



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**FORMACIÓN DE PELÍCULAS LANGMUIR-BLODGETT DE DERIVADOS DE
FULERENO C₆₀ Y POLÍMEROS π -CONJUGADOS PARA POTENCIALES
APLICACIONES EN CELDAS FOTOVOLTAICAS**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. VIOLETA ÁLVAREZ VENICIO

TUTOR: María del Pilar Carreón Castro
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES



México, D. F. Enero 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Nanopelículas del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), bajo la dirección de la Dra. María del Pilar Carreón Castro.

AGRADECIMIENTOS

- ❖ A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- ❖ Al Instituto de Ciencias Nucleares por brindarme las facilidades para desarrollar este proyecto de investigación.
- ❖ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para mis estudios de doctorado: Beca CONACYT No. 173987
- ❖ A la DGAPA-UNAM por el apoyo económico designado para este trabajo con el proyecto PAPITT-IN111711.
- ❖ Al Posgrado en Ciencias Químicas por todas las atenciones otorgadas.
- ❖ A la Dra. María del Pilar Carreón Castro por su apoyo en la realización de este trabajo.
- ❖ A los miembros del jurado: Dr Vladimir Vasiuk Evdokimenko, Dr. Norberto Farfán García, José Luis Maldonado Rivera, Dra. Liudmila Fomina y al Dr. Ernesto Rivera García, por los valiosos comentarios y aportaciones que sin duda, enriquecieron este trabajo.
- ❖ A la Dra. Margarita Rivera Hernández y al I.Q. Mario Monroy Escamilla por su apoyo técnico para la obtención de imágenes AFM.
- ❖ Al personal de la Unidad de Cómputo y Seguridad Informática del ICN: Fis. Antonio Ramírez Fernández y Lic. Martín Cruz Villafañe.
- ❖ Al personal de la Unidad de Información y Biblioteca del ICN por su asistencia en la búsqueda bibliográfica: Mtra. Magdalena Sierra Flores, Lic. María de la Luz Escamilla Moya, Roberto Ángeles Ortiz y José Luis Villanueva Rojas.
- ❖ A quienes contribuyeron con sus conocimientos y amistad durante la realización de esta tesis: M. en I. Jaime O. Guerra Pulido, Dr. César Nava Ortiz, Dr. Iván Meléndez Ortiz, Dra. Patricia García Vázquez, Dra. Isabel Domínguez Jiménez, Dr. Yahir O. Morales Balderas, Dr. Mario I. Martínez Hernández, Dr. Pedro Podesta Lerma, Dr. Javier Illescas Martínez, M. en C. Yesica Ramírez, Ing. Luciano Díaz, Mat. Enrique Palacios e Ing. Gerardo Murguía Jaime.

PUBLICACIÓN

- ❖ *Thin Solid Films*. **2012**, 526, 246-251. Incorporation in Langmuir-Blodgett films of an amphiphilic derivative of fullerene C₆₀ and oligo-para-phenylenevinylene. V. Álvarez –Venicio, M. Gutierrez-Nava, O. Amelines-Sarria, E. Álvarez-Zauco, V. A. Basiuk, M.P. Carreón-Castro.

CONGRESOS

- ❖ International Conference on Polymers and Advanced Materials (POLYMAT). Presentación Poster: Langmuir-Blodgett Films of a New C₆₀ Fullerene Derivative Containing OPV'S Groups. Huatulco, Oaxaca, México. 16-21 de octubre de 2011.
- ❖ Primer Congreso de Alumnos de Posgrado. Presentación Oral: Organización Molecular en Películas de Langmuir-Blodgett de una Mezcla de Polímeros π -Conjugados con Derivados de Fullereno C₆₀. Ciudad Universitaria, UNAM. DF, México. Mayo de 2011.
- ❖ Actividad Académica QuimiUNAM. Presentación Oral. Langmuir-Blodgett Mixed Films of π -Conjugated Polymer and Fullerene C₆₀ Derivatives. Ciudad Universitaria, UNAM. DF, México. 24-26 de noviembre de 2010.
- ❖ International Materials Research Congress (IMRC). Presentación Poster. Langmuir-Blodgett Films of π - Conjugated Polymer and Fullerene C₆₀. Cancún, Quintana Roo, México. Agosto de 2010.

*Con eterno agradecimiento para aquellas personas a las cuales admiro y quiero mucho:
mis padres María Guadalupe y Luis. Con especial cariño a Griselda, Martín, la
familia Álvarez Montes y Piña Álvarez. Con amor para Jaime O. Guerra P.*

RESUMEN

Se realizaron películas de Langmuir (L) y de Langmuir-Blodgett (LB) con tres compuestos derivados de fulereno y un derivado de PPV: (FDC₆₀-Bz, FDC₆₀-OPV, FDC₆₀-EG y BEHP-co-MEH-PPV, respectivamente). Para las películas de Langmuir, se obtuvieron las curvas de presión superficial contra área molecular (isotermas), las películas se sometieron a ciclos de compresión y expansión (curvas de histéresis) y se obtuvieron las imágenes de la formación de la película por medio de la microscopía de ángulo de Brewster (BAM). Se realizaron estudios de mecánica molecular y con la teoría funcional de la densidad para determinar la estructura molecular y electrónica de los compuestos en la interfase agua-aire. Las áreas superficiales obtenidas experimental y teóricamente concordaron. Se depositaron desde 1 hasta 10 capas de los compuestos a un sustrato de vidrio y vidrio-óxido de indio estaño y las películas fueron caracterizadas por medio de espectroscopía de luz UV-visible. En general, se observó que la absorbancia crece de manera lineal en función del número de capas. Las películas depositadas sobre vidrio-óxido de indio-estaño fueron caracterizadas por microscopía de fuerza atómica. Se observó un depósito uniforme sobre las áreas que fueron muestreadas. Se demostró que los compuestos FDC₆₀-Bz, FDC₆₀-OPV, y BEHP-co-MEH-PPV pueden formar películas de Langmuir y de Langmuir-Blodgett, en donde sus estructuras particulares previenen que los compuestos formen agregados. Debido a sus propiedades electrónicas se sugiere que estos compuestos podrían ser incorporados en aplicaciones de celdas fotovoltaicas orgánicas.

ABSTRACT

Langmuir (L) and Langmuir-Blodgett (LB) films of fullerene derivatives (FDC₆₀-Bz, FDC₆₀-OPV, and FDC₆₀-EG) and one PPV polymer derivative were characterized. For the Langmuir films isotherms of surface pressure versus molecular area, compression/expansion cycles (hysteresis curves) and Brewster angle microscopic images were obtained. We performed molecular mechanics and density functional theory calculations in order to determine the molecular and electronic structure of our compounds at a water-air interface. We found agreement between the experimental and theoretical values for the molecular surface area are in agreement. LB films of up to ten layers were obtained on glass and glass-indium tin oxide substrates, and were characterized by ultraviolet-visible spectroscopy. We observed that the absorbance grows almost linearly as a function of the number of layers. Films on glass-indium tin oxide were characterized by atomic force microscopy. We also observed a uniform deposition over the whole area of the scanned substrate. We demonstrated that the fullerene derivative (FDC₆₀-Bz and FDC₆₀-OPV) and BEHP-co-MEH-PPV are able to form both L and LB films, thereby preventing fullerene aggregation with specific molecular structure. We suggest that, due to its electron-acceptor properties, these compounds could be used for organic photovoltaic applications.

ÍNDICE

Abreviaturas y símbolos	i
Motivación	1
Objetivos	2
Hipótesis	4
Introducción	5

CAPÍTULO 1.- ANTECEDENTES

1.1 Fullerenos	10
1.1.1 Descubrimiento de los Fullerenos	10
1.1.2 Producción de Fullerenos	12
1.1.3 Propiedades del Fullerenos C ₆₀	14
1.1.3a Propiedades Físicas	14
1.1.3b Propiedades Ópticas	15
1.1.3c Propiedades Químicas	16
1.1.3d Propiedades Electrónicas	18
1.1.4 Aplicaciones del fullereno C ₆₀	21
1.2 Polímeros Conductores	21
1.2.1 Descubrimiento de los polímeros conductores	21
1.2.2 Obtención del Poli- <i>p</i> -fenilenvinileno	23
1.2.3 Propiedades del Poli- <i>p</i> -fenilenvinileno	25
1.2.3a Propiedades físicas de polímeros derivados de PPV	25
1.2.3b Propiedades Ópticas del PPV	26
1.2.3c Propiedades Químicas del PPV	27
1.2.3d Propiedades Electrónicas de polímeros conductores	30

1.3 Fullerenos con Polímeros derivados de PPV	34
1.3.1 Aplicaciones del Fullerenos C ₆₀ con polímeros derivados de PPV	37
1.4 Películas Delgadas	38
1.4.1 Películas Delgadas Heterouniones	39
1.4.1a Heterounión bicapa <i>p-n</i> y heterounión en masa	39
1.4.2 Películas mediante Recubrimiento por Centrifugación	41
1.4.3 Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett	42
1.4.3a Películas de Langmuir	43
1.4.3b Caracterización de Películas Langmuir	46
1.4.3.b.1 Isotermas	46
1.4.3.b.2 Curvas de Histéresis	48
1.4.3.b.3 Microscopía de Ángulo de Brewster	49
1.4.3.b.4 Métodos Teóricos	50
1.4.3c Películas de Langmuir-Blodgett (LB)	51
1.4.3.d Caracterización de las películas Langmuir-Blodgett	54
1.4.3.d.1 Espectroscopía Ultravioleta-visible	54
1.4.3.d.2 Microscopía de Fuerza Atómica	54
1.4.3e Películas de Langmuir-Blodgett con derivados de fullereno C ₆₀	56

CAPÍTULO 2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Compuestos estudiados	57
2.2 Películas de Langmuir	58
2.2.1 Formación de las películas de Langmuir	58
2.2.2 Caracterización de las películas de Langmuir	59
2.2.3 Metodología Teórica	60
2.3 Películas de Langmuir-Blodgett	61
2.3.1 Sustratos	61

2.3.2 Formación de las películas de Langmuir-Blodgett	61
2.3.3 Caracterización de las películas de Langmuir-Blodgett	62
CAPÍTULO 3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
3.1 Películas de Langmuir	64
3.1.a Películas de Langmuir del FDC ₆₀ -Bz	64
3.1.b Películas de Langmuir del FDC ₆₀ -OPV	71
3.1.c Películas de Langmuir del FDC ₆₀ -EG	77
3.1.d Películas de Langmuir del polímero BEHP-co-MEH-PPV	80
3.2 Películas de Langmuir-Blodgett	83
3.2.a Películas de LB del FDC ₆₀ -Bz	83
3.2.b Películas de LB del FDC ₆₀ -OPV	87
3.2.c Películas de LB del BEHP-co-MEH-PPV	92
3.3 Potenciales aplicaciones de los derivados de Fulereo	95
CAPÍTULO 4.- CONCLUSIONES	
	103
CAPÍTULO 5.- REFERENCIAS	
	106

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

A	Área.
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
BAM	Microscopía de Ángulo de Brewster
BEHP-co-MEH-PPV	Poli{[2-[2',5'-bis(2''-etilhexiloxi)fenil]-1,4-fenilenvinileno]-co-[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno]}
FTIR	Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier
HOMO	Orbital Molecular de Mayor Energía Ocupado
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
ITO	Óxido de Indio-Estaño
L	Langmuir
LB	Langmuir-Blodgett
LUMO	Orbital Molecular de Menor Energía Desocupado
OPV	Oligo <i>p</i> -fenilenvinileno
π	Enlace pi
Π	Presión superficial
RT	Razón de Transferencia

MOTIVACIÓN

La técnica Langmuir-Blodgett permite obtener películas delgadas a escala molecular, así como controlar la orientación dentro de estructuras multicapa, es por estas razones que esta técnica es una valiosa herramienta para la incorporación de compuestos en películas delgadas (del orden de nanómetros) y la construcción de dispositivos en diferentes áreas de la ciencia de materiales. Esto nos motivó a estudiar diferentes derivados de fullereno y un polímero π -conjugado, que presentan diferentes propiedades electrónicas y que al orientarlos en sustratos sólidos presentan un ordenamiento molecular, mejorando con esto sus propiedades morfológicas, la cual es una característica importante para su posible aplicación en celdas fotovoltaicas orgánicas.

OBJETIVOS

Objetivo General

Realizar la formación, incorporación y caracterización de películas delgadas de tipo Langmuir y Langmuir-Blodgett de tres derivados de fulereno (FDC₆₀-EG, FDC₆₀-Bz y FDC₆₀-OPV) y un polímero π -conjugado BEHP-co-MEH-PPV con el propósito de determinar si sus propiedades electrónicas, químicas y morfológicas son adecuadas para incorporarse en celdas fotovoltaicas orgánicas.

Objetivos Particulares

- Preparar monocapas utilizando la técnica de Langmuir de tres diferentes derivados de fulereno C₆₀ y un polímero π -conjugado derivado de PPV.
- Caracterizar las monocapas de Langmuir mediante isothermas, curvas de histéresis y con Microscopia de ángulo de Brewster (BAM).
- Realizar un estudio teórico mediante Teoría Funcional de Densidad (DFT) para determinar el área teórica que ocupan las moléculas derivadas de fulereno C₆₀ y comparar con el área experimental.

- Formar películas de tipo Langmuir-Blodgett (LB), con los compuestos que formaron monocapas Langmuir estables.
- Caracterizar las películas LB, mediante espectroscopía de UV-Visible y observar sus propiedades morfológicas, así como su espesor mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).
- Finalmente estudiar las propiedades electrónicas de los derivados de fulereno que presenten la formación de películas LB y evaluar si son aptas para su posible incorporación en celdas fotovoltaicas.

HIPÓTESIS

Es posible formar monocapas de Langmuir en la interfase agua-aire y transferirlas a un substrato sólido para formar películas de Langmuir-Blodgett de derivados de fulereno con cadenas alifáticas como grupo hidrofóbico y cuyos grupos hidrofílicos son: ácidos carboxílicos o grupos alcoxi y, sus propiedades electrónicas serán tales que puedan incorporarse en aplicaciones electrónicas como las celdas fotovoltaicas orgánicas.

INTRODUCCIÓN

El gran avance tecnológico de las últimas seis décadas está relacionado y se debe, en gran parte, al descubrimiento de nuevos materiales. Un ejemplo claro de un descubrimiento científico que revolucionó la tecnología es la mecánica cuántica. Esta teoría permitió describir propiedades electrónicas de materiales semiconductores y los fenómenos que en ellos se presentan. Este conocimiento hizo que el transistor de efecto de campo (FET) fuera concebido teóricamente en 1928, 30 años antes de la construcción del primer transistor FET y alrededor de 20 años antes que el primer transistor de juntura. Este retraso entre la concepción del dispositivo y la fabricación del mismo se debió principalmente a que no se contaba con la tecnología necesaria para obtener los materiales con las propiedades deseadas ni con la disposición geométrica necesaria. Este hecho hace reflexionar que si bien la investigación teórica es fundamental para mejorar el entendimiento que se tiene sobre la forma en la que opera el universo, es indispensable buscar nuevos materiales, y una vez que éstos han sido desarrollados es importante caracterizarlos, es decir, llegar a conocer sus propiedades físicas y químicas, para que después sea posible incorporarlos en alguna aplicación que solucione algún problema de la sociedad. Actualmente, el uso intensivo de los transistores MOSFET ha permitido la fabricación de computadoras cada vez más poderosas y pequeñas, que a su vez han impulsado y cambiado la forma en la que se hace ciencia y se desarrolla la tecnología en nuestros días y la forma en que la sociedad se divierte, se comunica, trabaja o se educa.

Actualmente, se han descubierto materiales con base en el carbono que presentan propiedades sobresalientes como: el grafeno, el fullereno, los nanotubos, los dendrímeros, entre otros. Debido a las extraordinarias propiedades mecánicas y/o electrónicas que estos materiales presentan, muchos investigadores y tecnólogos han depositado sus esperanzas en que el descubrimiento de estos materiales y sus derivados originen una nueva revolución tecnológica que produzca novedosas aplicaciones y se puedan mejorar las tecnologías que ya existen actualmente. Sin embargo, estos compuestos, en muchos casos han tenido que ser modificados y adaptados para poder ser incorporados exitosamente en diversas aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, con la finalidad de conferirles propiedades adicionales, estos compuestos se funcionalizan, es decir, por medio de algún proceso químico se les adhiere algún otro compuesto químico a su estructura original y del cual, heredará alguna o algunas propiedades deseables, dependiendo del tipo de aplicación para la cual se vaya a utilizar el nuevo material. Entonces, la caracterización de los nuevos materiales es un proceso indispensable que permite conocer sus propiedades y, con esta información, es posible decidir si son aptos para alguna aplicación específica, para diseñar nuevos compuestos, proponer nuevos métodos de fabricación.

En este trabajo se reportan las propiedades físicas, químicas y electrónicas de cuatro compuestos con base en el carbono: tres de ellos, compuestos derivados de fullereno y un polímero. Estos compuestos poseen una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica; esto permite utilizar las técnicas de Langmuir y de Langmuir-Blodgett para formar películas delgadas. Se determinó el área superficial de las moléculas de cada uno de los compuestos a partir de una isoterma, se observó la estabilidad de las películas en una interfase agua-aire

a través de estudios de histéresis. Además, se observó cómo se forman estas películas por medio de la microscopía de ángulo de Brewster. Con estos estudios se determinó cuál es la presión para la cual la película se encuentra completamente formada y es posible transferirla a un sustrato sólido. Aparte, utilizando la teoría del funcional de densidad fue posible determinar el área superficial de la molécula, proponer una posible configuración de las moléculas cuando forman las películas y determinar sus orbitales moleculares. Los resultados de las películas de Langmuir fueron satisfactorios para 3 de los 4 compuestos, es decir, las isothermas fueron repetibles. Los compuestos mostraron que forman monocapas reversibles, las áreas superficiales experimentales coincidieron con aquellas obtenidas por medio de la teoría, es decir, el error entre ambas fue menor al 1%. Además, se observó la forma que tienen los orbitales moleculares y se calculó el gap de dos compuestos derivados de fulereno y se observó que éste es menor que en el caso del fulereno sin funcionalizar. Para el compuesto con el que no se pudieron formar buenas películas de Langmuir, se observó que cada una de las isothermas realizadas con este compuesto es diferente y no se distingue ningún rasgo en común entre ellas, además, los cálculos teóricos para encontrar una geometría molecular en la interfase agua-aire fallaron. Se revisó el procedimiento experimental y se descartaron errores humanos. Debido a que este compuesto no puede formar monocapas repetibles, se decidió descartar este compuesto y no seguir con el estudio de sus propiedades.

Por otro lado, una vez que se determinó la presión superficial para la cual la película de Langmuir se encontraba completamente formada, ésta se transfirió a un sustrato sólido. Se utilizaron dos tipos de sustratos: vidrio y vidrio recubierto de óxido de indio-estaño. El depósito sobre los sustratos sólidos se hizo utilizando la técnica de Langmuir-Blodgett; el

depósito que se hizo fue tipo Z. Durante los depósitos se observaron razones de transferencia cercanas a la unidad, lo que indicó una buena transferencia de la monocapa hacia el sustrato. Se depositaron de 1 hasta 10 películas sobre los sustratos y se midieron sus espectros de absorbancia para la luz visible y la ultravioleta (UV-visible). Se determinó la morfología de las películas a través de estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM). Por medio del UV-Vis y del AFM se observó que las películas fueron depositándose en el sustrato. Además, por medio de AFM, se observó que los depósitos de las películas fueron homogéneos. Como un estudio complementario, se realizaron estudios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y se observaron bandas de absorción características de los fulerenos (sólo en aquellos compuestos derivados de fulereno) y de algunos otros grupos funcionales que forman parte de la estructura molecular de los compuestos. En dos de los tres compuestos derivados de fulereno, se observaron propiedades electrónicas adecuadas que hacen que estos pudieran ser incorporados en celdas fotovoltaicas orgánicas. Además, como se demostró que estos dos compuestos forman películas de Langmuir y de Langmuir-Blodgett sería posible formar celdas fotovoltaicas orgánicas por medio de esta técnica y observar si la eficiencia de la celda aumenta debido a la orientación molecular y la morfología de las películas.

Este trabajo está compuesto principalmente de cuatro capítulos. Durante el primer capítulo se hace una revisión breve de conceptos y técnicas que se utilizaron durante el desarrollo de este trabajo, además, se describen brevemente algunas propiedades de los fulerenos y de sus derivados y de los polímeros. En el capítulo 2 se describe detalladamente los procedimientos experimentales que se utilizaron para el desarrollo de este trabajo, los reactivos que se emplearon y sus proveedores. En el capítulo 3 se muestran los resultados

obtenidos de la caracterización de las películas de Langmuir, de las películas de Langmuir-Blodgett y los resultados teóricos para cada uno de estos compuestos. En el capítulo 4 se concluye acerca de cada uno de los resultados obtenidos y se trata sobre el trabajo futuro que podrá desarrollarse a partir de esta investigación.

Como resultado de este trabajo se publicó un artículo de investigación en la revista internacional *Thin Solid Films*. **2012**, 526, 246-251; en un apéndice se adjunta este documento.

1. ANTECEDENTES

1.1 FULERENOS

1.1.1 Descubrimiento de los fulerenos

En 1966 D. E. H. Jones [1] realizó los primeros estudios que plantearon la posibilidad de fabricar estructuras esféricas compuestas de átomos de carbono, sin embargo, esta idea no provocó interés en la comunidad científica. En 1970 E. Osawa [2] propuso una estructura esférica para la molécula de C_{60} , basándose en cálculos teóricos. Sin embargo, el descubrimiento de los fulerenos fue hecho por H. Kroto, R. Smalley y R. Curl [3] en 1985 y, por esta contribución, se les concedió el premio Nobel de Química en 1996. Los fulerenos son una forma alotrópica más del carbono, las otras dos más conocidas son: el diamante y el grafito (Figura 1.1).

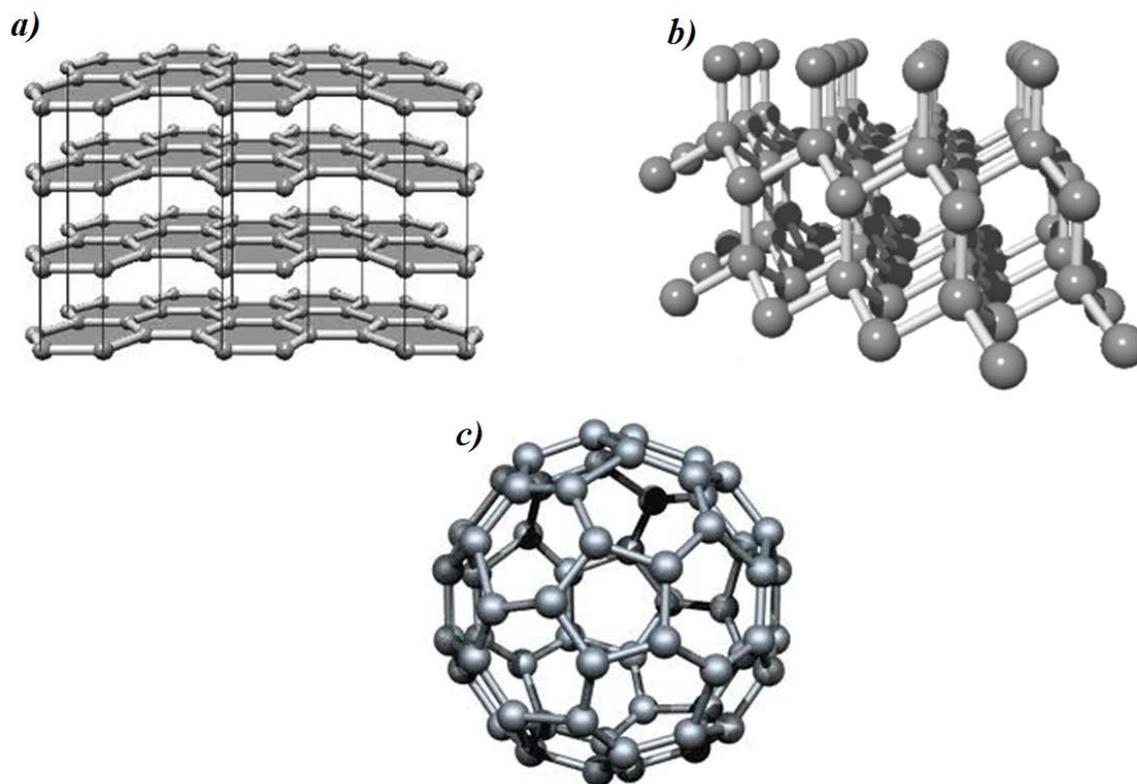


Figura 1.1. Formas alotrópicas del carbono, a) grafito, b) diamante y c) fullereno.

Los fullerenos se encuentran constituidos por pentágonos y hexágonos fusionados, siendo los pentágonos los que le proveen la curvatura a los fullerenos. En la actualidad, se han descubierto diferentes moléculas de fullereno dependiendo del número de átomos de carbono que la conforman. La molécula de fullereno más pequeña es la C_{20} , seguida por el fullereno C_{40} , sin embargo, el fullereno más abundante y estable que se ha aislado es el fullereno C_{60} , el cual está constituido por 12 pentágonos y 20 hexágonos generando una estructura esférica. El siguiente fullereno más estable es el C_{70} seguido por fullerenos mayores como C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{100} aunque existen fullerenos de mayor tamaño como el C_{540} y el C_{720} (Figura 1.2).

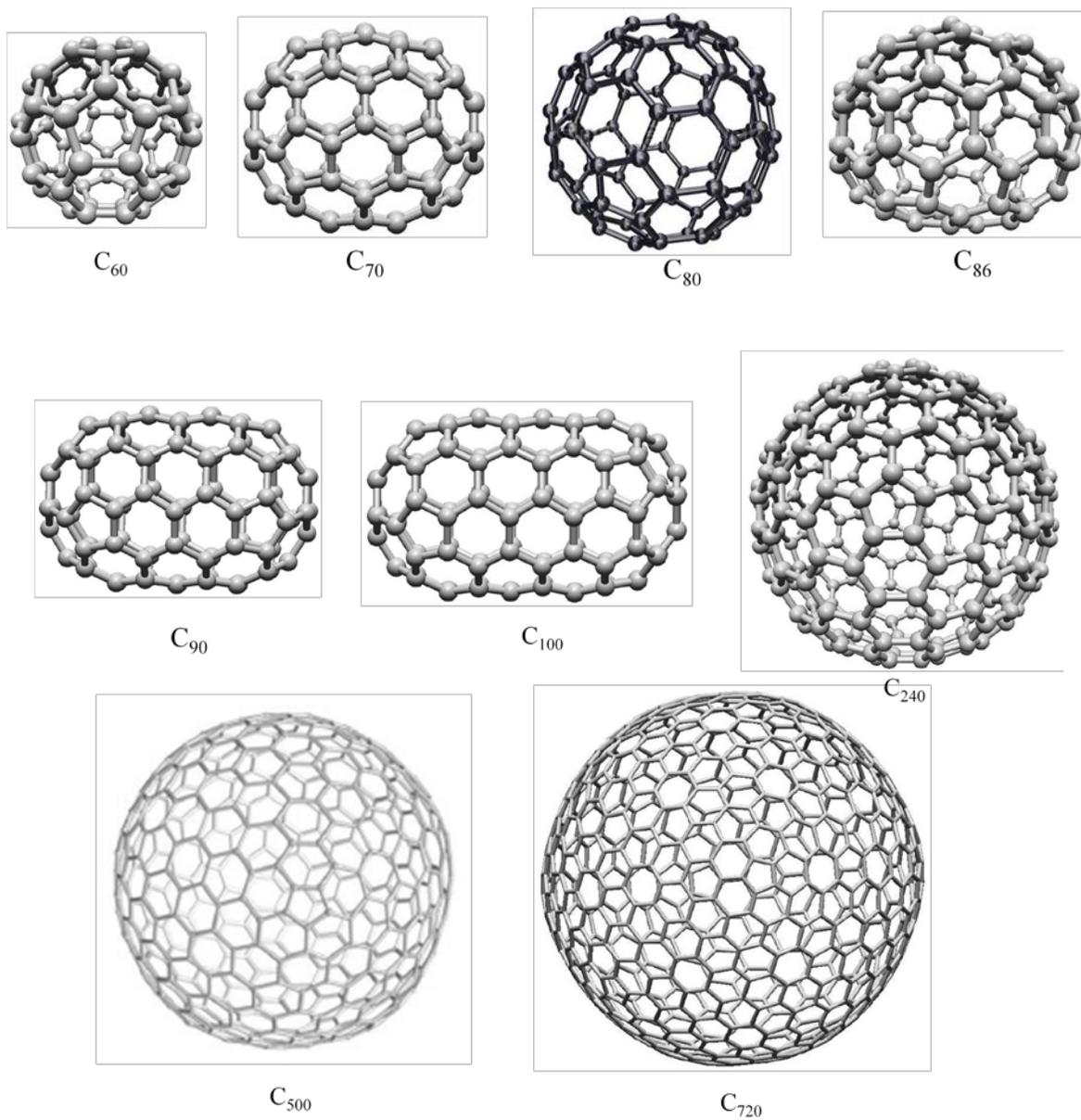


Figura 1.2. Familia de fulerenos.

1.1.2 Producción de Fulerenos

Existen tres métodos para producir los fulerenos, el primero fue desarrollado en 1990 por Krätschmer y Huffman. Posteriormente, Howard [4] et al. desarrollaron una técnica que

consiste en la combustión de benceno en ausencia de oxígeno y, finalmente, se logró obtener fulerenos mediante la pirolisis del naftaleno y otros compuestos aromáticos. [5] Sin embargo, el método de Huffman-Krätshmer es, hasta ahora, uno de los métodos más usados para la producción de fulerenos porque el rendimiento obtenido mediante este método es de 10 a 15 %. [6] El equipo de Huffman-Krätshmer (Figura 1.3) involucra la descarga de un arco eléctrico entre dos barras de grafito bajo atmosfera de helio, [7] el equipo consiste en: un tubo con forma de campana, en el interior del tubo las dos barras de grafito altamente puro con un diámetro de 6 mm se mantienen están en contacto a través de un puente muy delgado de grafito, pues una barra de grafito termina en una forma cónica puntiaguda, mientras que la otra barra es plana, estas barras de grafito están conectadas a unos electrodos de cobre, en el interior del tubo se debe tener una atmosfera de helio a una presión de 100- 200 torr. La temperatura requerida para la formación de fulerenos es de 2500 a 3000 °C, y una vez que la reacción termina, los fulerenos son extraídos del hollín con tolueno, benceno o sulfuro de carbono.

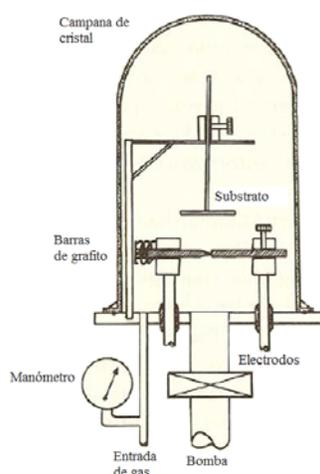


Figura 1.3. Esquema del equipo utilizado por Krätshmer para la obtención de fulerenos.

1.1.3 Propiedades del fullereno C₆₀

Desde el descubrimiento y hasta la obtención de fullerenos por Hufmann y Krätschmer a principios de 1990, sus propiedades físicas y químicas [8] han sido investigadas intensivamente. A continuación se describen brevemente algunas de estas propiedades.

1.1.3a Propiedades Físicas

El fullereno C₆₀, es un sólido negro con una densidad de 1.68 [g/cm³] con interacciones intermoleculares débiles, esto provoca que las moléculas se encuentren rotando libremente a temperatura ambiente originando un cristal plástico.

La estabilidad del C₆₀ respecto a fullerenos de menor número de carbonos, radica en que cumple con la Regla del Pentágono Aislado (IPR, por sus siglas en inglés), que predice solamente la formación de aquellos fullerenos en cuya estructura se encuentran anillos de cinco miembros (pentágonos) separados a través de anillos hexagonales, pues la existencia de dos pentágonos adyacentes aumentaría la tensión y provocaría la desestabilización de la resonancia de la estructura. Obedeciendo a esta regla el C₆₀ está constituido por doce anillos de cinco miembros que se mantienen separados entre sí por un total de veinte hexágonos. El calor de formación de las moléculas C₆₀ y C₇₀ es de 10,16 y 9,65 kcal/mol, respectivamente, por átomo de carbono. En consecuencia, estas moléculas son termodinámicamente menos estables que el grafito y el diamante. Tanto el C₆₀ como el C₇₀ tienen estabilidad térmica y oxidativa muy alta, no se rompen y son insolubles en agua. [8]

Algunos experimentos sugieren que cuando se añaden metales alcalinos al fullereno C_{60} , este presenta propiedades catalíticas similares a las del platino. [9]

1.1.3b Propiedades Ópticas

Las propiedades de absorción óptica del fullereno C_{60} abarca longitudes de onda que van desde el Infrarrojo (IR) cercano hasta el Ultravioleta (UV) cercano, la absorción de estas longitudes de onda coinciden con la luz del espectro solar, lo cual es una propiedad favorable y que lo hace idóneo para aplicaciones fotovoltaicas. En la figura 1.4 se muestran los espectros de absorción de IR y de UV-visible que presenta la molécula de fullereno C_{60} . En el espectro de IR se observan cuatro modos de vibración de las moléculas que son activas en el infrarrojo, estas bandas de absorción se encuentran a 527,576, 1182 y 1429 cm^{-1} . La aparición de estas cuatro bandas se debe a la alta simetría que posee el C_{60} . Mientras que en el espectro de absorción UV-visible se observan absorciones en 213 nm, 257 nm y 329 nm, las absorciones en la región visible son las responsables del color púrpura del fullereno en disolución.

