



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

MODIFICACION QUIMICA DE PELICULAS DE FULLERENO  
 $C_{60}$  CON 1,8-OCTANODIAMINA SOBRE SUPERFICIE DE  
SILICIO, OBTENIDAS MEDIANTE SUBLIMACION TERMICA  
EN VACIO

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
RUBEN ARMENDARIZ MARTINEZ

ASESORA: DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

ATN Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Modificación Química de Películas de Millereno C<sub>60</sub> con  
1,8-Octanodiamina sobre Superficie de Silicio, Obtenidas  
mediante Sublimación Térmica en Vacío."

que presenta el pasante: Rubén Armendáriz Martínez  
con número de cuenta: 09233402-1 para obtener el título de  
Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de Abril de 2005

PRESIDENTE Dr. Guillermo Penieres Carrillo

VOCAL Dr. Cesar Soto Figueroa

SECRETARIO Dra. Elena Golovataya Dzhybbeeva

PRIMER SUPLENTE MC. Hulme Rios Guerra

SEGUNDO SUPLENTE QFB. Roberto Díaz Torres

*Este trabajo de tesis se realizó en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), en el laboratorio de Materiales y Sensores de la Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad Universitaria.*

## *Agradecimientos.*

*A dios por estar siempre conmigo, por permitirme vivir grandes momentos de felicidad y por todo lo que gracias a su ayuda he logrado, y sobre todo por permitirme apoyarme en él en los momentos más duros de mi vida.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme el privilegio y el honor de pertenecer a ella.*

*A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por darme los medios y las herramientas necesarias para mi formación académica.*

*Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por facilitarme los espacios y medios para desarrollar este trabajo de tesis.*

*A mi directora de tesis doctora Elena Golovataya Dzhybeeva, por su asesoría, por permitirme trabajar con ella, donarme sus conocimientos sobre el tema, por ser mi principal punto de apoyo tanto en la teoría como en la práctica, por su gran paciencia, además de darme parte de su tiempo, experiencia, buenos consejos durante la realización de esta tesis y ser una persona con gran calidad humana mil gracias.*

*Al doctor Vladimir A. Basiuk del Instituto de Ciencias Nucleares (UNAM) por su apoyo, críticas constructivas, consejos y por todas las valiosas correcciones hechas para esta tesis, además de las valiosas asesorías teóricas.*

*Al Físico Edgar Álvarez Saúco por su gran apoyo científico y técnico, así como compartir sus conocimientos, y hacer las correcciones pertinentes de acuerdo con su gran experiencia en el tema, además de ser un punto de referencia muy importante.*

*Al doctor José Saniger Blesea por darme los espacios dentro del CCADET, así como la mayor parte de los equipos utilizados para la realización de este trabajo.*

*Al Físico Arturo Corona Ocampo y Ocotlán Flores, por sus comentarios siempre oportunos, y por compartir sus experiencias sobre el tema.*

*A mis sinodales Dr. Guillermo Penieres, Dr. César Soto Figueroa, Dra. Elena Golovataya Dzhybeeva, M.C. Hulme Ríos Guerra, y QFB. Roberto Díaz Torres por sus valiosas contribuciones al mejoramiento de esta tesis.*

*Se agradece el apoyo financiero para la realización de esta tesis:*

*Al CONACYT, realizada bajo el proyecto 40399.*

*De igual manera a la DGAPA-UNAM realizado bajo el proyecto PAPIIT IN 100402.*

## *Dedicatorias*

*Con mucho amor y cariño a mi papá Candelario Armendáriz y a mi mamá Clara Martínez por darme siempre su amor, comprensión, cariño y ayuda siempre que los necesite aún con todos mis defectos, además de toda una vida de esfuerzos y sacrificios; por su paciencia, y por que siempre serán mi ejemplo de superación, trabajo y responsabilidad, además por que sé que sin su ayuda no lo hubiera logrado; deseo de todo corazón que todos los logros que obtenga durante toda mi vida los sientan como suyos, son lo mejor que tengo en la vida, los quiero mucho.*

*A mis hermanos: Lety, Laura, Joel, Bety, y Rocy por apoyarme a su manera, por que sé que puedo contar con ellos en cualquier momento que los necesite y pueden contar conmigo siempre.*

*A mis sobrinos: Yessy, Karen, Miguel, Javier, Nayely, Ricardo, Jorge, Jonhatan, y Carlitos, por darme muchos momentos de alegría y hacerme la vida más sencilla con sus sonrisas, además de impulsarme a ser mejor cada día, los quiero mucho.*

*A Eva Gines Prudencio por ser tan buena persona conmigo por apoyarme incondicionalmente, por darme siempre palabras de aliento y sabios consejos, además de todos los buenos recuerdos que siempre tendré de ella, por creer en mi, y sobre todo hacerme sentir especial, gracias por compartir parte de tu tiempo conmigo, y por tu ayuda a concluir este importante momento de mi vida, por ser una fuerte inspiración a superarme todos los días, siempre serás muy especial para mi y siempre estarás en mi corazón, eres una excelente persona por eso es un placer coincidir contigo en esta vida, gracias por existir; te quiero mucho Evita y te deseo lo mejor del mundo.*

*A la familia Martínez Martínez, en especial a la Sra. Alejandra, a Rocy por apoyarme y escucharme en momentos difíciles de mi vida por decirme palabras de ánimo y por ser antes que todo una buena amiga y un ejemplo de madurez. A ti Ale por ser también antes que todo una buena amiga y por tus buenos deseos, además por confiar en mi y por tu excelente sentido del humor, y a Maribel.*

*A toda la generación 25 de química: en especial a Eva Gines, Ernesto, César, David, Jorge Eduardo, Rafael, Lucía, Claudia, y Sandra, por compartir cosas más haya de las aulas, por los buenos momentos compartidos y por darme la oportunidad de llamarlos amigos y por estar siempre que se les necesita.*

*A Esmeralda por su apoyo dado alguna vez en gran parte de esta historia.*

*A Rosa, Teresa, Lidia Martínez por ser buenas amigas, por haber compartido las aulas conmigo y por ser buenas personas.*

*A mis compañeros de generación Manuel, John, Aldo, Víctor, Adán, Ricardo, Marcos, Aldonza, y Lidia, que alguna vez compartieron las aulas conmigo.*

*A Roberto, Raymundo, Sandy, Ana Lilia, Alejandro, José Luis Varela, Alejandra, Wendy, Mari, por ser mis compañeros y amigos además de compartir las experiencias de la carrera. A mis amigos Q26 Miguel, Cristina, Araceli, Ale Oruelas, Saúl, Mario, Edith Moreno y Mari Pasten. A Adriana (IQ), Nancy (QFB), Jorge (IQ) y Diana (IQ).*

*A mis Profesores: En especial al Dr. Guillermo Penieres Carrillo, por permitirme alguna vez pertenecer a su equipo de trabajo, por las buenas experiencias que obtuve durante este periodo y por su paciencia.*

*A la maestra Q. Victoria Hernández, M.C. Ofelia Vega, IQ. Sergio Zepeda, M.C. Franco Pérez, Q. Juan José Mendoza, Dra. Gloria Cruz, Dr. Jaime Keller, Dra. Esther Agacino, M.C. Hulme Ríos Guerra por compartir conmigo sus conocimientos y experiencias durante mi vida académica.*

*Al personal de la biblioteca, en especial a Don Memo por su excelente calidad humana y trato siempre amable.*

*A mis amigos e la preparatoria: Isaac, Omar, Vicente, Armando, Alejandro, Jorge y Luis.*



“Cuenta tu jardín por las flores,  
no por las hojas caídas.  
Cuenta tus días por las horas  
doradas,  
y olvida las penas habidas.  
Cuenta tus noches por  
estrellas,  
no por sombras.  
Cuenta tu vida por sonrisas,  
no por lágrimas.  
Y para tu gozo en esta vida,  
cuenta tu edad por amigos, no  
por años.”

“Sí cada vez que  
te caes te sabes  
levantar llegara el  
día en que no caerás  
más.”

---

---

## ÍNDICE

### Página

Objetivos generales y particulares.....	v
Introducción.....	vi
<b>CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES</b>	
1.1 Estructura del Carbono.....	2
1.1.1 Traslape de orbitales.....	2
1.1.2 Hibridación.....	3
1.2 Formas alotrópicas del carbono.....	4
1.2.1 Estructura del grafito.....	4
1.2.2 Estructura del diamante.....	6
1.2.3 Nanotubos de carbono y el Fullerenos $C_{60}$ .....	7
1.3 Principales características físicas y químicas del fullereno $C_{60}$ .....	10
1.4 Consideraciones de simetría de la molécula de fullereno $C_{60}$ .....	14
1.5 Estructura cristalina del $C_{60}$ .....	15
1.6 Características generales de las reacciones de fullereno $C_{60}$ .....	15
1.6.1 Reducción y Oxidación de $C_{60}$ .....	19
1.6.2 Hidrogenación, alquilación, aminación y halogenación del $C_{60}$ .....	20
1.6.3 Formación de puentes entre $C_{60}$ y moléculas orgánicas.....	22

1.6.4 Reacciones de cicloadición.....	22
1.6.5 Reacciones de sustitución.....	24
1.6.6 Reacciones con radicales libres.....	24
1.6.7 Complejos anfitrión-huésped.....	24
1.6.8 Polimerización de la molécula del C <sub>60</sub> .....	25
1.6.9 Fotopolimerización de la molécula de C <sub>60</sub> .....	26
1.7 Aplicaciones de las películas de C <sub>60</sub> .....	26

**CAPÍTULO 2: MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN**

2.1 Análisis termogravimétrico.....	29
2.2 Espectroscopía de infrarrojo.....	30
2.3 Espectroscopía Raman.....	31
2.4 Región Ultravioleta.....	32
2.5 Región del Visible.....	32

**CAPÍTULO 3: MICROSCOPIA**

3.1 Microscopía de fuerza atómica.....	34
--	----

**CAPÍTULO 4: TEORÍA DE PELÍCULAS DE FULLERENO C<sub>60</sub>**

4.1 Teoría de películas de fullereno C <sub>60</sub> .....	37
--	----

**CAPÍTULO 5: TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE FULLERENO C<sub>60</sub>**

5.1 Obtención de películas delgadas de fullereno C <sub>60</sub> .....	41
--	----

---



---

5.2 Técnicas de obtención de películas de fullereno C <sub>60</sub> .....	41
5.3 Técnica de sublimación térmica.....	42

**CAPÍTULO 6: PARTE EXPERIMENTAL DEL DEPÓSITO**

6.1 Equipo de depósito.....	45
6.2 Método de depósito de la película de fullereno C <sub>60</sub> .....	45

**CAPÍTULO 7: REACCIÓN DE MODIFICACIÓN QUÍMICA DE C<sub>60</sub> EN POLVO CON 1,8-OCTANODIAMINA EN FASE VAPOR**

7.1 Reacción de C <sub>60</sub> en polvo con nonilamina, antecedente directo de la modificación química del fullereno C <sub>60</sub> con aminas.....	49
7.2 Reacción de fullereno C <sub>60</sub> en polvo con 1,8-Octanodiamina .....	51
7.3 Espectros de infrarrojo de C <sub>60</sub> en polvo antes y después de la modificación Química con la 1,8-Octanodiamina.....	51
7.4 Análisis termogravimétrico.....	52
7.5 Solubilidad del fullereno C <sub>60</sub> en polvo modificado.....	53

**CAPÍTULO 8: MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA PELÍCULA DE FULLERENO C<sub>60</sub> SOBRE SILICIO CON 1,8-OCTANODIAMINA EN FASE VAPOR**

8.1 Unión de moléculas de fullereno C <sub>60</sub> por medio de la diamina.....	55
8.2 Equipo y reactivos utilizados para la modificación química de la película de fullereno C <sub>60</sub> .....	56
8.3 Parte experimental de la modificación química.....	58

**CAPÍTULO 9: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

9.1 Espectroscopía de infrarrojo de la película de C <sub>60</sub> modificada químicamente.....	60
---	----

---

---

	<b>Página</b>
9.2 Espectroscopía Raman de la película de C <sub>60</sub> modificada químicamente.....	62
9.3 Microscopía de AFM de la película modificada.....	63
9.4 Espectroscopía de UV-Visible de la película modificada.....	65
9.5 Solubilidad de la película de fullereno C <sub>60</sub> modificada.....	66
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>69</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>70</b>

---

# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo la modificación química de películas delgadas de fullereno  $C_{60}$ .

## OBJETIVOS PARTICULARES

1. Analizar la reactividad química del  $C_{60}$  con diaminas.
2. Obtener una película de fullereno  $C_{60}$  sobre silicio por sublimación térmica en vacío.
3. Caracterizar la película por espectroscopía de infrarrojo y microscopía de AFM.
4. Modificar la película de fullereno  $C_{60}$  con 1,8-Octanodiamina en fase de vapor.
5. Caracterizar la película de fullereno modificada químicamente, por espectroscopía de infrarrojo, Raman, UV-Visible y microscopía AFM.
6. Demostrar que la modificación química afecta la solubilidad de la película.

---

---

# INTRODUCCIÓN.

Desde hace varios años, los científicos especializados en las áreas de química y ciencia de materiales han aprendido bastante sobre la estructura y propiedades del carbono en sus dos formas alotrópicas conocidas: el grafito y el diamante; las cuales a pesar de estar conformados exclusivamente por átomos de carbono presentan propiedades muy singulares y diferentes entre ellos; además, son prueba de la importancia del arreglo geométrico molecular que determina las propiedades de los materiales en la naturaleza[1].

El descubrimiento de los fullerenos y los nanotubos de carbono han abierto nuevas áreas de investigación en física, química y en general en ciencia de materiales. La estructura, propiedades químicas y físicas de los fullerenos, en este caso el fullereno  $C_{60}$ , son muy importantes así como especiales, ya que pueden ser utilizadas en infinidad de accesorios electrónicos, entre otras aplicaciones, por lo que se considera importante revisar algunos conceptos fundamentales sobre el tema de los fullerenos[2]. Estudios recientes han estado enfocados en el depósito y caracterización de películas de fullereno  $C_{60}$  sobre conductores, semiconductores y no conductores. El depósito sobre un sustrato; nos da por resultado materiales con características físicas y químicas diferentes a los materiales que les dan origen[3].

La reacción con aminas primarias ya ha sido estudiada; el antecedente directo de este trabajo es la reacción de fullereno  $C_{60}$  en polvo con nonilamina; para el presente trabajo de tesis se utilizó una diamina para la modificación en fase-vapor de la película de  $C_{60}$  depositada sobre silicio; una característica importante de estos trabajos, es que se llevan a cabo en ausencia de disolventes, que es muy importante para el medio ambiente.

En resumen, en este trabajo se presentan las propiedades químicas del fullereno  $C_{60}$  y las condiciones del depósito de las películas de fullereno  $C_{60}$  sobre silicio (100), para después proceder a la modificación química de la película obtenida con la 1,8-octanodiamina. Este estudio se realiza en principio para su posterior aplicación en el campo de la fotoelectrónica en dispositivos para desarrollo de nueva tecnología, que es muy importante para el desarrollo de la ciencia; pero este campo ya no está incluido en este trabajo.

Todo esto forma parte de una nueva rama de la ciencia conocida como nanotecnología, esta rama engloba aquellos campos de la ciencia y la técnica en los que se estudian, se obtienen y/o manipulan de manera controlada materiales, sustancias y dispositivos de muy reducidas dimensiones.

---

---

---

# CAPÍTULO 1

---



---

---

## CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES.

### 1.1 ESTRUCTURA DEL CARBONO.

El carbono es el elemento químico con símbolo C y número atómico 6; es el elemento más ligero del grupo IV de la tabla periódica. En la figura 1.1 se muestra la posición del carbono en la tabla periódica; el carbono es un elemento con propiedades únicas, ya que mientras los demás elementos del grupo: Si, Ge, Sn y Pb forman únicamente enlaces con orbitales híbridos  $sp^3$ , el carbono es capaz de formar enlaces con orbitales híbridos  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$  lo que facilita la existencia de formas alotrópicas del carbono[4]; a su vez de una propiedad única para el carbono denominada "concatenación", lo cual significa que el carbono es capaz de formar múltiples enlaces con otros átomos de carbono para formar moléculas de formas y tamaños variados. Es sólido a temperatura ambiente; dependiendo de las condiciones de formación puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas, carbono amorfo y cristalino en forma de grafito o diamante.

La configuración electrónica del carbono en su estado básico, de acuerdo con la regla de Hund es  $1s^2 2s^2 2p^2$ , estando sin aparear los dos electrones  $2p$ .

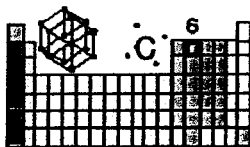


FIGURA 1.1 Posición del Carbono en la tabla periódica.

Para explicar la tetravalencia normal del carbono, es preciso considerar que éste ha sido promovido a un estado de valencia diferente con base en la configuración  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Dando lugar a una configuración en la cual existen cuatro electrones no apareados. La configuración de menor energía que podemos escribir para un estado de esta clase es,  $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$  [5].

#### 1.1.1 Traslape de orbitales.

La fuerza de enlace depende del grado de traslape de las nubes de carga de los dos átomos; la ecuación (1.1) mide dicho traslape:

---

---

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau \dots\dots\dots(\text{ec. 1.1})$$

El enlace sólo puede formarse si los dos orbitales que se encuentran en la región de traslape tienen el mismo signo. Dos orbitales p pueden traslaparse, como se observa en la figura 1.2 en la cual se muestran tres casos de este tipo.

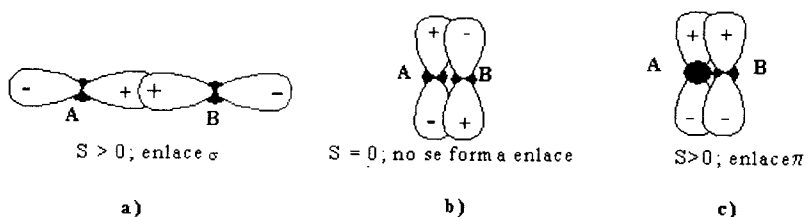


Figura 1.2 Traslape de dos orbitales p.

El enlace de la figura 1.2 (a) es de tipo  $\sigma$  (sigma), mientras que en la figura 1.2 (b) no hay enlace. En la figura 1.2 (c) se muestra un traslape lateral de orbitales p de manera que los lóbulos positivos se unen entre sí lo mismo que los lóbulos negativos; el enlace que tiene este ordenamiento se denomina enlace  $\pi$  (pi)[6].

### 1.1.2 Hibridación.

Para tener cuatro orbitales completamente equivalentes, cada uno de ellos debe tener la misma fracción de carácter s, y la misma fracción de carácter p[5]. Además de la hibridación  $sp^3$  hay otros dos tipos de hibridación, como se muestra en la figura 1.3.

