol. 101, Nº. 2, pp 321-327, 2007 VIII Programa de Promoción de la Cultura Científica y Tecnológica.
9. http://www.voco.es/es/research_and_development/nanotechnology/WI_ES_Nano-tecnologia.pdf. Revisado Mayo 2011.
10. P. Gómez, V. González, M. Garza, R. González. "Síntesis y caracterización de nanocompositos de oxido de hierro en un polímero semiconductor", Ingenierías, Enero – Marzo 2011, vol XVI, Nº 50.
11. <http://www.dicat.csic.es/rdcsic/rdcsicesp/rdserv14esp.htm>. Consejo superior de investigaciones científicas/ España. Mayo 2012.
12. A.Hohenau, A. Leither y F. Aussenger. "Two Near-Field and Far Field Properties in Nanoparticles Arrays of Surface Plasmon Nanophotonics". M.L. Brongersma and P.G. Kik. Springer, The Netherlands, 2007, 11-25.
13. R. Russo. "Laser Ablation", APPLIED SPECTROSCOPY, Volume 49, Number 9, 1995.
14. A. G.-Coedo* y M.T. Dorado*, "Resolución espacial en la ablación láser acoplada a la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo".Revista de Metalurgia, 46 (1) Enero-Febrero.
15. W. Bottoni. "Diseño, desarrollo y evaluación de un sistema de ablación láser para el microanálisis de muestras sólidas", Tesis de Grado, UCV; Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas – Venezuela, Mayo 2011.

16. G. Penka, A. Daniel-da-Silva, C. Lopes, P. Figueira, M. Otero, V. Amaral, E. Pereira, T. Trindade. "Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg^{2+} from water", *Journal of Colloid and Interface Science* 345 (2010) 234–240.
17. P. Lloret, C. Moina, G. Ybarra. "Síntesis, funcionalización y caracterización de nanopartículas magnéticas con estructura núcleo-cáscara", Congreso SAM / CONAMET 2007.
18. M. Ullmann, S. Friedlander, A. Schmidt-Ott. "Nanoparticle formation by laser ablation", *Journal of Nanoparticle Research* 4 (2002) 499–509.
19. X. Zeng, Z. Wang, Y. Liu, M. Ji. " γ - Fe_2O_3 nanoparticles prepared by laser ablation of a tiny wire", *Applied Physics A80* (2005) 581–584.
20. O. Parkash, P. Sen. "Fluorescence properties of Fe nanoparticles prepared by electro-explosion of wires". *Materials Science and Engineering B* 149 (2008) 99-104.
21. M. Reséndiz y J. Castrellón. "Microscopio de Fuerza Atómica". ENINVIE, Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica Zacatecas, Zac, Marzo 17-18, 2005.
22. <http://www.phys.boun.edu.tr/~ozhan/BUSPIN/afm/>. Bogazici University Nanomagnetism and Spin Applications Research Group. Revisado mayo 2012.
23. Y. Vitta, V. Piscitelli, A. Fernandez, F. Gonzalez, J. Castillo. " α -Fe nanoparticles produced by laser ablation: Optical and magnetic properties". *Chemical Physics Letters* 512 (2011) 96–98.