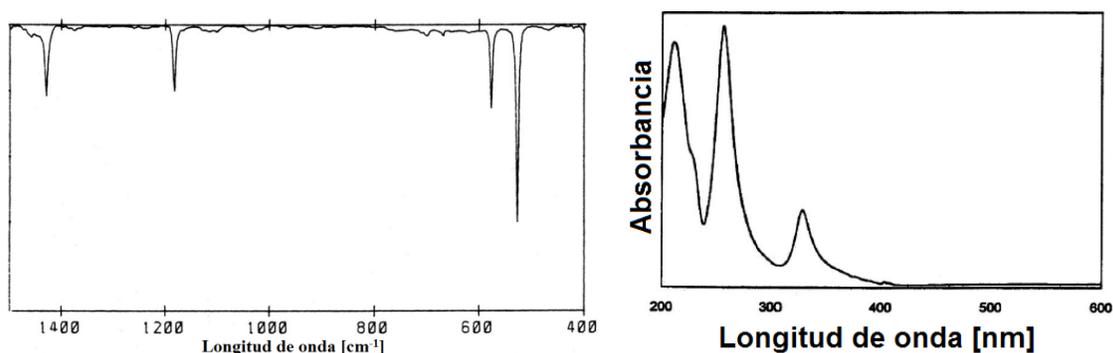


Figura 1.4. Espectros de la molécula de fullereno C_{60} . a) Espectro FT-IR en (KBr), en este espectro se observan 4 modos vibracionales. b) Espectro de UV-visible.

I.1.3c Propiedades Químicas

Dentro de las propiedades químicas, el fullereno puede reaccionar de diversas formas con otros compuestos químicos. En estos casos se necesita tener control sobre las condiciones de reacción y de la estequiometría para minimizar la cantidad de los subproductos de reacción, pues se ha encontrado que muy pocas veces se obtienen monoadductos con 50 % de rendimiento. La primera reacción química que se realizó con la molécula del fullereno fue la reacción de oxidación-reducción propuestas por A. R. Kortan [10] et al. (figura 1.5).

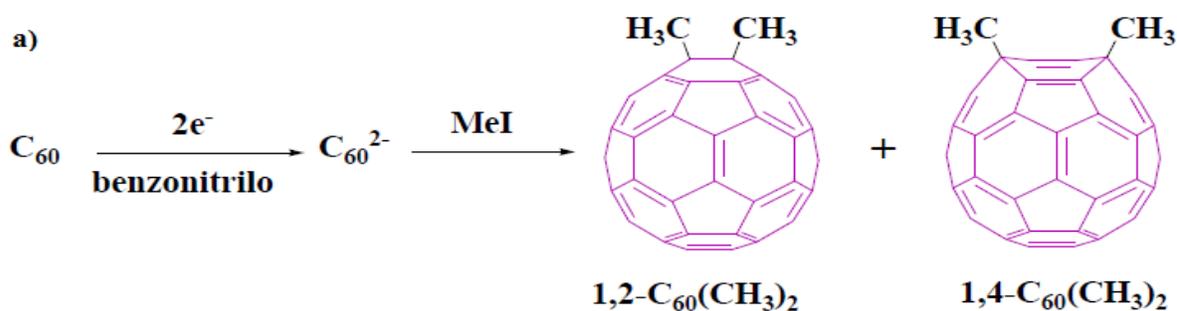


Figura 1.5. Reacción de oxidación de la molécula de fullereno.

Existen otras reacciones como las de radicales libres, [11] oxidación, [12] halogenación, [13] metalación, [14] entre muchas otras, sin embargo, no todas ellas transcurren con la misma eficacia o conducen a productos limpios de monoaddición. Una reacción de importancia en la química orgánica, son las reacciones de cicloadición, en la figura 1.6 se observan las posiciones del fullereno C_{60} , donde se puede llevar a cabo una reacción de adición, en esta misma figura, se observa que se pueden llevar a cabo tres reacciones de

adición en la posición cis, cuatro en la posición trans y sólo una en la posición ecuatorial, cabe mencionar que las reacciones se llevan a cabo en los enlaces [6,6].

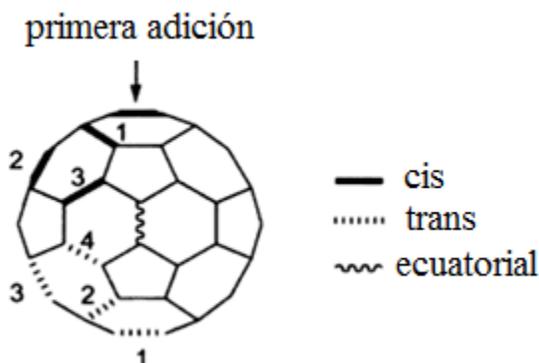


Figura 1.6. Bis aductos de fullereno C₆₀.

Las reacciones de cicloadición han despertado un gran interés en los últimos años entre diversos grupos de investigación debido a la amplia variedad de derivados de fullereno C₆₀ que se pueden obtener. De acuerdo con la afinidad electrónica del fullereno C₆₀, este es capaz de participar en reacciones de cicloadición tipo [2+n] donde n= 1, 2, 3 y 4. La cicloadición [2+1] se conoce como la reacción de Bingel [15] o reacción de ciclopropanación. Los derivados de ciclobutanofullereno se obtienen típicamente mediante cicloadiciones [2+2], mientras que las cicloadiciones [3+2], usualmente, se preparan para obtener anillos de cinco miembros sobre la molécula de fullereno C₆₀ y las cicloadiciones [4+2] producen anillos de seis miembros. En la figura 1.7 se muestran las reacciones de cicloadición que se efectúan en la molécula de fullereno C₆₀ obteniendo diferentes productos para cada una de ellas.

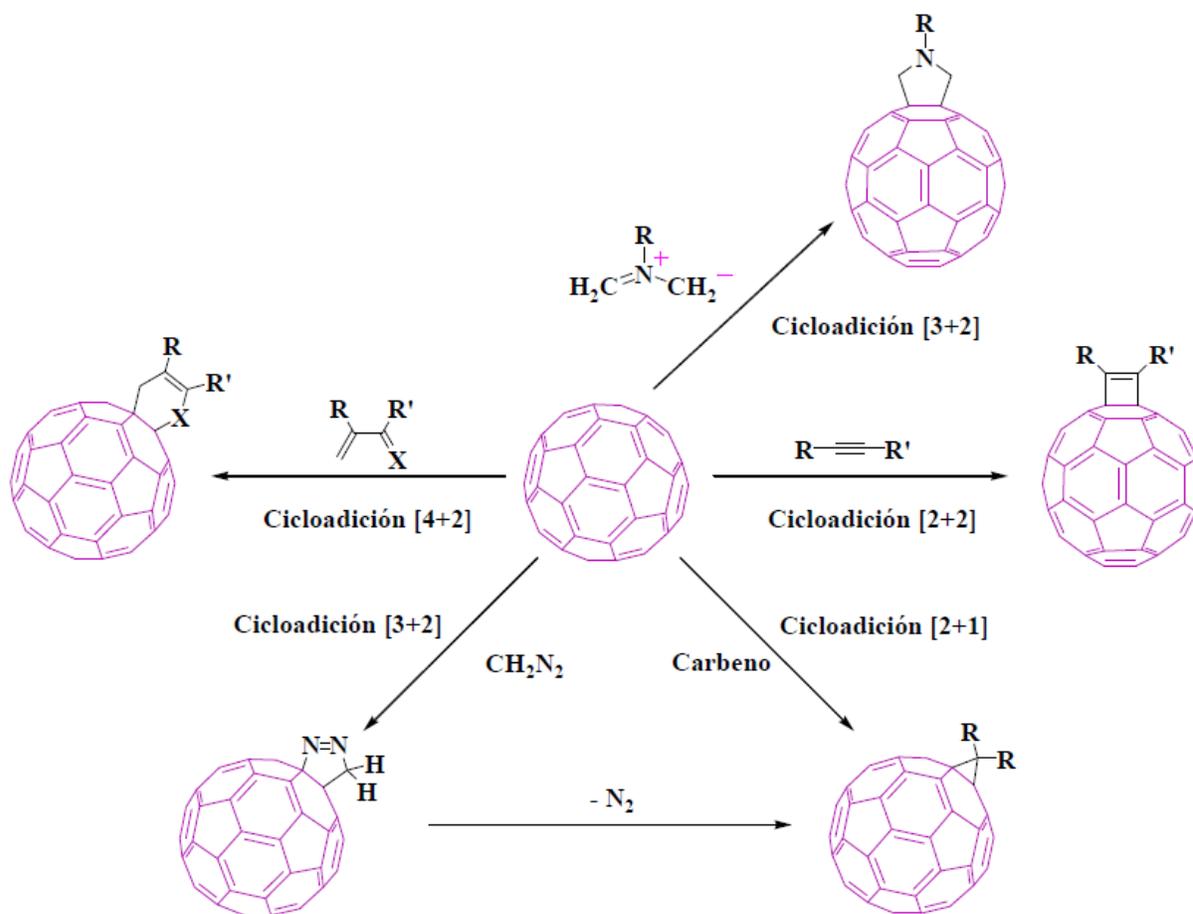


Figura 1.7. Reacciones de cicloadición que se pueden efectuar sobre la molécula de fullereno.

1.1.3d Propiedades Electrónicas

Una propiedad electrónica interesante de la molécula de fullereno C_{60} es su excelente capacidad para aceptar electrones. Mediante la voltamperometría cíclica se observa que el fullereno C_{60} se reduce fácilmente pues es capaz de aceptar hasta seis electrones. [16] La voltamperometría cíclica (figura 1.8) se lleva a cabo en vacío, usando una mezcla de disolventes acetonitrilo/tolueno (1/5), a una temperatura de -10 [°C]. El voltamperograma

presenta seis ondas de reducción reversibles, esto implica que, en cada una de ellas ocurre un proceso de transferencia de un electrón. [17]

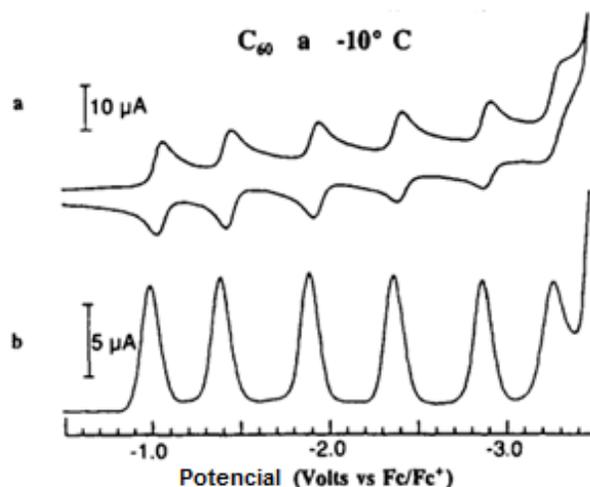


Figura 1.8. Reducción de la molécula de fulereno C_{60} en una mezcla de acetonitrilo/ tolueno, mediante a) Voltametría cíclica a una velocidad de escaneo de $100 [mV s^{-1}]$ y b) Voltametría diferencial de pulso $50 [mV pulso]$ y con una velocidad de escaneo de $25 [mV s^{-1}]$.

Poco después de la aparición de la estructura electrónica propuesta para el fulereno C_{60} , se realizaron estudios teóricos que indicaron que la estructura electrónica del fulereno está determinada por sus niveles electrónicos: los niveles HOMO (orbital molecular más altamente ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado). Éstos son importantes para explicar la forma en que el fulereno forma enlaces con otros compuestos, pues los orbitales moleculares HOMO y LUMO representan los niveles de energía ocupados y vacíos más accesibles para la interacción con los orbitales de otras moléculas. Además, la reactividad del fulereno C_{60} se atribuye a la diferencia que existe entre la

energía de sus orbitales HOMO y LUMO. Dicha diferencia de energía (*gap*) es de aproximadamente 2.32 eV, valor obtenido mediante mediciones electroquímicas, [18] sin embargo, algunos cálculos teóricos por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT), usando la aproximación de la densidad local (LDA) dan valores del gap tan pequeños como 1.5 eV. [19] En la figura 1.9 se observa el diagrama de orbitales moleculares de Hückel para la molécula de fullereno C_{60} . En esta figura el orbital HOMO está completamente lleno y el siguiente nivel t_{1u} que corresponde al orbital LUMO está completamente vacío, por lo que se dice que es un orbital LUMO triplemente degenerado, capaz de aceptar hasta un máximo de seis electrones.

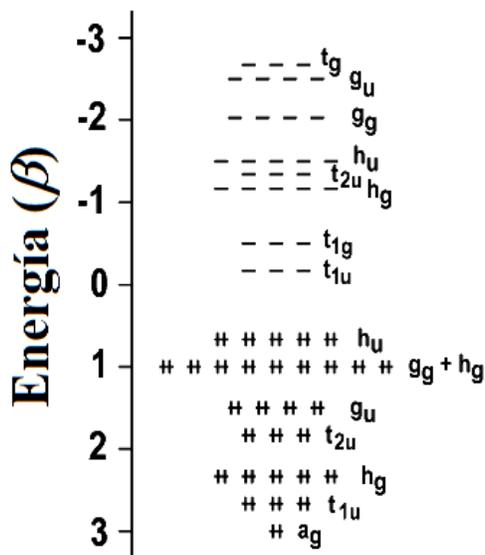


Figura 1.9. Diagrama del nivel de energía de Hückel de los orbitales moleculares de la molécula de fullereno C_{60} .

1.1.4 Aplicaciones del fullereno C₆₀

Debido a la reactividad del fullereno C₆₀ y a su simetría hacen que esta molécula y sus derivados tengan diversas aplicaciones entre las cuales destacan los cristales líquidos, [20] dispositivos de generación de fotocorriente, [21] sistemas de administración de medicamentos, [22] diodos orgánicos electroluminiscentes, [23] sensores químicos, [24] celdas solares, [25] entre otros.

1.2 POLÍMEROS CONDUCTORES

1.2.1 Descubrimiento de los polímeros conductores

El estudio de los polímeros conjugados comenzó a finales de 1970 después del descubrimiento de la conductividad del poli-acetileno. [26] A principios de los setentas, un estudiante de Hideki Shirakawa, se encontraba realizando la síntesis de poliacetileno a partir del gas de acetileno, en lugar de obtener un polvo oscuro y opaco, su estudiante obtuvo una película lustrosa, con apariencia de aluminio y al mismo tiempo flexible, similar al plástico usado en embalaje. Dicho producto presentaba, además, una conductividad elevada. Al investigar el origen de este compuesto, resultó que todo había sido originado por un error durante el procedimiento. Durante el proceso de polimerización, el estudiante agregó por lo menos mil veces más catalizador que el requerido para la preparación. Aunque la función del catalizador es favorecer la velocidad de la reacción de polimerización, una cantidad excesiva de este reactivo provocó cambios importantes en la

estructura del polímero. [27] A partir de ese momento, Shirakawa y otros grupos de investigadores, entre los que destacaban Alan G. MacDiarmid y Alan J. Heeger, se dedicaron al estudio de los polímeros conductores. En el año de 1977, estos tres científicos dieron a conocer sus descubrimientos sobre las propiedades conductoras de algunos materiales poliméricos; su contribución es considerada como un gran avance y, por esta razón, a estos investigadores se les otorgó el premio Nobel de química en el año 2000. En la figura 1.10 se muestran algunos polímeros conductores y el año de su descubrimiento.

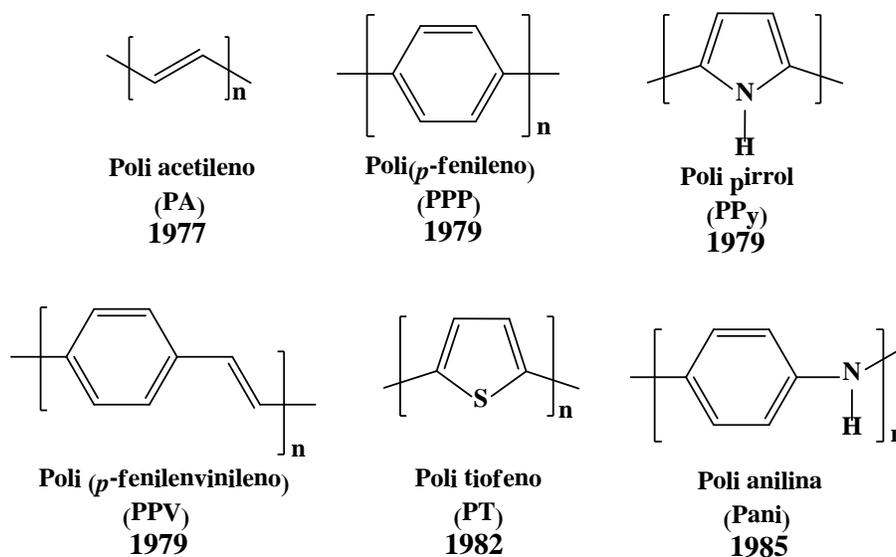


Figura 1.10. Algunos polímeros conductores.

Los polímeros conductores son materiales formados por cadenas largas hidrocarbonadas con dobles enlaces alternos o conjugados. Los polímeros conductores conducen la electricidad debido, principalmente, a la presencia de dobles enlaces conjugados

que permiten el paso de un flujo de electrones. Actualmente existe una gran variedad de polímeros conjugados que presentan distintas propiedades físicas, químicas y electrónicas, por este motivo, pueden tener una gran variedad de aplicaciones.

1.2.2 Obtención de poli (*para*-fenilvinileno)

De los diversos tipos de polímeros π -conjugados, el poli-*p*-fenilvinileno (PPV) es uno de los más estudiados y, actualmente, más utilizados debido a su estructura molecular y a sus propiedades electrónicas [28] (Figura 1.11).

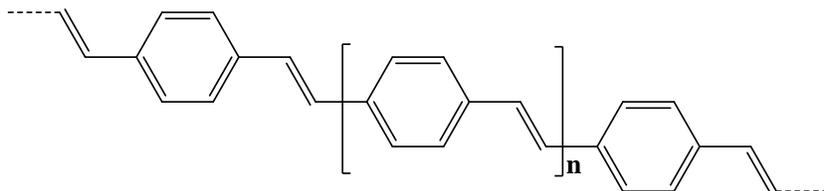


Figura 1.11. Estructura molecular de poli-(1, 4-fenilvinileno), PPV.

El PPV presenta fuertes interacciones de tipo π - π que limitan la posibilidad de ser soluble en disolventes orgánicos como: el tolueno, el cloroformo, el diclorometano, el hexano, el metanol, etc. Sin embargo, se ha demostrado que la solubilidad de este polímero aumenta al introducir cadenas alifáticas (lineales o ramificada) dentro de su estructura. El primer derivado de PPV funcionalizado con cadenas alifáticas fue sintetizado por Wudl [29] et al., (figura 1.12).

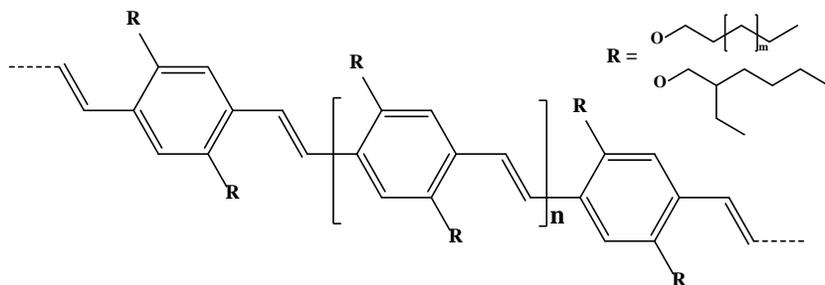


Figura 1.12. Modificación de PPV por inserción de cadenas alifáticas lineales o ramificadas.

Otra ruta de síntesis de polímeros π -conjugados es mediante un acoplamiento de tipo Heck, [30] éste se lleva a cabo mediante una reacción de divinilbenceno con un halogenuro de arilo en presencia de una base Posteriormente S. K. Choi [31] et al. obtuvieron polímeros π -conjugados derivados de PPV que poseen una estructura homogénea y que, además, presentan propiedades electroluminiscentes. Este tipo de compuestos se prepararon mediante una reacción de un dinitrilo con un aldehído aromático, mediante una reacción de condensación de tipo Knoevenagel. Algunos otros métodos de obtención de polímeros π -conjugados son los reportados por McMurray [32] (figura 1.13). Ellos parten de una reacción de un dialdehído en presencia de titanio para obtener así el derivado de PPV.

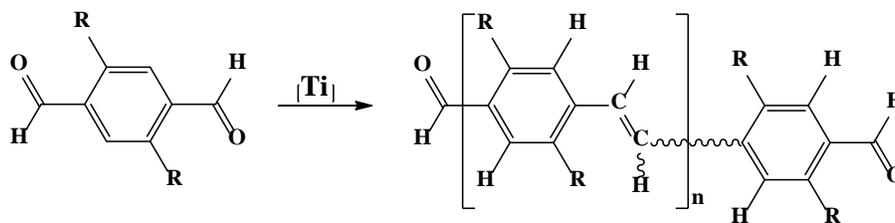


Figura1.13. Derivado de PPV preparada mediante una reacción de tipo Mc Murray.

En el método de condensación de Wittig, la reacción se lleva a cabo entre un dialdehído con bis-fosforanilideno obteniéndose un derivado de PPV y un óxido de trifenilfosfina (figura 1.14).

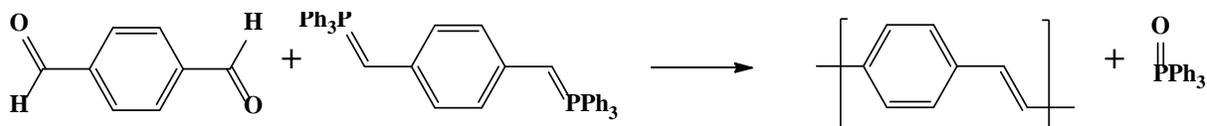


Figura 1.14. Molécula de PPV preparada mediante una condensación de Wittig.

1.2.3 Propiedades del poli(para-fenilenvinileno)

1.2.3a Propiedades Físicas de polímeros derivados de PPV

Las propiedades físicas de un polímero dependen del peso molecular, la forma y la estructura de las moléculas que lo conforman. El PPV es un material diamagnético, tiene una baja conductividad eléctrica, del orden de 10^{-13} S/cm, sin embargo, se ha observado que su conductividad eléctrica aumenta al ser dopado con yodo, cloruro férrico, metales alcalinos y ácidos, pero la estabilidad de estos materiales dopados es relativamente baja. Cuando se incorporan grupos alcoxi al PPV sus propiedades cambian y, generalmente son más fáciles de oxidar; por lo tanto presentan conductividades mucho más altas.

1.2.3b Propiedades Ópticas del PPV

Los compuestos con dobles enlaces conjugados presentan una intensa absorción $\pi-\pi^*$ a longitudes de onda que corresponden a la región del ultravioleta. La absorción ultravioleta es una cualidad de la conjugación, ésta permite distinguir entre compuestos conjugados y no conjugados. Cuanto más larga es la cadena conjugada, más intensa es la absorción; esto se atribuye a que va disminuyendo la energía necesaria para alcanzar el primer estado excitado. La longitud de onda también aumenta cuando la distancia entre los niveles de energía de los estados fundamental y excitado es menor. Además, con un número suficientemente grande de dobles enlaces conjugados, esta longitud de onda puede disminuir lo suficiente para estar en el espectro visible. Por esta razón, un compuesto suficientemente conjugado se torna de colores, como es el caso del PPV que presenta un color anaranjado a simple vista, mientras que si esta en disolución este se torna amarillo.

En el espectro de UV-visible del PPV (figura 1.15) se observan dos bandas de absorción: una donde la máxima absorción ocurre, aproximadamente, a 440 nm y, una segunda transición, alrededor de 200 nm, que corresponden a las transiciones electrónicas de $\pi-\pi^*$. En la figura 15 también, se encuentra el espectro de absorción IR del PPV, en éste se observan diferentes bandas de absorción, la banda de absorción cercana a 960 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión fuera del plano del C-H en la configuración *trans* del grupo vinileno. La banda de absorción en 1515 cm^{-1} , corresponde al estiramiento de flexión C-C fuera del plano del *p*-fenileno, mientras que la banda cerca de 3024 cm^{-1} se debe al estiramiento C-H del *trans*-vinileno.

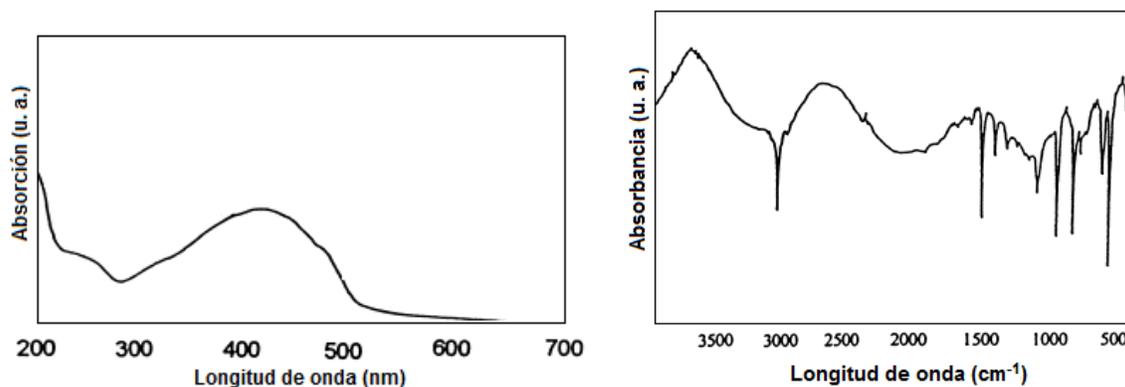


Figura 1.15. Espectros de absorción UV-visible y FTIR de la molécula del PPV.

1.2.3c Propiedades Químicas del PPV

El PPV y sus derivados han atraído la atención de diversos grupos de investigación debido a las propiedades químicas que presenta, actualmente son los polímeros conjugados más populares utilizados para diversas aplicaciones, sin embargo el PPV es una molécula rígida por lo que presenta poca solubilidad en los disolventes orgánicos comunes, por esta razón es que se funcionaliza para obtener diferentes derivados de PPV con diversas propiedades.

La reacción para obtener un derivado de PPV ciano-sustituido [33] se muestra en la figura 1.16, esta reacción ocurre entre el 1,4-dinitril xilileno y un dialdehído mediante una condensación de Knoevenagel. Cuando se lleva a cabo esta condensación, muchos enlaces de vinileno en el CN-PPV son de configuración *trans*, pero el contenido de la posición *cis* puede ser significativa porque presenta una mayor fluorescencia. La concentración obtenida de *trans* respecto a la *cis* es 85:15 respectivamente.

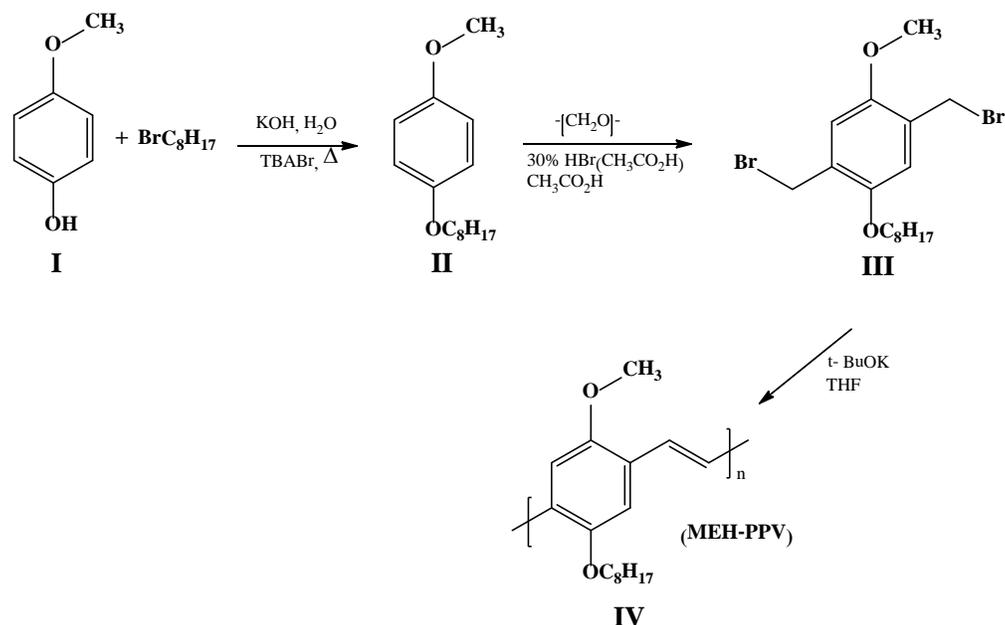


Figura 1.17. Ruta de síntesis para obtener el derivado MEH-PPV.

Otro derivado de PPV que ha sido estudiado es el poli(2-metoxi-5-(3,7dimetiloxiloxi))fenilvinileno (MDMO-PPV) [35] (Figura 1.18). La síntesis de este compuesto inicia con la reacción de dos monómeros, los cuales se mezclan con ter-butoxido de sodio y se utiliza como disolvente ter-butanol. El polímero precursor obtenido se mezcló con tolueno y se dejó a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno para eliminar el grupo sulfinil de éste y se llevó a cabo la conversión al polímero conjugado derivado de PPV.

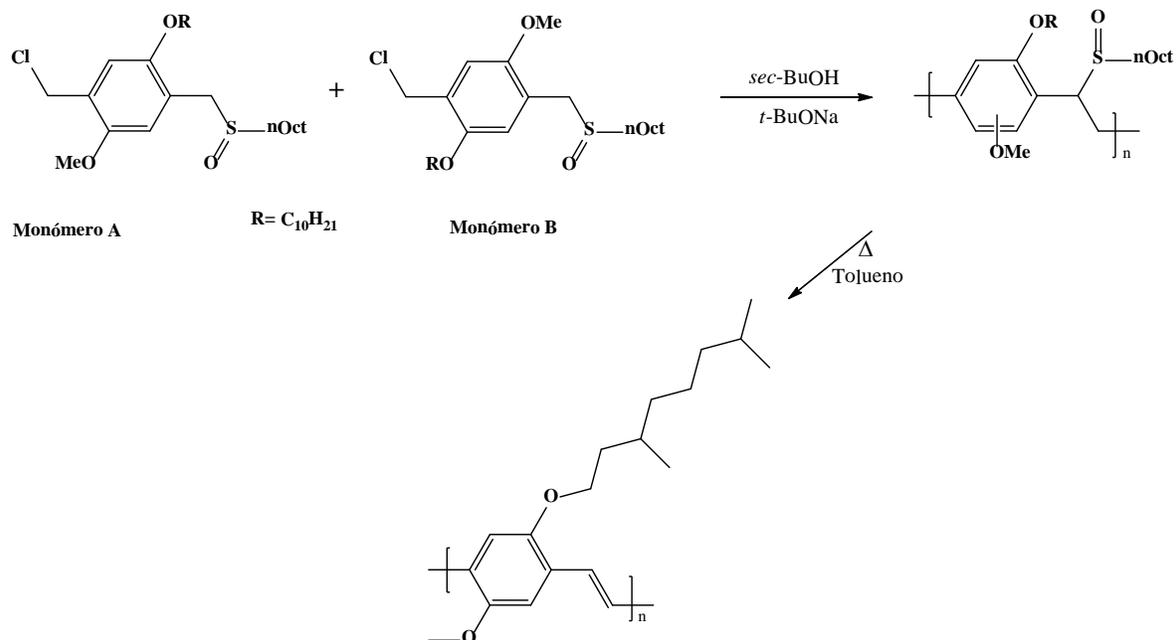


Figura 1.18. Obtención del MDMO-PPV utilizando como precursor un polímero derivado de sulfinilo.

En los últimos 10 años se han obtenido una gran variedad de polímeros derivados de PPV [36] que presentan diferentes propiedades físicas, químicas y electrónicas; el interés por sus propiedades y sus potenciales aplicaciones han propiciado su estudio exhaustivo.

1.2.3d Propiedades Electrónicas de polímeros conductores

Desde el punto de vista eléctrico, los materiales se dividen en tres categorías dependiendo de su conductividad: conductores, semiconductores y aislantes. La estructura de bandas de energía nos permite distinguir y explicar por qué existen cada uno de estos tipos de materiales.