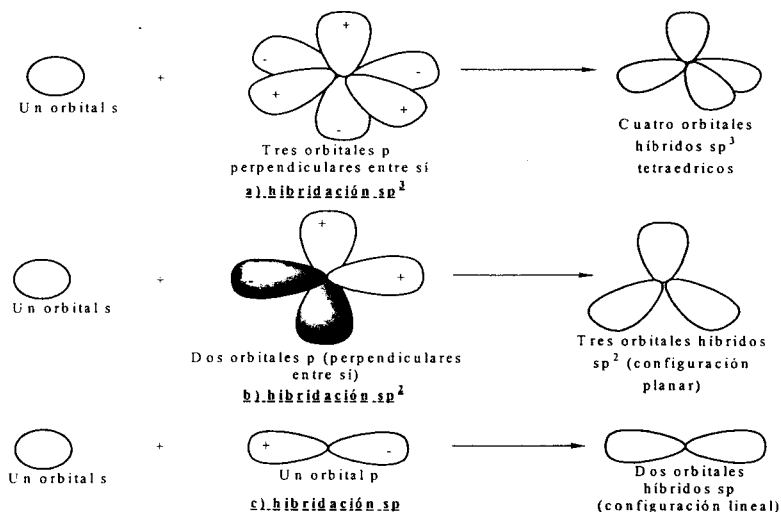


Figura 1.3 Tres conjuntos de híbridos formados a partir de orbitales s y p

Los orbitales  $sp^3$ , se encuentran de manera simétrica sobre el plano XY; el ángulo entre los orbitales es  $120^\circ$ . En la hibridación  $sp$ , el orbital s se combina con un orbital p; el orbital híbrido  $sp$  es lineal como se muestra en la figura 1.3 (c). En la hibridación  $sp^2$ , el orbital p que no participa en la hibridación se encuentra por encima y por debajo del plano de los enlaces híbridos y, por lo tanto, puede trasladarse con un orbital p similar de otro átomo[5, 6].

## 1.2 FORMAS ALOTROPICAS DEL CARBONO.

Las dos formas más conocidas del carbono, son el diamante y el grafito las cuales difieren en sus propiedades físicas y químicas debido a las diferencias que existen en la distribución de los átomos y en las uniones entre ellos[5, 7, 8].

### 1.2.1 Estructura del grafito.

En condiciones ambientales normales de temperatura y presión, el carbono adopta la forma del grafito con fuertes enlaces en sus orbitales  $sp^2$ , el grafito es la fase más estable del carbono. El grafito posee la estructura laminar hexagonal que se muestra en la figura 1.4.

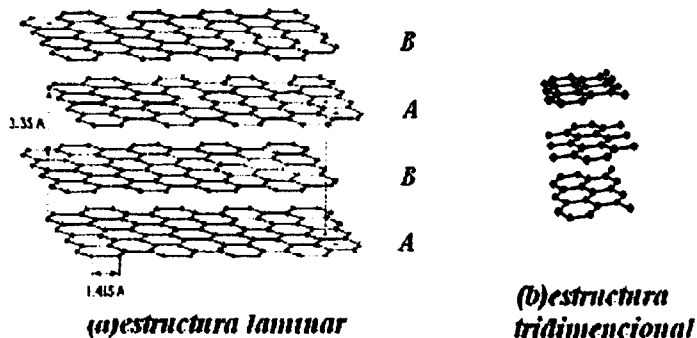


Figura 1.4 Estructura del grafito.

La separación entre capas es de 3.35 Å, aproximadamente igual a la suma de los radios de Van der Waals, lo cual nos indica que las fuerzas entre las diversas capas son relativamente débiles. Su blandura y sus propiedades lubricantes pueden atribuirse a la facilidad con que estas capas se deslizan unas sobre otras.

Dentro de cada una de las capas, cada átomo de carbono está rodeado sólo por otros tres. Después de haber formado una unión  $\sigma$  con cada uno de sus vecinos, cada átomo de carbono posee aún un electrón; estos electrones se aparean formando un sistema de electrones  $\pi$ .

En la estructura de la figura 1.4(a), podemos ver que los átomos de carbono se encuentran superpuestos. Esta forma de apilar las capas que puede designarse (ABAB...), es, aparentemente, la más estable y es la que se encuentra en la forma hexagonal común del grafito. En la 1.5 se muestra la disposición geométrica de los orbitales  $sp^2$  en el grafito.

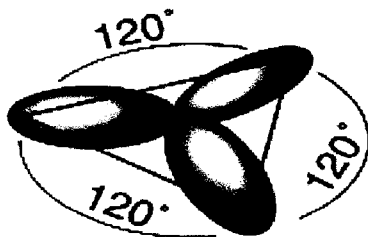


FIGURA 1.5 Disposición geométrica de los orbitales  $sp^2$ .

Los ángulos entre dos carbonos vecinos son de 120 grados; el grafito es muy blando y debido a la deslocalización de los electrones del orbital pi, el grafito conduce la electricidad[9]. Se dice que el grafito presenta anisotropía (cuerpos que no son isótropos, es decir, que no es un cuerpo cuyas propiedades físicas son idénticas en todas direcciones) ya que en la dirección del plano tiene ciertas propiedades, mientras que en la dirección que lo atraviesa tiene otras. Las propiedades singulares del grafito, rigidez y alta conductividad eléctrica solo se presentan en el plano[8,9,10].

### 1.2.2 Estructura del diamante.

En la red del diamante, cada átomo de carbono está rodeado por otros cuatro átomos de carbono, en forma tetraédrica, cada átomo está unido a otro con una distancia de 0.154 nanómetros, o 1.54 Å con ángulos de 109.5 grados como se observa en la figura 1.6. El diamante no conduce la corriente eléctrica, porque todos los electrones están fijos en las uniones carbono-carbono.

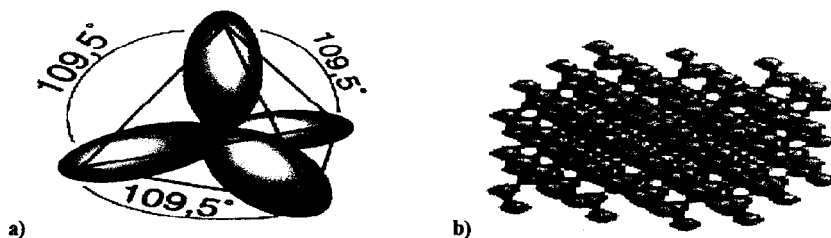


FIGURA 1.6 a) Disposición geométrica tetraédrica de los orbitales sp<sup>3</sup> b) Estructura tridimensional.

En la figura 1.7 se muestra, la estructura ideal del diamante, y se observa que cada átomo de carbono está situado en las aristas de un tetraedro regular; el diamante es altamente simétrico en el espacio, y presenta la más alta conductividad térmica; presenta estructura cúbica, y no conduce la electricidad[8].

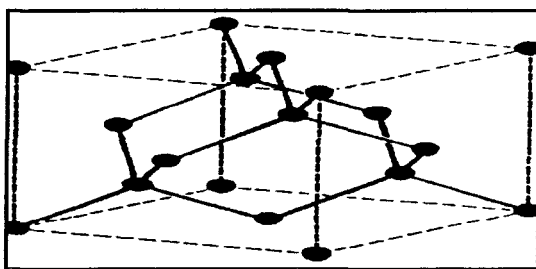


FIGURA 1.7 Estructura del diamante.

---

Los cuatro electrones del diamante se encuentran en orbitales  $sp^3$ . La disposición geométrica de estos orbitales se observa en la figura 1.6; así como una representación tridimensional del diamante.

El carbono amorfo, esta formado por una red de átomos de carbono altamente desordenados, predominantemente con enlaces de orbitales  $sp^2$  [11,12, 13].

### 1.2.3 Nanotubos de carbono y el Fullerenos $C_{60}$ .

Los nanotubos de carbono, tienen forma cilíndrica rematados en sus extremos por hemisferas (fullerenos)[14, 15].

Los nanotubos de carbono son fullerenos de forma tubular con diámetros de 1 nm a 20 nm y varias micras de longitud. Pueden tener una sola capa en su pared, monopared (SWNT por sus siglas en ingles) o varias capas, multipared o MWNT (por sus siglas en ingles). La pared del tubo semeja una hoja de grafito (arreglo hexagonal) que se dobla formando un cilindro. Los extremos de la mayoría de los nanotubos de carbono se encuentran cerrados por medias esferas con estructura similar al  $C_{60}$ , aunque no siempre son regulares como puede verse en las figuras 1.8 y 1.9[16].

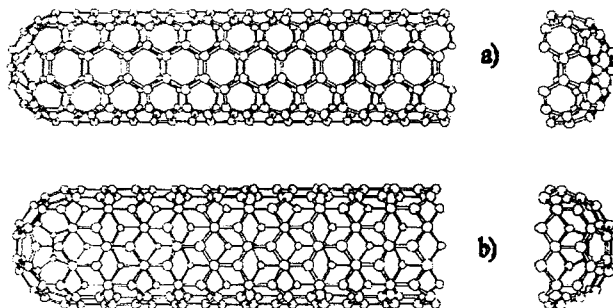


FIGURA 1.8 Nanotubos de carbono a) nanotubos “arm chair” b) nanotubos “zigzag”.

La presencia de pentágonos en los extremos del tubo provoca que este se cierre. Para los tubos multipared existen varias morfologías para las tapas, las más comunes son la recta y la cónica.

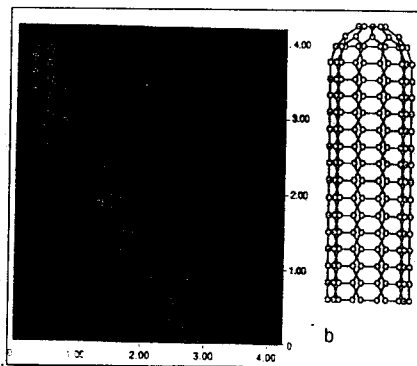
---



**FIGURA 1.9 Estructura tridimensional de un nanotubo de carbono.**

También existen otros tipos de defectos que son los heptagonales; estos provocan también una curva pero en sentido contrario a los pentágonos (curvatura negativa); si los pentágonos cierran el nanotubo los heptágonos lo que logran es abrirlo en forma de embudo.

Se puede decir que con la combinación de ambos defectos podemos crear casi cualquier estructura en 3D, como se aprecia en la figura 1.9. Experimentalmente ya se han reportado imágenes de nanotubos de carbono como se muestra en la figura 1.10.



**FIGURA 1.10 Fotografía de un nanotubo de carbono obtenida por STM.**

Las propiedades químicas y estructurales de los nanotubos prometen usos futuros en el incipiente campo de la nanotecnología, como la nanoelectrónica, en medicina para la producción de medicamentos más efectivos, en fotoelectrónica, etc. [4, 10].

---

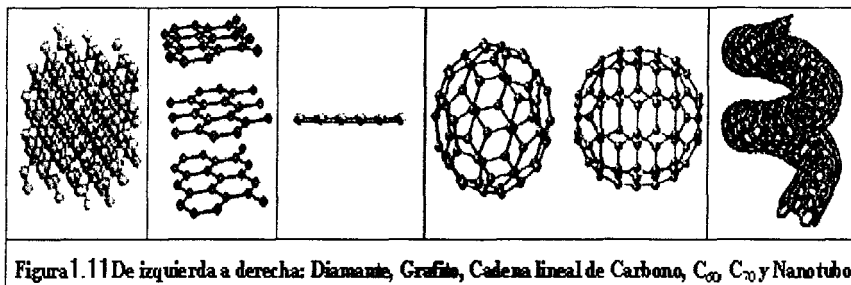
---

---

---

### Fullereno $C_{60}$ .

Estas moléculas fueron descubiertas en 1985 por Kroto y Smalley siendo acreedores al premio Nóbel en 1996 por su descubrimiento[10]. El fullereno más representativo de esta nueva clase de moléculas de carbono, es el fullereno  $C_{60}$  el cual aprecia en la figura 1.11.



Por varias razones, los fullerenos despiertan gran interés en el ámbito científico, por su temperatura crítica relativamente alta de 13 K; y su cuasi-unidimensionalidad. Las características químicas y estructurales de la molécula del  $C_{60}$  se discutirán con mayor detalle más adelante a partir del apartado 1.3 de esta tesis.

Existen además del  $C_{60}$  otras estructuras de la familia de los fullerenos con pesos moleculares mayores como son  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{140}$  por mencionar algunos en la figura 1.12 (a) se muestra la estructura del  $C_{60}$  y en (b) la estructura del  $C_{70}$ [13].

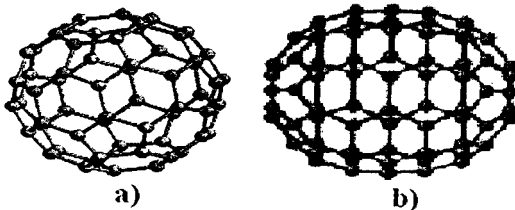


Figura 1.12 Estructura de  $C_{60}$  y  $C_{70}$ , se muestra claramente su alta simetría.



---

### 1.3 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL FULLERENO C<sub>60</sub>.

Las esferas de fullerenos tienen diámetro de 7-15  $\text{\AA}$ , el cual es de 6 a 10 veces el tamaño de un átomo típico. A nivel atómico son enormes, pero en realidad son pequeñas en comparación con muchas moléculas orgánicas. Los fullerenos son bastante estables; para destruirlos se necesitan temperaturas mayores de 1000  $^{\circ}\text{C}$ , tienen una cavidad nanométrica de aproximadamente 0.4 nm [17,18,19]. A diferencia tanto del translúcido diamante como el negro grafito, los fullerenos poseen atractivos y variados colores. El C<sub>60</sub> en películas delgadas es de color mostaza, mientras que en estado sólido es negro y sus disoluciones en hidrocarburos aromáticos (como el benceno) son de color magenta y violeta. El C<sub>70</sub> en estado sólido es gris oscuro, pero sus películas delgadas son de café-rojizo y sus disoluciones son de color rojo.

Por otra parte C<sub>76</sub>, el C<sub>78</sub> y el C<sub>84</sub> en disolución son amarillos, la más común es la molécula de C<sub>60</sub> [16]. Los 60 átomos de carbono, se encuentran localizados en los vértices de un icosaedro truncado, donde cada sitio es equivalente como se muestra en la figura 1.12(a); cada átomo en el C<sub>60</sub> está trigonalmente enlazado a 3 de los otros átomos de carbono en una configuración de enlace  $sp^2$ . La mayoría de las caras en el icosaedro regular truncado son hexagonales; un icosaedro de este tipo consta de 60 vértices equivalentes, 20 caras hexagonales y 12 caras pentagonales, adicionales para formar una celda consistente con el teorema de Euler. El C<sub>60</sub> contiene dos tipos de enlaces: un enlace "simple" C-C, que está localizado en el borde pentagonal, entre la fusión de un hexágono y un pentágono (enlaces largos o uniones 5,6), cuya distancia entre átomos,  $\sim 1.46 \text{\AA}$ , este enlace se observa en la figura 1.13 el cual está representado como  $a_5$ ; el segundo tipo de enlace, está localizado en la fusión entre dos hexágonos  $a_6$  (enlaces cortos o 6,6) el cual es un doble enlace con una longitud de enlace de  $\sim 1.40 \text{\AA}$  [11, 18].

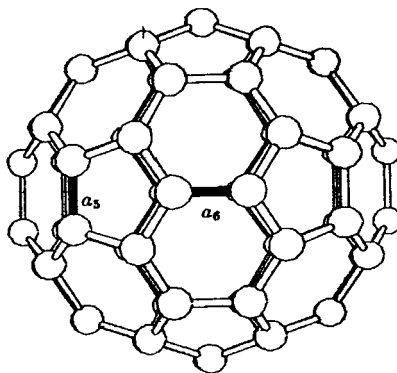


Figura 1.13 Molécula del C<sub>60</sub>, donde  $a_5$  es un enlace "simple" y  $a_6$  es un doble enlace.

---

Estrictamente hablando, la molécula de fullereno no es un icosaedro regular truncado ya que existen diferencias entre los enlaces  $a_5$  y  $a_6$ . Los enlaces  $sp^2$  son los responsables de formar la curvatura en los fullerenos. Debido a la estructura cerrada del  $C_{60}$  los enlaces  $sp^2$  entre átomos de carbono adyacentes se presentan en una superficie curva, esta curvatura de los enlaces trigonales del  $C_{60}$  permite una mezcla de comportamiento de enlaces  $sp^3$ , característica del enlace tetragonal del diamante, pero ausente en el grafito.

Una inspección más detallada de la estructura molecular de  $C_{60}$ , muestra que cada pentágono está rodeado de cinco hexágonos. Estos forman la estructura del coranuleno figura 1.14 (a), donde la curvatura de la molécula se muestra en la figura 1.14 (a) el doble enlace en el coranuleno está en diferente posición en relación con el  $C_{60}$ , porque hay átomos de carbono en el coranuleno que se encuentran enlazados a un átomo de hidrógeno. Otra subunidad molecular del  $C_{60}$  es el piracicleno (también llamado piracileno), la cual se observa en la figura 1.14 (b) y consiste de dos pentágonos y dos hexágonos, también en el piracicleno el doble enlace en el pentágono difiere relativamente de la molécula de  $C_{60}$ , porque también tenemos hidrógenos enlazados[11].

En la molécula de piracicleno se observa una separación entre algunos pentágonos, los anillos pentagonales también son responsables de la curvatura[2]. Experimentalmente, el diámetro para la molécula de  $C_{60}$  es de  $7.10 \pm 0.07 \text{ \AA}$ ; si se toma en cuenta el tamaño de la nube de electrones  $\pi$  asociada a los átomos de carbono, el diámetro exterior de la molécula de  $C_{60}$  puede ser estimado en  $7.09 + 3.35 = 10.34 \text{ \AA}$ , que es una estimación del espesor de la nube de electrones  $\pi$  rodeando los átomos de carbono sobre la superficie de  $C_{60}$ . La energía de enlace por átomo de carbono en la hoja de grafito es de 7.4 eV, la energía correspondiente para  $C_{60}$  ha sido medida por varios autores mostrando que la energía de enlace en el  $C_{60}$  por átomo de carbono es menor que para el grafito y varía entre 6.7 y 7.1 eV[22, 23].

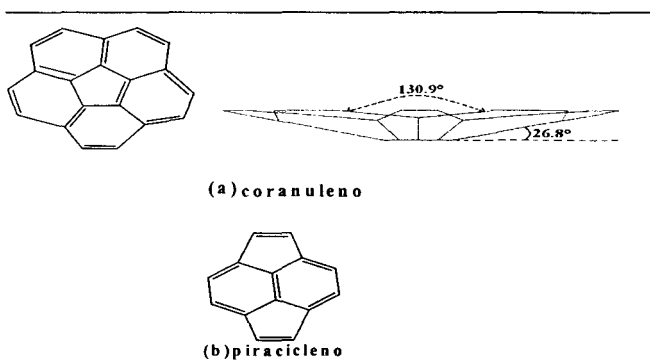


Figura 1.14 Unidades estructurales de fullereno.