De acuerdo con la teoría de bandas (figura 1.19), la banda ocupada de mayor energía es el HOMO y se conoce como banda de valencia, mientras que la banda desocupada de menor energía se le conoce como el LUMO y corresponde a la banda de conducción. Un criterio para la búsqueda de buenos materiales semiconductores es el análisis de la banda prohibida (gap). En los materiales aislantes, la banda de conducción se encuentra prácticamente vacía de portadores de carga eléctrica (electrones), mientras que la banda de valencia está completamente llena de éstos. La banda prohibida impide que los electrones de valencia, situados en la última órbita del átomo, se exciten y salten a la banda de conducción. De acuerdo a la teoría de bandas un material aislante tiene una banda prohibida de, al menos, 6 eV, mientras que un material conjugado en completo balance de cargas será un semiconductor. Esto quiere decir que tendrá una banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción de entre 1 y 3 eV. Si se rompe el balance electrónico, por inyección de electrones (reducción) o extracción de electrones (oxidación), la cantidad de portadores de carga aumenta y por tanto, la conductividad cambia en varios órdenes de magnitud.

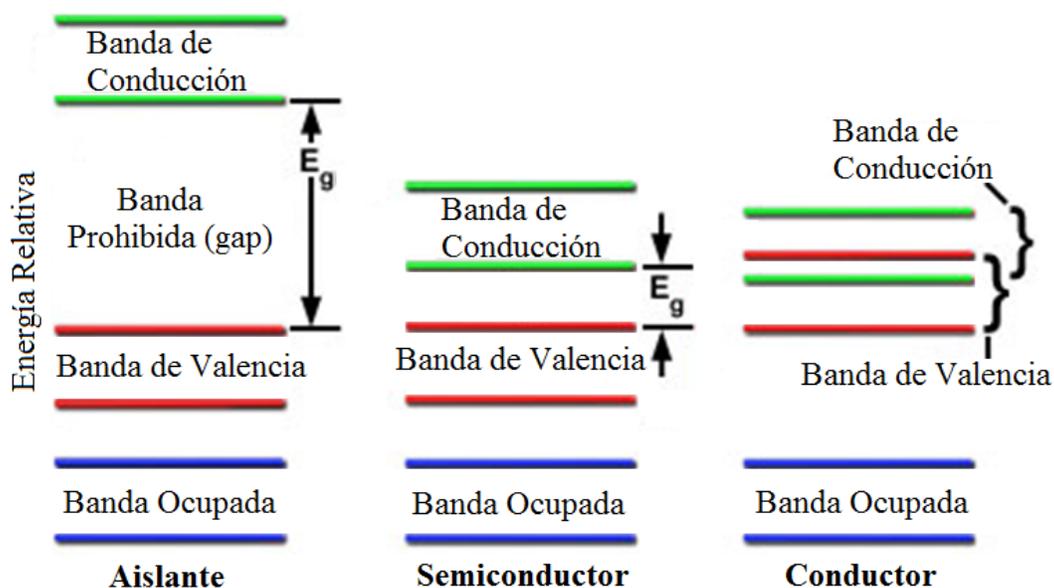


Figura 1.19. Estructura de bandas de energía de materiales aislante, semiconductor y conductor.

De acuerdo al valor de *gap* que presentan los polímeros conjugados estos poseen propiedades semiconductoras. En la Tabla 1.1 se muestran los valores del *gap* para algunos polímeros conjugados derivados de PPV.

Las propiedades ópticas y electrónicas de los polímeros π -conjugados se deben al número limitado de estados HOMO y LUMO que presentan. La magnitud del *bandgap* es importante pues, al estar combinados con moléculas que poseen un gap como el de los fulerenos, hace que haya una transferencia de electrones desde la molécula donadora hasta la molécula aceptora de electrones. Algunos investigadores han realizado estudios sobre el comportamiento de los derivados de fulereno cuando se combinan con los polímeros conductores, observando propiedades interesantes.

1.3 FULERENO C₆₀ CON POLÍMEROS DERIVADOS DE PPV

Los compuestos que poseen una parte que es capaz de donar electrones y otra que es capaz de aceptarlos, se le conoce como sistema donador-aceptor. La capacidad que presentan los polímeros conjugados para donar electrones y la capacidad que presenta la molécula de fulereno C₆₀ para aceptar electrones [37] hace de esta combinación un sistema donador-aceptor. Cuando un sistema donador-aceptor es fotoexcitado, se origina un proceso de separación de cargas entre los dos cromóforos, originando el efecto fotovoltaico. Este fenómeno ha estimulado a diversos investigadores a sintetizar, desarrollar y estudiar moléculas del tipo donador-aceptor en las que se pudiera presentar este fenómeno. El grupo de investigación de J. F. Nierengarten [38] realizó la síntesis fuleropirrolidinas, llevando a cabo una reacción de cicloadición 1,3-dipolar con el fulereno C₆₀ y la sarcosina en tolueno a reflujo generando, *in situ*, el iluro de azometino, conduciendo a la formación de la fuleropirrolidina C₆₀-3PV con un 43% de rendimiento. La incorporación de las cadenas

alifáticas aumenta la solubilidad de esta molécula en disolventes como el diclorometano (CH_2Cl_2), cloroformo (CHCl_3) y tetrahidrofurano (THF) (Figura 1.20).

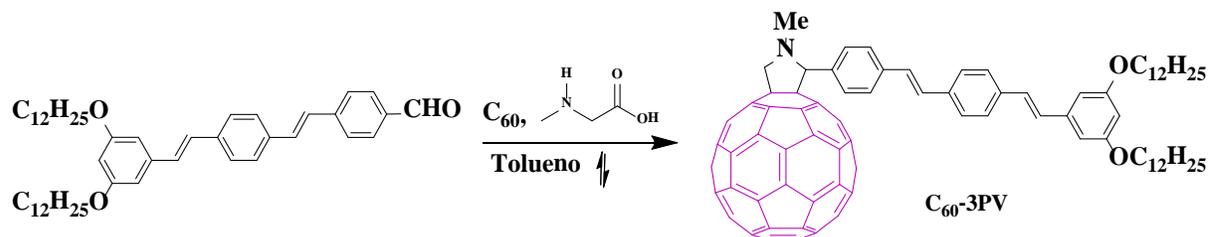


Figura 1.20.- Síntesis de Fuleropirrolidinas.

Este mismo grupo de investigación, en el año 2002, [39] realizó la síntesis de fulerodendrimeros de tercera generación, conteniendo como núcleo a la molécula de fulereno C_{60} y como ramificaciones a sistemas π -conjugados derivados de PPV; esta molécula resultó un buen sistema donador-aceptor de electrones (Figura 1.21). Este tipo de dendrimero es adecuado para producir un sistema fotosintético artificial, en donde la transferencia de energía fotoinducida es de la periferia al núcleo.

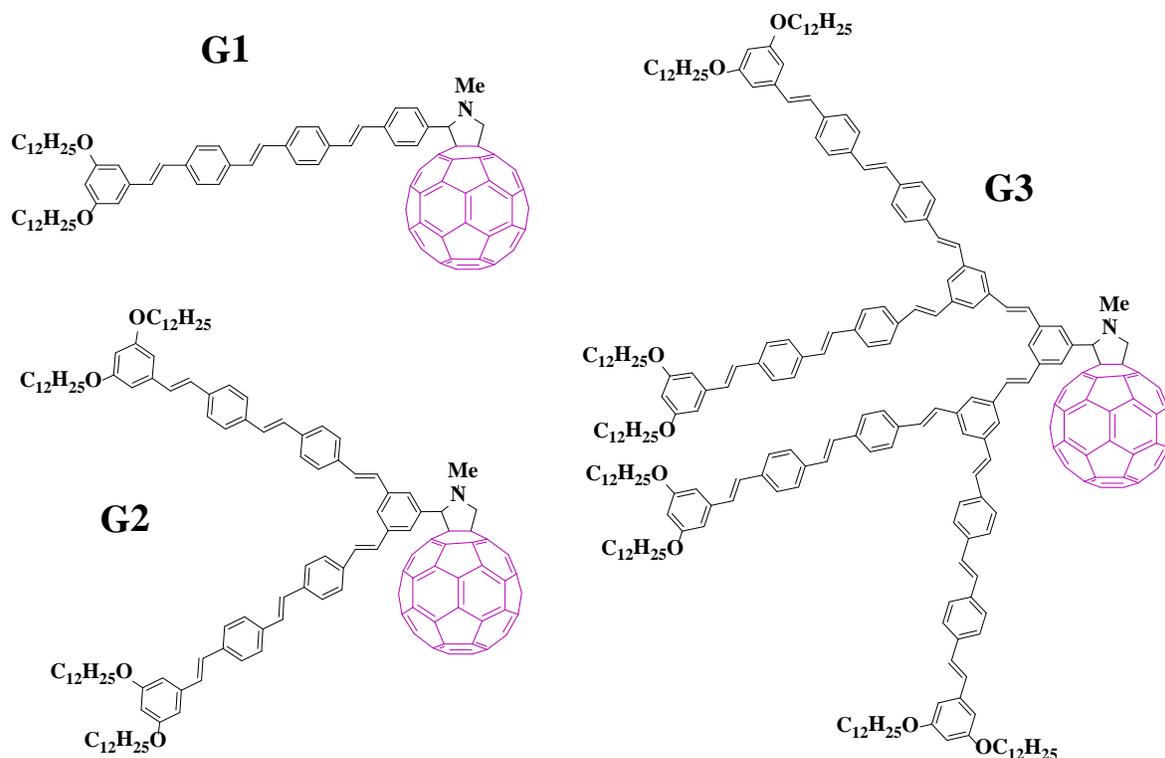


Figura 1.21. Fullerodendrimeros de tres generaciones

El grupo de D. M. Guldi [40] desarrolló una nueva serie de antenas moleculares, las cuales se llamaron C₆₀-exTTF, y una característica importante de estas moléculas es que incorporan tetratrafalvalenos unidos a oligómeros derivados de PPV. Estos derivados, funcionan como puente entre el PPV y la molécula de fullereno C₆₀. En la figura 1.22, se puede observar que la longitud de la conjugación de los oligómeros puente va aumentando, el incremento de los oligómeros es para optimizar el acoplamiento electrónico entre el grupo donador-aceptor. Este diseño molecular permitió estudiar la relación que hay entre la distancia y la velocidad en la que se producen los procesos de transferencia de electrones.

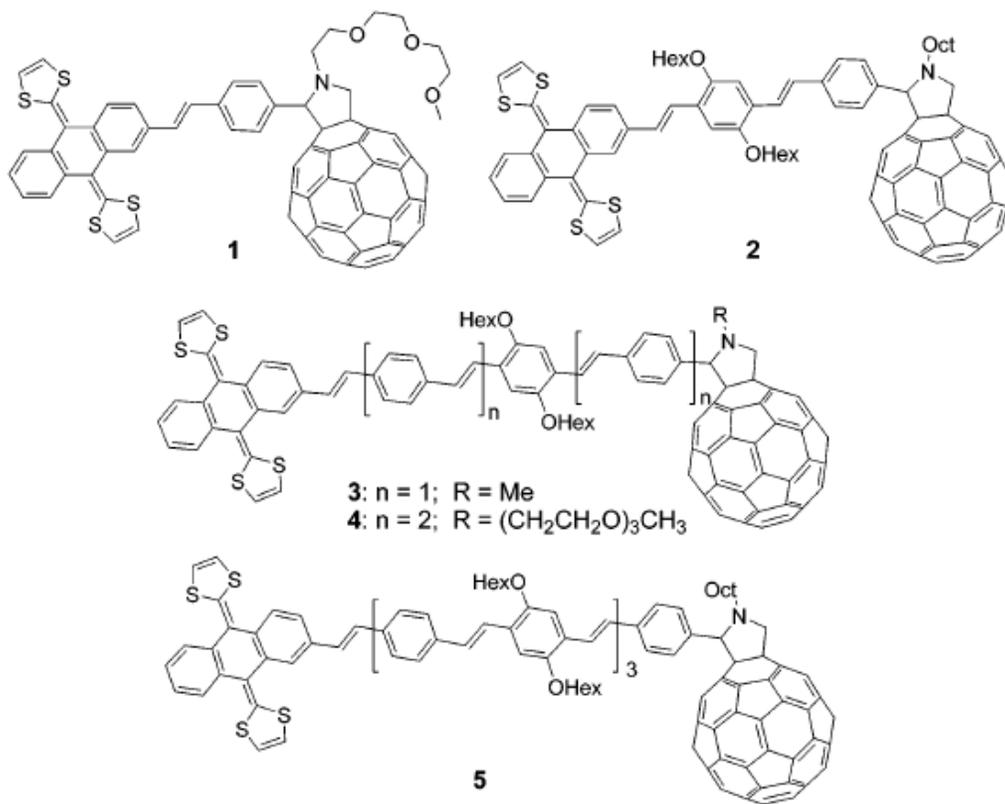


Figura 1.22. Antena molecular construida con una molécula de fullereno C₆₀ funcionalizada con oligomeros de PPV que funcionan como un puente entre el tetraiafulvaleno y la molécula de C₆₀.

1.3.1 Aplicaciones del fullereno C₆₀ con polímeros derivados de PPV

Una de las principales aplicaciones de los derivados de fullereno con polímeros conjugados son las celdas fotovoltaicas. En 1994 G. Yu y A. J. Heeger, prepararon un dispositivo fotovoltaico en el que la fase activa estaba formada por una mezcla de un polímero derivado de PPV (MEH-PPV) y el fullereno C₆₀. [41] Sin embargo, la elevada tendencia del fullereno C₆₀ a formar agregados y por tanto a generar separación de fases, impidió que se consiguieran altas eficiencias de conversión. En 1995 [42] el mismo grupo de investigación

decidió utilizar como material aceptor un derivado de fullereno C_{60} conocido como éster metílico [6,6]-fenil- C_{61} -ácido butírico (PCBM). La mejora en la morfología de las celdas preparadas a partir de PCBM y distintos tipos de polímeros semiconductores, tales como el poli-3-hexiltiofeno (P3HT) y el MDMO-PPV, permitieron obtener valores de eficiencia de conversión superiores al 5%. [43]

1.4 PELÍCULAS DELGADAS

Para formar una celda fotovoltaica, en su forma más fundamental, se requiere preparar películas delgadas del orden de nanómetros. Una celda fotovoltaica consiste en dos capas de material semiconductor orgánico que se encuentran entre un electrodo transparente y un electrodo reflector. Existen diversas técnicas de depósito para la fabricación de películas delgadas que se mencionaran someramente más adelante. Las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales de éstas, no sólo dependen de las técnicas de preparación, sino también de las condiciones de depósito. Por esta razón, es importante controlar las variables que afectan las características de las películas.

K.L. Chopra [44] considera que una película se forma cuando ésta crece a partir de átomos o cúmulos de átomos que inciden sobre la superficie de un sustrato. Desde el punto de vista de la física y la tecnológica, una película delgada posee un espesor que va de las decenas y centenas de nanómetros hasta aproximadamente un micrómetro. [45] Los distintos métodos para depositar películas delgadas, esencialmente se dividen en dos: los métodos químicos (incluyendo los electroquímicos) y los métodos físicos. Entre los primeros se encuentran

los electrodepósitos catódicos, la oxidación anódica, el depósito por vapores químicos (CVD), mientras que en los métodos físicos se encuentran el depósito físico de vapor (PVD), las heterouniones (HJ), el recubrimiento por centrifugación (*spin coating*) y el método de Langmuir-Blodgett. Las técnicas más utilizadas para la formación de películas delgadas que forman las heterouniones dentro de una celda fotovoltaica es *spin coating*, aunque el método de Langmuir y Langmuir-Blodgett también ha sido estudiado. [46]

1.4.1 Películas Delgadas Heterouniones

El concepto de heterounión consiste en la incorporación de dos materiales con diferentes afinidades electrónicas y potenciales de ionización favoreciendo así la disociación del excitón. Las heterouniones son de interés por que a diferencia de las películas monocapa, no disponen de un metal para tener contacto eléctrico, en su lugar, se utiliza una capa fina de óxido transparente, tal como el óxido de indio estaño (ITO), este óxido es transparente y conduce muy bien la electricidad. Se ha observado que al tener dos materiales semiconductores diferentes en una heterounión se favorecerá el campo eléctrico generado. Actualmente, se conocen películas heterounión bicapa *p-n* y las películas de heterounión en masa.

1.4.1 a Heterounión bicapa *p-n* y heterounión en masa.

Las heterouniones bicapa *p-n* constan de una capa *p*-donadora de electrones y una capa *n* aceptora de electrones y dos electrodos. La presencia de la fase activa de los materiales

donadores y aceptores de electrones favorece el proceso de separación de cargas, el cual es imprescindible en la generación de electricidad a partir de la luz solar. Históricamente, este concepto fue el primer enfoque utilizado para el desarrollo de dispositivos que incorporaron una capa activa de fullereno [47] en la configuración más básica de las celdas fotovoltaicas orgánicas, donde las heterouniones bicapa estaban constituidas por la superposición de dos capas de materiales, el componente tipo p (molécula donadora de electrones) y el componente tipo n (molécula aceptora de electrones). Mientras que en una heterounión en masa los componentes se encuentran unidos formando una sola capa. En la figura 1.23 se muestra una representación de una heterounión bicapa y una heterounión en masa.

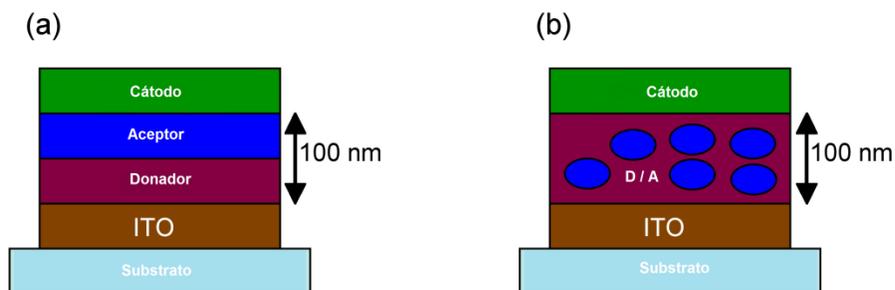


Figura 1.23. Representación esquemática de una Heterounión a) bicapa y b) masa.

Estudios recientes de heterouniones bicapa y en masa incorporadas en celdas fotovoltaicas han sido estudiados por diferentes grupos de investigación, [48] se ha observado que la eficiencia de las celdas fotovoltaicas realizadas por el método de heterounión en masa tiene una eficiencia entre 3 y 5 %, y ésta se relaciona con la morfología de la película. [49]

1.4.2 Películas mediante Recubrimiento por Centrifugación

El recubrimiento por centrifugación también conocido como spin-coating es un método rápido y barato para producir capas homogéneas. Primero se prepara una disolución de un compuesto con un disolvente volátil, posteriormente, se coloca una cantidad de esta disolución sobre el sustrato, y se hace girar a alta velocidad con el fin de difundir el fluido sobre el sustrato debido a la fuerza centrífuga. El espesor de la película puede ser ajustada variando la velocidad de rotación, el tiempo de rotación, y la concentración de la solución utilizada. En la figura 1.24 se muestra como se prepara una película delgada por este método.

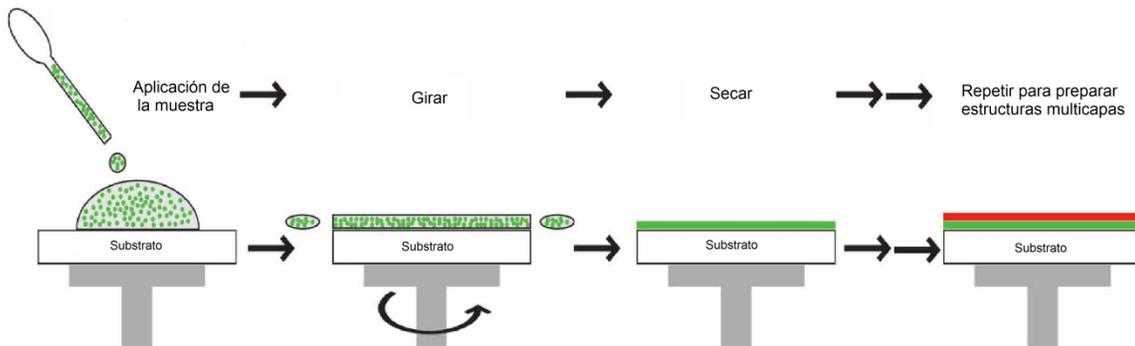


Figura 1.24. Representación esquemática de la formación de una película delgada mediante recubrimiento por centrifugación.

Algunas de las ventajas de esta técnica, son la posibilidad de utilizar cantidades pequeñas de disoluciones para la preparación de las películas y el hecho de ser una buena técnica para formar multicapas de forma muy rápida. Sin embargo, la limitación de esta técnica está

relacionada con el tamaño del sustrato a recubrir pues no podrá ser superior a 10 x 10 cm y la posibilidad de obtener inhomogeneidades en el espesor de la película.

Tratando de controlar la morfología, el grupo de J. Manca, [50] trabajaron con una mezcla de P3HT/ PCBM en proporción 1:1, utilizando como disolventes: clorobenceno, diclorobenceno y tetrahidronaftaleno. Ellos encontraron que al evaporar lentamente el disolvente de las diferentes mezclas se obtienen películas delgadas (200 nm) con morfologías óptimas para la transferencia de carga aumentando así la eficacia de la celda solar.

Como se ha mencionado anteriormente, el espesor y la rugosidad de las películas delgadas son dos parámetros muy importantes que determinan muchas de las propiedades de un material. El control de estos parámetros ha adquirido una mayor relevancia durante estos últimos años, debido a que el desarrollo de dispositivos a nivel nanométrico requiere un control óptimo de ambos. Una técnica que permite controlar la morfología de una película delgada es la técnica de Langmuir-Blodgett y se tratará de ella en la siguiente sección.

1.4.3 Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett

En 1773 Benjamín Franklin realizó el primer estudio cuantitativo del fenómeno de formación de películas delgadas, el esparció una cucharada de aceite sobre un estanque y observó que el aceite cubría el agua formando una capa con un espesor muy fino. Un siglo más tarde, en 1879, Lord Rayleigh descubrió que el espesor de una película delgada estaba determinado por el tamaño de las moléculas. Agnes Pockel, contemporánea de L. Rayleigh,

demonstró que distintos aceites se distribuían en agua de manera diferente y fue ella quien preparó las primeras monocapas en una interfase agua-aire. Años más tarde en 1915 Irving Langmuir fue el primero en hacer un estudio sistemático de monocapas en la interfase agua-aire con moléculas anfifílicas, concluyendo que el espesor de las monocapas es monomolecular y que las moléculas se encuentran orientadas con el grupo polar hidrofílico inmerso en agua y el grupo no polar (hidrofóbico) orientado perpendicularmente a la superficie. En 1919 con la ayuda de Katharine Blodgett lograron la transferencia de las monocapas de la interfase agua-aire a un sustrato sólido.

1.4.3 a Películas de Langmuir

Las películas de Langmuir son monocapas de moléculas anfifílicas esparcidas sobre una interfase aire-agua, los anfifilos son moléculas polares en un extremo y no polares en el otro, generalmente el grupo no polar (hidrofóbico) son cadenas alquílicas largas y los grupos polares (hidrofílicos) más empleados son el $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, entre otros, [51] la orientación de estas en la interface, es con el grupo polar inmerso en agua y el grupo no polar orientado perpendicularmente a la superficie.

Una de las formas más novedosas para formar una película molecular es utilizando la cuba de Langmuir, en la figura 1.25 se muestra la imagen de una cuba de Langmuir.

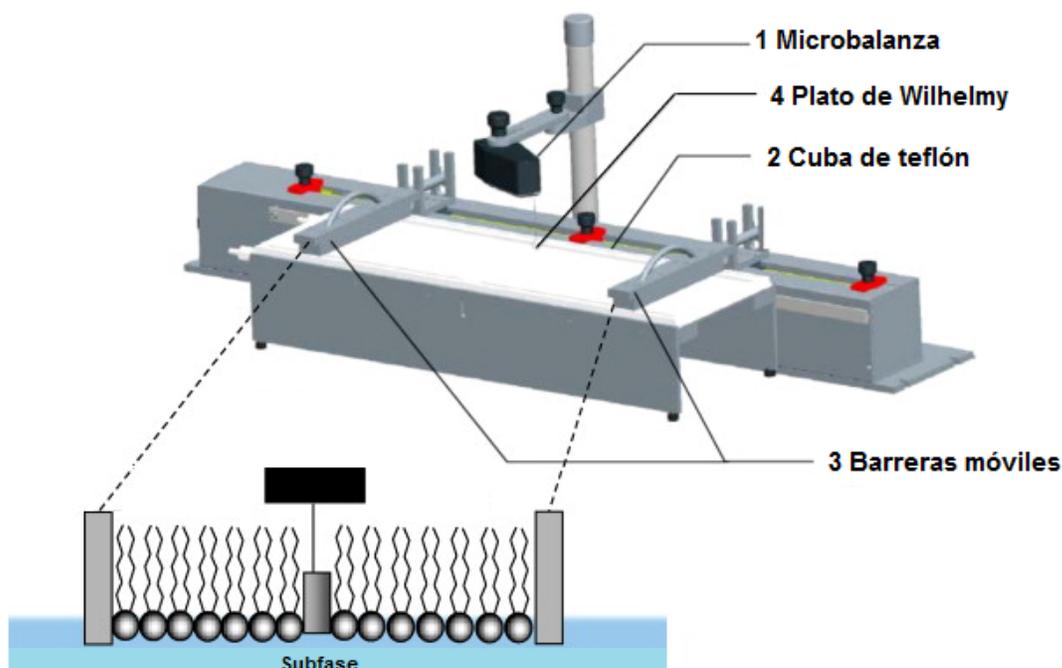


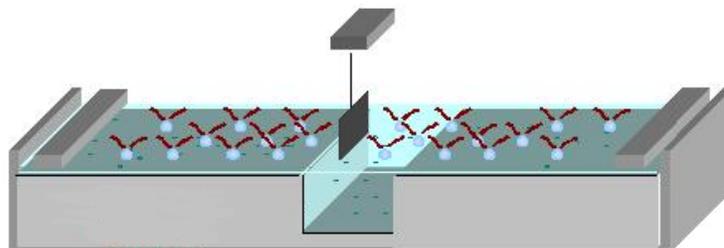
Figura 1.25. Componentes principales de la caba de Langmuir.

La figura 1.26 muestra la formación de una monocapa en la interfase agua-aire, esta técnica consiste en la inyección de una disolución de un compuesto anfifílico con una concentración conocida disuelto en un disolvente volátil e inmiscible en agua, sobre la interfase agua-aire, si el compuesto no es soluble en agua, la disolución se esparce rápidamente hasta ocupar toda el área disponible en la superficie del área (figura 1.26 a). Una vez que se ha evaporado el disolvente, se comprime la monocapa usando unas barreras móviles, logrando así, orientar las moléculas en la interfase agua-aire (figura 1.26 b). Finalmente, se aumenta la presión hasta lograr la completa organización de la moléculas en la interfase agua-aire (figura 1.26 c). Los factores ambientales son importantes durante la

formación de la monocapa, la temperatura debe mantenerse constante, el aire debe de estar libre de contaminantes y se debe evitar toda fuente de vibración.

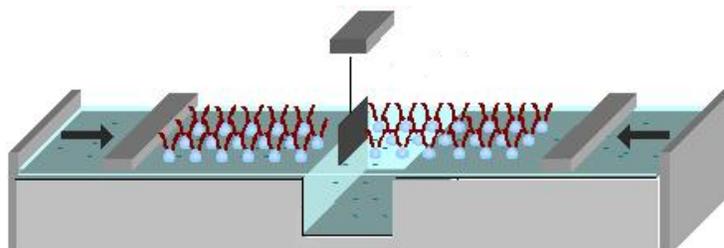
a) Esparcir la disolución en la interfase agua-aire.

⇒ **Formación de la película monomolecular en estado gaseoso.**



b) Compresión de película en la superficie (desplazamiento de las barreras móviles).

⇒ **Organización molecular en la interfase.**



c) Formación de la monocapa (estado sólido)

⇒ **Perfecta organización molecular de la monocapa en la interfase.**

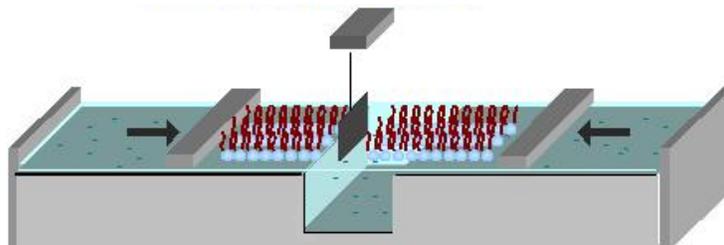


Figura 1.26. Formación de una monocapa en la interfase agua-aire.

1.4.3 b Caracterización de películas Langmuir

1.4.3.b.1 Isotermas

Las monocapas de Langmuir se han caracterizado midiendo isotermas de presión superficial en función del área superficial. En la figura 1.27 observamos que, a medida que la monocapa de Langmuir se comprime, sufrirá varias transiciones de fase, las cuales se manifiestan en un plano presión superficial vs. área molecular (isoterma). La isoterma es una representación gráfica del cambio de presión superficial en función del área disponible para cada molécula en la superficie del agua y se debe de obtener en condiciones de pseudo equilibrio, es decir, con compresión lenta pero continua de la monocapa mientras se monitorea la presión superficial. La razón de que se presenten distintas fases a lo largo del proceso de formación de la monocapa es que la conformación a nivel molecular cambia a medida que las interacciones entre los grupos polares y no polares se van modificando.

La isoterma de la figura 1.27 proporciona información valiosa sobre cómo se forma la monocapa, el área que ocupan las moléculas, las fases presentes, el colapso, la compresibilidad, estabilidad de la monocapa, orientación de las moléculas, transiciones de fase y transformaciones conformacionales. [52]

A continuación se describe qué es lo que pasa en cada fase:

a) Fase gas: el anfifilo se comporta como un gas bidimensional, pues las interacciones son nulas por lo que la presión superficial no cambia, es decir, se mantiene constante.

b) Líquido expandido: debido a la compresión, la distancia entre las moléculas disminuye, comportándose como un líquido.

c) Estado sólido: las moléculas se orientan verticalmente a la interfase agua-aire debido a un alto empaquetamiento por la proximidad de otras moléculas adyacentes del compuesto.

d) Colapso: el espacio es tan reducido que ocurre la superposición de las moléculas que forman la monocapa.

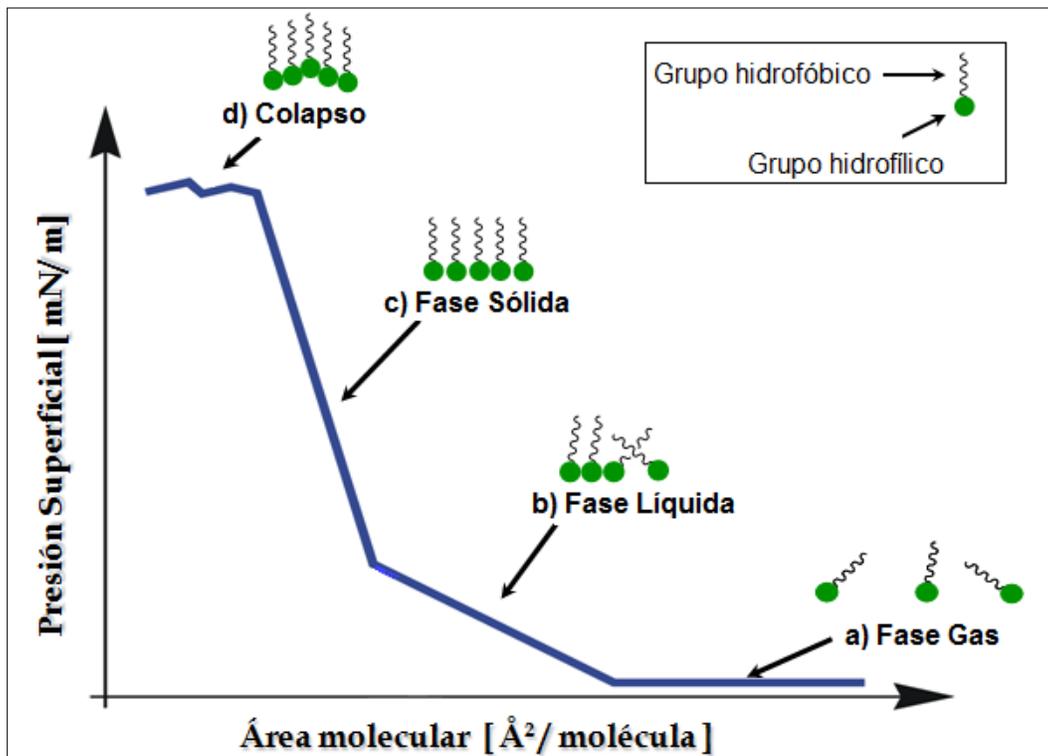


Figura 1.27. Gráfica de una isoterma de presión superficial en función del área molecular.

1.4.3.b.2 Curvas de Histéresis

Otra forma de caracterizar la monocapa es mediante una curva de histéresis, los estudios de histéresis se realizan a las monocapas de Langmuir para determinar su estabilidad. En la figura 1.28 se observa el proceso de formación de la histéresis. En este proceso la monocapa se comprime a una determinada presión superficial y luego se expande hasta el estado inicial cierto número de veces, una curva de histéresis se lleva a cabo con una presión superficial fija. En la curva de histéresis se aprecia una disminución paulatina del área molecular conforme se llevan a cabo los ciclos de compresión y descompresión.