---

Se ha observado que las moléculas de  $C_{60}$  se combinan formando un sólido cristalino con propiedades interesantes; este sólido tiene una estructura cúbica.

Arriba de  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$  las moléculas rotan libremente en sus posiciones cristalinas, por eso parecen esferas lisas; a temperaturas más bajas éstas comienzan a fijarse con orientaciones definidas. Debajo de  $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ , las esferas se tornan completamente inmóviles.

Químicamente, la molécula de  $C_{60}$  es muy electronegativa y forma fácilmente compuestos con átomos donadores de electrones. Una combinación obvia es la molécula de  $C_{60}$  y un metal alcalino, ya que estos son mucho menos electronegativos.

El radio del fullereno es de  $\sim 3.57\text{ \AA}$  ( $357\text{ pm}$ ); la distancia entre moléculas es de  $\sim 10.0\text{ \AA}$  (de centro a centro). La masa molecular del fullereno es de  $720.64\text{ g/mol}$ . Los potenciales de ionización son dos, la primera:  $7.65\text{ eV}$ , la segunda:  $19\text{ eV}$ . Su dureza aun se sigue investigando; pero las moléculas de fullereno sobreviven sin romperse impactos de hasta  $27,000\text{ Km/h}$  contra placas de acero.

El  $C_{60}$  resiste presiones de hasta  $22\text{ GPa}$  ( $\sim 220,000\text{ atms.}$ ); su elasticidad es bastante grande, un cristal de fullereno se puede comprimir al  $70\%$  de su tamaño a  $3,000\text{ atms.}$  sin deformarse volviendo a su densidad normal al reducirse la presión.

Dada su simetría cada molécula gira a  $18 \times 10^9\text{ rev/sec}$  en estado cristalino; esto es sólo un tercio del número de revoluciones en estado gaseoso. Cerca de los  $90^{\circ}\text{ K}$  se detienen completamente las revoluciones.

Un cristal de fullereno dopado con metales alcalinos, como el  $\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$ , comienza a superconducir a la "altísima" temperatura de  $33^{\circ}\text{ K}$ . Se han reportado temperaturas de superconducción que alcanzan los  $57^{\circ}\text{ K}$ , pero hasta ahora estos resultados no se han podido reproducir en otros laboratorios. De confirmarse, ésta sería la temperatura más caliente para un superconductor metálico. El "récord" corriente es de  $77^{\circ}\text{ K}$  y lo tienen los óxidos cerámicos (i.e. de itrio o de bario).

La molécula es soluble en varios disolventes; a temperatura ambiental la solubilidad va desde  $0,0\text{ mg/ml}$  en metanol hasta  $51\text{ mg/ml}$  en 1-Cloronaftaleno en la tabla 1.1 se muestran la solubilidad del  $C_{60}$  en varios disolventes[22]; su energía de formación es de  $11.2\text{ Kcal/mol}$ . Compáreselo con la del grafito que es de  $1.5\text{ Kcal/mol}$  solamente.

---

DISOLVENTE	SOLUBILIDAD [mg/ml]
<b>Alkanes</b>	
isooctane <sup>b</sup>	0.026
<i>n</i> -pentane	0.005
<i>n</i> -hexane	0.043
octane <sup>b</sup>	0.025
dioxane <sup>b</sup>	0.041
docane <sup>b</sup>	0.070
decalin	4.6
dodecane <sup>b</sup>	0.091
tetradecane <sup>b</sup>	0.126
cyclohexane	0.036
<b>Haloalkanes</b>	
carbon tetrachloride	0.32
trichloroethylene	1.4
tetrachloroethylene	1.2
1,1,2,2-tetrachloroethane	5.3
methylene chloride <sup>a</sup>	0.254
<b>Polar Solvents</b>	
methanol	0.0
ethanol	0.001
<i>n</i> -methyl-2-pyrrolidone	0.89
<b>Benzenes</b>	
benzene	1.7
toluene	2.8
xylenes	3.2
mesitylene	1.5
tetrafin	16.0
bromobenzene	3.3
anisole	5.6
chlorobenzene	7.0
1,2-dichlorobenzene	27.0
1,2,4-trichlorobenzene	8.5
<b>Naphthalenes</b>	
1-methylnaphthalene	33.0
dimethylnaphthalenes	36.0
1-phenylnaphthalene	50.0
1-chloronaphthalene	51.0
<b>Miscellaneous</b>	
carbon disulfide	7.9
tetrahydrofuran	0.0
2-methylthiophene	6.8
pyridine	0.89

Tabla 1.1 Solubilidad de C<sub>60</sub> en varios disolventes.

Las temperaturas de formación usadas hasta ahora varían entre los 1,100 y los 1,300 °C con presiones de alrededor de los 100 Torr. Su energía de activación está entre 70-80 Kcal/mol para un proceso de primer orden. Tiene la capacidad de inserción de átomos metálicos y gases nobles dentro de las celdas de los fullerenos. A estos nuevos compuestos endoédricos se los designa: A@C<sub>60</sub>, La@C<sub>60</sub>[22].

Debido a las débiles fuerzas de atracción actuando entre las moléculas, la fullerita que son cristales de C<sub>60</sub> se evapora alrededor de los 300° C [11]. Cálculos cuánticos reportados muestran que el C<sub>60</sub> puede tener un gran gap (brecha electrónica, que hay entre los orbitales HOMO y LUMO) electrónico, entre el HOMO y el LUMO estimado en 3.5 eV[11]. A temperaturas más bajas los fullerenos se subliman sin destrucción de las esferas. Esta propiedad se utiliza en el crecimiento de cristales y películas finas de fullerenos.

Se ha observado que las moléculas de  $C_{60}$  se combinan formando un sólido cristalino con propiedades interesantes[23, 24, 25]. Al exponer las moléculas  $C_{60}$  a la luz ultravioleta intensa, se polimerizan formando enlaces entre las esferas cercanas. El hecho de que la molécula cambie sus propiedades al exponerse a la luz la hace fotosensible.

#### 1.4 CONSIDERACIONES DE SIMETRÍA DE LA MOLÉCULA DE FULLERENO $C_{60}$

La propiedad más importante de la molécula de  $C_{60}$  es su alta simetría, como se muestra en la figura 1.15 y 1.16. En ésta hay 120 operaciones de simetría, tales como las rotaciones de eje o reflexiones en el plano, esto hace que la molécula de  $C_{60}$  sea la más simétrica, ya que tiene el número más grande de operaciones de simetría[11].

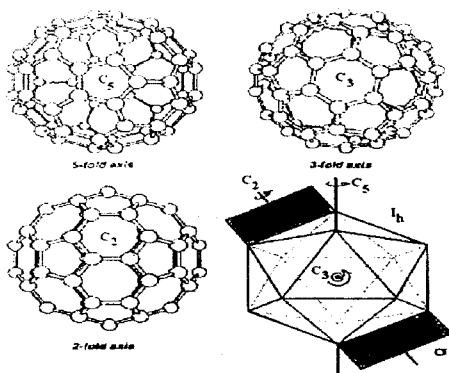


Figura 1.15 Operaciones de simetría de un icosaedro regular truncado.

Para la molécula de  $C_{60}$  hay tres tipos de ejes de rotación  $C_2$ ,  $C_3$ , Y  $C_5$ . El eje  $C_5$  se considera como el que pasa a través de los centros de dos pentágonos como se muestra en la figura 1.16.



Figura 1.16 Tres tipos de ejes de rotación.

---

---

Además la molécula de  $C_{60}$  tiene un centro de inversión, estas forman el grupo icosaedral que es el grupo puntual con el mayor número de elementos[23, 26, 27]. Entonces las operaciones de simetría de un icosaedro truncado consisten en las siguientes operaciones identidad:

6 ejes de orden 5 a través de los centros de las 12 caras de pentágono.

10 ejes de orden 3 a través de los centros de las 20 caras de hexágono.

15 ejes de orden 2 a través de los centros de 30 aristas que unen dos hexágonos.

Cada una de estas 60 operaciones de simetría de rotación puede ser asociada con la operación de inversión, resultando en 120 operaciones de simetría en el grupo puntual icosaedral  $I_h$  [11].

### 1.5 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $C_{60}$ .

En el estado sólido, las moléculas de  $C_{60}$  cristalizan dentro de una estructura cúbica con una constante de celda de 14.17 Å, y una distancia entre fullerenos vecinos  $C_{60}$ - $C_{60}$  de 10.02 Å y una densidad de 1.72 g/cm<sup>3</sup> (correspondiente a 1.44 e<sup>21</sup> moléculas de  $C_{60}$ /cm<sup>3</sup>), la molécula en sí es casi incompresible, pero el sólido molecular es bastante compresible. Los centros moleculares son ellos mismos, tienen un arreglo de cara cúbica centrada (fcc), con una molécula de  $C_{60}$  por unidad de celda primitiva fcc o cuatro moléculas por celda cúbica unitaria simple como se observa en la figura 1.17.

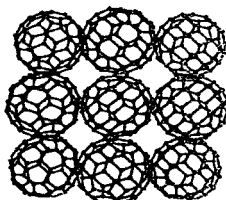


Figura 1.17 Proyección en el plano de la estructura cristalina del  $C_{60}$  a baja temperatura.

### 1.6 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS REACCIONES DE FULLERENO $C_{60}$ .

Contrario a lo que inicialmente se pensaba, la química de los fullerenos es más parecida a la química de los alquenos que a la de los compuestos aromáticos, debido en parte a la ausencia de hidrógenos en su estructura molecular, lo que impide que se lleven a cabo reacciones de sustitución electrofílica, típicas de los compuestos aromáticos.

---

---



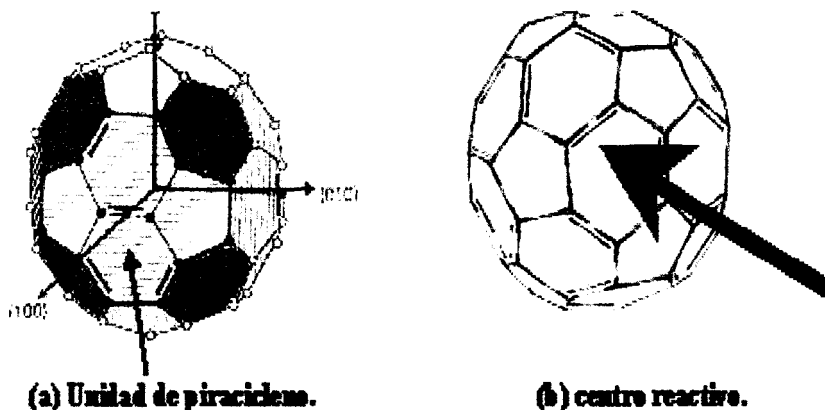


Figura 1.19 Zonas reactivas.

Cuando el número de átomos de carbono en cualquier estructura de la familia de los fullerenos se incrementa, la curvatura disminuye.

Para poder entender la reactividad del  $C_{60}$ , necesitamos analizar la molécula, la cual tiene un arreglo octaedral de seis unidades de piracicleno con un doble enlace reactivo localizado en el centro de cada unidad como se puede apreciar en la figura 1.19 (a). Cuatro unidades de piracicleno forman un cinturón alrededor de la molécula de  $C_{60}$ , el doble enlace reactivo esta indicado simbólicamente en la figura 1.19 (b); además tenemos ocho (en color verde en la figura 1.19(a)) hexágonos aislados uno separado del otro por la unidad de piracicleno, cuatro en cada lado de la molécula.

El  $C_{60}$  tiene un gran número de sitios equivalentes de reacción (30, correspondientes al número de dobles enlaces por molécula), lo que lleva a la posibilidad de un gran número de productos de reacción, muchas de estas reacciones no son selectivas.

En general, la molécula de fullereno es un electrófilo, el cual reacciona con moléculas nucleófilas mediante una reacción de adición nucleófilica; todas las adiciones se producen en las uniones 6,6. Por eso el  $C_{60}$  es fácilmente reducido; por consiguiente los fullerenos son considerados agentes oxidantes, los derivados de fullerenos formados por adición electrofilica pueden experimentar reacciones de sustitución nucleófilica, como se aprecia en la figura 1.20



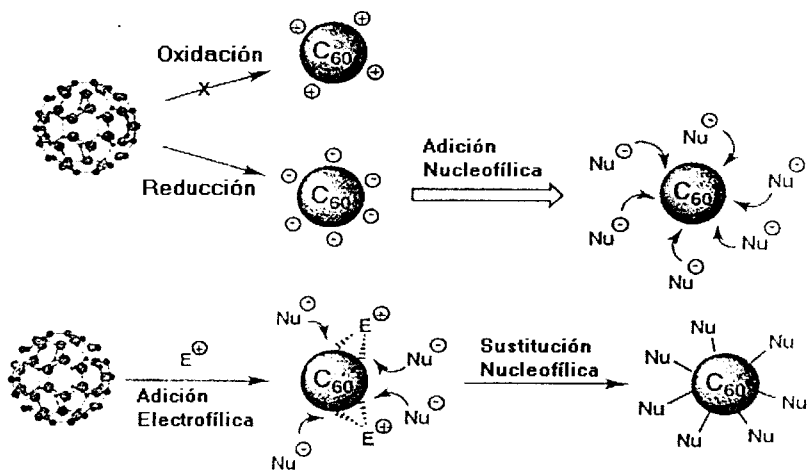


Figura 1.20 Mayor susceptibilidad de los fullerenos a reacciones de adición nucleofílica.

En la figura 1.21 se observa las reacciones químicas generales conocidas de la molécula de C<sub>60</sub>.

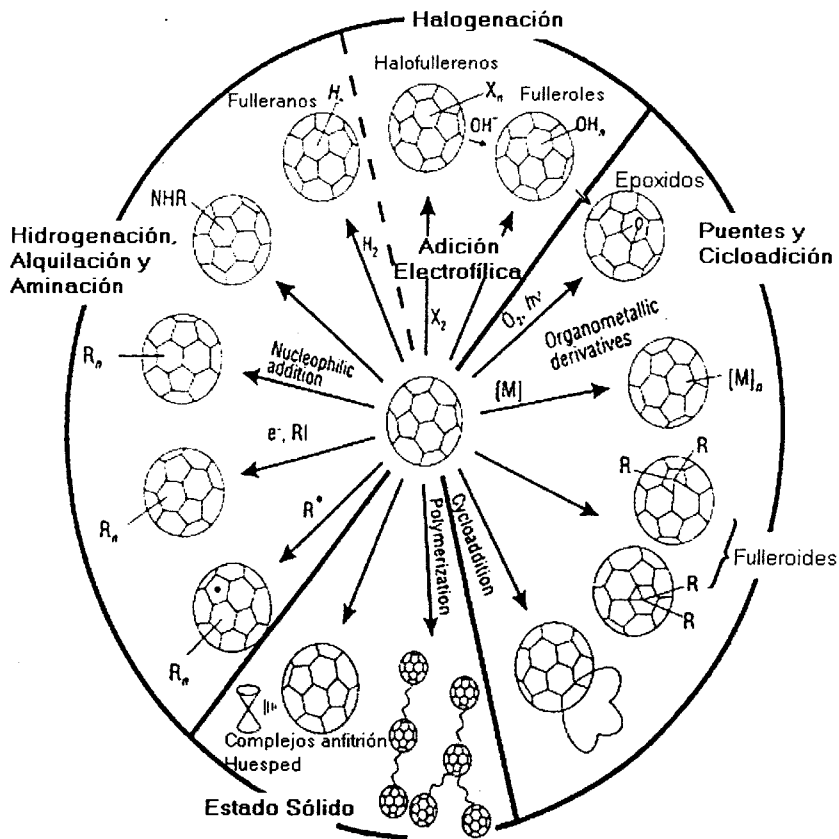


Figura 1.21 Reacciones generales conocidas para el C<sub>60</sub> [11].

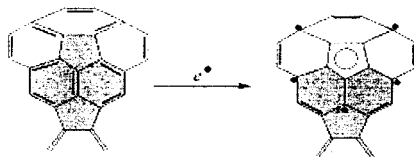
### 1.6.1 Reducción y oxidación de C<sub>60</sub>.

La alta afinidad electrónica del C<sub>60</sub> favorece su reducción; en una reacción de reducción, la carga electrónica es transferida al C<sub>60</sub> formando un anión C<sub>60</sub><sup>n-</sup>, o de forma más general una alta densidad electrónica sobre el C<sub>60</sub> en la cual esta reducción reversible puede ser llevada fuera del anión de fullereno C<sub>60</sub><sup>n-</sup> producido para 1 ≤ n ≤ 6. La adición de seis electrones al C<sub>60</sub> es suficiente para llenar completamente los orbitales LUMO t<sub>1</sub> (o f<sub>1u</sub>) [11].

---

---

En la figura 1.22 se muestra el efecto de la adición de un electrón a una unidad de piracicleno (parte sombreada de la figura). La adición de un sexto electrón  $\pi$  a un anillo pentagonal (introduce una carga negativa de  $-e$  sobre el anillo) es favorable, porque esto forma el radical aromático del ciclopentadienilo dentro de la unidad de piracicleno



**Figura 1.22 Adición de un electrón a la unidad de piracicleno, para obtener un anillo pentagonal aromático.**

El anillo pentagonal que contiene un electrón  $\pi$  adicional deslocalizado, forma un radical aromático ciclopentadienil  $6\pi$ . La adición de seis electrones que se muestra en la figura 1.22 puede involucrar a las seis unidades de piracicleno constituyentes de  $C_{60}$ ; la adición de seis grupos nucleófilos, uno por cada unidad de piracicleno, es común en la química del fullereno.

El término de oxidación química de  $C_{60}$  hace referencia a la producción de un catión  $C_{60}^+$ ; esto para diferenciar la formación de enlaces covalentes  $C_{60}O$  de los epóxidos.

Como se mencionó antes, la reducción es más sencilla que la oxidación, pero se ha reportado la oxidación de  $C_{60}$  por  $XeF_2$ , esta reacción se lleva en condiciones superácidas.

El catión  $C_{60}^+$  reacciona con diferentes tipos de nucleófilos, para formar una variedad de productos de adición, probablemente el mecanismo de reacción es similar a una reacción en cadena.

### 1.6.2 Hidrogenación, alquilación, aminación y halogenación del $C_{60}$ .

Los fullerenos derivados obtenidos por hidrogenación y alquilación, uno grupos funcionales a la molécula de  $C_{60}$  vía radicales para formar enlaces simples.

Los derivados hidrogenados como el  $C_{60}H_{18}$  y  $C_{60}H_{36}$  pueden ser sintetizados por la reducción de Birch, en la cual se utiliza Litio en presencia de t-butanol y producir  $C_{60}^-$  el cual es susceptible al ataque del hidrógeno. También, se pueden obtener en reacciones catalíticas en fase de vapor[11].

---

---

Para producir derivados alquílicos, primero se reduce el  $C_{60}$  obteniendo el anión correspondiente, por ejemplo reaccionando con un metal alcalino y después reaccionar con  $CH_3I$  para obtener el derivado metilado y KI; se pueden obtener compuestos del tipo  $C_{60}(CH_3)_n$  con estequiometría  $n = 6, 8$  y  $24$ , las cuales son preparadas por una reacción de sustitución.