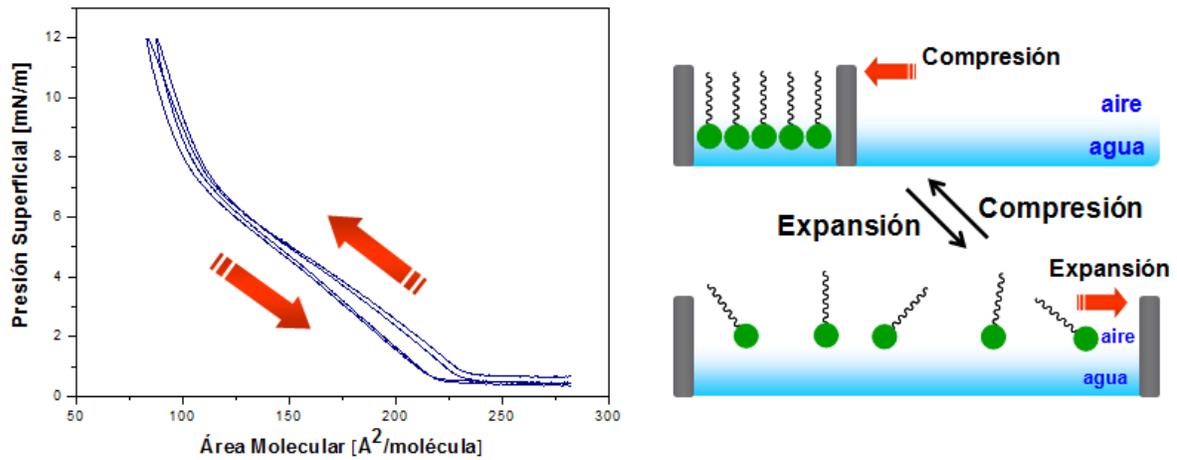


Figura 1.28. Representación de la formación de la histéresis.

I.4.3.b.3 Microscopía de Ángulo de Brewster

Además de las isotermas y de histéresis, la Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM) es la técnica que complementa la caracterización de las películas de Langmuir pues la superficie de ésta puede estudiarse *in situ* dándonos información sobre la formación de la monocapa sobre la superficie. La BAM es una técnica óptica microscópica sencilla pero poderosa, basada en el hecho de que la intensidad de luz que es reflejada de una superficie plana de un material dieléctrico o aislante en la mayoría de los casos es parcialmente polarizada, con los vectores eléctricos de la luz reflejada vibrando en un plano paralelo a la superficie del material. Las propiedades ópticas de las superficies aislantes determina la cantidad exacta de luz reflejada. Para obtener una imagen de una monocapa, la interfase se ilumina con un láser polarizado de He-Ne con un ángulo tal que corresponde al ángulo de Brewster ($\sim 53^\circ$) para una interfase agua-aire. El haz reflejado es recibido por un microscopio, posteriormente, el haz es enviado a un analizador de polarización y recibido por una cámara de video CCD para adquirir la imagen de la monocapa (figura 1.29).

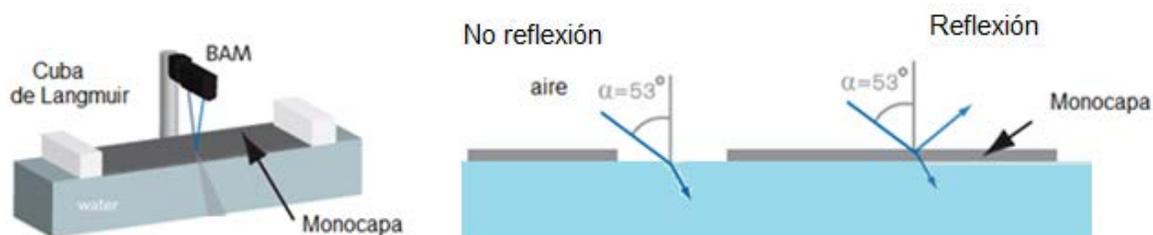


Figura 1.29. Esquema del funcionamiento del Microscopio de Ángulo de Brewster.

I.4.3.b.4 Métodos Teóricos

Para comparar los datos experimentales, siempre es recomendable estudiar cómo se comportan las moléculas teóricamente, es por esto que nos auxiliamos de métodos teóricos, la química cuántica permite determinar la estructura de las moléculas, calcular sus propiedades espectroscópicas, entender el mecanismo de las reacciones químicas y caracterizar los productos, por lo que es de gran ayuda en el diseño y síntesis de nuevas moléculas. La química cuántica es la parte de la química que aplica las leyes de la mecánica cuántica a los sistemas químicos. Su gran versatilidad y el gran desarrollo experimentado han propiciado que esta disciplina se haya convertido en una herramienta de uso generalizado en todas las ramas de la química. Actualmente, la química cuántica no sólo es capaz de proporcionar respuestas cualitativas, sino que proporciona determinaciones cuantitativas precisas de propiedades químicas y fisicoquímicas de todo tipo de especies químicas.

Teoría de funcionales de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad se ha hecho muy popular en los últimos años debido a que combina una buena calidad de resultados para muchas propiedades moleculares y un costo computacional relativamente moderado. El DFT trabaja con la densidad electrónica en lugar de operar explícitamente con la función de onda electrónica. La base de la teoría DFT es el teorema de Hohenberg-Khon [53] que establece que la energía del estado fundamental, de la función de onda y de todas las demás propiedades electrónicas de un

sistema polielectrónico dependen de forma compleja y única por la distribución de la densidad electrónica del sistema.

En cierto modo la DFT es un método que incluye parte de la correlación electrónica, es muy rápido computacionalmente, necesitando poco más tiempo para determinar la estructura teórica. La desventaja es que no incorpora la correlación electrónica de una manera sistemática, a diferencia de otros métodos resulta fácil evaluar cuán bueno es un cálculo DFT. Normalmente para moléculas pequeñas formadas por átomos ligeros y cuando es necesaria una exactitud elevada, se prefieren los métodos tradicionales como el método Hartree-Fock (HF). La exactitud del método DFT depende de la forma de la expresión de la energía en función de la densidad electrónica denominado *funcional*. Aunque se han propuesto y estudiado muchas expresiones para este funcional, no hay un procedimiento sistemático conocido que permita alcanzar un grado de exactitud elevado preestablecido.

La comparación con los datos experimentales continúa siendo el modo de avanzar y, en los últimos años se han realizado estudios con el propósito de verificar el funcionamiento de los métodos DFT.

I.4.3 c Películas Langmuir-Blodgett (LB)

Las películas de Langmuir-Blodgett son monocapas que se han sido transferidas de la interfase agua-aire a un sustrato sólido. [54] El método de formación de películas LB consiste en sumergir y extraer un sustrato a través de la monocapa a una presión superficial constante.

La técnica LB es una de las más prometedoras para preparar películas delgadas por que permite:

a) el control preciso del grosor (nm) de la película, b) el depósito homogéneo de la monocapa sobre el sustrato, c) la posibilidad de formar estructuras de multicapas con variación en la composición de éstas, y d) las monocapas pueden ser depositadas sobre cualquier tipo de sustratos. [51]

Los depósitos permiten la transferencia de la monocapa de la superficie acuosa a la superficie del sustrato. Los diferentes tipos de depósito dependen del sustrato que se utiliza, el sustrato puede ser hidrofóbico o hidrofílico, dependiendo del tipo de depósito que se requiera. El tipo de sustrato a elegir también depende de la técnica de caracterización que se vaya a emplear, por lo general, los sustratos hidrofílicos como el cuarzo y el vidrio se utilizan para técnicas de espectroscopía de transmisión, mientras que los sustratos como el silicio y el germanio se utilizan para espectroscopía de infrarrojo. Otro tipo de sustrato que se utiliza son los sustratos hidrofóbicos, este tipo de sustrato se obtiene al frotar el cuarzo con estearato férrico. El depósito vertical es el más común, y consiste en sumergir o elevar el sustrato en la subfase mientras se mantiene la presión superficial constante para que se deposite la monocapa; el depósito puede ser de tipo X, Y o Z. El depósito tipo Y es cuando la transferencia de la monocapa se hace durante la inmersión y el ascenso del sustrato. El depósito tipo X ocurre durante la inmersión del sustrato y el depósito tipo Z ocurre durante el ascenso del sustrato.

En la figura 1.30 se muestran los tres tipos de depósito que puede tener la película LB, así como el sustrato que se debe utilizar.

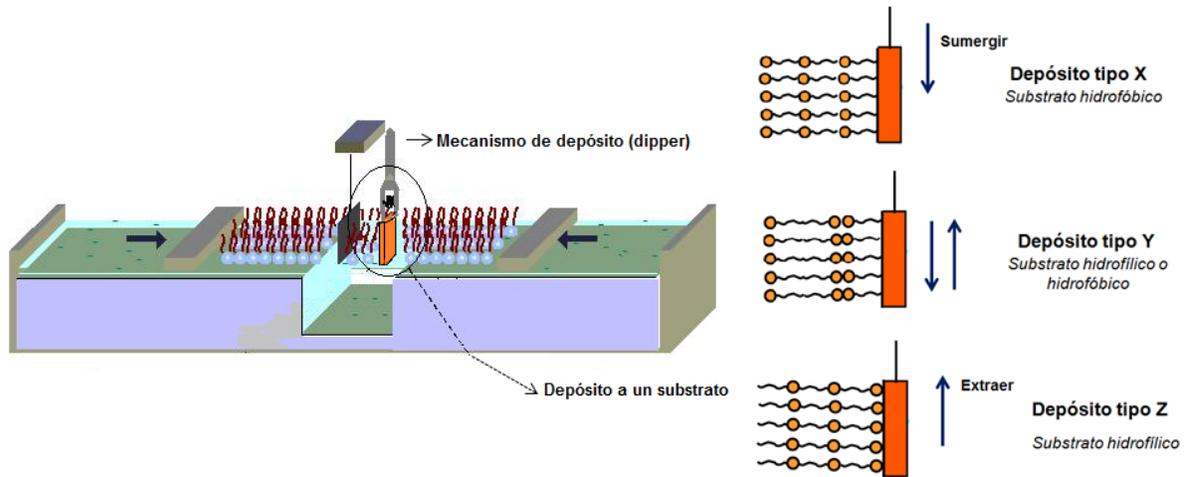


Figura 1.30. Tipos de depósito de películas Langmuir-Blodgett.

La razón de transferencia (RT) se define como el decremento en el área de la monocapa dividida por el área del sustrato. Una razón de transferencia cercana a la unidad indica una transferencia uniforme, mientras que las razones de transferencia menores a la unidad nos indican una transferencia de la monocapa parcial, y una RT mayor a la unidad indica un colapso significativo de la monocapa, relajación estructural o disolución durante el proceso de transferencia.

I.4.3 d Caracterización de las películas Langmuir-Blodgett

I.4.3 d. 1 Espectroscopía Ultravioleta-visible

El análisis de las películas LB por medio de la espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-visible), utiliza la capacidad para absorber radiación electromagnética cuya frecuencia coincide con la frecuencia característica que tienen los materiales. Se ha observado que al aumentar el número de capas en el sustrato, aumenta la concentración de las moléculas y, por lo tanto, aumenta la absorbancia máxima. Es importante mencionar que con este estudio se pueden observar desplazamientos de los máximos de absorción, ya sea desplazamientos hacia longitudes de onda menores (desplazamiento hipsocrómico) o desplazamientos de la absorbancia a mayores longitudes de onda (desplazamiento batocrómico).

I.4.3 d.2 Microscopía de Fuerza Atómica

Al transferir las monocapas de Langmuir a un sustrato sólido es importante determinar sus propiedades superficiales y su rugosidad. Una forma de conocer la rugosidad y la morfología de una película delgada es mediante la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). La microscopía de fuerza atómica es una técnica que permite obtener imágenes de superficies a escala molecular. El AFM sondea la superficie de una muestra con una punta muy fina, de varias micras de longitud y menos de 100 Å de diámetro, la punta se encuentra en el extremo de una ménsula, la flexión de esta ménsula se mide a través de un detector al

mismo tiempo que se efectúa un barrido sobre la superficie de la muestra. El barrido puede consistir en mover la punta en distintas partes de la muestra o en mover la muestra y dejar la punta fija. La deflexión del cantiléver en cada punto se registra mediante la computadora y se genera un mapa del relieve de la muestra. En la figura 1.31 se muestra el principio de funcionamiento del AFM.

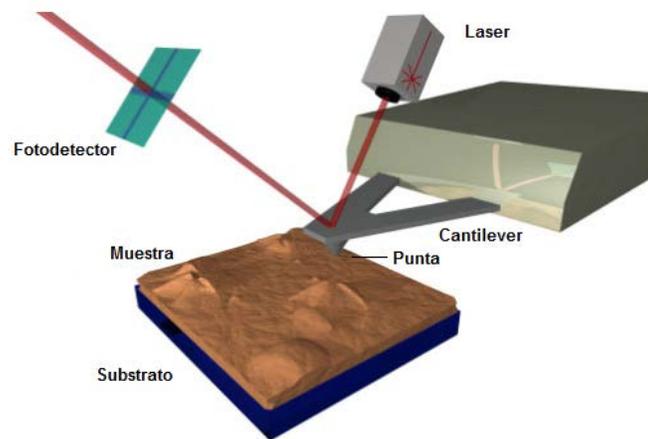


Figura 1.31. Principio de funcionamiento de la Microscopía de Fuerza Atómica.

Las fuerzas que actúan sobre la punta y los átomos son varias, entre ellas se encuentran las fuerzas de van der Waals, esta fuerza depende de la distancia entre los átomos y puede ser de atracción o de repulsión dando origen a dos modos de operación, el modo de contacto y el modo sin contacto. En el modo de contacto la punta se encuentra a unos pocos angstroms de la superficie y la fuerza interatómica es de repulsión, mientras que en el modo sin contacto, la punta se mantiene a decenas o cientos de angstroms de la superficie y la fuerza que existe entre la muestra y la punta es de atracción, en ambos casos estas fuerzas entre la

punta y la superficie provocan la flexión de la ménsula y, a través de medios electrónicos, estas interacciones se conforman como un mapa de la superficie.

I.4.3 e Películas deLangmuir-Blodgett con compuestos derivados de fullereno C₆₀.

A pesar de que el fullereno C₆₀ no es un compuesto anfifílico, Obeng y Bard publicaron la formación de películas delgadas en la interface agua-aire (monocapa de Langmuir). Sin embargo, sus resultados sugieren que dichas películas estaban compuestas por un conjunto de multicapas. [55] Estos resultados coinciden con aquellos obtenidos por T. Nakamura [56] et al y, sus resultados sugirieron que la funcionalización del fullereno con otro compuesto mejorara la formación de películas delgadas. Diversos autores buscaron nuevas formas de obtener monocapas estables con C₆₀ y fue M. Maggini et al [57] quienes realizaron la síntesis de Fulleropirrolidinas y se observó que el grupo amida es suficiente para conferir las propiedades hidrofílicas a la molécula de C₆₀. Como consecuencia, el comportamiento de las películas LB mejoró respecto al fullereno C₆₀ en su estado puro, con esto se demostró que funcionalizando la molécula de C₆₀ es posible formar películas LB estables. Con la finalidad de conferir estabilidad en la interface agua-aire a las moléculas, los investigadores se dieron a la tarea de sintetizar derivados de fullereno con cadenas alifáticas [58] y cadenas de polietilenglicol. [59] Posteriormente, F. Cardullo [60] et al, J. F. Nierengarten [61] et al. y S. Burghardt [62] et al. trabajaron con fullerodendrimeros y demostraron la importancia del grupo hidrofílico como el principal responsable de las interacciones atractivas en la interface agua-aire; de esta forma se evitan agregados de fullereno en la formación de la monocapa. Estos resultados han demostrado las ventajas de trabajar con compuestos funcionalizados de fullereno.

-
- [1] D. E. H. Jones. *New Scientist*. **1966**, 35, 245.
- [2] Z. Yoshida, E. Osawa. *E. Aromaticity; Kyoto*. **1971**, 174.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. *Nature*. **1985**, 318, 162.
- [4] J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Lafleur, M. E. Johnson. *Nature*. **1991**, 352, 139.
- [5] R. Taylor, G.J. Langley, H. W. Kroto. *Nature*. **1993**. 366,728.
- [6] A. S. Koch, K. C. Khemani, F. Wuld. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4543.
- [7] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. *Nature*. **1990**, 347, 354
- [8] K. M. Kadish, R. S. Ruoff. *Fullerenes. Chemistry, Physics and Technology*. Wiley Interscience (2000).
- [9] N. F. Goldshleger. *Fullerene Science and Technology*. **2001**, 9 (3), 255
- [10] A. R. Kortan. *Nature*. **1991**, 350, 600.
- [11] W. T. Ford, T. D. Graham. *Macromolecules*. **1997**, 30, 6422.
- [12] A. W. Jensen, A. Khong, M. Saunders, S. R. Wilson, D. I. Schuster. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7303.
- [13] P. A. Troshin, A. Lapinski, A. Bogucki, M. Polomska, R. N. Lyubovskaya. *Carbon*. **2006**, 44, 2770.
- [14] S. A. Lerke, B. A. Parkinson, D. H. Evans, P. J. Fagan. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7807.
- [15] C. Bingel. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957.
- [16] K. M. Kardish, R. S. Ruoff. *Fullerenes. Chemistry, Physics and Technology*. Wiley-Interscience (2000)
- [17] Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978.
- [18] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 593.
- [19] S. Saito, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 20, 2637-2640.
- [20] Y. W. Zhong, Y. Matsuo, E. Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3052.
- [21] Y. Matsuo, K. Kanaizuka, K. Matsuo, Y. W. Zhong, T. Nakae, E. Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5016.
- [22] R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck, G. K. Bonn. *International Journal of Nanomedicine*. **2007**, 2 (4), 639.
- [23] K. Kato, K. Suzuki, K. Shinbo, F. Kaneko, N. Tsuboi, S. Kobayashi, T. Toyoyasu, S. Otha. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, 42, 2526.
- [24] T. Haino, H. Araki, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, T. Fukazawa. *Chem. Commun.* **2002**, 2148.
- [25] a) J. Nelson. *Materials Today*. **2011**, 14, 462. b) Y. Cheng-Hsien, Ch. Jia-Yaw, Y. Pei-Hong, G. Tzung-Fang. *Carbon*. **2007**, 45, 2951.
- [26] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda. *J. Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 11. (b) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- [27] H. Shirakawa, S. Ikeda. *Synth. Metals*. **1980**, 1, (2), 175-184.
- [28] M. Zheng, F. Bai, D. Zhu. *Polymer Adv. Tech.* **1998**, 10, 476.
- [29] D. Vachon, R. O. Angus, F. L. Lu, M. Nowak, Z. X. Liu, H. Schaffer, F. Wudl, A. J. Heeger. *J. Synthetic Metals*. **1987**, 18, 297.

- [30] J. J. Bozell, C. E. Vogt. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2655.
- [31] D. J. Kim, S. H. T. Zyung, J. J. Kim, I. Cho, S. K. Choi. *Macromolecules*. **1996**, 29, 3657.
- [32] M. Rehahn, A. D. Schlütter. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1990**, 11, 375.
- [33] S. Sato, K. Tajima, K. Hashimoto. *Macromolecules*. **2009**, 42, 1785.
- [34] C. J. Neef, J. P. Ferraris. *Macromolecules*. **2000**, 33, 2311.
- [35] (a) P. A. Van Hal, M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, L. H. Slooff, W. J. H. Van Gennip, P. Jonkheijm, R. A. J. Janssen. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 118. (b) L. Lutsen, P. Adriaensens, H. Becker, A. J. Van Breemen, D. Vanderzande, J. Gelan. *Macromolecules*. **1999**, 32, 6517.
- [36] T. A. Skotheim, J. R. Reynolds. *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. Tercera Edición. CRC Press. **2007**.
- [37] H. Imahori, Y. Sakata. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445.
- [38] J. F. Eckert, J. F. Nicoud, J. F. Nierengarten. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7467-7479.
- [39] G. Accosi, N. Armaroli, J. F. Eckert, J. F. Nierengarten. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 65-68.
- [40] F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (17), 5340.
- [41] G. Yu. K. Pakbaz, A. J. Heeger. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 3422.
- [42] G. Yu. J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger. *Science*. **1995**, 270, 1789.
- [43] a) M.W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H. J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 263506.
- [44] K. L. Chopra, S. R. Das. *Thin Films Solar Cells*. Plenum Press, N.Y. **1983**.
- [45] L. Eckertová. *Physics of Solid Films*. Plenum Press, N. Y. **1977**.
- [46] N. G. Semaltianos. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 76-83.
- [47] B. Miller, J. M. Rosamilia, G. Dabbagh, R. Tycko, R. C. Haddon, A. J. Muller, W. Wilson, D. W. Murphy, A. F. Hebard. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6291.
- [48] a) V. S. Gevaerts, L. J. A. Koster, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *Appl. Mater. Interfaces*. **2011**, 3, 3252. b) P. G. Nicholson, F. A. Castro. *Nanotechnology*. **2010**, 21, 492001. c) H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1005.
- [49] H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaeffler, A. Hinsch, M. Ch. Lux-Steiner, N. S. Sariciftci. *Thin Solid Films*. **2006**, 511-512, 587.
- [50] G. Janssen, A. Aguirre, E. Goovaerts, P. Vanlaeke, J. Poortmans, J. Manca. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2007**, 37, 287.
- [51] G. L. Gaines. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. John Wiley and Sons, Inc. New York **1966**.
- [52] Sauer, G.; Kilo, M.; Hund, M. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **1996**, 353, 642-646.
- [53] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [54] A. Ulman. *An Introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self assembly*. Academic Press Inc. **1991**
- [55] Y. S. Obeng and A. J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6279.

-
- [56] T. Nakamura, H. Tachibana, M. Yumura, M. Matsumoto, R. Azumi, M. Tanaka and Y. Kawabata. *Langmuir*. **1992**, 8, 4.
- [57] M. Maggini, A. Karisson, L. Pasimeni, G. Scorrano, M. Prato and L. Valli, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2985.
- [58] (a) D. M. Guldi, Y. Tian and H. Fendler. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17673, (b) S. Ravaine, C. Mingotaud D. Delhaès. *Thin Solid Films.* **1996**, 284-285, 76. (c) D.Zhu, Ch. Zhu, Y. Xu, Ch. Long, Y. Liu, M. Han, Y. Yao, X. Zhao, X. Xia. *Thin Solid Films.* **1996**, 284-285, 102. (d) J. F. Nierengarten, C. Schall, J. F. Nicoud, B. Heinrich and D. Guillon. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5747.
- [59] Z. Tang, P. A. Padmawar, T. Canteenwala, Y. Gao, E. Watkins, J. Majewski, L. Y. Chiang and H. L. Wang. *Langmuir*. **2006**, 22, 5366.
- [60] F. Cardullo, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, N. Jayaraman, R. M. Leblanc, J. F. Stoddart, S. Wang. *Langmuir*. **1998**, 14, 1955.
- [61] J. F. Nierengarten, J. F. Eckert, Y. Rio, M. P. Carreón, J. L. Gallani, D. Guillon. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9743.
- [62] S. Burghardt, A. Hirsch, N. Medard, R. A. Kachfhe, D. Ausseré, M. P. Valignat, J. L. Gallani. *Langmuir*. **2005**, 21, 7540.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 COMPUESTOS ESTUDIADOS

En la figura 2.1 se muestran las estructuras químicas con las que se trabajó durante esta investigación. El compuesto FDC₆₀-Bz fue sintetizado por la Dra. M. del Pilar Carreón Castro [63] y los compuestos FDC₆₀-EG y FDC₆₀-OPV fueron sintetizados por el grupo de investigación del Dr. M. Gutiérrez Nava. [64] El polímero π -conjugado BEHP-co-MEH-PPV, el disolvente empleado en las disoluciones de los compuestos (cloroformo grado HPLC) y los reactivos que se utilizaron en la limpieza de los sustratos tales como etanol, acetona y cloroformo fueron de grado reactivo y se utilizaron sin algún tratamiento previo y se adquirieron a la compañía Sigma-Aldrich.

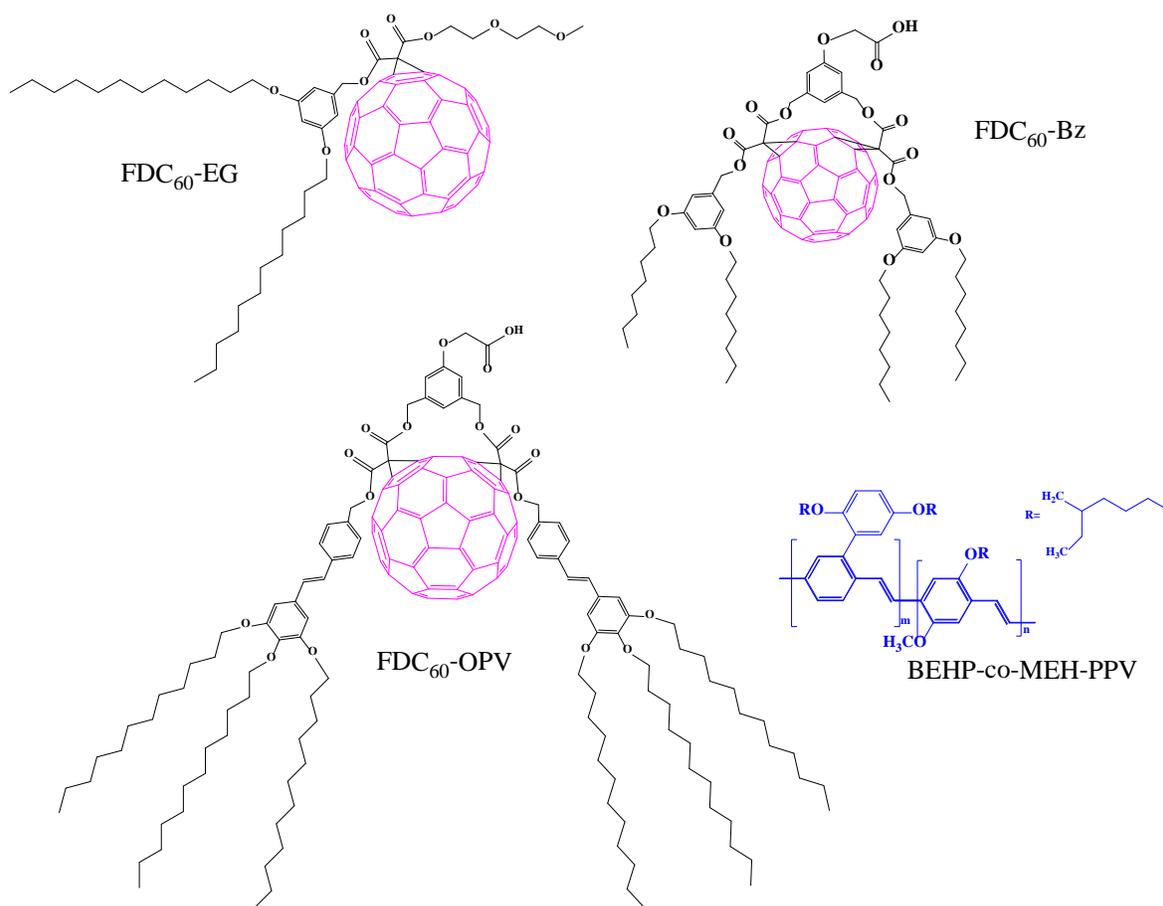


Figura 2.1. Estructuras químicas de los diferentes derivados de fullereno y del derivado de PPV.

2.2 PELÍCULAS DE LANGMUIR

2.2.1 Formación de las películas de Langmuir

La monocapa de Langmuir se obtuvo en una cuba de teflón con barreras simétricas, equipo *KSV 5000 sistema 3* (KSV Finlandia), colocada dentro de una cabina de plexiglas para protección contra corrientes de aire y de polvo. La isoterma fue obtenida a una temperatura

de $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Como subfase, se utilizó agua ultra-pura ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), que se obtuvo de un sistema de purificación *Milli-DI/ Simplicity 185 ultra* de Millipore.

Para todos los compuestos se preparó una disolución con una concentración de 1 mg mL^{-1} , utilizando 1 mg de cada uno de los derivados de fulereno y cloroformo (grado HPLC) como disolvente. Para preparar todas las monocapas, se tomaron $100 \mu\text{L}$ de la disolución, excepto para el compuesto $\text{FDC}_{60}\text{-EG}$, para este compuesto se utilizaron $200 \mu\text{L}$. El volumen mencionado se inyectó lentamente sobre la superficie acuosa de la cuba de Langmuir y la formación de la monocapa se inició 10 minutos después de haber inyectado la disolución del compuesto sobre la superficie del agua, con la finalidad de que el disolvente se evaporara completamente. La monocapa fue comprimida simétricamente con una velocidad de las barreras de 10 mm min^{-1} . Los cambios en la presión superficial se determinaron mediante un plato de Wilhelmy de platino.

2.2.2 Caracterización de las películas de Langmuir

La formación de la monocapa se observó mediante una Isoterma, mientras que la estabilidad de la monocapa se estudió mediante curvas de histéresis, es decir, mediante un proceso de compresión y de descompresión en un rango de la presión superficial que no exceda la presión de colapso de la monocapa. Para el compuesto $\text{FDC}_{60}\text{-Bz}$ fue de 10 mN m^{-1} , para el derivado $\text{FDC}_{60}\text{-OPV}$ fue de 12 mN m^{-1} y de 30 mN m^{-1} para el polímero BEHP-co-MEH-PPV ; cada una de las isotermas se realizó por triplicado.

Durante la formación de la monocapa, se realizó el estudio de Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM) para observar la uniformidad de las películas usando el equipo Mini BAM-plus de Nanofilm Technology GMBH (Alemania). El sistema BAM está equipado con un láser de 300mW que trabaja a una $\lambda = 660$ nm. Las observaciones se realizaron con un ángulo de incidencia de 53.15° (ángulo de Brewster) en la interface agua-aire. Durante este experimento se adquirieron imágenes de alta resolución de una cámara CCD, este dispositivo estaba conectado a la cuba NIMA (modelo: 6222D, UK).

2.2.3 Metodología Teórica

Todos los cálculos de DFT que se realizaron de la estructura electrónica se hicieron con una aproximación de gradiente generalizado (GGA). La geometría molecular fue optimizada con el funcional B3LYP [65] en conjunción con el fundamento establecido 3-21G. Se observó una elevada área molecular de la estructura obtenida mediante optimización espontánea, debido a que este tipo de cálculos no pueden explicar los efectos de empacamiento en una película delgada. Para solucionar este problema, los ángulos entre las cadenas alifáticas y la molécula del fullereno C_{60} fueron modificadas para producir una estructura más compacta y real, para que ésta coincidiera con las moléculas densamente empaquetadas en la película. Con la finalidad de encontrar la geometría de equilibrio, esta estructura resultante fue optimizada mediante cálculos de Mecánica Molecular (MM+). Los cálculos de MM+ se realizaron con el programa Hyperchem 6.03, [66] mientras que la estructura electrónica molecular se calculó para un sólo punto con niveles de teoría DFT/B3LYP y con el fundamento establecido anteriormente 6-31 g (d. p).

El funcional B3LYP se escogió debido a su gran versatilidad en el estudio de sistemas orgánicos enlazados covalentemente.

El programa de cálculo que se usó fue Gaussian 09 que se encuentra implementado en la supercomputadora Kanbalam de la UNAM. Los parámetros de convergencia corresponden en el caso de optimización de geometría a parámetros de convergencia finos.

2.3 PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT

2.3.1 Sustratos

Una vez formada la monocapa de los compuestos FDC₆₀-Bz, FDC₆₀-OPV y BEHP-co-MEH-PPV, estas se depositaron sobre diferentes sustratos sólidos tales como vidrio, vidrio-ITO (óxido de indio estaño) de 37.5 mm de largo, 12.25 mm de ancho y 1 mm de espesor marca Madesa. Todos los sustratos fueron tratados consecutivamente con mezcla sulfocrómica, agua ultra pura, etanol, acetona y cloroformo (adquiridos en Aldrich grado reactivo). Los sustratos se almacenaron en condiciones de limpieza y en un lugar seco antes de realizar el depósito.

2.3.2 Formación de las películas de Langmuir-Blodgett

Los depósitos de las monocapas de Langmuir sobre cada uno de los diferentes sustratos (películas LB) se realizaron a una presión superficial fija, para el compuesto FDC₆₀-Bz se fijó una presión superficial de 10 mN m⁻¹, para el compuesto FDC₆₀-OPV la presión superficial fue de 12 mN m⁻¹, mientras que para el compuesto BEHP-co-MEH-PPV fue de

30 mN m⁻¹. Se utilizó el método de depósito vertical (solamente proceso de extracción de los sustratos) para obtener estructuras multicapa tipo Z. El primer depósito se dejó secar durante 24 horas, esto se hizo con la finalidad de eliminar completamente el agua de la muestra. En la tabla 1 se reportan las condiciones que se siguieron para la formación de las películas LB para cada uno de los sustratos.

Compuesto	FDC₆₀-Bz	FDC₆₀-OPV	BEHP-co-MEH-PPV
Volumen	100 µL	100 µL	100 µL
Presión de depósito	10 mN m ⁻¹	12 mN m ⁻¹	30 mN m ⁻¹
Sustrato	Vidrio y Vidrio-ITO	Vidrio y Vidrio-ITO	Vidrio y Vidrio-ITO
Capas depositadas	1, 5 y 10	1,2,5 y 10	1,5 y 10

Tabla 2.1. Condiciones de depósito para la formación de películas LB.

2.3.3 Caracterización de las películas de Langmuir-Blodgett

La caracterización de las películas LB se realizó mediante Espectroscopía UV-visible, los espectros UV-visible obtenidos de los sustratos de vidrio-ITO se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary Win 100 Fast Scan Varian con doble haz; se utilizó sustrato de vidrio-ITO sin monocapa de Langmuir como referencia.

Como un estudio adicional y para verificar que los compuestos no se degradaron antes de ser utilizados, se realizó la caracterización a través de Espectroscopía Infrarrojo mediante

Transformada de Fourier (FTIR) de los compuestos con los que se trabajó. Este estudio no se realizó directamente sobre las películas obtenidas debido a que los sustratos de vidrio y vidrio-ITO absorben en la región del Infrarrojo. Esta caracterización se llevó a cabo con el equipo FT-IR Spectrum 100 de Perkin Elmer.

La morfología de las películas LB se analizó mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) con el microscopio JEOL-JSPM-5200, configurado para trabajar en modo acústico y se utilizó una punta de silicio a una frecuencia de resonancia de 318 kHz (NanoSensor). Los estudios se realizaron a temperatura ambiente y a la presión atmosférica de la Ciudad de México.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 PELÍCULAS LANGMUIR

3.1. a Películas Langmuir del FDC₆₀-Bz.

El primer compuesto que se estudió fue el FDC₆₀-Bz, la isoterma obtenida se muestra en la figura 3.1, para este compuesto, se observa la fase gas que va de 0 a 1.5 mN m⁻¹ y conforme va aumentando la presión de 1.6 a 5 mN m⁻¹, se va formando la fase líquida. El área molecular va disminuyendo y las moléculas se van juntando unas con otras, en la isoterma se observan dos fases sólidas, la primera de ellas es una presión superficial de 5 a 16 mN m⁻¹. A esta presión superficial las moléculas están orientadas en la interfase agua-aire, con el grupo polar hidrófilico (grupo ácido carboxílico) hacia la interfase acuosa, mientras que las cadenas alifáticas se encuentran en la interfase aire, el área molecular que ocupa la molécula a una presión de 10 mN m⁻¹ es de 180 Å² molécula⁻¹. Al aumentar la presión las cadenas alifáticas presentes en la molécula FDC₆₀-Bz se acomodan entre ellas formando la segunda fase condensada que se encuentra a una presión superficial de 18 a 27 mN m⁻¹, a una presión de 23 mN m⁻¹ el área que ocupa es de 172 Å² molécula⁻¹. Como se puede observar, el área molecular disminuye significativamente esto se debe a un pequeño rearrreglo de las cadenas alifáticas de longitud C₈H₁₇. Se ha demostrado que el fullereno

forma agregados en la interfase agua-aire, sin embargo, los derivados de fullereno que tienen cadenas alifáticas previenen este tipo de agregados lográndose orientar en la interfase agua-aire. [67]

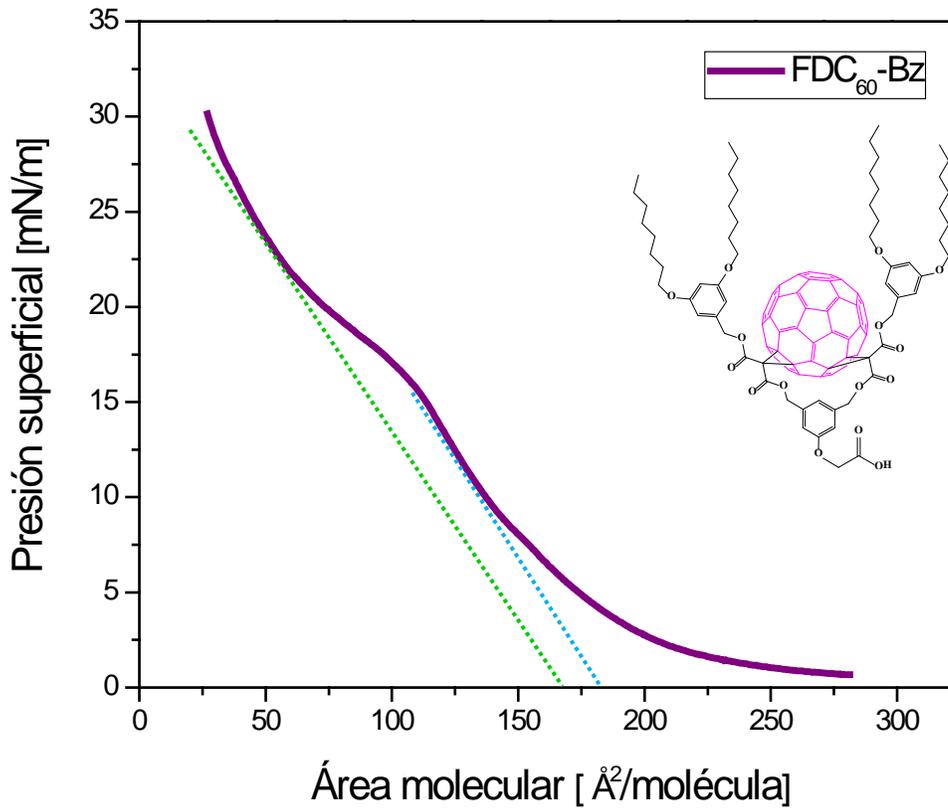


Figura 3.1. Isoterma del compuesto DFC₆₀-Bz. Se inyectaron 100 μL de una disolución 1 g mL⁻¹ del compuesto DFC₆₀-Bz disuelto en CHCl₃. Las líneas punteadas indican las dos fases condensadas que presenta la molécula.

En la curva de histéresis (figura 3.2), se observa que la monocapa es estable ya que el arreglo bidimensional de las moléculas no se pierde independientemente del número de veces que se abren y cierran las barreras, lo cual indica que las moléculas nunca se superponen, sólo se posicionan perpendicularmente a la interfase agua-aire, los ligeros cambios en la trayectoria de compresión-descompresión de la monocapa indican que no hay formación de dominios en la interfase agua-aire.

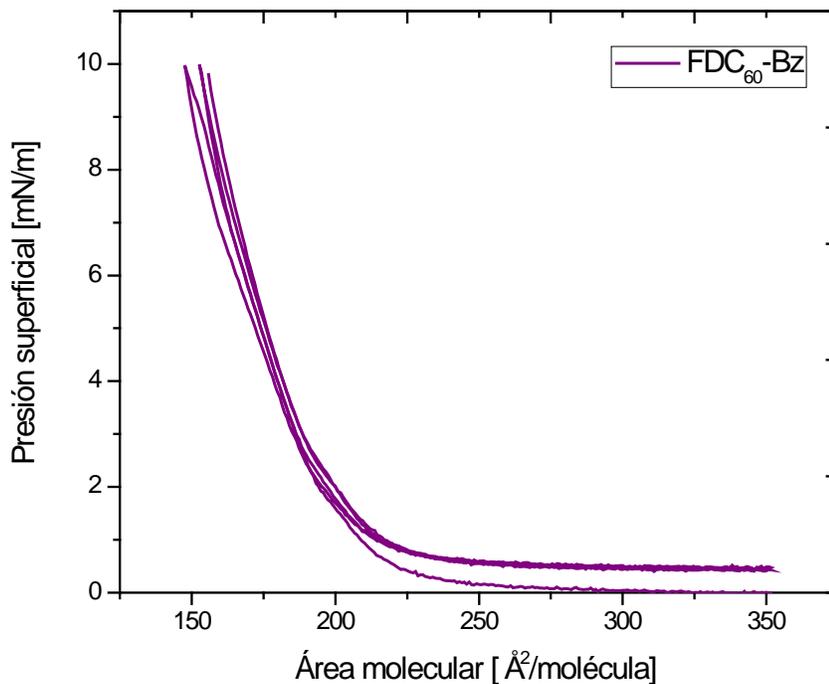


Figura 3.2. Histéresis del compuesto DFC_{60} -Bz. Se realizaron 2 ciclos de compresión-descompresión de la monocapa del compuesto DFC_{60} -Bz disuelto en $CHCl_3$.

Otra forma de evaluar la formación de la monocapa, así como su estabilidad es utilizando el BAM, esta microscopía brinda la oportunidad de observar en tiempo real la formación y evolución de las monocapas de Langmuir. En la figura 3.3 se observan las imágenes obtenidas mediante BAM del compuesto FDC₆₀-Bz. Las imágenes de BAM muestran la formación de la monocapa a diferentes presiones superficiales, cuando no se ejerce presión es decir, a 0 mN m⁻¹ (figura 3.3a), las moléculas se encuentran en la fase gas la parte oscura corresponde al agua, mientras que la parte gris son las moléculas que se encuentran en la interfase agua-aire. Conforme se va aumentando la presión y hasta llegar a 2.5 mN m⁻¹ las moléculas se van orientando hasta formar la fase líquida, en la figura 3.3b, se observan menos áreas oscuras que corresponden al agua. En la figura 3.3c, se observa la completa formación de la monocapa a 10 mN m⁻¹, en la interfase agua-aire ya no hay áreas oscuras, sólo se observa la monocapa del compuesto FDC₆₀-Bz.

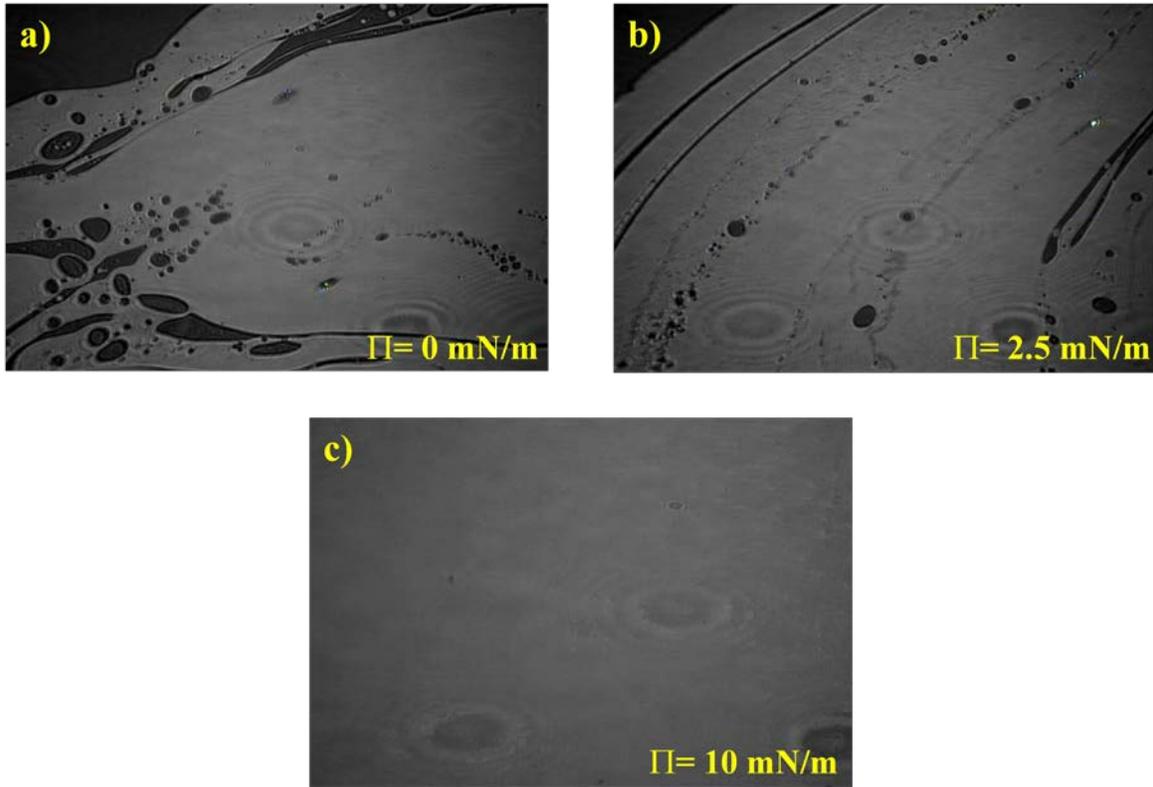


Figura 3.3. Imágenes de BAM del compuesto DFC_{60} -Bz. Formación de la monocapa a diferentes presiones superficiales. a) 0 mN m^{-1} , b) 2.5 mN m^{-1} y c) 10 mN m^{-1} .

Una forma de verificar que los resultados experimentales obtenidos concuerden con los resultados teóricos se determina utilizando herramientas teóricas como el DFT. Este es un método que nos proporciona información valiosa sobre el ordenamiento de las moléculas en este caso en la interfase agua-aire. En la figura 3.4, observamos la conformación de las moléculas DFC_{60} -Bz en la interfase agua-aire, también se observa como el grupo funcional juega un papel importante en la formación de la monocapa, el grupo funcional ácido carboxílico se une a la interfase agua mediante puentes de hidrógeno, logrando orientar a la molécula con el grupo hidrofílico hacia la interfase acuosa y el grupo hidrofóbico en la

interfase aire. Otro fenómeno que se observa es que sólo dos de las cadenas alifáticas que presenta esta molécula se encuentran perpendiculares las otras dos se encuentran horizontales a la interfase agua-aire. Las primeras presentan esta orientación debido a las fuerzas electrostáticas de repulsión entre las cargas parciales positivas de los átomos de hidrógeno que se encuentran en las cadenas hidrocarbonadas, mientras que las otras cadenas se encuentran horizontales, debido a las atracciones electrostáticas de atracción que hay entre las cargas parciales positivas de los átomos de hidrógeno presentes en las cadenas alifáticas y la molécula de fullereno.

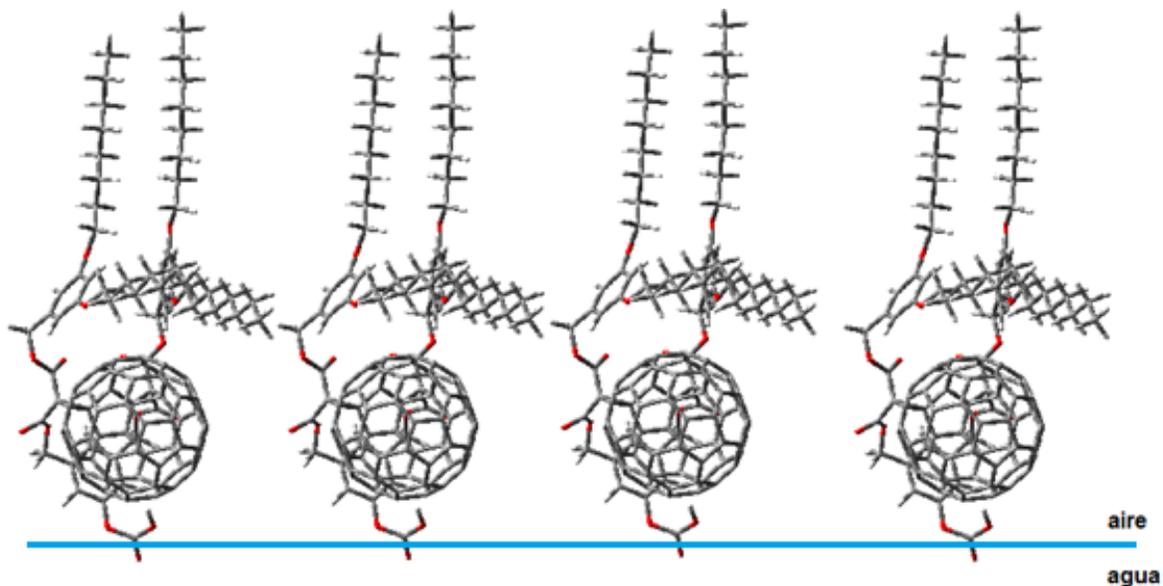


Figura 3.4. Conformación de las moléculas DFC₆₀-Bz en la interfase agua-aire.

Mediante DFT también se determinó el área molecular que ocupa una molécula en la interfase agua-aire. En las figuras 3.5a, 3.5b y 3.5c se muestra el modelado molecular de la

vista lateral y vista frontal, así como, el área molecular teórica del compuesto de fulereno FDC₆₀-Bz respectivamente. El área molecular teórica es de 182 Å², mientras que el área experimental obtenida a partir de la isoterma es de 180 Å² valor que resulta ser casi similar al valor teórico, por lo que se puede decir que las moléculas del compuesto FDC₆₀-Bz en la monocapa adquieren una conformación similar a la del modelo molecular de la figura 3.5.

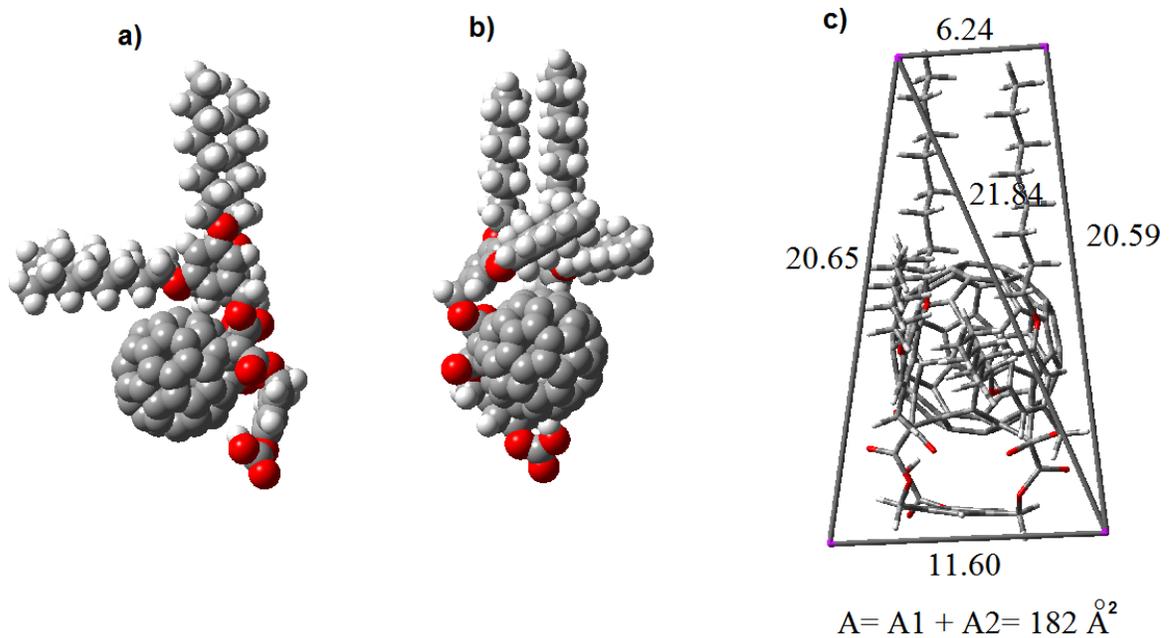


Figura 3.5. Modelo molecular de la molécula DFC₆₀-Bz, mediante el programa teórico DFT. a) vista lateral, b) vista frontal y c) determinación de el área molecular.

3.1. b Películas Langmuir de la molécula FDC₆₀-OPV.

La formación de la monocapa del compuesto FDC₆₀-OPV, en la interfase agua-aire, fue determinada mediante una isoterma. En la figura 3.6, se observan las diferentes fases de la formación de la monocapa.

A una presión de 0 mN m⁻¹ a 0.5 mN m⁻¹ se observa la fase gas, en esta fase las moléculas se encuentran distribuidas aleatoriamente en toda la cuba de Langmuir, conforme se va aumentando la presión las moléculas se van juntando hasta formar la fase líquida a que podemos observar en un cambio de pendiente que va de 0.6 a 6 mN m⁻¹, en la isoterma también podemos ver la primera fase condensada esta va de una presión superficial de 6.1 a 25 mN m⁻¹ aproximadamente, el área que ocupa una molécula a una presión superficial de 12 mN m⁻¹, es de 248 Å². La segunda fase condensada se observa a una presión de 25 a 38 mN m⁻¹ y el área que ocupa una molécula a 32 mN m⁻¹ es de 175 Å². En este caso se forman dos fases condensadas debido a que el derivado de fullereno FDC₆₀-OPV posee seis cadenas alifáticas de longitud C₁₂H₂₅, en la primera fase condensada las cadenas alifáticas se encuentran alejadas unas de otras y al aumentar la presión superficial, estas cadenas alifáticas se unen unas con otras mediante puentes de hidrógeno formando la segunda fase condensada. Por arriba de los 38 mN m⁻¹ ocurre el colapso de la monocapa.

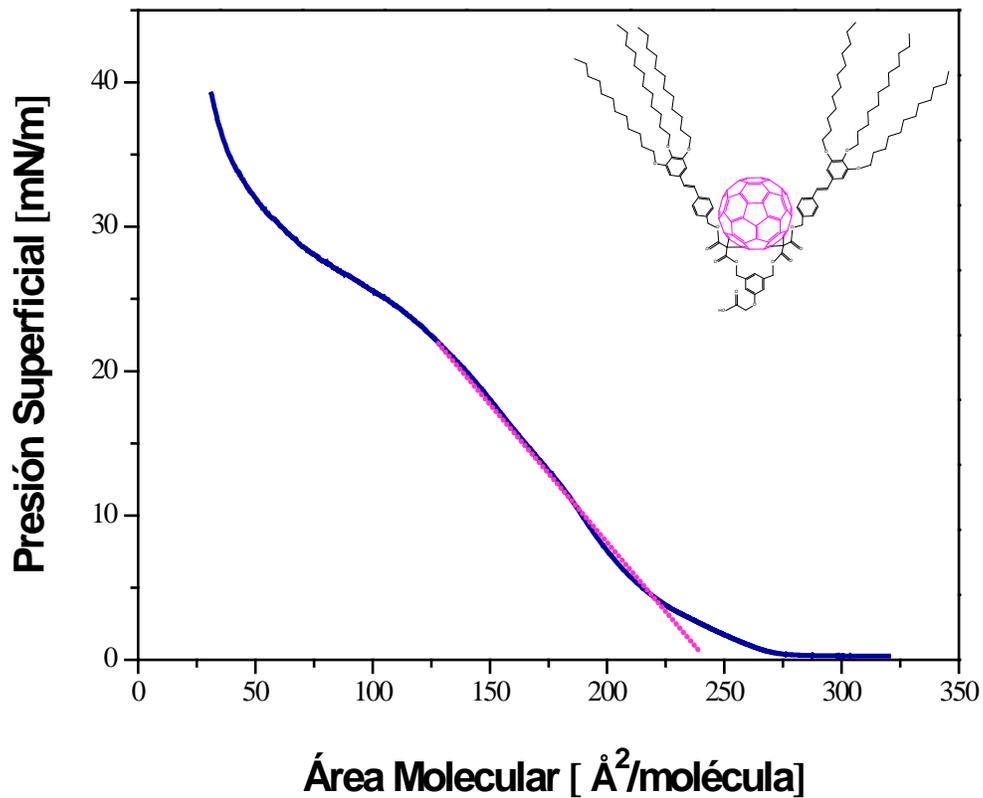


Figura 3.6. Isotherma del compuesto DFC₆₀-OPV. La línea punteada indica la primera fase condensada que presenta la molécula.

En la figura 3.7, se observa la grafica de la curva de histéresis que presenta el compuesto FDC₆₀-OPV, esta grafica indica que la monocapa es estable por que el área por molécula se mantiene constante para un valor de presión asignado (12 mN m⁻¹)

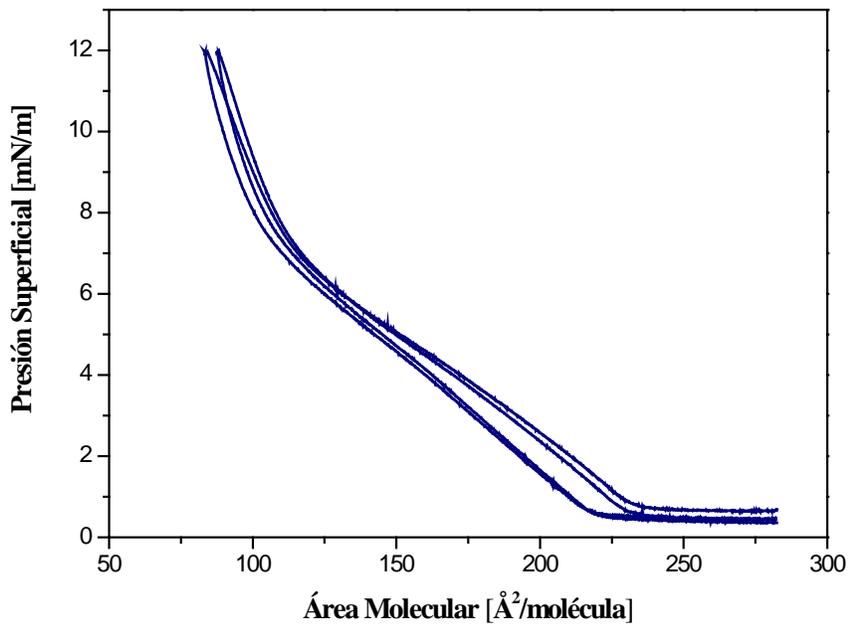


Figura 3.7. Histéresis del compuesto DFC_{60} -OPV. Se realizaron dos ciclos de compresión-descompresión a una presión superficial fija de 12 mN m^{-1} a $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las imágenes obtenidas mediante BAM muestran las diferentes fases de formación de la monocapa, en la figura 3.8 se observan las imágenes para las diferentes áreas superficiales. La figura 3.8a, corresponde a la fase gas, en esta imagen se observan áreas oscuras correspondientes a la interfase acuosa, mientras que el área en color gris corresponde al compuesto FDC_{60} -OPV, al aumentar la presión superficial mediante interacciones mecánicas (cierre de las barreras de la cuba de Langmuir), las moléculas se van uniendo unas con otras cubriendo una mayor parte de la interfase acuosa (figura 3.8b y 3.8c). A una presión superficial de 10 mN m^{-1} las moléculas se encuentran unidas, sin embargo, en la figura 3.8d se puede apreciar que quedan pequeñas áreas de superficie acuosa. En la figura 3.8e, se observa que a los 12 mN m^{-1} se encuentra completamente formada la monocapa, es

decir, la interfase acuosa ha sido cubierta completamente por el compuesto y se observa que la película es homogénea.

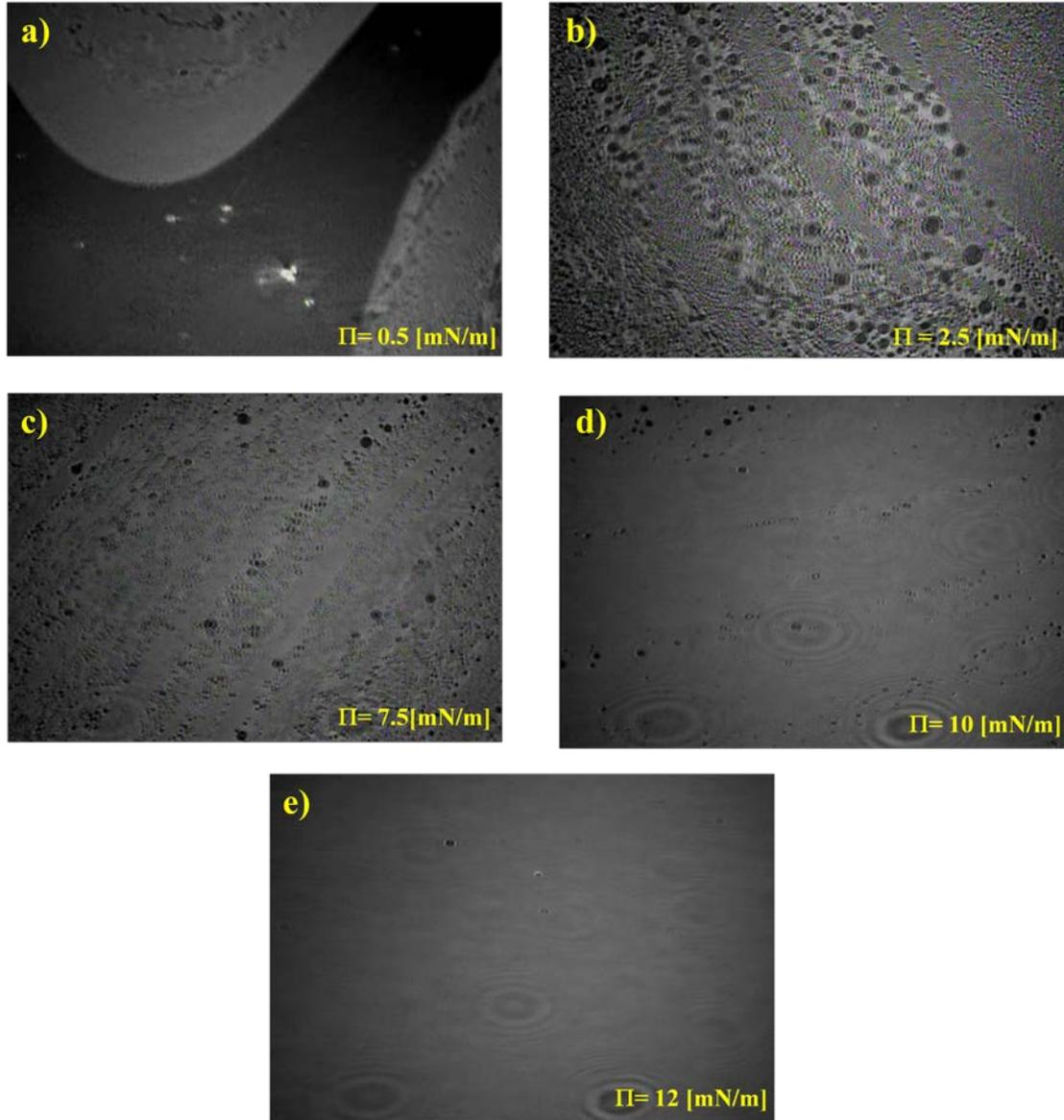


Figura 3.8. Imágenes de BAM del compuesto DFC₆₀-OPV. Formación de la monocapa a diferentes presiones superficiales. a) 0.5 mN m^{-1} , b) 2.5 mN m^{-1} y c) 7.5 mN m^{-1} , d) 10 mN m^{-1} y e) 12 mN m^{-1} .

De los estudios teóricos mediante DFT se obtuvo la posible configuración de la molécula DFC₆₀-OPV (figura 3.9), en la interfase agua-aire, el grupo funcional ácido carboxílico se encuentra orientado en la interfase acuosa unido mediante puentes de hidrógeno mientras que las cadenas alifáticas debido a su carácter hidrofóbico se encuentran por encima de la fase acuosa. Además, es posible observar que las cadenas alifáticas de una molécula se encuentran enlazadas con las otras de una molécula adyacente a través de un puente de hidrógeno.

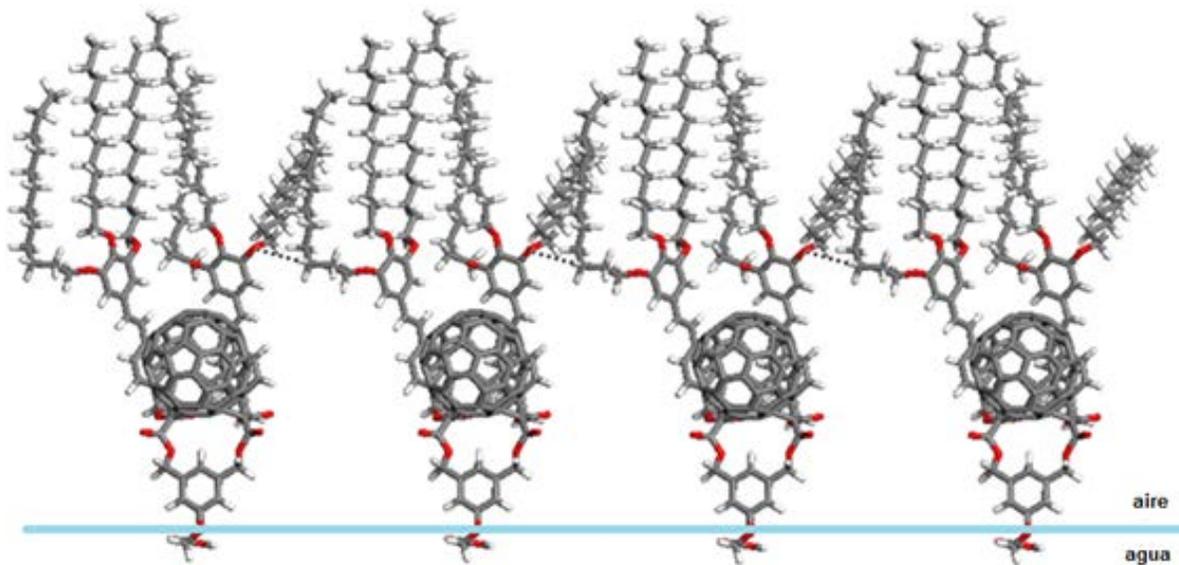


Figura 3.9. Posible conformación de las moléculas DFC₆₀-OPV en la interfase agua-aire.