La adición de un grupo amino al  $C_{60}$ , se lleva a cabo por una reacción de adición nucleofílica, sufriendo múltiples ataques de aminas primarias ( $RNH_2$ ), donde R es un grupo alquilo o arilo. El primer paso de la adición es la formación de un enlace simple C-N, conectando al grupo amino a uno de los carbonos del centro reactivo del  $C_{60}$ ; el átomo de carbono adyacente a este doble enlace es atacado por el hidrógeno terminal del grupo amino, formando un enlace C-H, como se muestra en la figura 1.23.

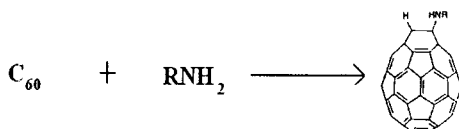


Figura 1.23 Reacción de aminación del  $C_{60}$ .

El acoplamiento de  $C_{60}$  en el aminopolímero es el mismo que para las aminas, como se muestra en la reacción de adición de la figura 1.23, donde la amina ( $RNH_2$ ) ataca al  $C_{60}$  en uno de sus dobles enlaces.

Un estudio de la reacción que ocurre entre el  $C_{60}$  disuelto en tolueno y la poliamina precursora (a, b, c) es mostrado esquemáticamente en la figura 1.24.

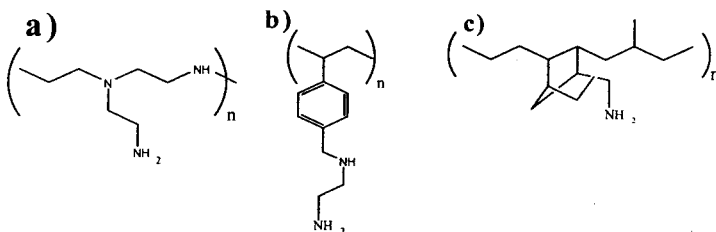


Figura 1.24 Precursores en la preparación de  $C_{60}$  aminopolímeros

El copolímero amino precursor, agrega peso molecular consistente en aproximadamente 250 unidades monoméricas en (a), y aproximadamente 100 unidades monoméricas en (b).

---

---

Para el  $C_{60}$  se encontró que se agregan aproximadamente 20:1 (monómeros:  $C_{60}$ ) para (a) y (b). Otra característica que se encontró fue que (b) es soluble en tolueno y  $CS_2$ .

La reacción de halogenación forma compuestos del tipo  $C_{60}X_n$  ( $X = Br, Cl, F$ ), se han reportado resultados para una variedad de valores de  $n$ ; en esta reacción el halógeno se une al átomo de C de la molécula de  $C_{60}$  a través de un enlace covalente radial (que se puede unir a cualquier doble enlace del ciclohexano perteneciente a la unidad de piraciclono); el Flúor muestra gran reactividad con la molécula de  $C_{60}$ . El cloro en estado gaseoso, reacciona con el  $C_{60}$  a altas temperaturas (300-400 °C) con esto se adhieren arriba de 24 moléculas de cloro al fullereno. El bromo reacciona entre 20 – 25 °C; para el bromo se ha encontrado el valor  $n$  igual a 6, 8, 24; el bromo se une en los vértices del  $C_{60}$ .

Fullerenos halogenados, pueden ser usados en reacciones de sustitución por grupos aromáticos, para esto se utiliza un ácido de Lewis como catalizador.

### 1.6.3 Formación de puentes entre $C_{60}$ y moléculas orgánicas.

La adición de grupos funcionales al  $C_{60}$  puede formar puentes cerca del doble enlace del centro reactivo del  $C_{60}$ , átomos como el N, C, O, y metales de transición como el Ni, Pt, o Pd, pueden formar estos puentes.

El ejemplo más simple es la formación de epóxidos  $C_{60}O$ , como se muestra en la figura 1.25.

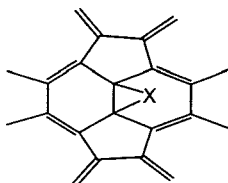


Figura 1.25 Ataque simétrico de X en la unidad de piraciclono[11].

X también puede ser  $C(Ar)_2$ .

### 1.6.4 Reacciones de cicloadición.

La adición se puede llevar a cabo con moléculas de 4, 5 ó 6 anillos. El  $C_{60}$  puede sufrir reacciones de adición del tipo “4 + 2” y “2 + 2” con otras moléculas orgánicas.

---

---

Una adición "4 + 2" implica el reacomodo de 4 electrones  $\pi$  de una unidad diénica conjugada, en la molécula orgánica reactante y dos electrones  $\pi$  del doble enlace del  $C_{60}$ ; una adición "2 + 2", implica un reacomodo en el cual dos pares de electrones  $\pi$ , uno del  $C_{60}$  y otro de la molécula orgánica reactante, son redistribuidos para formar un enlace simple entre las moléculas. Un ejemplo de la reacción de adición, es la reacción de Diles-Alder; mostrada en la figura 1.26.

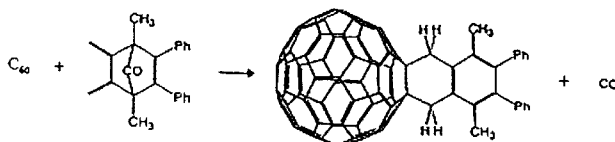


Figura 1.26 Ejemplo de una adición del tipo Diels-Alder.

Un ejemplo de una cicloadición "4 + 2" es la reacción en solución del ciclopentadieno con el  $C_{60}$ , además se lleva a cabo una multiadición; alrededor de seis moléculas de ciclopentadieno se adicionan al  $C_{60}$ , el producto de esta adición se muestra en la figura 1.27.



Figura 1.27 Cicloadición "4 + 2"

Un ejemplo de adición "2 + 2" es la preparación de monocristales de  $K_1C_{60}$ , preparados por evaporación de K y  $C_{60}$ , esta reacción da por resultado la cadena de un polianión de cadena lineal, cuya estructura se muestra en la figura 1.28.



Figura 1.28 Cicloadición "2 + 2" cicloducto  $(C_{60})_n$ .

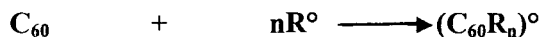
El ion  $K^+$  no se muestra, pero esta cerca del puente entre fullerenos adyacentes.

### 1.6.5 Reacciones de sustitución.

Como el  $C_{60}$ , solo contiene átomos de carbono, (y no átomos de Hidrógeno), no pueden ocurrir reacciones de sustitución directamente sobre el  $C_{60}$ , pero sí sobre sus derivados, como por ejemplo los fullerenos con grupos alquilo etc.

### 1.6.6 Reacciones con radicales libres.

La reacción general con radicales libres es:



Como el  $C_{60}$  es altamente electrofílico, es muy reactivo frente a radicales libres. Algunos radicales que reaccionan con el  $C_{60}$  son:  $Me^{\circ}$ ,  $Ph^{\circ}$ ,  $PhS^{\circ}$ ,  $PhCH_2^{\circ}$ ,  $CBr_3^{\circ}$ ,  $CCl_3^{\circ}$ ,  $CF_3^{\circ}$  y  $Me_3Co^{\circ}$ . El modelo del ataque de los grupos radicales libre sobre el  $C_{60}$  se muestra en la figura 1.29.

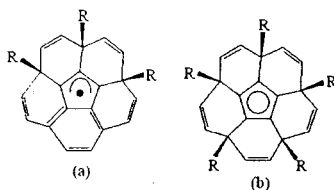


Figura 1.29

La adición de radicales metilo esta dentro del intervalo  $1 \leq n \leq 34$  o para radicales bencilo ( $C_6H_5CH_2^{\circ}$ ) es de  $1 \leq n \leq 15$ .

### 1.6.7 Complejos anfitrión-huésped.

El termino anfitrión-huésped, también se puede utilizar en la química del fullereno  $C_{60}$  para denominar el complejo formado por la molécula de  $C_{60}$  y otras moléculas más grandes; unidas por interacciones de Van der Waals o interacciones iónicas, pero no forman enlaces covalentes.

Un ejemplo es la molécula de calixareno, la cual forma complejos 2:1 con el  $C_{60}$ , el complejo se muestra en la figura 1.30.

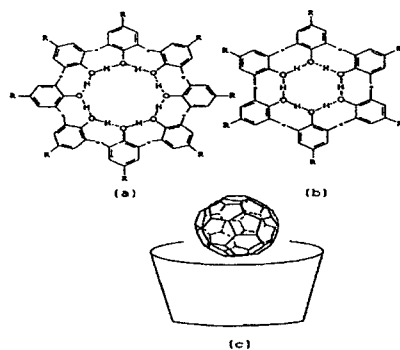


Figura 1.30 Proyección planar de las moléculas de (a) p-R-calix-[8]areno y (b) p-R-calix[6]areno. (c) Diagrama esquemático de “una pelota y una canasta”.

#### 1.6.8 Polimerización de la molécula del C<sub>60</sub>.

La relativa facilidad del C<sub>60</sub> para formar radicales libres y reaccionar con varios reactivos permite la formación de polímeros de esta molécula.

Esta polimerización, puede seguir dos caminos: adición “en cadena” como se muestra en la figura 1.31 (a), y adición en “cadena lateral” como se ve en la figura 1.31 (b)[11].

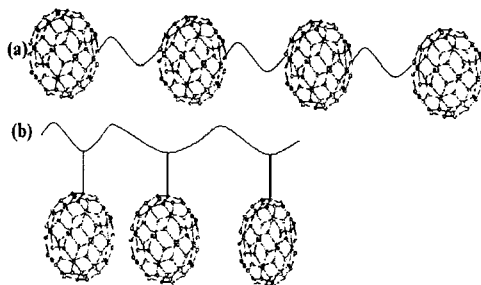


Figura 1.31.



### 1.6.9 Fotopolimerización de la molécula de C<sub>60</sub>.

La fotopolimerización del C<sub>60</sub> sugiere un proceso de cicloadición del tipo "2 + 2"; la fotopolimerización toma lugar en películas de C<sub>60</sub> por encima de 260 K aproximadamente, que es donde las moléculas de C<sub>60</sub> relativamente rotan libremente y se pueden colocar ellas mismas de tal forma que un doble enlace de una molécula de C<sub>60</sub> sea paralelo a otro en lazo doble de otra molécula de C<sub>60</sub>, satisfaciendo así el requerimiento topológico de la cicloadición "2 + 2"[11, 28].

También existe la fotopolimerización de películas de C<sub>60</sub> por irradiación con pulsos de láser de Kr-FR. Las películas de C<sub>60</sub> fueron desarrolladas por el método de deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés Physical Vapor Deposition) sobre sustratos de Si (100) en una cámara de temperatura y alto vacío de alrededor de 10<sup>-6</sup> Torr. Donde también después de la fototransformación, las películas de fullereno son pobremente solubles en tolueno. Estudios de rayos-X muestran la reducción de la distancia intermolecular entre moléculas de C<sub>60</sub> un intervalo de 0.1 a 1.2 Å. Esto puede implicar la formación de otras especies de puente entre las moléculas de fullereno, tal como puentes =C=C= y reacción de cicloadición "2 + 2". El método de radiación en general se muestra en la figura 1.32.

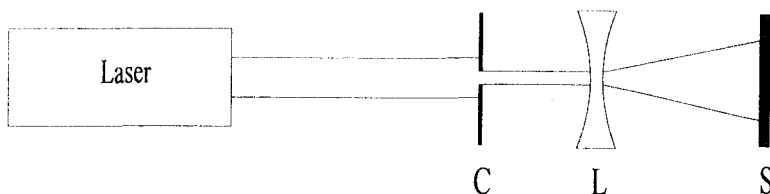


Figura 1.32 Esquema de irradiación; C colimador, L lente, S muestra

### 1.7 APLICACIONES DE LAS PELÍCULAS DE C<sub>60</sub>.

Entre las principales aplicaciones del fullereno C<sub>60</sub>, se encuentran la fabricación de nanocapsulas para almacenar desechos radiactivos, inhibidores de enzimas y nuevos materiales cristalinos. Otra importante aplicación importante de las películas de fullereno C<sub>60</sub>, es en la producción de celdas solares orgánicas fotovoltaicas

Una aplicación farmacológica, sería introducir moléculas de ADN en su interior y así, poder infiltrarse en las células sin provocar una reacción del sistema inmunológico. Estas nanoestructuras se pueden utilizar para albergar grupos de átomos de metales magnéticos para el estudio de la evolución de propiedades magnéticas en nanocajas magnéticas que podrían ser de aplicación en la grabación magnética.

- 
- Fotoconductores, dispositivos fotovoltaicos (por las propiedades de los compuestos poliméricos  $C_{60}$ -polímeros);
  - Fabricaciones microelectrónicas y como fotoresinas (por transformaciones fotoquímicas, fotosensibilidad);
  - Pasivación de las superficies reactivas (por su estabilidad química);
  - Sensores (sensibilidad de las propiedades eléctricas).

Además de fungir como lubricantes, ya que su forma esférica hace más fácil el deslizamiento entre superficies, para este fin los fullerenos deben de ser modificados químicamente. Otra propiedad muy importante es que los fullerenos se vuelven superconductores a temperaturas que van desde 10 K a 40 K.

Con los resultados de este trabajo, se pueden hacer diferentes experimentos para la aplicación de estos, en especial la modificación química de la película de fullerenos  $C_{60}$  depositada sobre un semiconductor como lo es el silicio; no solo con aminos sino iniciar experimentos con otros reactivos para ampliar los derivados del fullereno  $C_{60}$  y estudiar sus propiedades después de la modificación, además de buscar sus posibles aplicaciones en la creación de nueva tecnología y su posible aplicación en la ciencia de la medicina y en el área de los materiales.

Las películas de fullereno  $C_{60}$ , pueden ser utilizadas en diferentes áreas de la industria y las ciencias, tales como la optoelectrónica, microelectrónica, recubrimientos de productos mecánicos, preparación de componentes en semiconductores y aislantes, así como recubrimientos de espejos para telescopios por mencionar algunos ejemplos. Por esto el tiempo de elaboración de una película delgada y los métodos utilizados para ello son muy importantes.

En los estudios de la interfase "carbono-semiconductor", la modificación química de la superficie tiene un papel fundamental, donde el grabado químico anisotrópico permite fabricar microestructuras en las superficies de los semiconductores. Una importante aplicación de los fullerenos y nanotubos en general, puede ser el almacenamiento de nuevos combustibles como el hidrógeno.

---

---

# CAPÍTULO 2

---

---

## CAPÍTULO 2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

### 2.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

El análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis), es una técnica que mide la variación del peso de una muestra en función de la temperatura en una atmósfera controlada.

Las partes de este equipo son:

- Balanza; muy exacta y sensible.
- Control de temperatura.
- Horno.
- Salida de datos.

Los resultados de TGA se pueden representar en diferentes formas, en % en peso o en peso. En la figura 2.1 se muestra el diagrama de TGA y sus componentes.

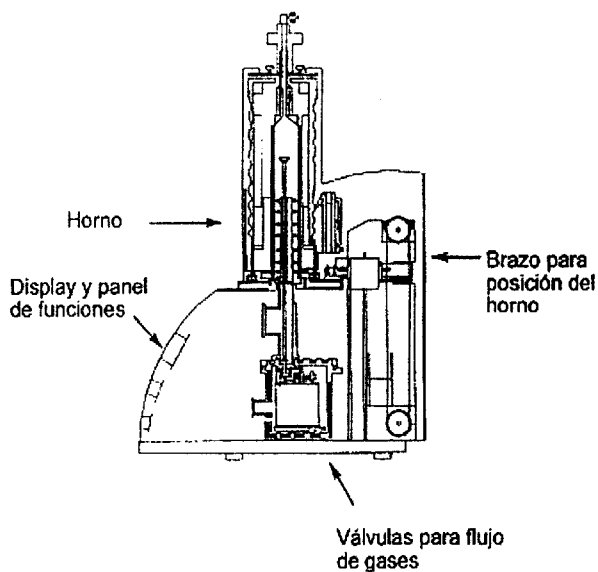


Figura 2.1 Diagrama del equipo de TGA.

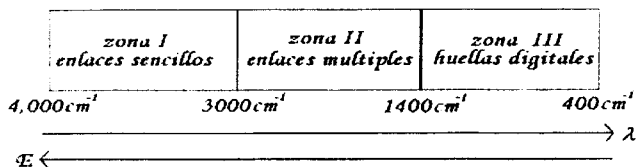
---

---

## 2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

De los espectros atómicos y moleculares se puede obtener información detallada sobre la estructura de las moléculas como: simetría molecular, distancias de enlace, ángulos de enlace, y sobre las propiedades químicas como: distribución electrónica, fuerzas de enlace, procesos intra e intermoleculares[29, 30, 31].

La espectroscopía infrarroja (IR) se divide generalmente en tres regiones de 10 a 200  $\text{cm}^{-1}$  esta el IR lejano, de 200 a 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , esta el IR medio y de 4 000 a 12 000  $\text{cm}^{-1}$  esta el IR cercano. Estas regiones, tienen esta representación:



La región del infrarrojo lejano está relacionada con los movimientos de rotación pura de las moléculas[30]. La radiación infrarroja, que tiene longitudes de onda mayores que la del visible (desde 0.4  $\mu\text{m}$  hasta 1 mm aproximadamente), se emite comúnmente por átomos o moléculas cuando cambian su movimiento vibratorio o rotatorio [32].

Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en toda su estructura, lo cual causa que los enlaces se estiren y tuerzan, que los átomos oscilen, y ocurra otro tipo de vibraciones. Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración molecular con frecuencia igual a la de la luz aumenta en intensidad. En otras palabras, el “resorte” que une a los dos átomos se estira y se comprime un poco más[33, 34].

Las vibraciones por flexión presentan un cambio en el ángulo de dos enlaces y son de cuatro tipos: oscilación en el plano (Wagging), tijereteo (Twisting), sacudida y de torsión; los tipos de vibración permitidas se muestran en las figuras 2.2 movimientos de extensión y 2.3 movimientos de flexión[35, 36, 37].

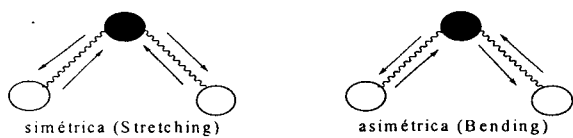


Figura 2.2 Movimientos de extensión.

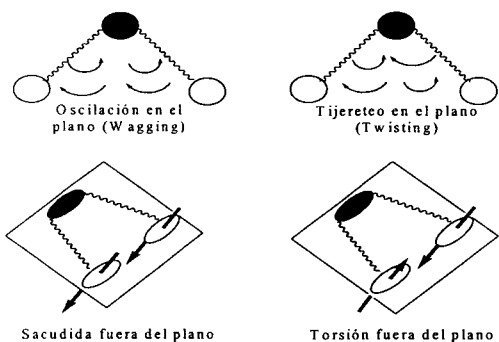


Figura 2.3 Movimientos de flexión.