En la figura 3.10 se muestra el modelo teórico obtenido para la molécula DFC₆₀-OPV, la figura 3.10a corresponde a la vista lateral de la molécula, mientras que la figura 3.10b es de la vista frontal de la molécula en estudio.

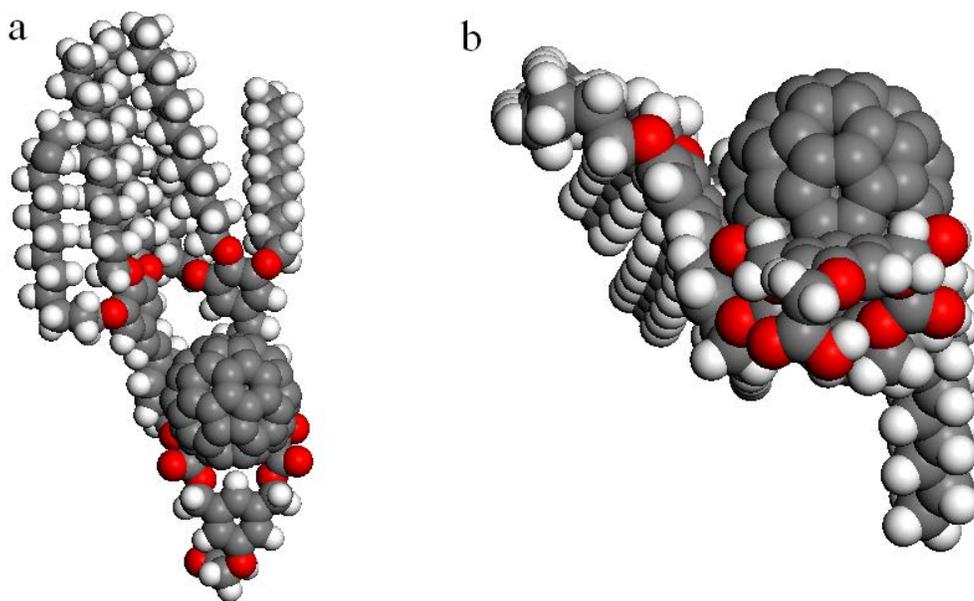


Figura 3.10. Estructura optimizada del compuesto DFC_{60} -OPV mediante DFT. a) vista lateral y b) vista frontal.

En la figura 3.11 se muestra el área calculada teóricamente para el compuesto FDC_{60} -OPV es de 244 \AA^2 y concuerda con el área obtenida experimentalmente de la isoterma de Langmuir (240 \AA^2), la diferencia entre ambos resultados es de sólo 4 \AA^2 . Una posible causa de esta diferencia es que la longitud del intervalo en la isoterma que se utilizó para extrapolar el área es aproximada.

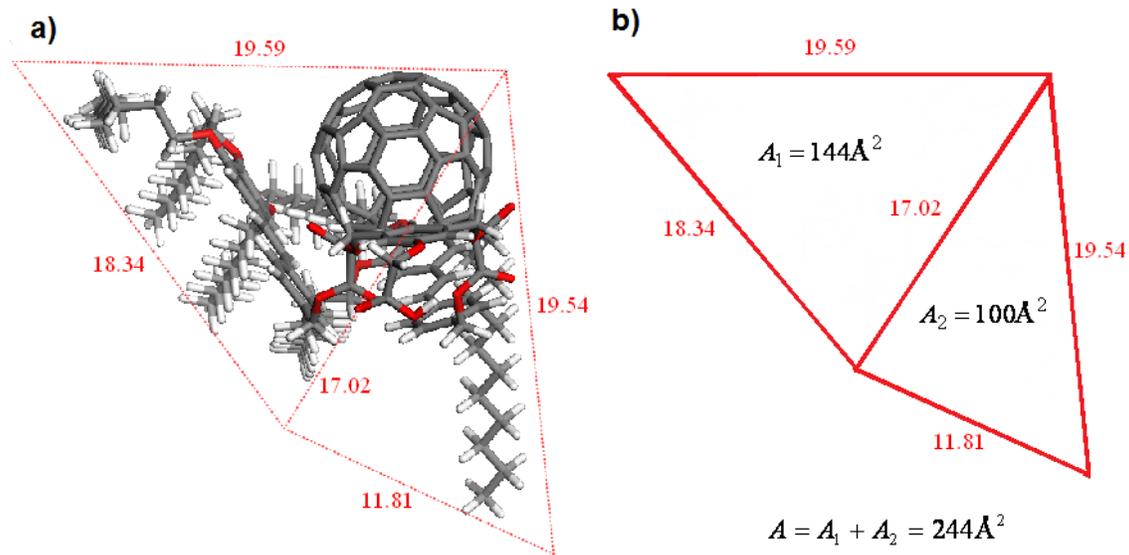


Figura 3.11. Determinación del área molecular de la molécula DFC₆₀-OPV mediante DFT. a) arreglo de la molécula y b) suma de cada uno de los triángulos para determinar el área teórica de la molécula.

3.1. c Películas Langmuir del Langmuir del FDC₆₀-EG.

Como se puede observar en la figura 3.12, las isothermas obtenidas para el compuesto FDC₆₀-EG son diferentes, es decir, las películas de Langmuir que se forman son diferentes. La variación de los resultados se atribuye al grupo funcional alcoxi que posee la molécula, lo cual hace que la interacción entre el grupo funcional alcoxi y el agua sea débil [68] y, por esta causa las monocapas del compuesto FDC₆₀-EG en la interface agua-aire son inestables. Esto se atribuye a que la molécula no logra orientarse completamente en la misma dirección, y por lo tanto se obtienen resultados diferentes. Este hecho nos hace suponer que las monocapas que pudieran obtenerse con este compuesto no son repetibles.

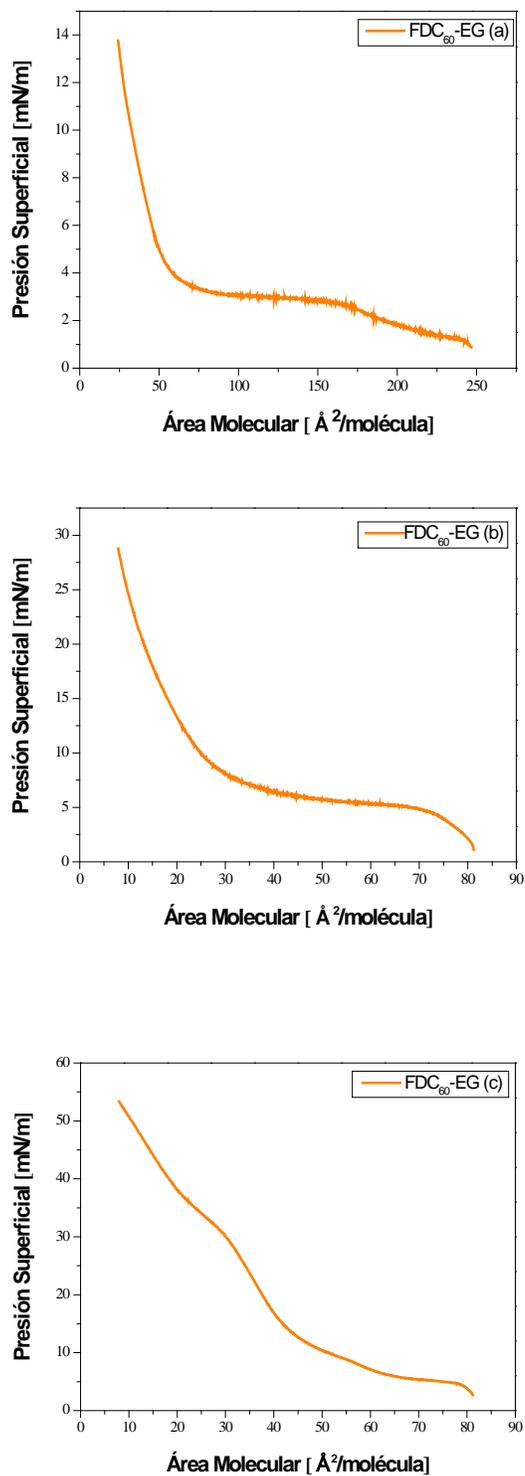


Figura 3.12. Isotermas del compuesto DFC₆₀-EG. Se inyectaron 200 μL de una disolución 1 g mL⁻¹ del compuesto DFC₆₀-EG disuelto en CHCl₃.

Los derivados $\text{FDC}_{60}\text{-Bz}$ y $\text{FDC}_{60}\text{-OPV}$, tienen como grupo hidrofílico al ácido carboxílico este grupo funcional forma puentes de hidrógeno con la subfase acuosa originando la orientación de grupo hidrofílico en la subfase acuosa y el grupo hidrofóbico en la interfase aire, por lo tanto se obtienen monocapas estables. Al trabajar con compuestos derivados de fulereno con diferente longitud de la cadena alifática nos da una expectativa de cuál es el que va a presentar mejores monocapas. El derivado de fulereno $\text{FDC}_{60}\text{-Bz}$, posee cuatro cadenas alifáticas de longitud C_8H_{17} . Este compuesto forma monocapas estables, sin embargo, la geometría que adopta a pesar de ser la óptima, se esperaría que las cuatro cadenas alifáticas se encontraran perpendiculares a la interfase agua-aire. Sin embargo, dos de estas cadenas no presentan esta orientación si no que se encuentran horizontales a la interfase agua-aire, esto se debe principalmente a la longitud de la cadena alifática pues entre más átomos de carbono posea la cadena alifática la orientación será mayor. Se ha estudiado y observado que cuando aumenta el número de cadenas alifáticas en la molécula de fulereno C_{60} , como es el caso de la molécula $\text{FDC}_{60}\text{-OPV}$ que presenta seis cadenas alifáticas de longitud $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, estas se orientan perpendicularmente a la interfase agua-aire formando monocapas estables. Haciendo una comparación de los tres derivados de fulereno, podemos decir que el grupo funcional hidrofílico juega un papel importante en la formación de la monocapa. El derivado $\text{FDC}_{60}\text{-EG}$, posee un grupo alcoxi que hace que las interacciones entre éste y la subfase acuosa sean muy débiles y por esta razón se obtienen monocapas inestables. Por tal motivo este compuesto se descarta para la formación de películas de tipo LB.

3.1. d Películas Langmuir del polímero BEHP-co-MEH-PPV

La formación de la monocapa del polímero BEHP-co-MEH-PPV forma la isoterma que me muestra en la figura 3.13, en esta figura, se observan las fases de formación de la monocapa, como se puede observar no hay fase gas, sólo fase líquida que va desde una presión de 2.5 a 12.5 mNm⁻¹, la formación de la fase sólida que empieza 12.6 a 42 mNm⁻¹. Sin embargo la monocapa forma la fase sólida hasta llegar a una presión superficial de 30 mNm⁻¹ a esta presión el área molecular que ocupa la molécula BEHP-co-MEH-PPV es de 210 Å². En la isoterma también podemos observar que después de 42 mN m⁻¹ ocurre el colapso de la monocapa.

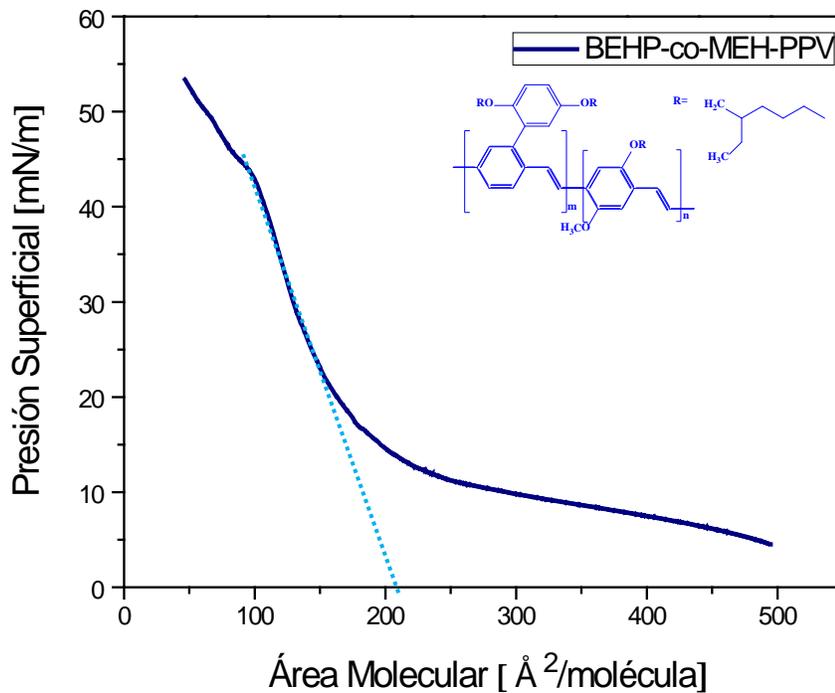


Figura 3.13. Isotherma del polímero BEHP-co-MEH-PPV.

En la gráfica de histéresis de la figura 3.14 se observan ligeros cambios ocurridos al comprimir las moléculas, ésto se debe al ordenamiento de las moléculas en la interfase agua-aire.

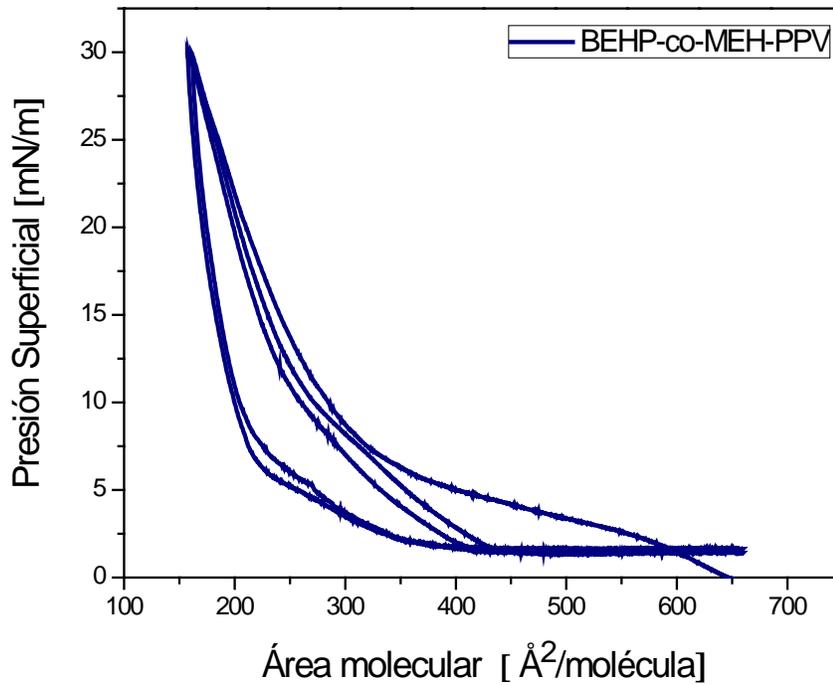


Figura 3.14. Gráfica de la Histéresis del polímero BEHP-co-MEH-PPV.

Los resultados obtenidos mediante BAM para el polímero BEHP-co-MEH-PPV, se muestran en la figura 3.15, en esta figura se observa, que efectivamente con esa cantidad de micro litros inyectados, en la interfase agua-aire no hay formación de fase gas, la figura 3.15a y 3.15b, presentan una presión superficial de 5 y 10 mN m⁻¹ respectivamente, en estas figuras el compuesto está formando la fase líquido. Al aumentar la presión superficial

figuras 3.15c y 3.15d, el área las moléculas se van uniendo unas a otras para formar la monocapa, pero, aun faltan pequeñas áreas por cubrir, pues a pesar de que hay gran cantidad de compuesto en algunas áreas todavía se alcanza a percibir la interfase acuosa (áreas de color negro). No es hasta alcanzar una presión superficial de 30 mN m^{-1} , (figura 3.15e) donde se observa la completa formación de la monocapa del polímero BEHP-co-MEH-PPV (no se observan áreas de color negro correspondientes a la interfase acuosa).

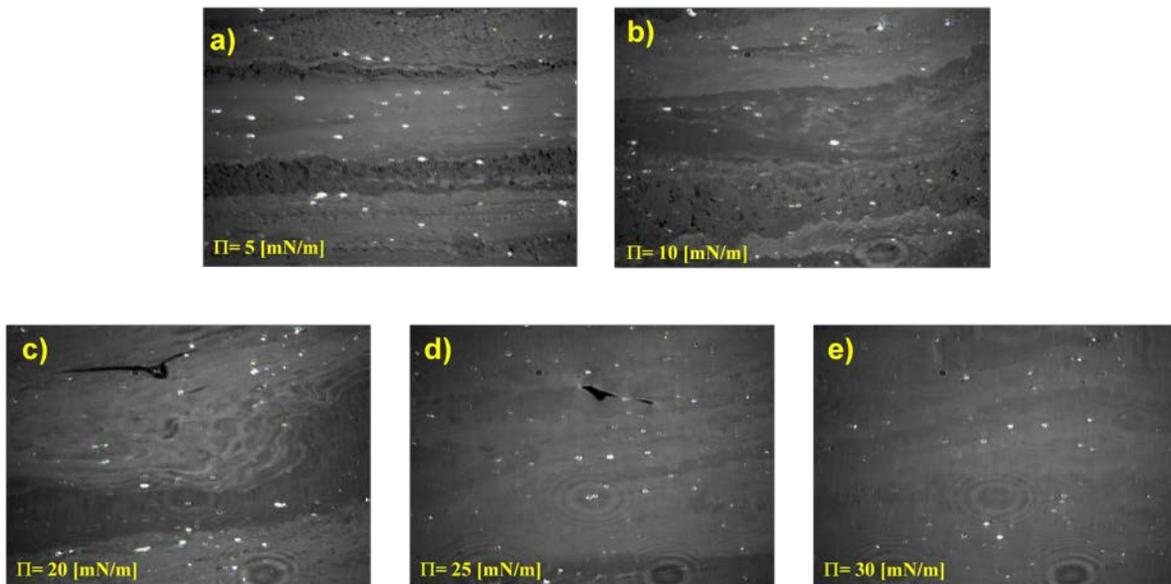


Figura 3.15. Imágenes de BAM del polímero PPV-met. Formación de la monocapa a diferentes presiones superficiales. a) 5 mN m^{-1} , b) 10 mN m^{-1} y c) 20 mN m^{-1} , d) 25 mN m^{-1} y e) 30 mN m^{-1} .

Una vez caracterizadas las monocapas de Langmuir el siguiente paso es llevar a cabo el depósito o transferencia de éstas a un sustrato y formar las películas Langmuir-Blodgett.

3.2 PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT

3.2. a Películas Langmuir-Blodgett de la molécula FDC₆₀-Bz.

Para el compuesto FDC₆₀-Bz, se depositaron 1, 5 y 10 capas con una razón de transferencia de 0.8 a 1, indicando la buena transferencia de la monocapa al sustrato. En el espectro de UV-visible que se muestra en la figura 3.16, se observa que a medida que aumenta el número de capas sobre el sustrato, la absorbancia aumenta. En este espectro se observan dos bandas de absorción máximas, la primera en la región del ultravioleta a 294 nm correspondientes a las transiciones electrónicas de $\pi-\pi^*$ de los dobles enlaces, mientras que en la región visible la banda de absorción a 447 nm corresponde a las transiciones electrónicas de $\pi-\pi^*$ que presenta la molécula de fullereno funcionalizado, que en el caso del fullereno sin funcionalizar aparece a 407 nm.

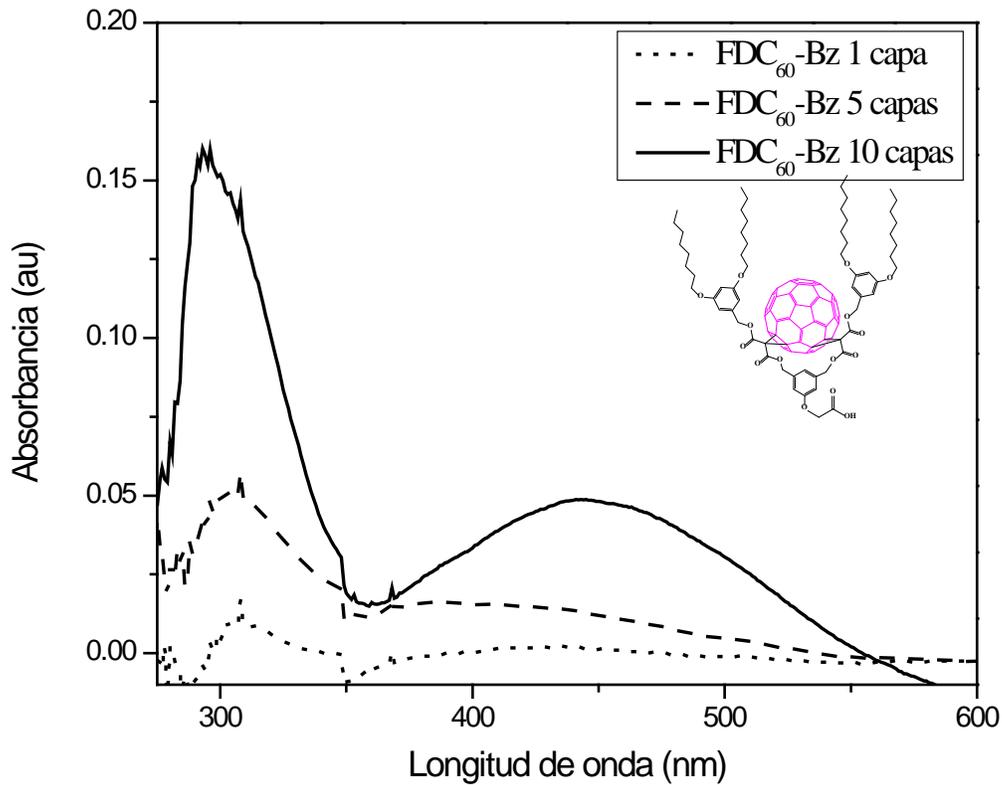


Figura 3.16. Gráfica de absorción UV-visible de la molécula FDC₆₀-Bz.

Para este mismo compuesto, se realizó una gráfica de la absorbancia máxima (307 nm) en función del número de capas depositadas para corroborar que se llevó a cabo la transferencia de la monocapa al sustrato, en la gráfica que se muestra en la figura 3.17 se observa que la intensidad de la absorbancia es casi proporcional al número de capas depositadas.

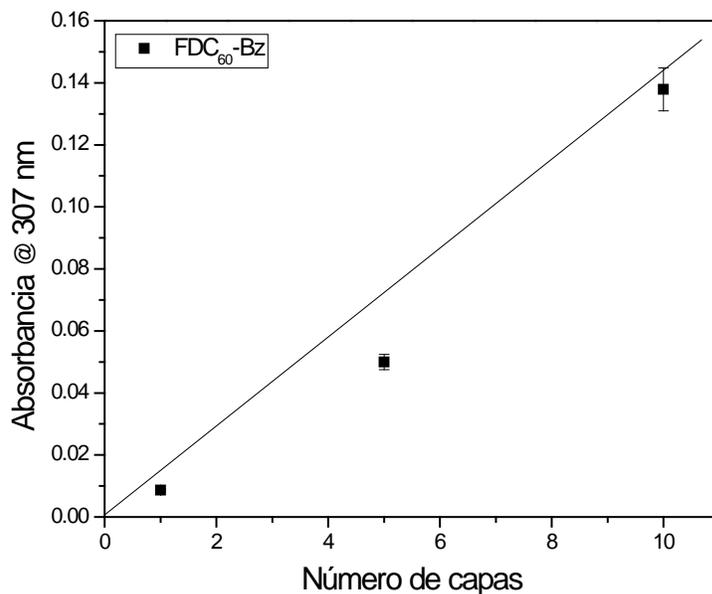


Figura 3.17. Relación entre la absorbancia y el número de capas de la molécula FDC₆₀-Bz.

Se realizó un estudio adicional mediante Espectroscopía Infrarroja mediante Transformada de Fourier (FTIR) del compuesto FDC₆₀-Bz, para verificar que este compuesto no se degradó antes de ser utilizado; en la figura 3.18 se presenta el espectro de IR para esta molécula. En el espectro se observa a 703 cm⁻¹ las vibraciones correspondientes a CH₂-CH₂ de las cadenas alifáticas, 1167 cm⁻¹ las vibraciones corresponden a C-H, a 1741 cm⁻¹ las vibraciones corresponden a estiramiento de C=O y las vibraciones a 3303 cm⁻¹ corresponden a estiramiento del OH del ácido carboxílico.

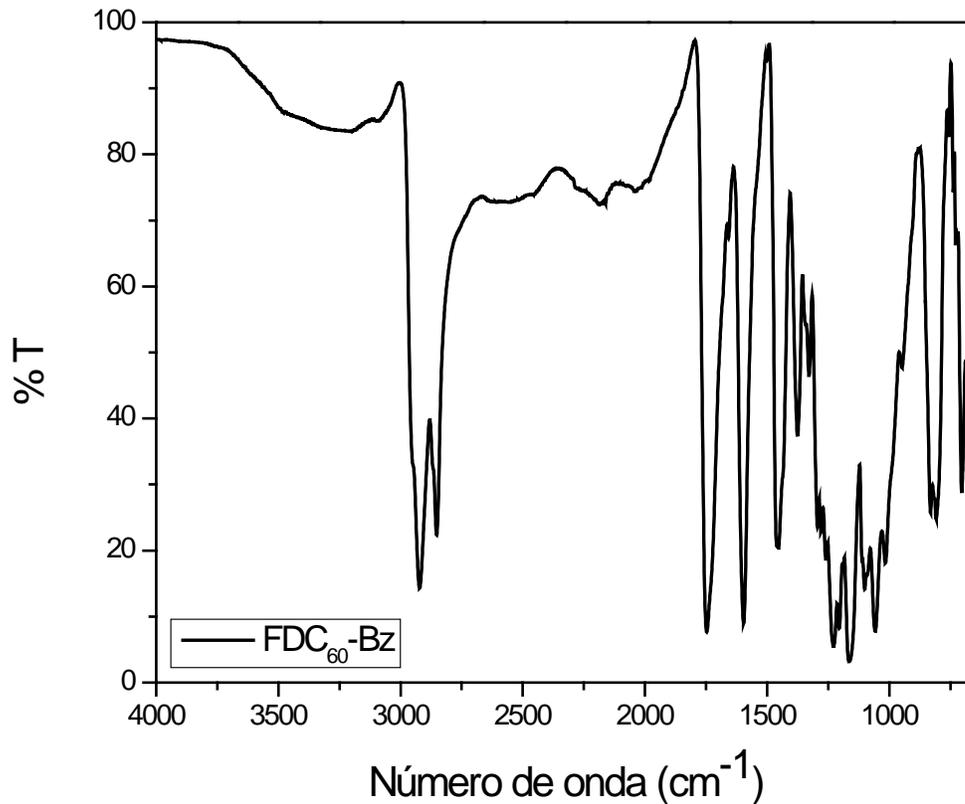


Figura 3.18. Espectro de FTIR de la molécula FDC₆₀-Bz.

Para verificar la homogeneidad así como la morfología de la película LB del derivado FDC₆₀-Bz, se realizó el estudio mediante Microscopía de Fuerza Atómica, la imagen de topografía de la figura 3.19 corresponde a la película LB para 1 capa. El espesor de esta primera capa es de 25 nm, la película es homogénea y la rugosidad promedio que presenta es de 2.38 nm.

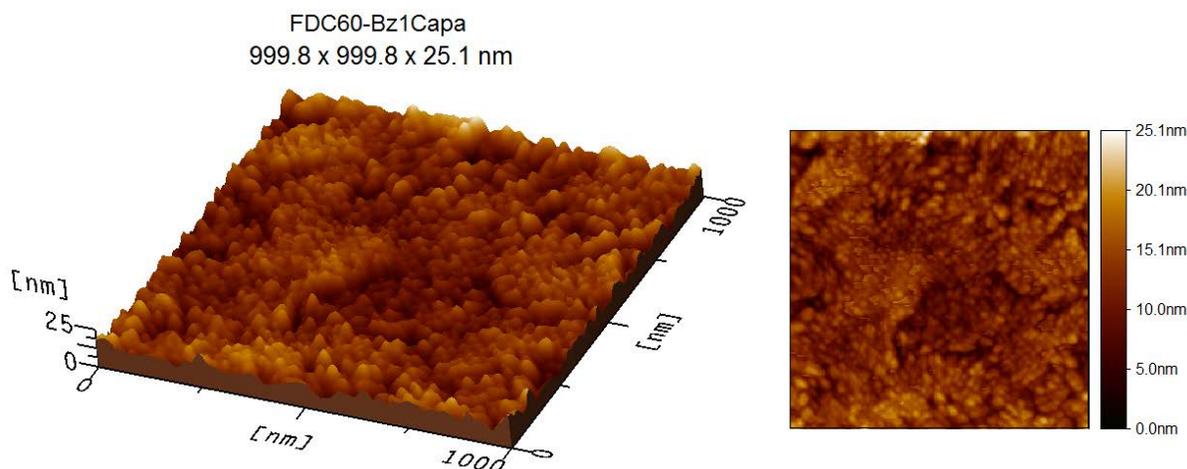


Figura 3.19. Imagen de AFM de topografía del compuesto FDC₆₀-Bz.

3.2. b Películas Langmuir-Blodgett de la molécula FDC₆₀-OPV.

Para este compuesto se realizó un estudio de UV-visible y se obtuvo el espectro de la figura 3.20. En este espectro se pueden observar dos bandas de absorción, en la región UV, se observa una absorción a 326 nm que corresponde a las transiciones electrónicas de $\pi-\pi^*$, mientras que en la región del visible observamos una banda de absorción a 499 nm que corresponde a la primera transición permitida de más baja energía en el fullereno C₆₀ ($\pi-\pi^*$), la cual aparece como una banda ancha a una longitud de onda de 500 nm, misma banda que en el caso del fullereno sin funcionalizar aparece a 407 nm. Las diferencias en la forma de esta banda son una clara evidencia de las posibles interacciones electrónicas entre el sistema de OPV y el fullereno C₆₀ del compuesto FDC₆₀-OPV. Dichas diferencias sugieren también la posible existencia de interacciones electrónicas entre ambos cromóforos (OPV y C₆₀), las cuales pueden deberse a posibles fenómenos de transferencia de electrones y/o energía en la molécula de compuesto.

Para este compuesto se realizó la gráfica de la absorbancia máxima en función del número de capas, en la grafica de la figura 3.21 se observa que a medida que aumenta el número de capas la absorbancia aumenta, lo cual nos indica que hay una buena transferencia de la monocapa al sustrato, además que la razón de transferencia de las películas es de 0.9 a 1.

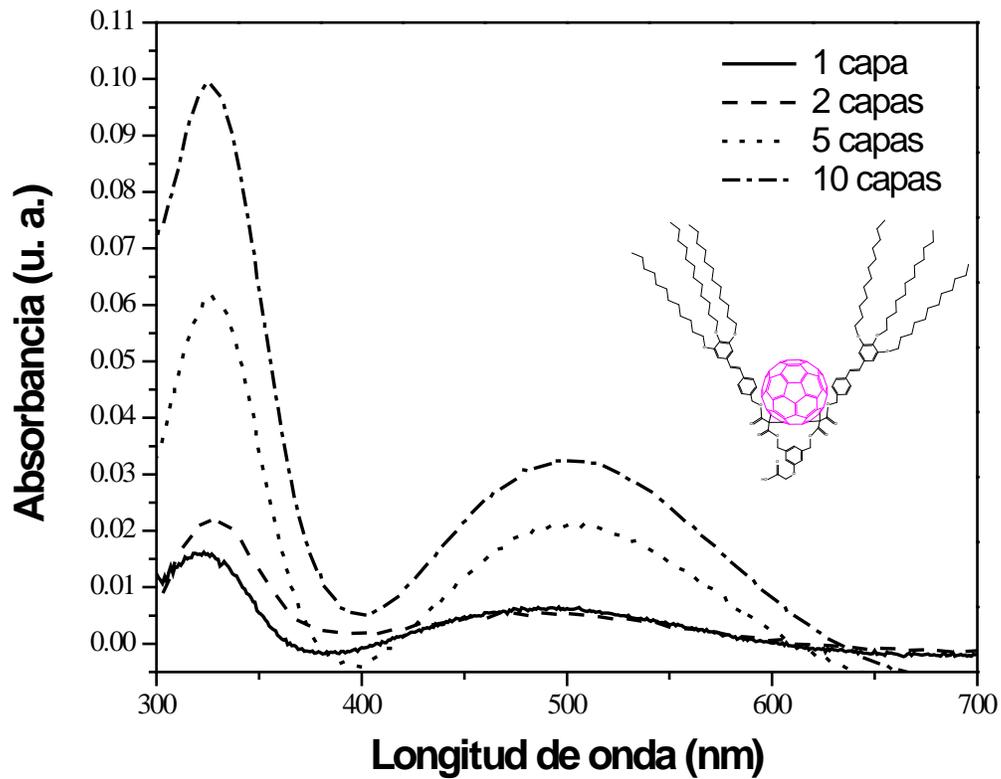


Figura 3.20. Gráfica de absorción UV-visible de la molécula FDC₆₀-OPV.