### 2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Cuando la mayor parte de la luz se dispersa sin cambio de longitud de onda, se le conoce como dispersión de Rayleigh, y cuando la luz incidente es monocromática, una pequeña cantidad de luz dispersada puede tener longitud de onda superior o inferior a la luz original[6, 38]. El efecto Raman es el resultado de la interacción que se produce entre una molécula y un fotón; cuando se hace incidir un rayo sobre un conjunto de moléculas los fotones de energía  $h\nu$  colisionan con las moléculas. Podemos decir, que la energía cinética del foton y de la molécula, permanece igual antes y después de la colisión.

Cuando se lleva a una molécula desde el estado fundamental hasta un estado vibracional inestable más elevado por la radiación incidente, ésta puede regresar al estado original o a otro estado vibracional diferente. El primero da lugar a la difusión Rayleigh y el último a la difusión Raman la cual, en este caso, origina las líneas Stokes. Si la molécula está inicialmente en el primer estado vibracional excitado, puede ser llevada a un estado superior inestable y entonces volver al estado fundamental. Esta es también difusión Raman, la cual origina las líneas anti-Stokes[30, 38].

---

---

Raman es bastante diferente de la espectroscopia de absorción, en cuanto se estudia la luz dispersada por una muestra en lugar de la luz absorbida o emitida[39]. La dispersión implica una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En su forma distorsionada la molécula está temporalmente polarizada; es decir, desarrolla momentáneamente un dipolo inducido que desaparece cuando se produce la relajación y reemisión

#### **2.4 REGIÓN ULTRAVIOLETA.**

La radiación ultravioleta del sol alcanza la superficie terrestre a pesar de que gran parte es absorbida en las capas más altas de la atmósfera produciendo iones (por eso el nombre de ionosfera). Las descargas eléctricas producidas sobre átomos o moléculas son una fuente de esta radiación.

Las radiaciones de longitudes de onda más cortas de lo visible comienzan con la ultravioleta (1 nm a 400 nm), la cual puede también producirse por las transiciones atómicas de los electrones exteriores así como en la radiación que parte de fuentes térmicas[32].

#### **2.5 REGIÓN DEL VISIBLE.**

La región del visible del espectro electromagnético, es más familiar para nosotros, porque como especie hemos adaptado receptores (los ojos) que son sensibles a la radiación electromagnética más intensa emitida por el sol, la fuente extraterrestre más cercana. Los límites de la longitud de onda de la región visible van desde 400 nm (violeta) hasta unos 700 nm (el rojo).

La luz se emite a menudo cuando los electrones exteriores (o de valencia) de los átomos cambian su estado de movimiento; por esta razón, estas transiciones en el estado del electrón se llaman transiciones ópticas. El color de la luz nos dice algo acerca de los átomos o del objeto del cual se emitió. El estudio de la luz emitida desde el sol y desde las estrellas distantes da una información sobre su composición.

Entonces en resumen, el visible es la radiación más común que se puede detectar a simple vista como color, el cual varía de acuerdo a la longitud de onda (la óptica se encarga de una gran parte del estudio de la luz visible)[32].

---

# CAPÍTULO 3



3.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.

Cuando un haz de electrones interactúa con una muestra, se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos, y rayos X característicos. La figura 3.1 muestra esquemáticamente la interacción haz electrónico-muestra y las señales que se originan.

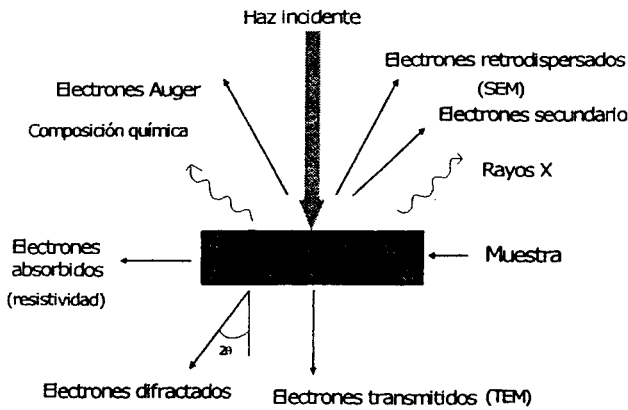


Figura 3.1 Interacción haz electrónico-muestra.

Los electrones retrodispersados y secundarios, nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido.

Los electrones absorbidos, nos da información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiendo por lo tanto, hacer un análisis químico de ella.

En la microscopía de fuerza atómica existen dos modos básicos como se aprecia en la figura 3.2, que se derivan de la distancia a la cual interactúa la punta con la muestra. El uso de cada modo depende de las características propias de la muestra (suavidad, existencia de monocapas de agua condensada sobre la superficie, etc.).

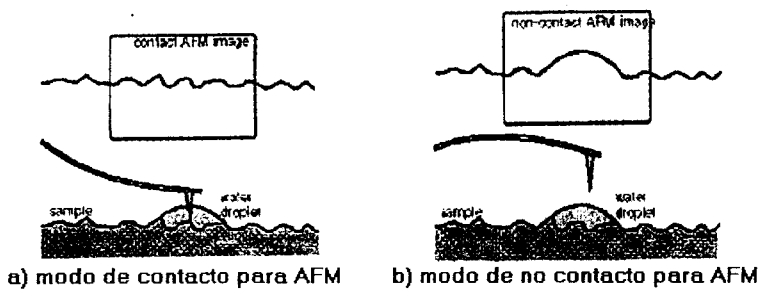


Figura 3.2 Modos para AFM.

En AFM contribuyen normalmente a la deflexión del cantilever muchas fuerzas, la comúnmente asociada es la fuerza interatómica, denominada fuerza de Van der Waals[40, 21].

---

# CAPÍTULO 4

---

---

---

## CAPÍTULO 4 TEORÍA DE PELÍCULAS DE FULLERENO C<sub>60</sub>.

### 4.1 TEORÍA DE PELÍCULAS DE FULLERENO C<sub>60</sub>.

En cuanto al depósito de películas de fullereno (C<sub>60</sub>) se han reportado procesos, en los cuales se logra un control del espesor así como de la orientación de la película cristalina en un empaquetamiento fcc (cúbica centrada en la cara) con crecimiento en la dirección (111) [41]; en este mismo sentido se han hecho también análisis de la influencia del sustrato en la cristalinidad de las películas [42], y de los efectos de la sublimación en la composición de las películas cuando el material a evaporar es una mezcla de C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> debido a que sus temperaturas de evaporación son distintas [43]. Otro de los parámetros de control es la distancia entre el sustrato y la fuente de evaporación, lo cual influye en la tasa de depósito y en la cantidad de defectos que se encuentran en la película [44], en general, bajo estas condiciones se han reportado tamaños de grano que varían entre los 10 y 20 nm, uno de los parámetros que usualmente se puede variar es la temperatura del sustrato lo cual provoca un mayor tamaño de grano en películas nanocristalinas y un mejor crecimiento de la misma, debido a que el fullereno evapora a una temperatura baja relativamente, la temperatura a la que se mantiene el sustrato no se eleva por encima de los 200°C ya que se ha encontrado que si la temperatura del sustrato se mantiene a 300°C el fullereno se evapora del sustrato tan rápido como es depositado [45].

#### Nucleación y Crecimiento de Películas Delgadas.

El desarrollo de películas de fullereno se realiza principalmente por dos métodos: el de crecimiento de películas en solución saturada y el de evaporación en alto vacío. En el primero se tiene el inconveniente de que el material depositado contiene disolvente dentro de la red del mismo, por lo que el método de evaporación es el más usado.

La cantidad de átomos de gas a una presión P incidiendo sobre una superficie por un tiempo t y un área A está dada por la energía cinética de los gases por la ecuación:

$$\frac{dZ}{dAdt} = \frac{P^*}{\sqrt{2\pi mkT}} \dots\dots\dots(\text{ec. 4.1})$$

en donde T es la temperatura absoluta, m es la masa de las partículas y k la constante de Boltzman, y P\* es presión de vapor. Entonces esto describe el número de átomos evaporándose libremente en vacío o en un medio en donde la presión parcial es cero.

El proceso de nucleación y crecimiento de la película delgada se puede explicar por tres métodos: (1) Modelo tridimensional de crecimiento de islas (Volmer-Weber), (2) Modelo de dos dimensiones de monocapas llenas (Frank-Van der Merwe), y (3) Modelo en dos dimensiones de monocapas llenas seguido de nucleación y crecimiento de islas tridimensionales (Stranski-Krastinov).

**(1) MODELO DE Volver-Weber.**

La formación (nucleación) de películas delgadas por agregados de átomos involucra varios procesos. La tasa de átomos que llegan al sustrato depende de los parámetros en que se realiza el depósito, las áreas descubiertas y los agregados de átomos ya existentes en el sustrato. Los átomos que arriban a la superficie del sustrato o sobre un agregado de átomos, pueden sufrir un proceso de difusión, pueden encontrar otros átomos móviles o pueden ser reevaporados.

El balance entre el crecimiento y los procesos de disolución para un agregado dado será gobernado por la energía total libre del agregado, relativa a la energía total de los átomos individuales. Para un agregado de átomos suficientemente grande, éste puede ser tratado como un sólido continuo. En este caso, la energía libre del agregado puede ser escrita como:

$$\Delta G = a_1 r^2 \Gamma_{c-v} + a_2 r^2 \Gamma_{s-c} + a_2 r^2 \Gamma_{s-v} + a_3 r^3 \Delta G_v \dots\dots\dots (ec. 4.2)$$

En esta ecuación, r es el radio del agregado,  $\Gamma$ 's son las energías de interfaces,  $\Delta G_v$  es el cambio en la energía libre debido a la diferencia en el volumen en la condensación del agregado, y los coeficientes  $a_i$  son constantes que dependen de la forma del núcleo. Los subíndices c, s y v se refieren al agregado (*cluster*), sustrato y vapor, respectivamente. Si para un agregado de tamaño dado, el cambio de la energía libre respecto a los átomos individuales es positivo, el agregado no será estable y se contraerá. Si el cambio en la energía es negativo, el agregado será estable y crecerá. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que hay un intercambio de átomos entre el agregado y la superficie del sustrato. Dado este fenómeno, la siguiente condición es necesaria y suficiente para que se favorezca el crecimiento en tres dimensiones:

$$a_1 \Gamma_{c-v} + a_2 \Gamma_{s-c} > a_2 \Gamma_{s-v} \dots\dots\dots (ec. 4.3)$$

Si la condición anterior no se satisface, será energéticamente favorable el crecimiento en monocapas llenas.

---

---

## (2) MODELO DE FRANK-VAN DER MERWE.

Si la desigualdad (4.3) no se cumple, el crecimiento de la película será en monocapas. En un modelo simplificado de agregados formados por esferas, la condición para el crecimiento de monocapas llenas puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\frac{\Gamma_{s-v}}{\Gamma_{c-v}} - \frac{\Gamma_{c-s}}{\Gamma_{c-v}} \geq 1 \dots\dots\dots(\text{ec. 4.4})$$

en el caso de una película depositada sobre una superficie limpia del mismo material,  $\Gamma_{c-s} = 0$  y  $\Gamma_{c-v} = \Gamma_{s-v}$  de modo que la condición (4.4) se satisface. Para depósitos en sustratos de otro material, el crecimiento de monocapas será promovido por enlaces fuertes entre el sustrato y la película, baja energía de superficie de la película y alta energía de superficie del sustrato.

## (3) MODELO DE STRANSKI-KRASTINOV.

Este modo de formación ha sido observado en una gran diversidad de sistemas. Básicamente, los átomos de la película inicialmente forman monocapas completas, y subsecuentemente crecen agregados en tres dimensiones sobre las mismas, típicamente después de que han crecido de 1 a 5 monocapas. La característica más obvia que puede causar el crecimiento de agregados sobre las monocapas es un incremento en los esfuerzos en la red, esfuerzos inducidos por el aumento en el ancho de la capa superficial.

Cabe mencionar que el crecimiento de películas de fullereno  $C_{60}$  sigue primero el modelo de crecimiento de islas, pero conforme avanza el depósito sigue los tres modelos de crecimiento de películas descritos anteriormente.

El fenómeno de condensación juega un papel muy importante en la formación de películas. Los átomos del material se evaporan y golpean con la superficie del sustrato, se quedan allí un tiempo durante su movimiento sobre ella pueden evaporarse nuevamente del soporte o encontrar otros átomos y formar los vapores estables que serán los futuros centros de condensación; la probabilidad de esto último, aumenta con la densidad de átomos que llegan a la superficie.

Al principio la película consiste en islas separadas y centros de condensación, los cuales atraen las moléculas a depositándose. Estos centros pueden unirse uno con otro (como gotas) promoviendo la formación de granos (cristales pequeños), la película finalmente forma granos grandes.

---

---

---

# CAPÍTULO 5

---

---

---

## CAPÍTULO 5 TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE FULLERENO $C_{60}$ .

### 5.1 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE FULLERENO $C_{60}$ .

En general, el enlace  $C_{60}$ - $C_{60}$  es a través de fuerzas de Van der Waals, para sustratos donde la interacción  $C_{60}$ -sustrato igualmente débiles como la interacción entre  $C_{60}$ - $C_{60}$ , (como la mica), las películas cristalinas pueden crecer en una orientación normal (111) en el sustrato.

En el caso de sustratos de silicio Si(100), donde la interacción entre  $C_{60}$ -sustrato es fuerte, se obtienen películas de  $C_{60}$  de aproximadamente 5 monocapas de grosor; con un tamaño de grano de alrededor de 2.5 nm para una película policristalina.

La descomposición de moléculas de  $C_{60}$  en superficies de Silicio a elevadas temperaturas, y la interacción de los átomos de carbono liberados en la superficie basal del silicio para formar cúmulos (clusters) de SiC, fue recientemente reportada[46]; las moléculas de  $C_{60}$  son adsorbidas sobre la superficie de silicio; en la figura 5.1 se muestra la interacción del acomodo durante el depósito del  $C_{60}$  sobre silicio.

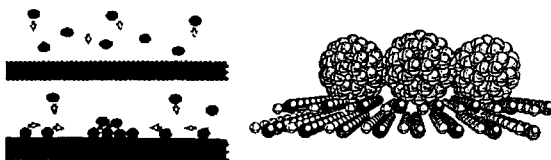


Figura 5.1 Modelo del depósito de  $C_{60}$  sobre silicio.

La temperatura es importante en el crecimiento de películas sobre superficies de semiconductores; las altas temperaturas favorecen un crecimiento que muestra una gran perfección estructural[47].

### 5.2 TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE FULLERENO $C_{60}$ .

#### Desarrollo de Películas de Fullereno $C_{60}$ por Evaporación.

Este método se lleva a cabo en cámaras de vacío en un rango de presiones, que pueden variar dependiendo del experimento, desde 1 torr hasta  $10^{-8}$  torr, la temperatura de evaporación del fullereno  $C_{60}$  también varía dependiendo de la presión a la que se encuentre la cámara desde aproximadamente 900K [48] para presión ambiente o 700K para presiones de  $10^{-6}$  torr, en este mismo sentido la distancia de la fuente de evaporación al sustrato también varía desde 1 cm hasta 20 cm[49].

---

---



---

---

## Método de deposición física de vapor, PVD.

El proceso de PVD involucra la creación de una fase de vapor a través de:

- Evaporación
- Ablación iónica
- Sputtering

Durante el transporte, los componentes de la fase de vapor sufren ionizaciones y colisiones y subsecuentemente se condensan en el sustrato en donde ocurre la nucleación y el crecimiento que dan lugar a la formación de películas. Los principios del proceso de PVD se resumen en la figura 5.2[10].

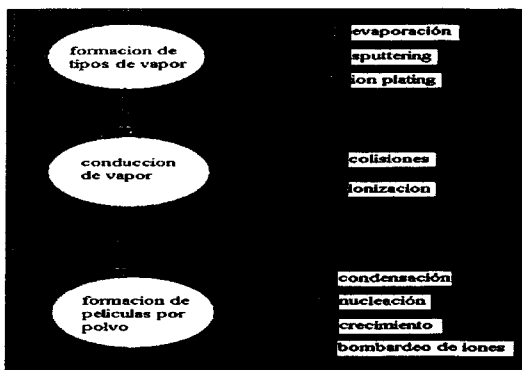


Figura 5.2 Diagrama de flujo para PVD, que esquematiza los diferentes métodos de depósito dentro de los procesos puramente físicos.

### 5.3 TÉCNICA DE SUBLIMACIÓN TÉRMICA.

Este es el método utilizado en este trabajo. Los materiales sólidos cuando se calientan a una temperatura muy alta, alcanzan su punto de evaporación, condensando el vapor sobre un sustrato, generando de esta manera películas. En el proceso de evaporación, el material a depositar pasa a su fase vapor por el calentamiento de una fuente, a una temperatura tal, que la presión de vapor excede significativamente la presión ambiente de la cámara en vacío y se produce suficiente vapor de material para el depósito, así como la producción de recubrimientos muy delgados. El proceso se realiza en alto vacío del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  Pa ( $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  torr). Los sustratos se montan arriba de la fuente, en una posición que expone la superficie del sustrato a ser cubierta por el vapor del material. El proceso básico de evaporación se muestra en la figura 5.3.

---

---

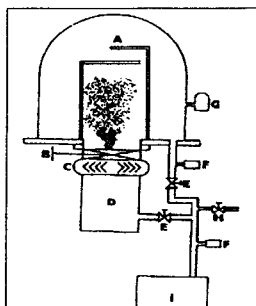


Figura 5.3 Esquema de un sistema de vacío de transferencia de gas, (A) cámara de vacío, (B) válvula de alto vacío, (C) trampa fría, (D) bomba turbomolecular, (E) válvulas de bajo vacío, (F) medidores de bajo vacío, (G) medidor de alto vacío, (H) válvula de admisión de aire, (I) bomba mecánica.

La presión del vacío debe de ser suficientemente baja ( $<10^{-4}$  Torr), lo que implica que el camino libre medio que las moléculas enfrentan es grande, esto es que los átomos evaporados viajan esencialmente en línea recta desde la fuente hasta el sustrato sin colisiones, esta relación puede escribirse como:

$$\lambda = \left( \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \right) \left( \frac{kT}{P} \right) \dots\dots\dots(\text{ec. 5.1})$$

en donde  $\lambda$ , es el camino libre medio,  $\sigma$  es el área efectiva de colisión, T la temperatura y P la presión del gas.

---

# CAPÍTULO 6

---

---

## CAPÍTULO 6 PARTE EXPERIMENTAL DEL DEPÓSITO.

### 6.1 EQUIPO DE DEPÓSITO.

El equipo utilizado para la obtención de películas de fullereno  $C_{60}$  en este experimento se puede ver en la figura 6.1



Figura 6.1 Equipo de depósito.

El poder controlar la temperatura es muy importante, ya que el depósito a baja temperatura favorece un crecimiento epitaxial, es decir la formación de la película crecerá de forma tal que sigue el mismo patrón observado en la superficie del sustrato, en cambio para una temperatura alta se observa un crecimiento con un mayor orden es decir se favorece un crecimiento cristalográfico[10].

### 6.2 MÉTODO DE DEPÓSITO DE LA PELÍCULA DE FULLERENO $C_{60}$ .

Como ya se menciona, en el presente trabajo se utilizó la técnica de sublimación térmica, esta técnica se explico con detalle en la sección 5.3 de esta tesis. El fullereno  $C_{60}$  se deposito sobre obleas de silicio (100) por sublimación, esto se llevo a cabo en la cámara de vacío del equipo a una presión de  $6.2 \times 10^{-6}$  Torr. El promedio de grosor obtenido varia entre 100 y 200 nm.

---

---

Para realizar un buen depósito se debe de los siguientes pasos:

- ✓ La oblea de Si (sustrato) se corta, de tal forma que tamaño sea de aproximadamente 5 mm por 3 mm.
- ✓ Para su limpieza primero se colocan en el ultrasonido durante 10 min. En un vaso de precipitados con agua desionizada o tridestilada, una vez hecho esto se colocan en frasco con isopropanol para evitar que se contaminen con polvo del ambiente y se dejan ahí hasta que se coloquen en el portasustratos.
- ✓ Se utiliza un cubreobjetos que sirve para sujetar el sustrato de silicio por lo que se limpian de la misma forma que este.
- ✓ Para abrir la cámara hay que asegurarnos que todo este apagado y desconectado para evitar algún corto al estar manipulando los elementos que se encuentran dentro.
- ✓ Después verificar que el sello (aro de cobre) no se encuentre muy dañado y si es así se tendrá que colocar otro.
- ✓ Una vez que se han preparado, el sustrato, sello de cobre y cubreobjetos, se abre la cámara y extrae el portasustrato, se coloca el cubreobjetos en el cual se sujeta el sustrato (Si), por medio de unas pinzas que tiene el portasustrato.

El fullereno  $C_{60}$  (el cual es comprado como reactivo analítico con una pureza de 99.5 % en 450 dólares los 100 gramos) se coloca en el filamento momentos antes de cerrar la cámara de vacío para evitar que se contamine o absorba humedad del ambiente. La forma en que queda montado todo para proceder al depósito se muestra en la figura 6.2.



**Figura 6.2 Portasustrato montado en el soporte**

---

El siguiente paso es la evaporación; durante el proceso de vacío la cámara es calentada a 200 °C para la desgasificación de la cámara, así como del sustrato, manteniendo esta temperatura durante al menos una hora; antes de la evaporación se debe de esperar a que la cámara vuelva a temperatura ambiente.

El calentamiento del filamento (que contiene el fullereno), se lleva a cabo mediante una rampa de 5°C por minuto desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de evaporación alrededor de 280±2 °C. Durante el calentamiento del filamento se llevan a cabo algunas evaporaciones prematuras relacionadas con la evaporación de impurezas en el polvo de C<sub>60</sub>, por esto se mantiene cerrado el diafragma hasta la evaporación del C<sub>60</sub>. Una vez concluida la evaporación se espera a que el equipo se enfríe y poder sacar la película así obtenida. La tasa de depósito de fullereno C<sub>60</sub> sobre silicio es de 10 nm por minuto.

---

---

# CAPÍTULO 7

---

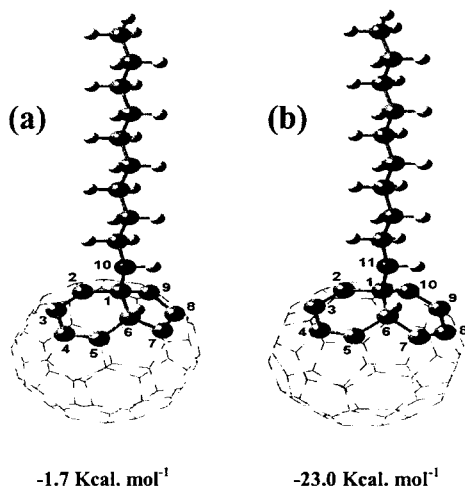
---

**CAPÍTULO 7 REACCIÓN DE MODIFICACIÓN QUÍMICA DE C<sub>60</sub> EN POLVO CON 1,8-OCTANODIAMINA EN FASE VAPOR.**

**7.1 REACCIÓN DE C<sub>60</sub> EN POLVO CON NONILAMINA, ANTECEDENTE DIRECTO DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL FULLERENO C<sub>60</sub> CON AMINAS .**

La reacción química de fullereno en polvo con nonilamina, es el antecedente más directo de nuestra reacción de modificación de fullereno con aminas; se utilizó sílica-gel como soporte. Por lo tanto, revisaremos de manera general este estudio para una mejor comprensión de nuestro trabajo.

Los principales resultados de este antecedente son: la reacción fullereno C<sub>60</sub> con nonilamina por fusión a 150 °C soportado en sílica gel, se produce un producto de adición, además cálculos químico-cuánticos, con un nivel de teoría B3LYP/STO-3G, apoyan que la reacción de adición se da preferentemente en la posición 6,6 de la unidad de piracicleno en el C<sub>60</sub>, y no en la posición 5,6; esto se observa claramente en la figura 7. 1, donde además se dan datos de energía de formación, y se observa que para la adición 6,6 la energía es mucho menor que en la adición 5,6, por lo tanto con estos datos se pudo concluir que la adición preferencial de la nonilamina es en la posición 6,6, siendo éste el producto mayoritario.



**FIGURA 7.1. Energías de adición para (a) adición en 5,6 y (b) adición en la posición 6,6 (datos obtenidos con un nivel de teoría B3LYP/STO-3G.)**

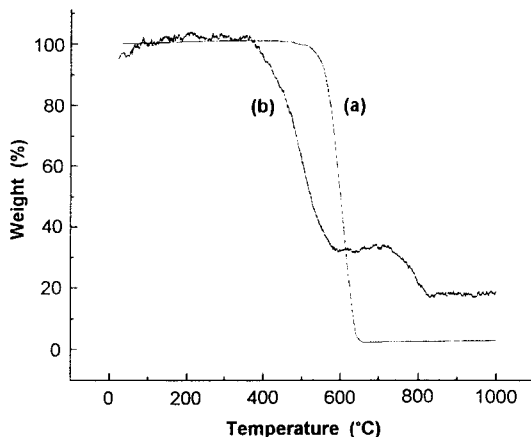
---

---



---

Otro dato importante es el que arroja el análisis elemental, en el cual se determina, que el número de moléculas de nonilamina adicionadas a  $C_{60}$  es de 3 a 6 moléculas. Los análisis termogravimétricos del aducto de nonilamina, muestran dos pérdidas de peso, como se muestra en la figura 7.2, uno alrededor de 360 °C y el otro a 590 °C.



**FIGURA 7.2** Curvas termogravimétricas para (a)  $C_{60}$  y (b) productos de adición de la nonilamina.

Las conclusiones a las que se llegaron con la nonilamina son: el producto de adición, es la adición 6,6 sobre la unidad de piracicleno; y de acuerdo al análisis elemental, el número de moléculas de nonilamina adicionadas al fullereno son de 3 a 6, otros estudios termogravimétricos y espectroscópicos realizados, muestran que alrededor de, 725 y 840 °C comienzan a observarse una descomposición térmica del producto modificado, con esto se puede parcialmente regenerar el  $C_{60}$  (por pirolisis).

Otra ventaja que se observa, es que esta reacción se lleva a cabo en fase gaseosa con la mínima utilización de disolventes químicos. Un dato interesante es que la solubilidad del fullereno modificado con nonilamina, aumenta de manera perceptible en tolueno. Bajo este marco ya conocido y en base a otros datos continuamos con la parte de nuestra reacción con la 1,8-Octanodiamina[50].

## 7.2 REACCIÓN DE FULLERENO C<sub>60</sub> EN POLVO CON 1,8-OCTANODIAMINA.

En este experimento previo a la modificación de la película de C<sub>60</sub> usamos la técnica de derivatización en fase gaseosa, usando el reactor de vidrio pirex que describiremos más adelante con detalle[51]. En este experimento, colocamos algunos miligramos de 1,8-Octanodiamina en el reactor. Esta reacción se lleva a cabo con la finalidad de observar si hay alguna reacción entre el C<sub>60</sub> y la 1,8-Octanodiamina.

## 7.3 ESPECTROS DE INFRARROJO DE C<sub>60</sub> EN POLVO ANTES Y DESPUÉS DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA CON LA 1,8-OCTANODIAMINA.

La comparación de los espectros de infrarrojo entre C<sub>60</sub> en polvo y C<sub>60</sub> en polvo derivatizado con la 1,8-Octanodiamina, se muestra en la figura 7.3.

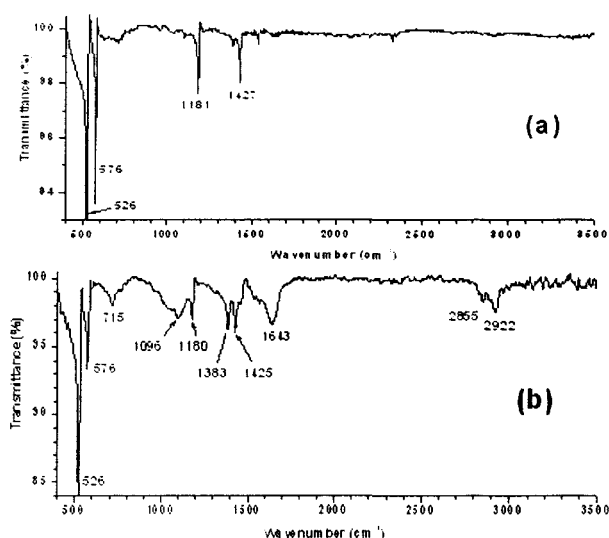


Figura 7.3 Espectro IR de (a) C<sub>60</sub> en polvo y (b) C<sub>60</sub> modificado con 1,8-Octanodiamina.

El espectro de IR del C<sub>60</sub> derivatizado con la diamina (figura 7.3 b), muestra diferencias en comparación con el espectro de IR del C<sub>60</sub> en polvo (figura 7.3 a).

---

El espectro del- $C_{60}$  sin modificar químicamente, muestra cuatro bandas características en 526, 576, 1181 y 1427[16]; el producto de la derivatización del  $C_{60}$ , muestra más de cuatro bandas, además muestra picos intensos y anchos cerca de 715, 1096 ( $\nu_{C-C}$ ), 1643 ( $\delta_{NH}$ ), 2855 y 2922  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CH}$ ) (figura 7.3 b)[52].

La región de huellas digitales para el  $C_{60}$  derivatizado va de 500-800  $cm^{-1}$ , y de acuerdo con la literatura las nuevas bandas en el espectro de infrarrojo se observan cuando el esqueleto del  $C_{60}$  es parcialmente roto[52]; esto sucede, por ejemplo en la formación de moléculas de  $C_{60}$  "cosidas" (cross-linked)[53]. En nuestro caso se puede ver que en lugar de obtener solamente una banda a 1425  $cm^{-1}$ , (vibración esquelética  $C=C$ ), obtuvimos en el espectro otra señal intensa a 1383  $cm^{-1}$ ; de la literatura es conocido que la posición de la señal a 1425  $cm^{-1}$  demuestra que la molécula de  $C_{60}$  es muy sensible a las modificaciones tales como la polimerización[53].

#### 7.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

La finalidad del TGA sobre las muestras, es la de conocer los procesos de combustión relacionados con los distintos componentes. La estabilidad térmica de la muestra aumenta cuando se produce la "polimerización" (que como ya mencionamos no es una reacción de polimerización clásica).

El  $C_{60}$  en polvo exhibe una definida y uniforme pérdida de peso entre 500 °C y 650 °C como se observa en la figura 7.4 (b). El polvo de  $C_{60}$  derivatizado con la diamina, comienza a perder peso después de 300°C (figura 7.4 b); al principio la pérdida de peso es relativamente baja, pero alrededor de 500 °C, la pérdida se vuelve brusca; esto indica que el material se descompone completamente alrededor de 650 °C.

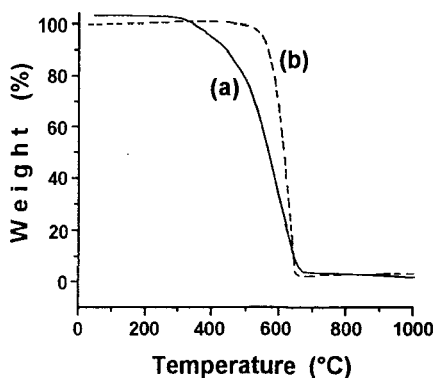


Figura 7.4 Curva de TGA para  $C_{60}$  (a)  $C_{60}$  derivatizado con 1,8-Octanodiamina, (b)  $C_{60}$  en polvo.

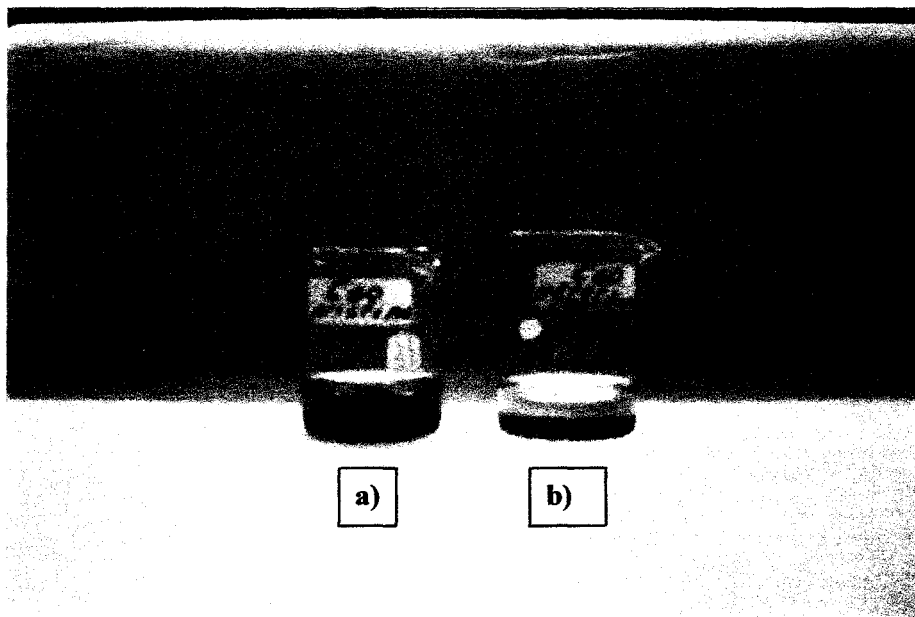
---

---

## 7.5 SOLUBILIDAD DEL FULLERENO $C_{60}$ EN POLVO MODIFICADO.

El  $C_{60}$  en polvo, es soluble en tolueno, mientras que las muestras de  $C_{60}$  en polvo después del tratamiento con la 1,8-Octanodiamina, son poco o pobremente solubles como se observa en la figura 7.5.

Esto es debido a la formación de nuevos enlaces entre los fullerenos en polvo y la 1,8-Octanodiamina, lo cual indica una "polimerización" (que como ya se menciono, no es una polimerización clásica), de las moléculas de fullereno  $C_{60}$ , lo cual es confirmado por los espectros de infrarrojo.



**Figura 7.5 Solución de fullereno  $C_{60}$  en polvo, a) antes de la modificación con 1,8-Octanodiamina, b) después de la modificación con 1,8-Octanodiamina.**

El rendimiento de la reacción, en el caso del fullereno  $C_{60}$  en polvo, con la 1,8-Octanodiamina es de 26 %, además de que en este caso la relación de moléculas de diamina que se pegan al fullereno  $C_{60}$  es de 2:1.

---

# CAPÍTULO 8

---

---

---

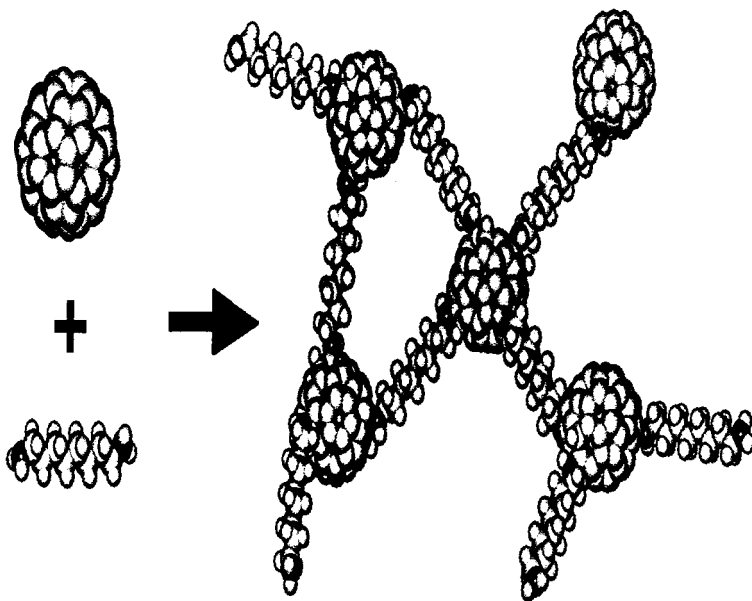
**CAPÍTULO 8 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA PELÍCULA DE FULLERENO  $C_{60}$ , SOBRE SILICIO CON 1,8-OCTANODIAMINA EN FASE VAPOR.**

**8.1 UNIÓN DE MOLÉCULAS DE FULLERENO  $C_{60}$  POR MEDIO DE LA DIAMINA.**

Como ya comprobamos en el capítulo siete de este trabajo, si se lleva a cabo una reacción química entre el  $C_{60}$  y la 1,8-Octanodiamina.

Otro punto importante, además de la modificación química de la película de fullereno, es mostrar la aplicabilidad de la técnica en fase-vapor para esta modificación.

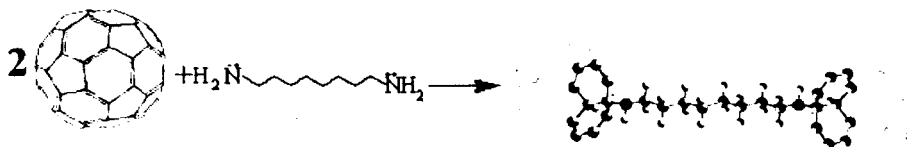
Entonces, lo que sucede dentro de la cámara de reacción es, que la diamina alifática la cual puede reaccionar con dos moléculas de  $C_{60}$  cercanas y “coser” literalmente estas dos moléculas vecinas entre sí, como se muestra en la figura 8.1; (los átomos en color negro representan el nitrógeno del grupo amino).



**Figura 8.1** Reacción de modificación “cocimiento” (cross-linking).

Esta modificación se hace con la finalidad de afectar la solubilidad de la película de fullereno, es decir, que tenga una menor solubilidad caso contrario con la nonilamina.