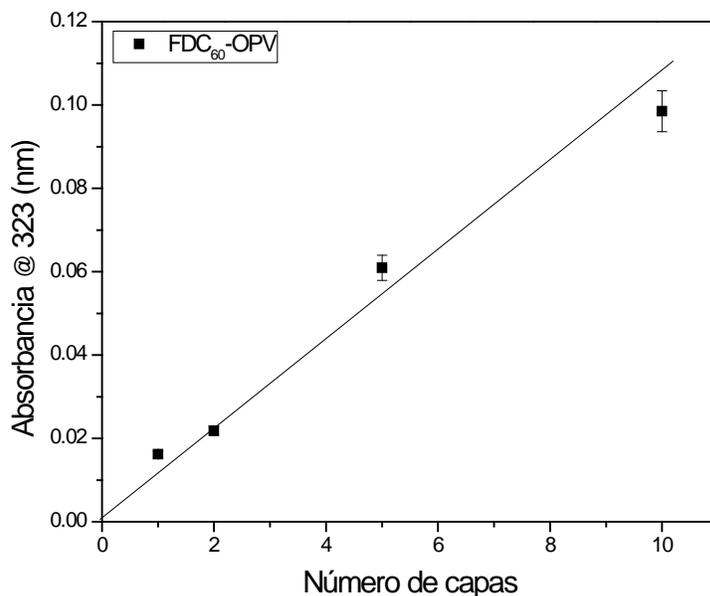


Figura 3.21. Relación entre la absorbancia y el número de capas de la molécula FDC₆₀-OPV.

Para el compuesto FDC₆₀-OPV se realizó un estudio mediante FTIR y en la figura 3.22 se muestra el espectro obtenido, en donde observamos la banda de vibración a 1100 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones del O=COCH₂ a 1250 cm⁻¹ las vibraciones son del O-Ar, las vibraciones a 1480 cm⁻¹ corresponden a los metilos y metilenos presentes en la molécula, mientras que las bandas de vibración a 720 cm⁻¹ corresponde a los enlaces CH₂-CH₂ de las cadenas alifáticas, la banda de absorción a 1750 cm⁻¹ corresponden al grupo C=O, mientras que a 2800 cm⁻¹ corresponden las vibraciones (C=C), a 3500 corresponde a la vibración del OH del ácido carboxílico.

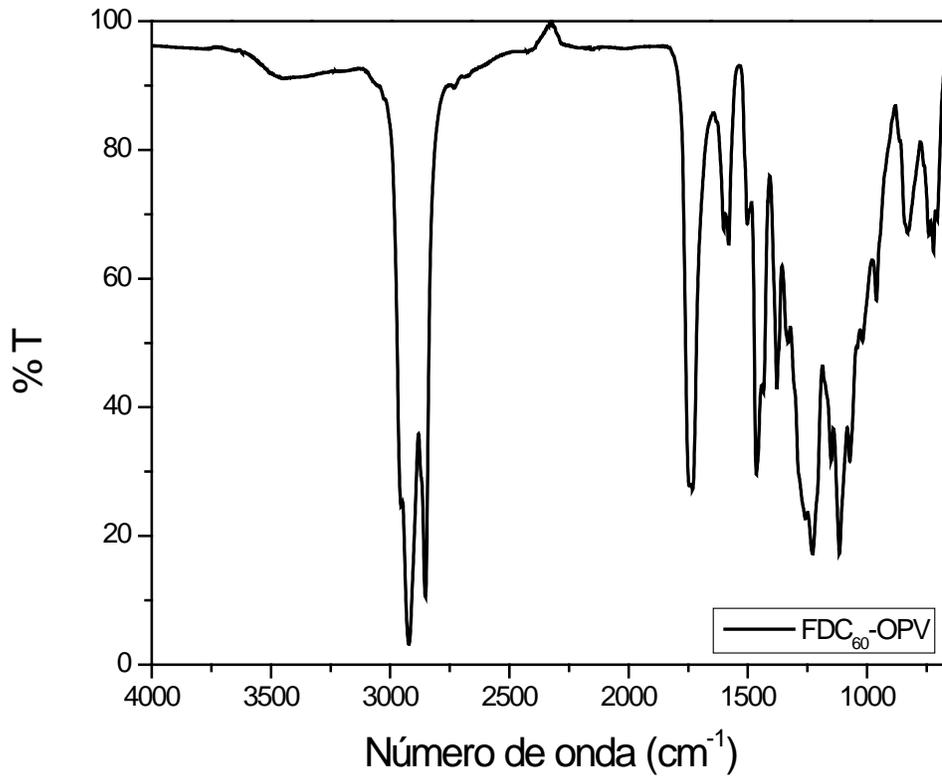


Figura 3.22. Relación entre la absorbancia y el número de capas de la molécula FDC₆₀-OPV.

La homogeneidad de la película LB del derivado FDC₆₀-OPV, se determinó mediante AFM con el modo de tapping, en la figura 3.23 se muestra la imagen de topografía para una capa, los datos de rugosidad promedio de esta película es de 2.51 nm.

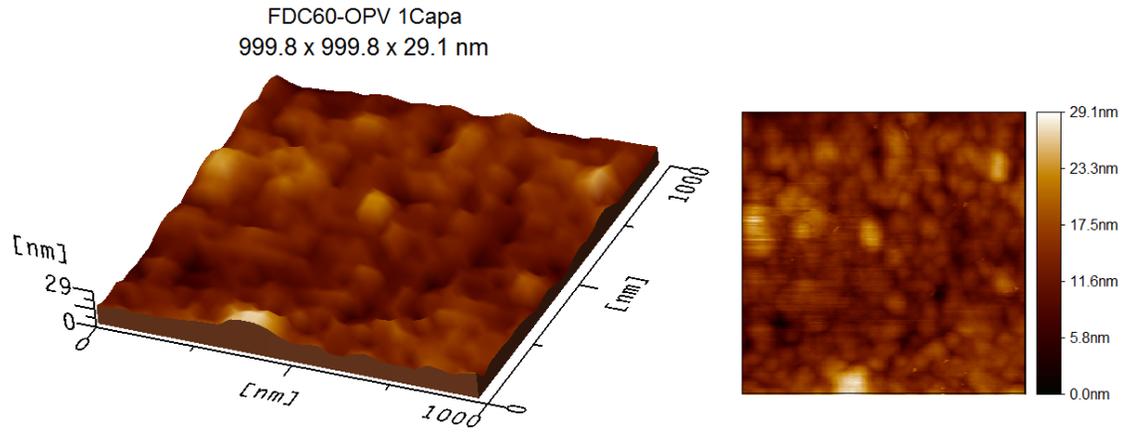


Figura 3.23. Imagen AFM de topografía del compuesto FDC₆₀-OPV sobre un sustrato de vidrio-ITO para 5 capas.

En la figura 3.24 se muestra la imagen de AFM correspondiente al FDC₆₀-OPV para 10 capas, la homogeneidad de la película es buena y la rugosidad promedio del esta película es de 6.72 nm.

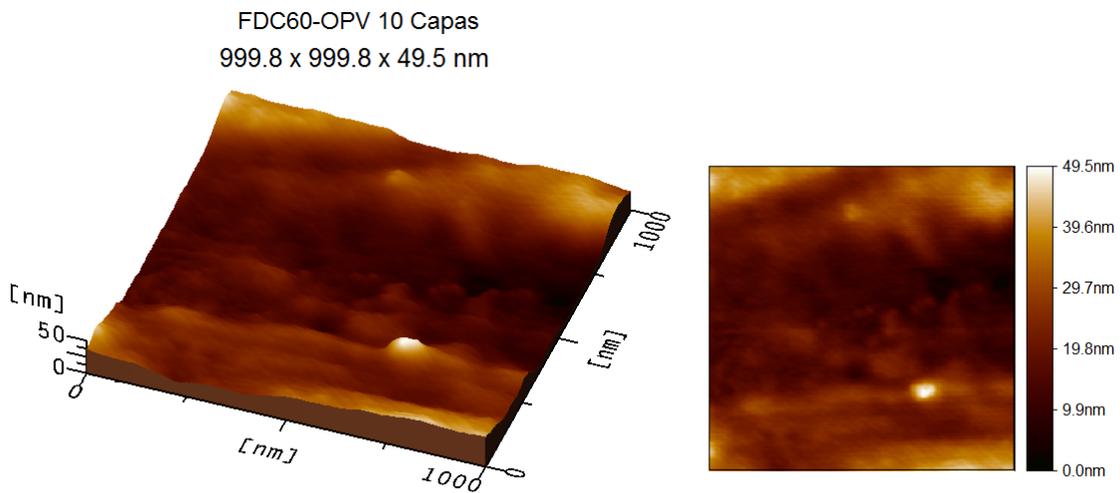


Figura 3.24. Imagen AFM de topografía del compuesto FDC₆₀-OPV sobre un sustrato de vidrio-ITO para 10 capas.

3.2. c Películas Langmuir-Blodgett de la molécula BEHP-co-MEH-PPV.

En la figura 3.25 se muestran los resultados obtenidos mediante UV-visible de la molécula BEHP-co-MEH-PPV, en la grafica se observan absorciones correspondientes a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ del derivado de PPV a 291 nm correspondiente al ultravioleta. Se observa que la absorbancia para una capa es de 0.2667 u.a. para cinco capas la absorbancia disminuye drásticamente esto se atribuye a la formación de agregados o un colapso severo en la monocapa de Langmuir motivo por el cual, ya no hay una buena transferencia al sustrato de vidrio-ITO. Al aumentar el número de capas a 10 la absorbancia ya no aumenta, lo cual indica un crecimiento no lineal e irregular y no homogéneo de las películas LB.

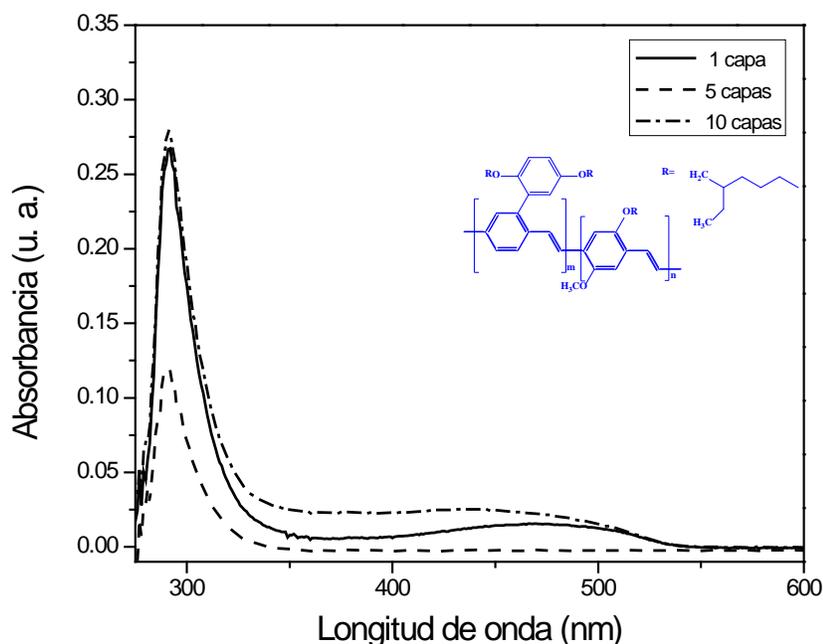


Figura 3.25. Gráfica de absorción UV-visible del polímero BEHP-co-MEH-PPV.

La figura 3.26 corresponde a la grafica de absorbancia en función del número de capas de del compuesto BEHP-co-MEH-PPV, en esta gráfica se observa que la transferencia de las monocapas al sustrato sólido no es lineal, para una capa la transferencia es de 0.26 nm mientras que para cinco capas es de 0.12 nm y para 10 capas la absorbancia es de 0.27 nm, lo que nos indica que la primera monocapa al transferirse directamente sobre el sustrato produce una mayor interacción entre las moléculas y la superficie del sustrato.

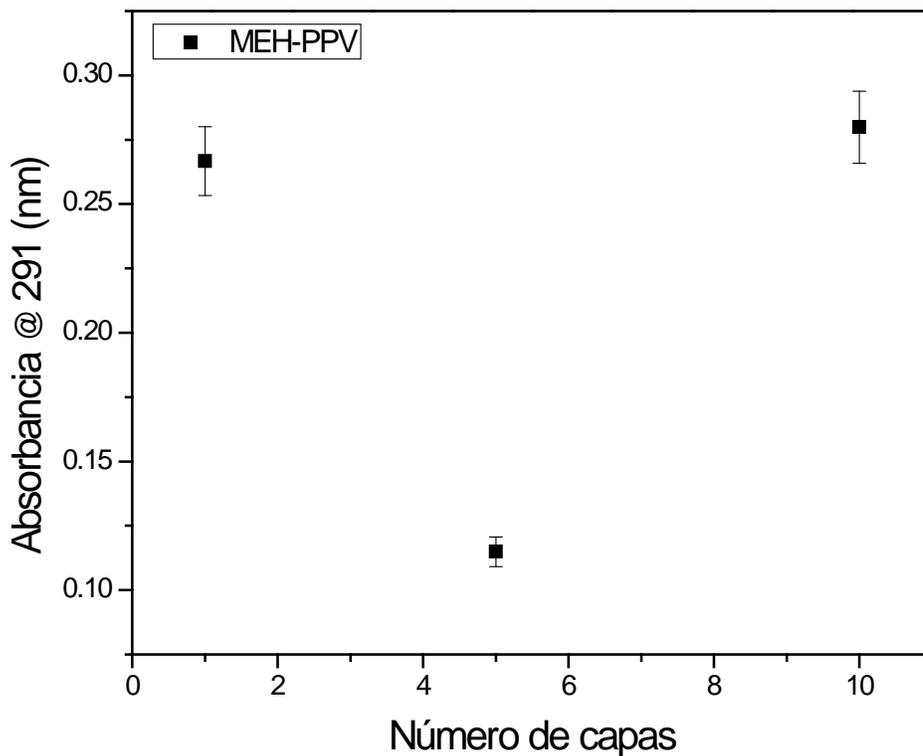


Figura 3.26. Gráfica la absorbancia en función del número de capas del polímero BEHP-co-MEH-PPV.

Mediante AFM se midió la rugosidad promedio de la película LB la cual fue de 2.77 nm para la primera capa del compuesto BEHP-co-MEH-PPV. En la figura 3.27 se muestra la imagen de topografía para este compuesto.

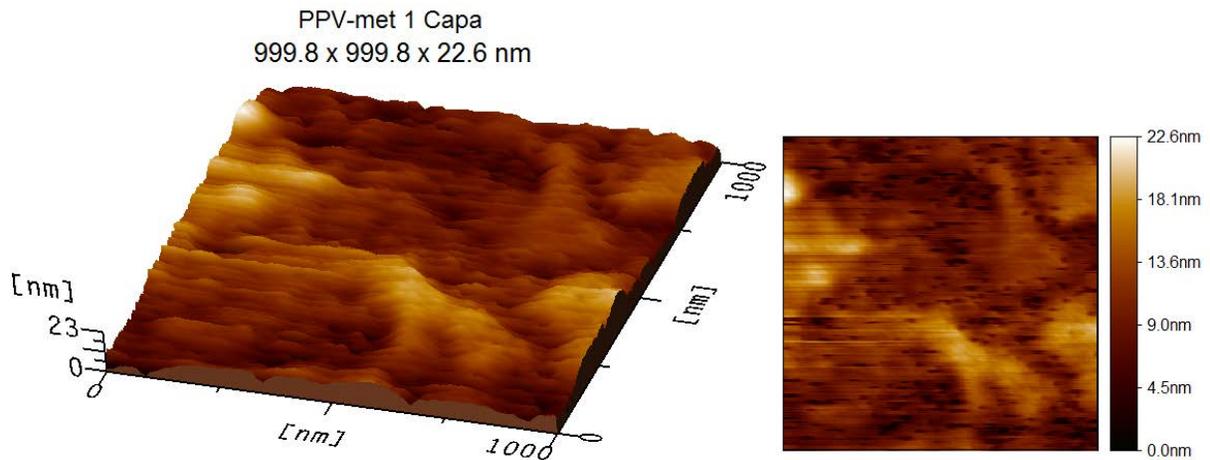


Figura 3.27. Imagen AFM de topografía del compuesto PPV-met para un depósito de 1 capa.

Para el depósito de 5 capas del compuesto PPV- met se obtuvo la imagen de topografía de la figura 3.28, en esta imagen se observa que la homogeneidad de la película es buena, sin embargo los valores de rugosidad obtenidos son de 3.42 nm, mayores a los obtenidos en el depósito para 1 capa.

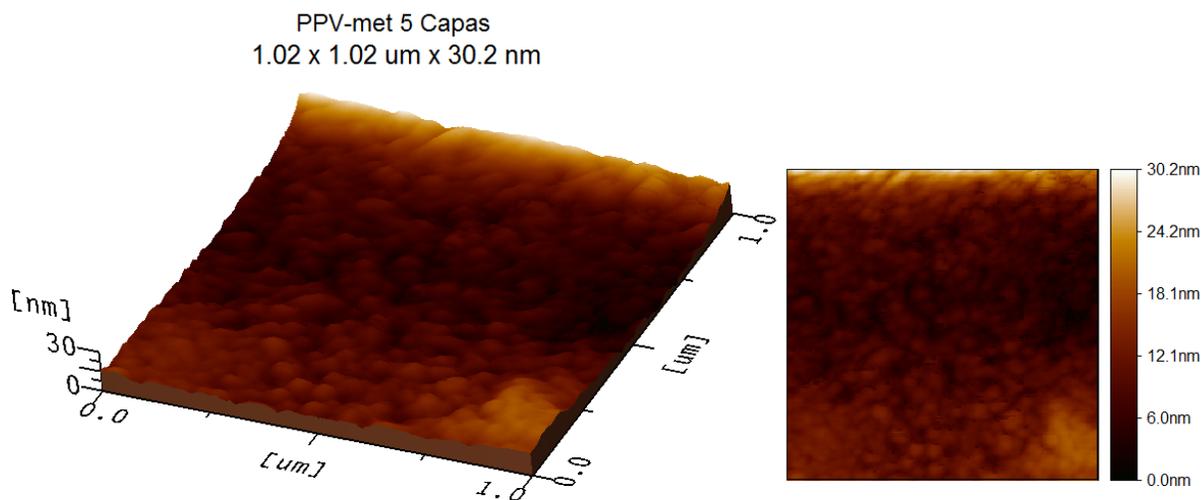


Figura 3.28. Imagen AFM de topografía del compuesto PPV-met para un depósito de 5 capas.

3.3 POTENCIALES APLICACIONES DE LOS DERIVADOS DE FULERENO.

Actualmente se han estudiado diversas moléculas derivadas de fulereno C_{60} , donde varía la naturaleza de los grupos funcionales unidos directamente a la molécula de fulereno C_{60} donde estos derivados generalmente mantienen las características electrónicas de éste, aunque algunas veces se observan algunos cambios entre ellos, los desplazamientos de sus potenciales de reducción debido a la saturación de los dobles enlaces. [69] Esto significa que la afinidad electrónica que presenta el C_{60} normalmente se reduce al ser funcionalizado. Es por este motivo que se decidió hacer un estudio teórico mediante DFT para conocer las propiedades electrónicas de los compuestos con los que se trabajó.

Como referente y punto de comparación tomaremos las propiedades electrónicas del fulereno C_{60} , este compuesto es ideal para aplicaciones optoelectrónicas debido a que entre otras propiedades es un excelente aceptor de electrones. El estudio consistió en hacer un punto simple de la molécula de fulereno C_{60} mediante DFT a un nivel B3LYP/6-31g(d,p). En la figura 3.29 se muestra la forma de los orbitales HOMO y LUMO para el fulereno C_{60} . El HOMO tiene una energía de -5.99 eV mientras que el LUMO presenta una energía de -3.23 eV.

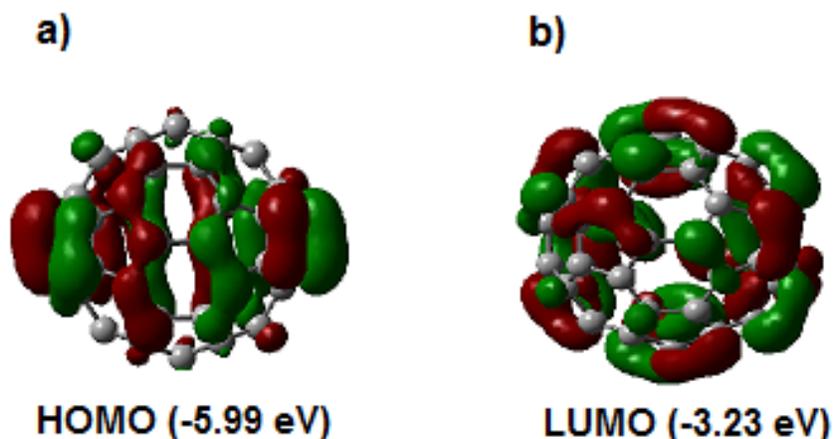


Figura 3.29. Energía del fulereno C_{60} . a) Orbital HOMO y b) orbital LUMO.

En la Figura 3.30 se muestra la energía de los orbitales de frontera HOMO y LUMO del fulereno C_{60} . En este estudio encontramos que el C_{60} a este nivel de teoría presenta un gap de 2.76 eV, el cual es consistente con otros reportes teóricos.

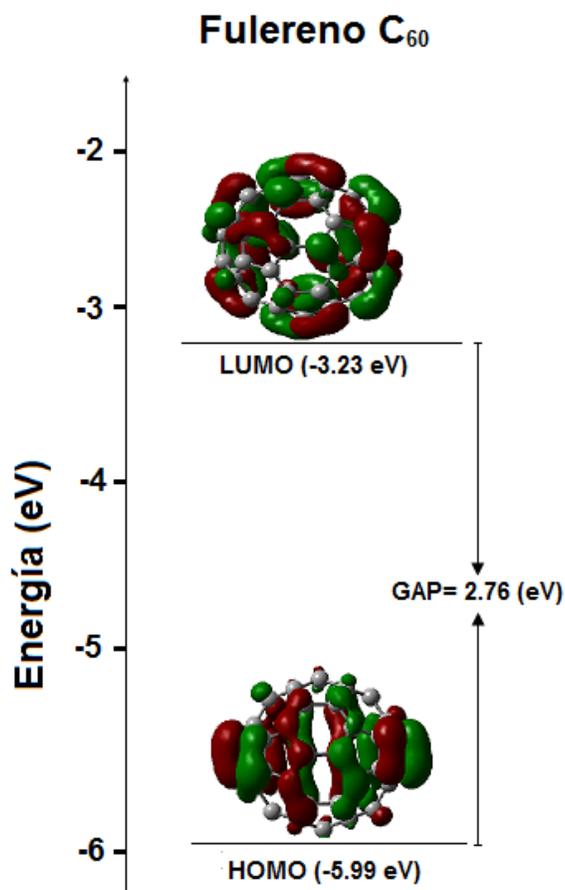


Figura 3.30. Energía del GAP obtenido mediante DFT para el fullereno C₆₀.

Con el fin de ver la viabilidad de nuestro sistema FDC₆₀-Bz en un dispositivo opto- electrónico, se realizó un estudio mediante DFT a un nivel B3LYP/6-31g (d,p) de los orbitales HOMO y LUMO del compuesto FDC₆₀-Bz. En la figura 3.31 se muestra la forma de los orbitales HOMO y LUMO para el compuesto antes mencionado. En la figura 3.31a se muestra el HOMO el cual presenta una energía de -5.65 eV, se observa que el HOMO se encuentra principalmente localizado sobre los bencenos presentes en la molécula, la energía

para el LUMO es de -3.28 eV y se encuentra localizado sobre el fulereno (figura 3.31b), ya que presentan energías similares al triple orbital degenerado LUMO del fulereno C_{60} .

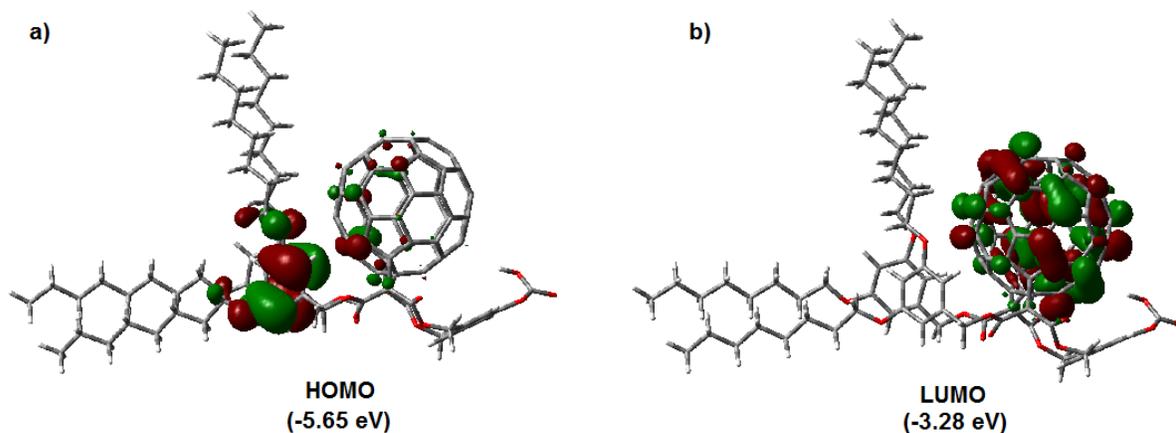


Figura 3.31. Orbitales de la molécula FDC₆₀-Bz. a) Orbital HOMO y b) orbital LUMO.

En la figura 3.32 se muestra a modo de comparación la energía de los orbitales de frontera HOMO y LUMO tanto en el C_{60} como en el FDC₆₀-Bz. En este estudio encontramos que el C_{60} a este nivel de teoría presenta un gap de 2.76 eV mientras que el derivado FDC₆₀-Bz presenta un gap de 2.37 eV, esta combinación de HOMO y LUMO del FDC₆₀-OPV y del fulereno para formar los orbitales moleculares es la que permite que haya una disminución en el gap y por ende una mayor conductividad (figura 3.32)

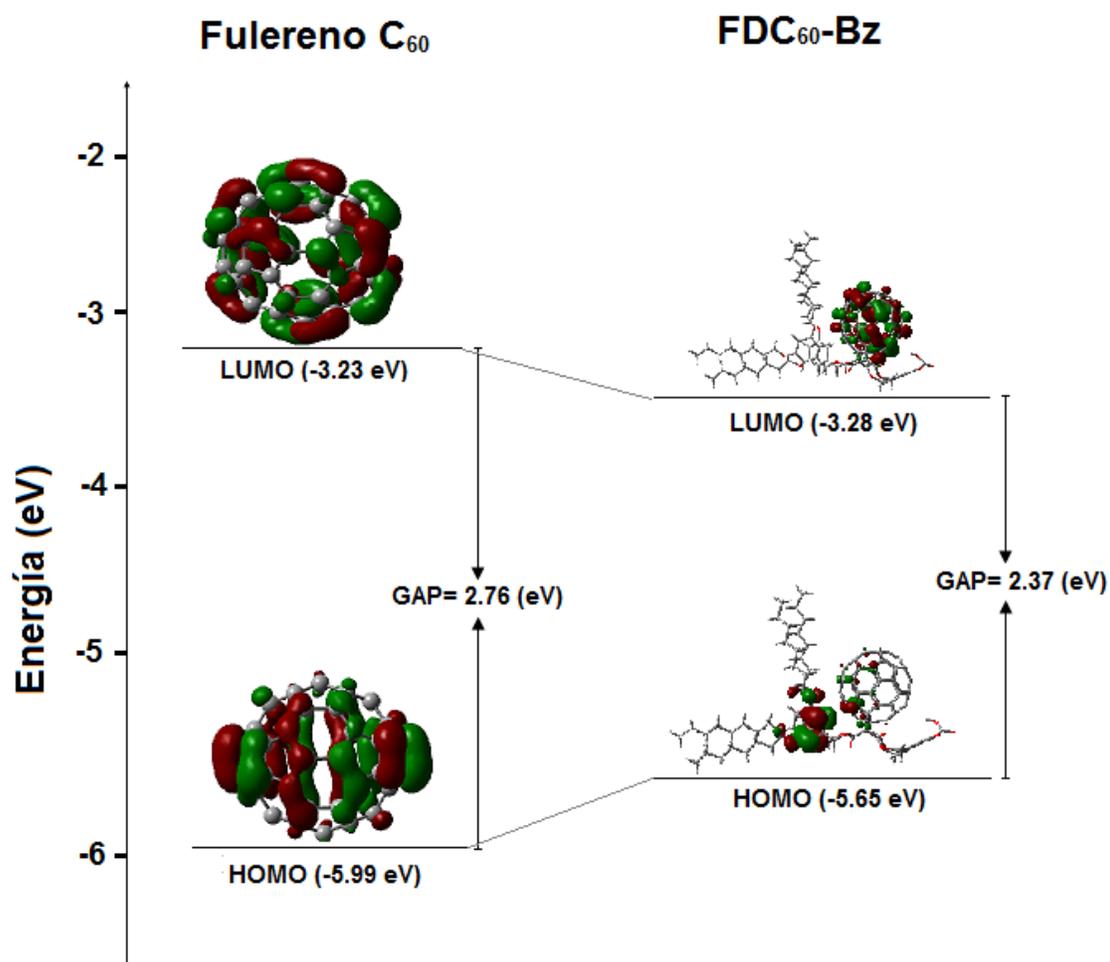


Figura 3.32. Orbitales de la molécula FDC₆₀-Bz. a) Orbital HOMO y b) orbital LUMO

Para el compuesto FDC₆₀-OPV, también se realizó el estudio teórico mediante DFT, en la figura 3.33a se observa el HOMO el cual presenta una energía de -4.38 eV, se observa que el HOMO se encuentra localizado en un extremo de una de las cadenas alifáticas, la energía para el LUMO es de -2.94 eV y se encuentra localizado sobre el fullereno (figura 3.33b), ya que presentan energías similares al triple orbital degenerado LUMO del fullereno C₆₀.

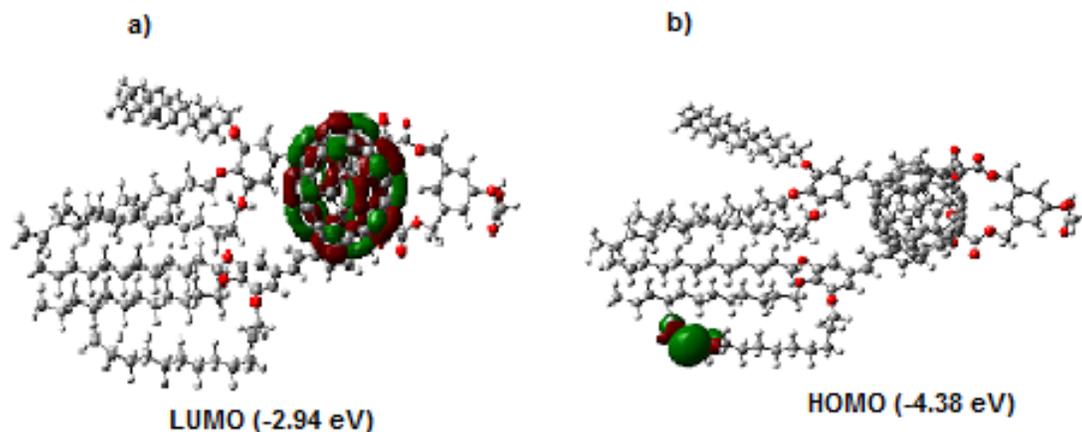


Figura 3.32. Orbitales de la molécula FDC₆₀-OPV. a) Orbital HOMO y b) orbital LUMO.

Como ya se mencionó el fullereno C₆₀ presenta un gap de 2.76 eV, y la molécula FDC₆₀-OPV presenta un gap de 1.44 eV (figura 3.34), esto nos indica que el FDC₆₀-OPV es un mejor semiconductor que el fullereno C₆₀. Este cambio en el gap se debe principalmente a la diferencia entre el HOMO del C₆₀ y del FDC₆₀-OPV y ésta es de 1.61 eV mientras que la diferencia entre el LUMO del C₆₀ y del FDC₆₀-OPV es tan solo de 0.29 eV. Este comportamiento se evidencia claramente en la forma de los orbitales, el HOMO del FDC₆₀-OPV está completamente situado en un extremo de una de las cadenas alifáticas y no sobre el fullereno, situación muy diferente a la ocurrida para el C₆₀ solo. Por su parte, la variación en la forma del LUMO es mínima entre el FDC₆₀-OPV y el C₆₀. El LUMO en FDC₆₀-OPV está situado exclusivamente sobre el C₆₀ y no sobre las cadenas alifáticas, además su forma es muy similar a la obtenida para el C₆₀ solo.