La reacción en general se da entre dos unidades de piraciclono de cada una de las moléculas de fullereno participantes y la diamina, la cual se resume en la siguiente reacción general:



## 8.2 EQUIPO Y REACTIVOS UTILIZADOS PARA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA PELÍCULA DE FULLERENO C<sub>60</sub>.

El equipo utilizado para la reacción de modificación se muestra en la figura 8.2.

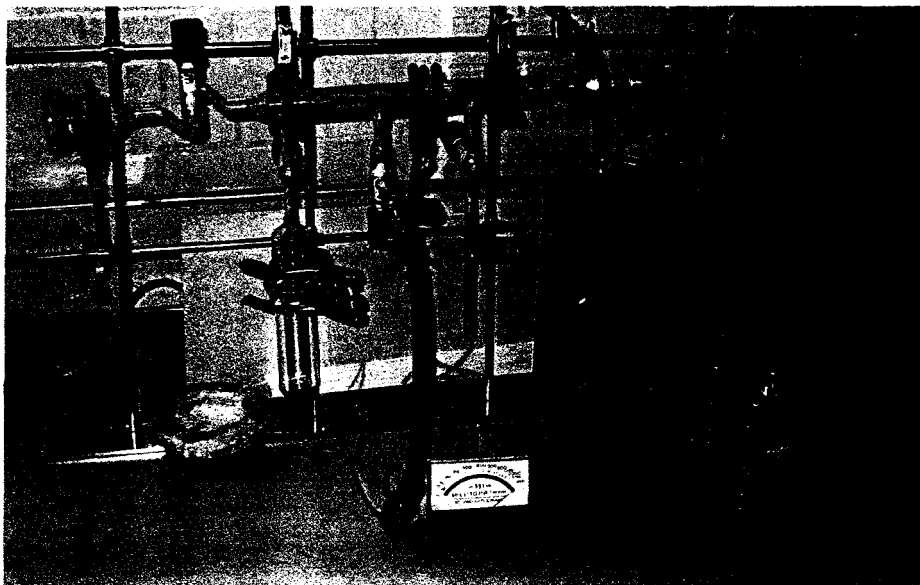


Figura 8.2 Cámara de reacción de vidrio pìrex, usado para la reacción de modificación en fase gaseosa de las películas de fullereno C<sub>60</sub>.

---

---

## EQUIPO

- ❖ Reóstato
- ❖ Mantilla
- ❖ Espátula
- ❖ Pinzas
- ❖ Termómetro
- ❖ Tela de asbesto
- ❖ Guantes de látex
- ❖ Cajas petri.

## REACTIVOS

- ❖ Fullerenos C<sub>60</sub> en polvo (de MER Corp., con 99.5% de pureza).
- ❖ 1,8-Octanodiamina (de Aldrich, con 98 % de pureza).
- ❖ Acetona
- ❖ Etanol
- ❖ Propanol
- ❖ Tolueno
- ❖ Obleas de silicio (para el depósito de la película).

## INTRUMENTOS ANALÍTICOS

- ❖ Las películas de fullerenos sobre silicio, fueron analizadas por AFM en el modo de contacto, el modelo es AutoProbe CP instrument de Park Scientific Instruments. El rango de barrido varia entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ . Un cantilever con una fuerza constante de 0.05 N/M y una frecuencia resonante de 22kHz.
- ❖ El análisis termogravimétrico (TGA) fue obtenido con un equipo DuPont Thermal Analyser 951, con una rampa de temperatura de 10 °C, bajo un flujo de aire de 100 mL min<sup>-1</sup>.
- ❖ Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos con un espectrómetro Termo-Nicolet 5SX FTIR.
- ❖ El espectro de UV-Visible fue obtenido en un espectrofotómetro analítico modelo DT 1000CE.
- ❖ Los espectros de Raman fueron obtenidos con un equipo Termo-Nicolet Almega Dispersive Raman Instrument ( $\lambda=532\text{ nm}$ ), en aire a una presión atmosférica de 560 Torr y una cámara de temperatura.



---

---

### 8.3 PARTE EXPERIMENTAL DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA.

Para la modificación química de la película obtenida, se realiza lo siguiente:

- Primero se lava la película de fullereno  $C_{60}$  en un recipiente de teflón, primero con etanol, y luego con propanol, para eliminar impurezas
- Después de esto, se coloca la película en la cámara de reacción en el equipo de vidrio, se hace un vacío, de entre  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$ , y se calienta durante 30min. a  $100^{\circ}\text{C}$  para la desgasificación (eliminación de  $\text{O}_2$ ) de la película.
- Después con mucho cuidado se agregan 5 mg de la diamina a la cámara de reacción, de tal manera que la diamina no toque la superficie de la película, es decir, colocarla por la parte de atrás de la película, cerrar, volver a hacer vacío durante cuatro minutos, sin calentamiento.
- Llevar a una temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas.
- Finalmente, se baja la temperatura a aproximadamente  $100^{\circ}\text{C}$ , se hace vacío, esto es para eliminar el exceso de diamina.

---

# CAPÍTULO 9

---

---

---

## CAPÍTULO 9 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

A continuación se dan los resultados, así como el análisis de los mismos, en este capítulo se decidió incluir tanto los resultados como el análisis de resultados con la finalidad de poder comparar más fácilmente los diferentes resultados obtenidos durante este trabajo, en este capítulo también se menciona la caracterización de la película, con la misma finalidad de comparar entre resultados antes y después de la modificación química de la película de Fullerenos  $C_{60}$ .

### 9.1 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO DE LA PELÍCULA DE $C_{60}$ MODIFICADA QUÍMICAMENTE.

Los espectros de infrarrojo de la película de fullereno depositada sobre silicio antes y después del tratamiento con la diamina se muestran en la figura 9.1.

El espectro de la película de fullereno depositado sobre silicio antes de la reacción con la 1,8-Octanodiamina se muestra en la figura 9.1 (a), muestra las cuatro bandas características de las películas de fullereno  $C_{60}$  en 527, 575, 1182, y 1428  $\text{cm}^{-1}$ ; y las cuales corresponden a la simetría icosaedrales e hibridación  $sp^2$ [52].

El espectro de IR de la película de fullereno después de la reacción con la 1,8-Octanodiamina, muestra disminución de las intensidades de las bandas características del espectro de la película de fullereno antes del tratamiento, es decir alrededor de 527, 575, 1182, y 1428  $\text{cm}^{-1}$ . Es conocido de la literatura que los compuestos con alto contenido de hibridación  $sp^2$  tienen señales de infrarrojo más intensas, al contrario los espectros de infrarrojo de los compuestos con alto contenido de hibridación  $sp^3$  tienen señales menos intensas[52, 53].

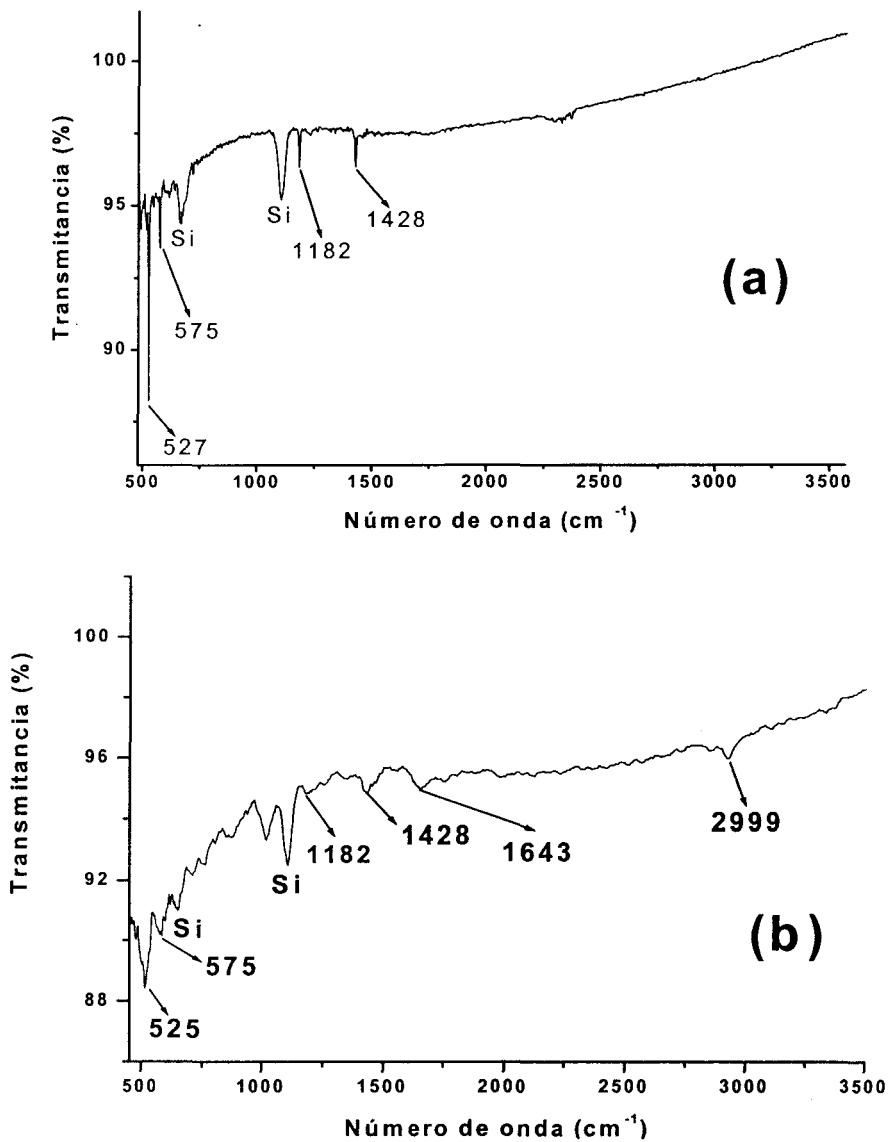


Figura 9.1. Espectro de IR de película de C<sub>60</sub> depositada sobre Silicio (a) antes y (b) después de la modificación con 1,8-Octanodiamina. Las bandas debidas al soporte de silicio están marcadas con el símbolo "Si".

---

---

El espectro de la modificación química (figura 9.1 b), muestra bandas alrededor de  $1643\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{NH}}$ ), y  $2999\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ) debidos a la modificación química de la película de fullereno con la diamina; otras bandas están alrededor de  $715\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-C}}$ ) estas bandas demuestran sensibilidad a la polimerización de las moléculas de  $\text{C}_{60}$  y la reacción con la diamina. Las bandas que se encuentran a  $1428$  y  $1182\text{ cm}^{-1}$  disminuyen después de la modificación. La zona de "huellas digitales" de las moléculas de  $\text{C}_{60}$ , esta entre  $500$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , y en los espectros se observa una claro rearrreglo en las bandas alrededor de  $525\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica una fuerte distorsión en la molécula de fullereno.

En el espectro de la figura 9.1(b), se aprecian una serie de pequeñas bandas que aparecen alrededor de  $750\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica una disminución en la simetría icosaedral de las moléculas de  $\text{C}_{60}$ , debido al rompimiento de la estructura ideal durante la formación de enlaces covalentes nuevos. Como se mencionó antes, otra notable característica dentro de este rango es la disminución y ensanchamiento de la banda a  $1428\text{ cm}^{-1}$  debido a vibraciones de stretching  $\text{C}=\text{C}$ . En la región de  $3000\text{ cm}^{-1}$  la absorción aumenta debido a vibraciones  $\nu_{\text{CH}}$  de los fragmentos de 1.8-Octanodiamina.

La comparación de estos espectros de infrarrojo, obtenidos para las películas modificadas, con otros espectros de infrarrojo, para diferentes formas de  $\text{C}_{60}$  polimerizado, publicados en la literatura, nos muestran algunas similitudes con las estructuras "cosidas" (cross-linked), donde la banda a  $1428\text{ cm}^{-1}$ , no desaparece, pero disminuye su intensidad, así como la banda a  $1182\text{ cm}^{-1}$ .

## 9.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LA PELÍCULA DE $\text{C}_{60}$ MODIFICADA QUÍMICAMENTE.

El espectro Raman de las películas de  $\text{C}_{60}$  (figura 9.2) muestran claramente 6 de los 10 modos principales intermoleculares Raman-activos a las frecuencias de  $1572$ ,  $1467$ ,  $1430$ ,  $714$ ,  $498$  y  $272\text{ cm}^{-1}$  lo cual es consistente con la interacción débil intermolecular y la simetría icosaedral de la molécula de  $\text{C}_{60}$  aislada, algunas de estas bandas reducen su intensidad después del tratamiento químico: en particular a  $250$ ,  $918$ ,  $1037\text{ cm}^{-1}$ , alrededor de  $1300$ ,  $1504$  y  $1572\text{ cm}^{-1}$  (figura 9.2 línea oscura). Un comportamiento similar de la banda a  $1469\text{ cm}^{-1}$  es reportado en la literatura, y es atribuido a la disminución de la simetría del  $\text{C}_{60}$ . Las bandas a  $908$ ,  $981$ ,  $1048$  y  $1037\text{ cm}^{-1}$  disminuyen su intensidad.

Las bandas situadas en  $1467\text{-}1469\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones debidos a los pentágonos de la estructura de los fullerenos, cercano a este tenemos la señal (menor) a  $1572\text{ cm}^{-1}$  que es conocido como banda G de los enlaces de carbono con enlaces  $\text{sp}^2$ , y en nuestro caso se presenta como una banda bien formada.

---

---

---

La pequeña banda a  $272\text{ cm}^{-1}$  se hace más ancha después de la modificación, esta última se observa para películas de fullereno fototransformadas[54].

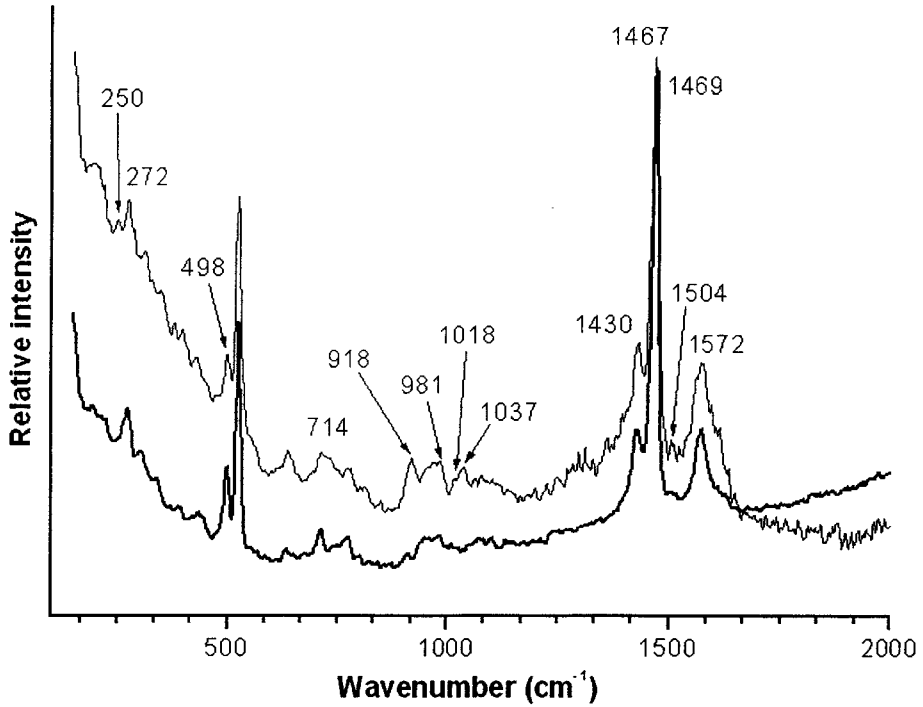


Figura 9.2. Espectro Raman de película de  $C_{60}$  depositada sobre Silicio Antes (línea tenue) y después de la modificación con 1,8-Octanodiamina (línea más oscura).

### 9.3 MICROSCOPIA DE AFM DE LA PELÍCULA MODIFICADA.

En la figura 9.3, podemos apreciar que el crecimiento de la película de fullerenos sobre superficie de Si es homogénea, es decir el tamaño de los aglomerados es del mismo orden.

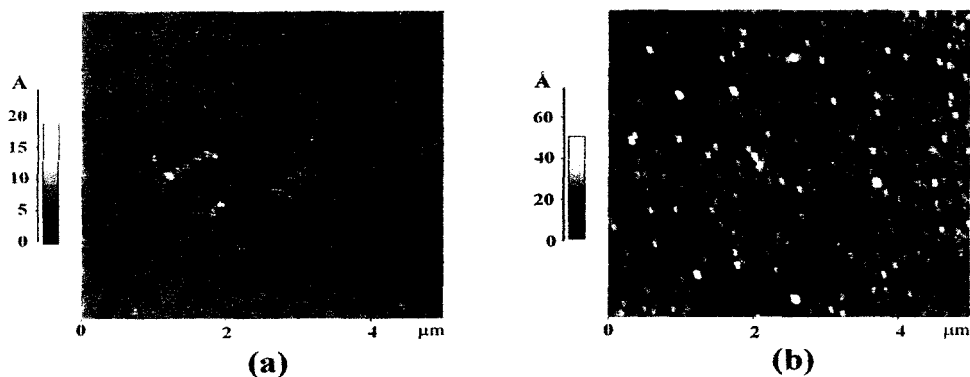


Figura 9.3. Micrografías AFM de la superficie de silicio: (a) sin depósito de  $C_{60}$ , (b) con depósito de  $C_{60}$ .

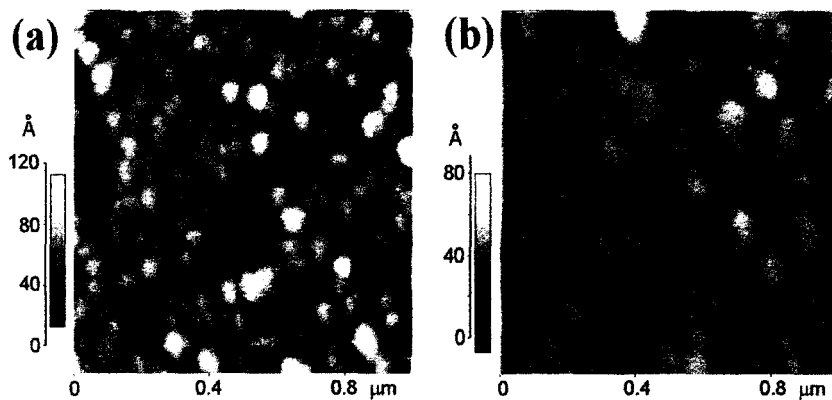


Figura 9.4 Imágenes de AFM de película de  $C_{60}$  depositada sobre silicio (a) antes y (b) después de la modificación con 1,8-Octanodiamina.

Estos estudios de AFM muestran claras diferencias en la morfología de las películas de fullereno antes y después del tratamiento con la diamina.

---

---

Las imágenes muestran grandes diferencias en la morfología de la película como se aprecia en la figura 9.4, en la cual también se aprecian que las películas sin tratamiento están compuestas por clusters completamente definidos mientras que las películas modificadas químicamente con 1,8-Octanodiamina, presentan una difusión en los cúmulos además de que la morfología superficial se suaviza; estos cambios observados en la morfología de la película pueden ser explicados por la formación de enlaces entre la diamina y el  $C_{60}$  y a su vez con otra molécula de  $C_{60}$  vecina. Esto es debido a que en la superficie de las películas existen pequeños defectos superficiales debido a conglomerados, estos conglomerados son cubiertos; la reacción con la diamina rompe clusters de  $C_{60}$  y se reacomoda.

#### 9.4 ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE DE LA PELÍCULA MODIFICADA.

En el espectro de la figura 9.5 observamos tres bandas de absorción en 343, 447, 561, y 620 nm. Después del tratamiento con la diamina se observa que estas bandas disminuyen de intensidad.

Estos cambios, los cuales pueden ser explicados por la conversión de algunos átomos de carbono de configuración  $sp^2$  a  $sp^3$ , los cuales ya no contribuyen en la absorción. La figura 9.6 muestra los enlaces covalentes que se forman durante la modificación química de la película de  $C_{60}$  con la 1,8-Octanodiamina.

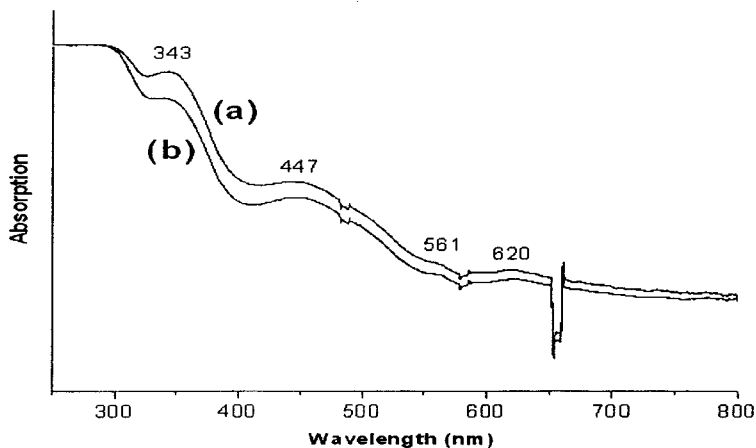


Figura 9.5 Espectro UV-Visible para películas de fullereno (a) antes y (b) después de la derivatización con 1,8-Octanodiamina.

---

---



---

## 9.5 SOLUBILIDAD DE LA PELÍCULA DE FULLERENO $C_{60}$ MODIFICADA.

La solubilidad de la película de fullereno  $C_{60}$  después del tratamiento con la 1,8-Octanodiamina, cambia drásticamente, ya que ahora es pobremente o casi insoluble en tolueno.

Esto puede ser explicado, debido a la formación de nuevos enlaces covalentes como se muestra en la figura 9.6.

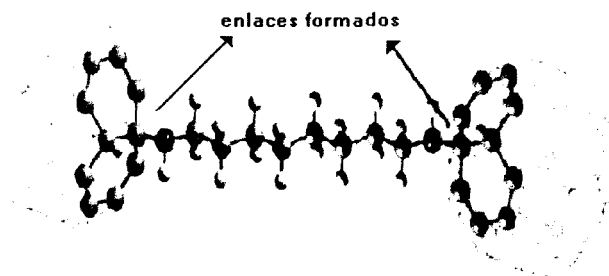


Figura 9.6 Esquema de enlace de fullerenos por 1,8-Octanodiamina.

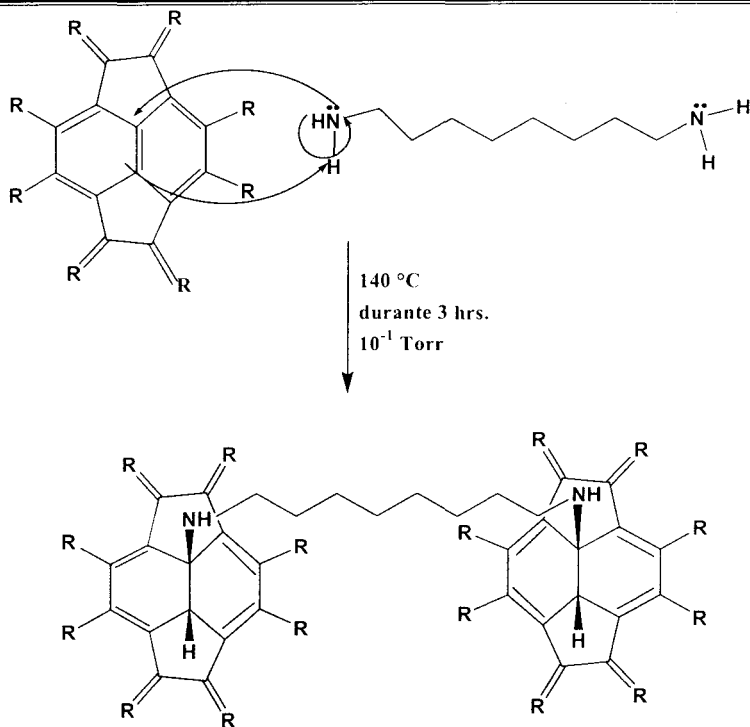
En la figura 9.7 se muestran las películas de  $C_{60}$  sobre silicio después de ser sumergidas en tolueno durante 30 minutos en la figura 9.7 (a) se muestra una película con un grosor superior a 100 nm, podemos ver una polimerización incompleta, ya que se tienen lugares en donde si se lavo la película de fullereno debido precisamente a un mayor grosor de la película, esto se debe a que la polimerización no se logro en las capas más profundas de la película; en la figura 9.7 (b) podemos observar que la película de fullereno no se lava, gracias a la modificación química; en la figura 9.7 (c) tenemos una película de fullereno, la cual no fue modificada químicamente, y se ve claramente que si se lavo la película de fullereno en aproximadamente 5 segundos (la parte izquierda de esta película no se sumergió en tolueno para poder comparar).



(a) (b) (c)

**Figura 9.7 Películas de fullereno  $C_{60}$  sobre silicio después de ser sumergidas en tolueno durante 30 min. a) película modificada con 1,8-Octanodiamina y un grosor superior a 100 nm, b) película modificada con 1,8-Octanodiamina con un grosor de 100 nm, c) película sin modificar con 1,8-Octanodiamina.**

El mecanismo propuesto para esta reacción se muestra en la figura 9.8; el cual como ya se menciono antes, se lleva a cabo mediante una adición nucleofílica. El primer paso es la formación de un enlace simple C-N entre el grupo amino y uno de los carbonos del sitio reactivo del doble enlace carbono-carbono del fullereno; el carbono adyacente al enlace C-N en el fullereno, atrae a un hidrógeno del grupo amino formando un enlace simple C-H.



**Figura 9.8 Mecanismo de reacción propuesto para la modificación química de la película de fullereno  $C_{60}$  con 1,8-Octanodiamina.**

La adición, se cree que se lleva a cabo por medio de un ion radical intermediario[56]; la reacción de adición, es exotérmica, con un calor de reacción asociado de  $30\text{ kcal. mol}^{-1}$ , el paso lento de la reacción, de acuerdo con la literatura[57], puede ser la adición del H a la molécula de  $C_{60}$  y el paso rápido es la adición del grupo amino. Es difícil saber la estequiometría en nuestro caso, pero teóricamente el número de moléculas de diamina que se pegan son seis, esto tomando en cuenta el número de unidades de piraciclono (seis por cada  $C_{60}$ ), además del estudio con la nonilamina el cual revela que la cantidad de moléculas de nonilamina que se pegan al fullereno son seis y tomando en cuenta la reactividad de fullereno con las aminas y lo reportado en la literatura[11].

---

---

## CONCLUSIONES.

Con lo que respecta a la primera parte de este trabajo, que es la parte del depósito de la película de fullereno  $C_{60}$  sobre silicio por el método de sublimación térmica en vacío, se puede comprobar que el control de la temperatura es muy importante para la obtención de una película de fullereno  $C_{60}$  de buena calidad, con esto se asegura una película apropiada para la modificación química. Podemos también decir que la temperatura de evaporación del fullereno  $C_{60}$  dentro de la cámara de evaporación es de  $280 \pm 2$  °C bajo una presión de  $6.2 \times 10^{-6}$  Torr. La obtención de una buena película de fullereno  $C_{60}$  sobre el silicio, es corroborado por los espectros de infrarrojo y AFM de la película obtenida. Los estudios de AFM nos proporcionó el grosor de las películas, que en este caso fue de 100 nm con lo cual se puede decir que se puede manipular el grosor, en base a las condiciones del depósito que como sabemos los parámetros más importantes son la temperatura y la presión. La morfología de la película nos muestra que el crecimiento de las películas es homogéneo.

La segunda parte de este trabajo fue la modificación química de la película de fullereno  $C_{60}$  sobre silicio; en el cual el tratamiento dado a las películas con vapor de 1,8-Octanodiamina a 140 °C, reduce dramáticamente la solubilidad del fullereno  $C_{60}$  en tolueno, esto nos indica la transformación de una fase diferente de naturaleza polimérica del  $C_{60}$ , llegamos a esta conclusión en base a la comparación hecha de los espectros de infrarrojo de la película de fullereno  $C_{60}$  sin modificar y la película de fullereno  $C_{60}$  modificada químicamente, ya que el espectro de infrarrojo de la película modificada muestra cambios en las bandas principales así como la aparición de otras nuevas; esto corroborado con los espectros Raman obtenidos; la adición de la diamina se lleva a cabo preferentemente en las posiciones 6,6 esto en base al cálculo de energías hecho en el caso de la nonilamina, y la reactividad del fullereno  $C_{60}$ . Los estudios de AFM, nos muestran los cambios en la morfología de las películas, antes y después de la modificación química, las cuales se observan claramente en la micrografías obtenidas. Además, durante el ataque químico disminuyen los defectos superficiales, corrigiendo la estructura de la superficie del sustrato.

También podemos ver que de acuerdo a los estudios de TGA realizados para la reacción de  $C_{60}$  en polvo y la diamina, al exponer el producto de reacción al calor, sufre una reacción de eliminación entonces, se podría decir que la modificación química con la diamina es reversible. La metodología empleada para la modificación química de las películas de fullereno  $C_{60}$  resalta también la importancia de no utilizar disolventes, esto es de suma importancia para el ambiente, y en el aspecto económico.

---

---

---

---

## REFERENCIAS

- [1] Eder Zavala López, Oxana Vasilievna Kharissova. *Ingenierías*. Enero-Marzo. Vol. V, No. 14 UANL (2002).
- [2] Humberto Terrones, Mauricio Terrones. *TIP Revista Especializada en ciencias Quimicobiológicas* 1(2): 87-98, (1998).
- [3] E. A. Katz, D. Faiman, S. Chtutina, A. Isakina. *Thin Solid Films* 368, 49-54 (2000).
- [4] Fregoso Israel Esteban. "*Síntesis y Caracterización de Nanotubos de Carbono, por Medio de Arco Eléctrico en Atmósfera de Nitrógeno Líquido*". Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química-UNAM, (2004).
- [5] F. Albert Cotton. "*Química Inorgánica Avanzada*". Editorial Limusa pág. 81-109; 307-327. (1981).
- [6] Keith J. Laidler. "*Fisicoquímica*". 2ª Edición. Editorial SECSA. Pág. 540-582. (1997).
- [7] Luis Postigo. "*Química General Aplicada*". 2ª Edición. Editorial Ramón Sopena, S. A. pág. 389 (1960).
- [8] Wikipedia Enciclopedia Libre. "<http://Wikipedia enciclopedia>".
- [9] Jesús Gonzáles Hernández, Fco. Javier Espinosa. *Ciencia* Vol. 54 No. 1 Enero-Marzo pág. 10-17. (2003).
- [10] Arturo Corona Ocampo. "*Modificación y Optimización de un equipo, para la Obtención de Películas Delgadas de Fullerenos por el Método de Sublimación Térmica sobre Superficies de Semiconductores*". Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias-UNAM, (2004).
- [11] M. S. Dresselhaus. "*Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*". Editorial Academic Press. Pág. 1-141; 171-219; 293-555. (1996).
- [12] H. W. Kroto, J. R. Heath Ys. C. O'Brian. *Nature* 318, 162 (1985).
- [13] R. E. Smalley. "*Presentation From Balls to Tubes to Ropes: New Materials from Carbon*". *AI Chem.* Enero 4 (1996).
- 
-

- 
- 
- [14] J. H. Yao, H. J. Zou, X.-W. Zhang, G. -Hau. *Thin Solid Film* **305**, 22 (1997).
- [15] Y. Yoneda, K. Sakaue, H. Terauchi. *Jpn. J. Appl. Physics* **63**, 3560 (1994).
- [16] M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund. *J. Mater* **8**, 2004 (1993).
- [17] D. m. Poirer, T. R. Ohno, G. H. Kroll, Y. Chem, et al. *Science* **253**, 100 (1991).
- [18] E. J. Snyder, et al. *Science* **253**, 71 (1991).
- [19] H. Yonehara, C. Pac. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 50-575 (1992).
- [20] B.L. Zhang, C.Z. Wang, and K.M. Ho. *Chem. Phys. Lett.*, **193**, 225 (1992).
- [21] Edgar Álvarez Zauco. "Aplicación de la microscopía de Fuerza atómica, de barrido electrónico, de dispersión electrónica y de transmisión, en la caracterización de material dental humano". Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de ciencias-UNAM (2002).
- [22] Lászlo Forró, Lászlo Mihály. "Electrónica Properties of Doped fullerenes". Institute of Physics Publishing Rep. Prog. *Phys.* **64**, 649-699 (2001).
- [23] Vasilievna K. O., Ortiz M. U. *Ciencia* Vol. V, No. 4, octubre-diciembre (2002).
- [24] Alexander S. Berdinsky. 4<sup>th</sup> Siberian Russian Workshop and Tutorials EDM 2003. *Tutorials* 1-4 July, ERLAGOL pág. 10-18 (2003).
- [25] Cheol Ho Choi, Miklor Kertesz. *J. Phys. Chem. A* **104**, 102-112 (2000).
- [26] B. I. Yakobson, G. Samsonidze, G. G. Samsonidze. *Carbon* **38**, 1675-1680 (2000).
- [27] Mark S. Meier, H. Peter Spielmann, Robert C. et al. *Carbon* **38**, 1535-1538 (2000).
- [28] F. Langa, P. de la Cruz, E. Spildora, et al. *Carbon* **38**, 1641-1646 (2000).
- [29] P. W. Atkins. "Fisicoquímica". Editorial Fondo Educativo Interamericano. 2<sup>a</sup> Edición pág. 335-365, 445, 452-479, 493-518. (1986).
- 
-

- 
- [30] Raymond Chang. "*Principios Básicos de Espectroscopía*". Editorial McGraw-Hill. pág. 1-3, 156-196. (1997).
- [31] Daniel C. Harris. "*Análisis Químico Cuantitativo*". Editorial Iberoamérica S. A. de C. V. pág. 495-572. (1992).
- [32] José Ernesto Valdez Rojas. "*Reacción de Desoximación Versus Transposición de Beckmann de la Oxima de la Ciclohexanona*". Tesis de Licenciatura en Química FES-Cuautitlán-UNAM. (2004).
- [33] John Mc Murry. "*Química Orgánica*". 1ª Edición. Editorial Iberoamérica S. A. de C. V. pág. 1-32, 389-419, 463-493. (1994).
- [34] Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd. "*Química Orgánica*". 5ª Edición. Editorial Pearson Education. pág. 559- 610. (1998).
- [35] L. G. Wade, Jr. "*Organic Chemistry*". 3ª Edición. Editorial Prentice Hall. pág. 664-694. (1987).
- [36] Dr. E. PRETSCH, Dr. T. Clerc, et al. "*Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*". 2ª Edición. Editorial Alambra. (1985).
- [37] Noel P. G. Roeges. "*A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*". Editorial John Wiley and Sons. pág. 1-3, 233-339. (1993).
- [38] Richard L. McCreery. "*Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*". Editorial John Wiley and Son. Vol. 157. pág 1-64. (2000).
- [39] Douglas A. Skoog, et al. "*Análisis Instrumental*". 5ª Edición. Editorial McGraw-Hill. Pág. 121-134, 409-479. (2001).
- [40] David B. Williams, C. Barry Carter. "*Transmission Electron Microscopy*". A Textbook for Materials Science. Editorial Plenum Press. (1996).
- [41] A. Harsaniea, J. Gasperic, J. Demsar, I. Musevic, D. Mihailovic. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 4 (1997).
-

- 
- [42] G. Gensterblum, L.-M. Yu, J.-J. Pireoux, P. A. Thiry, R. Coudano, J.-M. Themlin, S. Bonzidi, F. Coletti. *Appl. Phys. A* **56**, 175 (1993).
- [43] Jin-Chai Li, Tao Yu, Ming-Sheng Ye, Xiang-Jun Fan. *Thin Solid Films* **345**, 236 (1999).
- [44] A. F. Hebard, R. C. Haddor, R. M. Fleming, A. R. Kortan. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 17 (1991).
- [45] W. Krakow, N. M. Riveira, R. A. Roy, R. S. Ruoff, J. J. Cuomo. *Appl. Phys. A*. **56**, 185 (1993).
- [46] Dror Sarid, Dong Chen. *Nanotechnology*. **7**, 153-156 (1996).
- [47] Y. Z. Li, J. C. Patrin, M. Chander, J. H. Weaver, L. P. F. Chabante, R. E. Smalley. *Science* **252**, 547 (1991).
- [48] M. Halaska, H. Kuzmany, M. Vybornou, P. Rogl, P. Fedji. *Appl. Phys. A* **56**, 161 (1993).
- [49] G. Z. Li, et al. *Journal of Materials Science*, **38**, 921-926 (2003).
- [50] Elena V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), Vladimir A. Basiuk, et al. *Carbon* **41**, 2339-2346 (2003).
- [51] Basiuk V. A, Basiuk E.V. "Derivatization of Carbon Nanotubes with Amines: A Solvent-Free Technique". In *Micromanufacturing and Nanotechnology*, Ed. Mahalik NP, Springer; en prensa, 2005.
- [52] Iwasa Y, et al. *Science* Vol. **264**. pág. 1570 (1994).
- [53] Sun D. Reed Ca. *Chem Commun* pág. 2391 (2000).
- [54] Ferrari AC, Robertson. *J. Phys. Rev B*, **61**, 14095 (2000).
- [55] S. Saito and A. Oshiyama. *Phys. Rev. B*, **44**, 11532 (1991).
- [56] F. Wudhl, A. Hirsch, et. al. "Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters", American Chemical Society, p. 161 (chapter11) 1992.
- [57] J. Janaki, M. Premila, Padma Gopalan, V.S. Sastry, C.S. Sundar. "Thermal stability of a fullerene-amine adduct", *Thermochimica Acta* **356** 109-116 (2000).
-