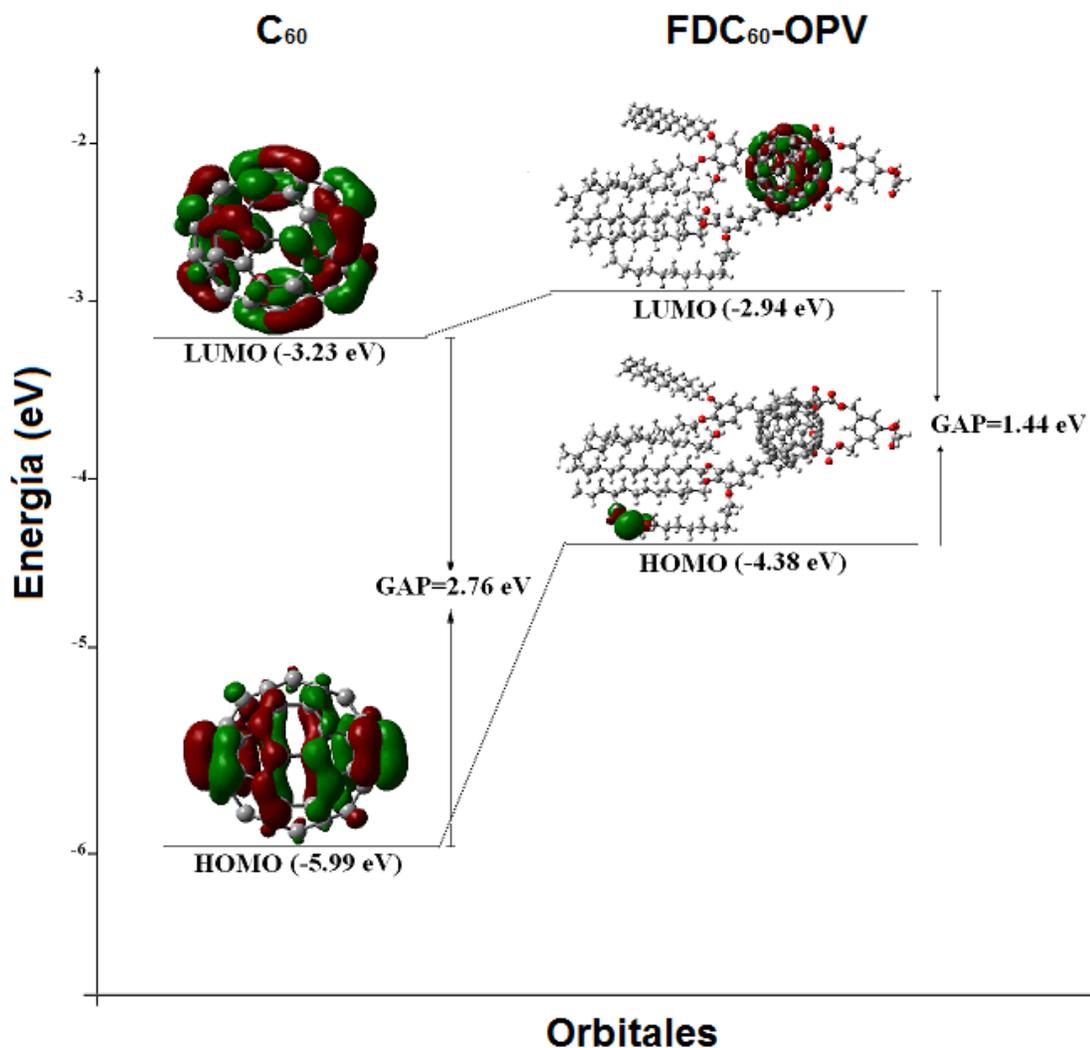


Figura 3.34. Obtención del gap de la molécula FDC₆₀-OPV

Lo anterior *a priori* nos permite deducir que la capacidad aceptora de electrones del C_{60} dentro del derivado no se ha visto afectada, para corroborar esto, se hicieron estudios adicionales de la energía de los orbitales para esta molécula (FDC₆₀-OPV). Para la molécula de fullereno C_{60} calculado a éste nivel de teoría se encuentra una “quíntuple” degenerancia del HOMO con una energía de 5.99 eV, mientras que el LUMO se encuentra

triplemente degenerado con una energía de 3.23 eV. En general, el análisis de orbitales moleculares del FDC₆₀-OPV nos permite concluir que las propiedades del fullereno C₆₀ como aceptor de electrones no se han visto afectadas por la funcionalización realizada sobre la molécula de C₆₀, los principales aspectos que nos permiten concluir que la forma del LUMO (que es el orbital encargado de aceptar electrones) que en el caso del FDC₆₀-OPV esta completamente localizada sobre el fullereno C₆₀ y tiene una forma muy similar a la obtenida para el fullereno C₆₀, esto indica que el fullereno dentro del derivado seria la parte encargada de aceptar electrones externos.

4. CONCLUSIONES

- ❖ Durante el desarrollo de este trabajo se demostró que es posible formar películas Langmuir de los derivados de fullereno FDC₆₀-Bz, FDC₆₀-OPV y del polímero π -conjugado BEHP-co-MEH-PPV y que se caracterizaron por medio de isothermas, curvas de histéresis y microscopía de ángulo de Brewster.
- ❖ Por medio del BAM fue posible observar directamente sobre la interfase agua-aire cómo el estado gaseoso, líquido y sólido forman las monocapas, con las isothermas. Fue posible también determinar la presión a la cual es posible transferir la monocapa a un substrato sólido, es decir, la presión para la cual ésta es homogénea. A través de las curvas de histéresis se determinó que los compuestos formaron monocapas reversibles y por lo tanto estables.
- ❖ Además se calcularon las áreas superficiales experimental y teóricamente. Para los compuestos FDC₆₀-Bz, FDC₆₀-OPV y BEHP-co-MEH-PPV las áreas experimentales fueron de: 180, 240 y 210, respectivamente, todas con unidades de Å²/molécula. Las áreas superficiales calculadas teóricamente para los compuestos FDC₆₀-Bz y FDC₆₀-OPV son: 182 y 244 con unidades de Å²/molécula. Las diferencias entre las áreas obtenidas experimentalmente y aquellos resultados teóricos son, en ambos casos, menores al 2 %. La concordancia de estos resultados

- permitió proponer una posible configuración geométrica de las moléculas en las películas.
- ❖ Para el caso de FDC₆₀-Bz se pudo observar que dos de las cuatro cadenas alifáticas se encuentran orientadas paralelamente a la superficie, se cree que esto se debe a la interacción electrostática entre un oxígeno presente entre dichas cadenas y el fullereno, mientras que las otras dos se mantienen en posición perpendicular a la interfaz debido a la repulsión entre las otras dos cadenas alifáticas orientadas paralelamente.
 - ❖ Para el caso del FDC₆₀-OPV, se puede observar que las cadenas alifáticas de la molécula se orientaron perpendicularmente a la interfase y que el empaquetamiento de la película se lleva a cabo a través de puentes de hidrógeno. Para el caso del FDC₆₀-EG no fue posible obtener películas de Langmuir estables, esto se debe a la pobre interacción de su grupo hidrofílico con el agua, por esta razón, este compuesto fue descartado para continuar con su experimentación. A pesar de que se hicieron las simulaciones para el FDC₆₀-EG y para el BEHP-co-MEH-PPV no hubo convergencia numérica para los métodos empleados.
 - ❖ Una vez que se determinaron las condiciones de depósito adecuadas para la formación de películas de Langmuir, las monocapas se transfirieron a sustratos sólidos de vidrio y de vidrio-ITO (Películas de Langmuir-Blodgett). Se depositaron 1, 5 y 10 capas del compuesto FDC₆₀-Bz, 1, 2, 5 y 10 capas del compuesto FDC₆₀-OPV y 1, 5 y 10 capas del polímero BEHP-co-MEH-PPV, en un sustratos de vidrio y vidrio-ITO.
 - ❖ Por medio de estudios de espectroscopía de UV-Visible, se observó que la absorbancia aumenta casi linealmente cuando el número de películas crece. Por esta

- razón, se concluye que las películas se depositaron adecuadamente sobre los sustratos.
- ❖ Se realizaron estudios de AFM y se observó que topografía de las moléculas sobre los compuestos y puede decirse que ésta son, en general, homogéneas.
 - ❖ Por otro lado, se calcularon teóricamente las energías de los orbitales moleculares y se concluye que el FDC₆₀-OPV presenta mejores propiedades electrónicas puesto que el *gap* entre sus orbitales HOMO y LUMO es de 1.44 eV. Por esta razón, se puede afirmar que éste es un mejor semiconductor que los compuestos FDC₆₀-Bz y BEHP-co-MEH-PPV. Sin embargo, los tres compuestos podrían ser utilizados para aplicaciones electrónicas con compuestos orgánicos, específicamente, en celdas fotovoltaicas orgánicas.
 - ❖ Dadas las condiciones para la formación y debido a las características de las películas de Langmuir, es posible transferir estos compuestos a un sustrato de vidrio y de vidrio-ITO formando películas homogéneas, como trabajo futuro queda pendiente estudiar su incorporación en celdas fotovoltaicas orgánicas, en particular, los tipos y proporciones de mezclas de aceptores y donadores de electrones, si los compuestos deberían depositarse en una mezcla o por medio de películas individuales. Además, para otras posibles aplicaciones de electrónica con compuestos orgánicos deberá determinarse si es posible hacer otros tipos de depósitos, diferentes al tipo Z, en otros sustratos.

5. REFERENCIAS

- [1] D. E. H. Jones. *New Scientist*. **1966**, 35, 245.
- [2] Z. Yoshida, E. Osawa. *E. Aromaticity; Kyoto*. **1971**, 174.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. *Nature*. **1985**, 318, 162.
- [4] J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Lafleur, M. E. Johnson. *Nature*. **1991**, 352, 139.
- [5] R. Taylor, G.J. Langley, H. W. Kroto. *Nature*. **1993**. 366,728.
- [6] A. S. Koch, K. C. Khemani, F. Wuld. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4543.
- [7] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. *Nature*. **1990**, 347, 354
- [8] K. M. Kadish, R. S. Ruoff. *Fullerenes. Chemistry, Physics and Technology*. Wiley Interscience (2000).
- [9] N. F. Goldshleger. *Fullerene Science and Technology*. **2001**, 9 (3), 255
- [10] A. R. Kortan. *Nature*. **1991**, 350, 600.
- [11] W. T. Ford, T. D. Graham. *Macromolecules*. **1997**, 30, 6422.
- [12] A. W. Jensen, A. Khong, M. Saunders, S. R. Wilson, D. I. Schuster. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7303.
- [13] P. A. Troshin, A. Lapinski, A. Bogucki, M. Polomska, R. N. Lyubovskaya. *Carbon*. **2006**, 44, 2770.
- [14] S. A. Lerke, B. A. Parkinson, D. H. Evans, P. J. Fagan. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7807.
- [15] C. Bingel. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957.
- [16] K. M. Kardish, R. S. Ruoff. *Fullerenes. Chemistry, Physics and Technology*. Wiley-Interscience (2000)
- [17] Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978.
- [18] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 593.
- [19] S. Saito, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 20, 2637-2640.
- [20] Y. W. Zhong, Y. Matsuo, E. Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3052.
- [21] Y. Matsuo, K. Kanaizuka, K. Matsuo, Y. W. Zhong, T. Nakae, E. Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5016.
- [22] R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck, G. K. Bonn. *International Journal of Nanomedicine*. **2007**, 2 (4), 639.
- [23] K. Kato, K. Suzuki, K. Shinbo, F. Kaneko, N. Tsuboi, S. Kobayashi, T. Toyoyasu, S. Otha. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, 42, 2526.

- [24] T. Haino, H. Araki, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, T. Fukazawa. *Chem. Commun.* **2002**, 2148.
- [25] a) J. Nelson. *Materials Today*. **2011**, 14, 462. b) Y. Cheng-Hsien, Ch. Jia-Yaw, Y. Pei-Hong, G. Tzung-Fang. *Carbon*. **2007**, 45, 2951.
- [26] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda. *J. Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 11. (b) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- [27] H. Shirakawa, S. Ikeda. *Synth. Metals*. **1980**, 1, (2), 175-184.
- [28] M. Zheng, F. Bai, D. Zhu. *Polymer Adv. Tech.* **1998**, 10, 476.
- [29] D. Vachon, R. O. Angus, F. L. Lu, M. Nowak, Z. X. Liu, H. Schaffer, F. Wudl, A. J. Heeger. *J. Synthetic Metals*. **1987**, 18, 297.
- [30] J. J. Bozell, C. E. Vogt. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2655.
- [31] D. J. Kim, S. H. T. Zyung, J. J. Kim, I. Cho, S. K. Choi. *Macromolecules*. **1996**, 29, 3657.
- [32] M. Rehahn, A. D. Schlütter. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1990**, 11, 375.
- [33] S. Sato, K. Tajima, K. Hashimoto. *Macromolecules*. **2009**, 42, 1785.
- [34] C. J. Neef, J. P. Ferraris. *Macromolecules*. **2000**, 33, 2311.
- [35] (a) P. A. Van Hal, M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, L. H. Slooff, W. J. H. Van Gennip, P. Jonkheijm, R. A. J. Janssen. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 118. (b) L. Lutsen, P. Adriensens, H. Becker, A. J. Van Breemen, D. Vanderzande, J. Gelan. *Macromolecules*. **1999**, 32, 6517.
- [36] T. A. Skotheim, J. R. Reynolds. *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. Tercera Edición. CRC Press. **2007**.
- [37] H. Imahori, Y. Sakata. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445.
- [38] J. F. Eckert, J. F. Nicoud, J. F. Nierengarten. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7467-7479.
- [39] G. Accosi, N. Armaroli, J. F. Eckert, J. F. Nierengarten. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 65-68.
- [40] F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (17), 5340.
- [41] G. Yu. K. Pakbaz, A. J. Heeger. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 3422.
- [42] G. Yu. J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger. *Science*. **1995**, 270, 1789.
- [43] a) M.W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H. J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 263506.
- [44] K. L. Chopra, S. R. Das. *Thin Films Solar Cells*. Plenum Press, N.Y. **1983**.
- [45] L. Eckertová. *Physics of Solid Films*. Plenum Press, N. Y. **1977**.
- [46] N. G. Semaltianos. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 76-83.
- [47] B. Miller, J. M. Rosamilia, G. Dabbagh, R. Tycko, R. C. Haddon, A. J. Muller, W. Wilson, D. W. Murphy, A. F. Hebard. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6291.
- [48] a) V. S. Gevaerts, L. J. A. Koster, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *Appl. Mater. Interfaces*. **2011**, 3, 3252. b) P. G. Nicholson, F. A. Castro. *Nanotechnology*. **2010**, 21, 492001. c) H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1005.
- [49] H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaeffler, A. Hinsch, M. Ch. Lux-Steiner, N. S. Sariciftci. *Thin Solid Films*. **2006**, 511-512, 587.

- [50] G. Janssen, A. Aguirre, E. Goovaerts, P. Vanlaeke, J. Poortmans, J. Manca. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2007**, 37, 287.
- [51] G. L. Gaines. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. John Wiley and Sons, Inc. Ney York **1966**.
- [52] Sauer, G.; Kilo, M.; Hund, M. *Analitycal and Bioanalytical Chemistry*. **1996**, 353, 642-646.
- [53] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [54] A. Ulman. *An Introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self assembly*. Academic Press Inc. **1991**
- [55] Y. S. Obeng and A. J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6279.
- [56] T. Nakamura, H. Tachibana, M. Yumura, M. Matsumoto, R. Azumi, M. Tanaka and Y. Kawabata. *Langmuir*. **1992**, 8, 4.
- [57] M. Maggini, A. Karisson, L. Pasimeni, G. Scorrano, M. Prato and L. Valli, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2985.
- [58] (a) D. M. Guldi, Y. Tian and H. Fendler. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17673, (b) S. Ravaine, C. Mingotaud D. Delhaès. *Thin Solid Films*. **1996**, 284-285, 76. (c) D. Zhu, Ch. Zhu, Y. Xu, Ch. Long, Y. Liu, M. Han, Y. Yao, X. Zhao, X. Xia. *Thin Solid Films*. **1996**, 284-285, 102. (d) J. F. Nierengarten, C. Schall, J. F. Nicoud, B. Heinrich and D. Guillon. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5747.
- [59] Z. Tang, P. A. Padmawar, T. Canteenwala, Y. Gao, E. Watkins, J. Majewski, L. Y. Chiang and H. L. Wang. *Langmuir*. **2006**, 22, 5366.
- [60] F. Cardullo, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, N. Jayaraman, R. M. Leblanc, J. F. Stoddart, S. Wang. *Langmuir*. **1998**, 14, 1955.
- [61] J. F. Nierengarten, J. F. Eckert, Y. Rio, M. P. Carreón, J. L. Gallani, D. Guillon. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9743.
- [62] S. Burghardt, A. Hirsch, N. Medard, R. A. Kachfhe, D. Ausseré, M. P. Valignat, J. L. Gallani. *Langmuir*. **2005**, 21, 7540.
- [63] D. Felder, M. Gutierrez Nava, M. P. Carreón Castro, J.F. Eckert, M. Luccisano, C. Schall, P. Masson, J. L. Gallani, B. Heinrich, D. Guillon, J. F. Nierengarten. *Helvetica Chimica Acta*. **2002**, 85, 288.
- [64] E. Rodríguez-Alba. Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) 2008
- [65] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [66] Hypercube Inc. Gainesville, Florida, USA, 1999.
- [67] F. Cardinalli, J. L. Gallani, S. Schergna, M. Maggini, J. F. Nierengarten. *Tetrahedron Letters*. **2005**, 46, 2969.
- [68] *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. G. L. Gaines Jr. Interscience Publishers. **1966**.
- [69] T. Suzuki, Q. Li, Q. Khemani, K. C. Wuld, F. Almarsson. *Science* **1991**, 254, 122.

APÉNDICE



Incorporation in Langmuir–Blodgett films of an amphiphilic derivative of fullerene C₆₀ and oligo-*para*-phenylenevinylene

V. Álvarez-Venicio^a, M. Gutiérrez-Nava^b, O. Amelines-Sarria^a, E. Álvarez-Zauco^c,
V.A. Basiuk^a, M.P. Carreón-Castro^{a,*}

^a Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Exterior, CU, C.P. 04510, D.F., Mexico

^b CIATEQ, A.C., Centro de Tecnología Avanzada, Circuito de la Industria Poniente Lote: 11, Mza. 3, No. 11, Colonia Parque Industrial Ex Hacienda Doña Rosa, Lerma C.P. 52004, Estado de México, Mexico

^c Facultad de Ciencias, UNAM, Circuito Exterior, C.U., C.P. 04510, D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 October 2011

Received in revised form 11 October 2012

Accepted 12 October 2012

Available online 30 October 2012

Keywords:

Fullerene

Organic photovoltaics

Langmuir films

Langmuir–Blodgett films

ABSTRACT

Langmuir (L) and Langmuir–Blodgett (LB) films of fullerene C₆₀-oligo-*para*-phenylenevinylene (OPV) derivative with six C₁₂H₂₅ aliphatic chains were characterized. For the Langmuir films, isotherms of surface pressure versus molecular area, compression/expansion cycles (hysteresis curves) and Brewster angle microscopic images were obtained. We performed molecular mechanics and density functional theory calculations to determine the molecular and electronic structure of our compound at a water–air interface. We found agreement between experimental and theoretical values for the molecular surface area. LB films of up to ten layers were obtained on glass substrates, and were characterized by ultraviolet–visible spectroscopy. We observed that the absorbance at a wavelength of 326 nm grows almost linearly as a function of the number of layers. Films on glass-indium tin oxide were characterized by atomic force microscopy. We also observed a uniform deposition over the whole area of the scanned substrate. We demonstrated that the fullerene C₆₀-OPV derivative is able to form both L and LB films preventing fullerene aggregation with its aliphatic chains. We suggest that, due to its electron-acceptor properties, the C₆₀-OPV derivative could be used for organic–photovoltaic and organic–electronic applications.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last decade, preparation and study of thin films based on organic materials have attracted great interest in many science and technology fields. The Langmuir technique is an efficient method to prepare molecular monolayers at a water–air interface and then transfer them to a solid substrate (Langmuir–Blodgett film) [1]. A unique feature of this technique is the possibility to obtain well-ordered monomolecular films. It has been demonstrated that LB films can be employed for several nanotechnology applications such as liquid crystal devices [2], semiconductors [3], sensors [4], optoelectronic devices [5,6] and photovoltaic solar cells [7]. Recently, special efforts have been made to manufacture LB films with fullerene C₆₀ derivatives due to their unique electronic properties [8]. One of the main properties of C₆₀ fullerene and its derivatives is their strong electron-accepting ability. According to early theoretical studies, a treble degenerated lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), comparatively low in energy makes C₆₀ behave like an electronegative system accepting up to six external electrons. However, it is well known that most C₆₀ derivatives show decreasing electronegativity as a consequence of the saturation of double bonds (the LUMO energy

increases) thus reducing their excellent capacity to accept electrons, as well as the reactivity of the systems. As the ability to accept electrons decreases, the possibility to incorporate fullerene derivatives in a photovoltaic system diminishes, hence the goal is to investigate whether our fullerene C₆₀-OPV derivative could preserve these properties (Fig. 1).

Several research groups have prepared stable monolayers of fullerene C₆₀ derivatives. Maggini et al. [9] synthesized a series of fulleropyrrolydines and showed that the amide head group can give hydrophilic properties to a C₆₀ molecule. As a result, the quality of LB films was improved in comparison to pristine fullerene C₆₀. Also, the authors demonstrated that functionalized fullerene can form stable LB films. In order to afford stable films at the water–air interface, other researchers undertook the synthesis of fullerene derivatives with aliphatic substituents [10–13] and polyethylene glycol chains [14]. Subsequently, Cardullo et al. [15], Nierengarten et al. [16], and Burghardt et al. [17], employed fullerodendrimers and demonstrated the importance of hydrophilic groups as the main moieties responsible for attractive interactions at the water–air interface, which prevent fullerene aggregation in the monolayer. All these results have demonstrated the advantages of working with functionalized fullerene compounds in the LB film formation process. But it has been observed that the properties of functionalized fullerene compounds may be modified by the chemical composition of functional groups added to C₆₀ molecules. Therefore, it is necessary to

* Corresponding author. Tel: +52 55 56 22 46 74; fax: +52 55 56 26 22 33.
E-mail address: pilar@nucleares.unam.mx (M.P. Carreón-Castro).

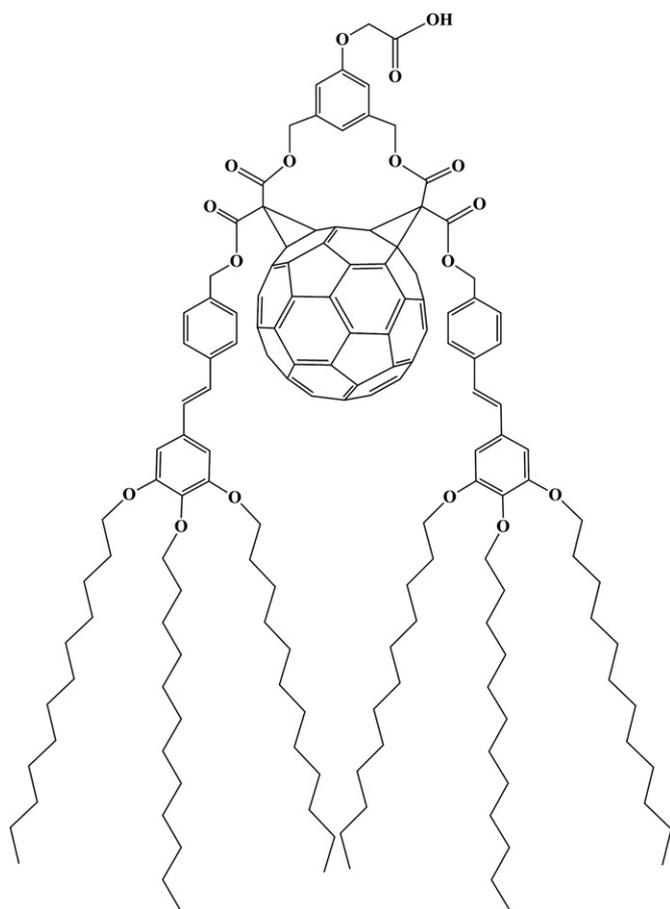


Fig. 1. Fullerene C_{60} -OPV derivative.

characterize the C_{60} fullerene derivative to verify electronic and optical properties.

In this paper, we report the characterization of a fullerene C_{60} -oligo-*para*-phenylenevinylene (OPV) derivative, which has a hydrophilic carboxylic acid head group and six aliphatic chains ($C_{12}H_{25}$) as hydrophobic groups. By investigating its amphiphilic character, we prepared Langmuir monolayer and Langmuir-Blodgett films and characterized them using several techniques, including Brewster angle microscopy (BAM), ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). We also performed theoretical calculations with molecular mechanics (MM+) and density functional theory (DFT), in order to determine the molecular and electronic structure of our compound at the water-air interface.

2. Experimental part

2.1. Materials

The fullerene C_{60} -OPV derivative was prepared using a method reported elsewhere [18]. The synthesis of this compound is achieved in four stages. At first, we synthesized the π -conjugated system, which has one oligo-*p*-phenylenevinylene unit (OPV) in its structure and is bound to three aliphatic chains (C_5H_{12}). The second stage consists of synthesizing an A_2B type monomer. This monomer has two benzyl-alcohol groups. In a third stage, we obtained a bis-malonate using an esterification reaction with OPV and the monomer in a 1:2 proportion. Finally, we functionalized fullerene C_{60} with the bis-malonate. The C_{60} -OPV fullerene derivative has six aliphatic chains with a length of $C_{12}H_{25}$, two OPV units which are tied to fullerene and one monomer A_2B type which has

one carboxylic acid as a functional group. Due to its amphiphilic configuration, this compound is suitable to form L or LB films. The magnetic nuclear resonance (1H MNR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of fullerene C_{60} -OPV derivative presented in [18] are:

Fullerene C_{60} -OPV derivative 1H MNR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ (mpp) = 0.87 (t, 18H, CH_3); 1.27 (s, 108H, CH_2); 1.78 (m, 12H, CH_2); 4.01 (m, 12H, CH_2); 4.59 (s, 2H, CH_2); 5.01 (d, 2H, CH_2); 5.23 (d, 4H, CH_2); 5.64 (d, 2H, CH_2); 6.72 (s, 4H, CH Ar); 6.84 (s, 2H, CH Ar); 6.98 (d, 4H, CH); 7.02 (s, 1H, CH Ar); 7.37 (d, 4H, CH Ar); 7.58 (d, 4H, CH Ar).

FTIR (LB-film) ν cm^{-1} : 1255 y 1224, (O-Ar); 1719, 1145 y 1114 ($O=COCH_2$); 1569 ($C=C$); 1719, 3506, 1296 y 957 ($COOH$).

As an organic solvent we used HPLC grade chloroform ($CHCl_3$) purchased from Aldrich without further purification.

2.2. Preparation of Langmuir films

The spreading solution was prepared in chloroform at a specific concentration of 1 mg mL^{-1} . ASTM type 1 ultra-pure water (Milli-Q system, 18.2 M Ω cm and simplicity 185, both from Millipore) was used for the subphase [19]. Studies on the monolayer were carried out with a KSV 5000 trough system 3 (KSV Finland), slowly spreading suitable amount of solution on the water surface with a microsyringe (100 μ L). After spreading, a monolayer was maintained for 10 min at room conditions for solvent evaporation. Thereafter it was symmetrically compressed with a barrier speed of 5 mm min^{-1} . The surface pressure measurement was performed according to the Wilhelmy method at $25\text{ }^\circ\text{C}$. Finally, the stability of monolayers was studied through repetitive compression-expansion processes (hysteresis loops) without exceeding the collapse pressure.

2.2.1. Characterization of Langmuir films through BAM

The quality of the Langmuir films was monitored by BAM using a Mini BAM-Plus system from Nanofilm Technology GmbH (Germany). This system is equipped with a 660 nm laser source working at 30 mW. The film quality observations were made at the Brewster angle (around 53.15° for an air-water interface) incidence. During these experiments, high resolution images were directly acquired from the system with the built-in CCD camera connected to a NIMA trough device (Model: 6222D, UK) for image acquisition.

2.2.2. Theoretical calculations

To find the most probable structural conformation of the fullerene C_{60} -OPV molecule in the monolayer, theoretical DFT calculations were performed. The molecular geometry was optimized by using DFT B3LYP [20] in conjunction with the 3-21 G basis set. The structure obtained by spontaneous optimization had a large molecular area, since this type of calculations cannot account for the packing effects in a thin film. In order to solve this problem, the angles between the aliphatic chains and fullerene C_{60} moiety were modified to produce a more compact and realistic input structure, matching the densely packed molecules in the film. The resulting structure was again optimized with molecular mechanics calculations in order to find the equilibrium geometry. The MM+ calculations were carried out using the Hyperchem 6.03 program [21], while the molecular electronic structure was calculated at a single point at DFT/B3LYP levels theory with the 6-31 g (d, p) basis set. These calculations on DFT were carried out with the GAUSSIAN 09 program package [22].

2.3. Preparation of LB films

The Langmuir monolayers obtained from amphiphilic fullerene C_{60} -OPV derivative were transferred onto solid substrates using the Langmuir-Blodgett technique with a vertical lifting method. The transfer ratio value obtained was 1 ± 0.1 . The LB films were then deposited at $23\text{ }^\circ\text{C}$, using $35 \times 13 \times 1\text{ mm}^3$ glass and glass-indium tin oxide

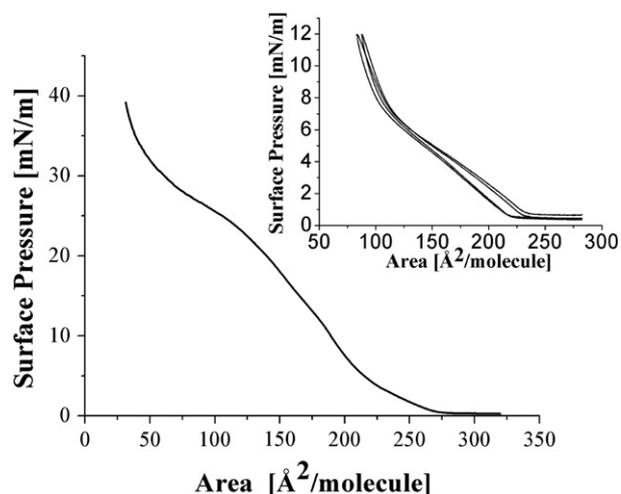


Fig. 2. Surface pressure-area isotherm of fullerene C_{60} -OPV derivative (compression rate, 5 mm min^{-1}) obtained after spreading $100 \mu\text{L}$ of the compound in CHCl_3 (1 mg mL^{-1}) on water. Inset shows reversibility of two successive compression–expansion cycles.

(ITO) as substrates. All glass and glass-ITO slides were successively treated with a sulphochromic mixture solution, ultrapure water, ethanol (Aldrich, reagent grade) and finally chloroform (Aldrich, reagent grade). They were subsequently stored under clean, dry conditions until deposition. Finally, Z-Type multilayer structures with $n=1, 2, 5$ and 10 layers were prepared through the vertical deposition method (extraction process only) at a target pressure in the range of $0\text{--}50 \text{ mN m}^{-1}$ and a dipping speed of 5 mm min^{-1} , waiting 10 min between successive dipping cycles in order to evaporate the trapped subphase.

2.3.1. Spectroscopic characterization of LB films

UV–vis spectra of glass-ITO slides with LB films were obtained with a double beam Varian Cary 100 Fast-Scan spectrophotometer using a glass-ITO slide without LB film as a reference.

2.3.2. Characterization of the LB film surface

AFM images of LB films deposited on glass-ITO substrates were acquired using a JEOL-JSPM-5200 microscope, configured to work in acoustic mode with a silicon tip and a resonance frequency of 318 kHz (NanoSensors). Scans were performed at room temperature and atmospheric pressure.

3. Results and discussion

3.1. Langmuir monolayer surface

3.1.1. Langmuir isotherm

Langmuir films of fullerene C_{60} -OPV derivative were prepared and characterized by measuring the isotherm of surface pressure versus molecular area (Π/A), and Brewster angle microscopy observations.

The isotherm recorded at $23 \text{ }^\circ\text{C}$ is shown in Fig. 2. It exhibits a gas phase behavior at a surface pressure lower than 0.5 mN m^{-1} with a molecular area ranging from $275 \text{ } \text{Å}^2$ to $325 \text{ } \text{Å}^2$. This gas phase is then followed by a transition to a liquid phase at a surface pressure between approximately 0.5 mN m^{-1} and 7 mN m^{-1} , which corresponds to a molecular area from $275 \text{ } \text{Å}^2$ to $200 \text{ } \text{Å}^2$. When the surface pressure rose from approximately 7 mN m^{-1} to 23 mN m^{-1} we observed a first solid phase, where the molecular area extrapolated at zero surface pressure was approximately $240 \pm 6 \text{ } \text{Å}^2$. This molecular area agreed with the value of $244 \text{ } \text{Å}^2$, calculated with molecular modeling at the B3LYP/3-21G theoretical level. Fig. 2 also showed an increase in the surface pressure above 23 mN m^{-1} corresponding to a rearrangement of the molecules at the water–air interface.

The hysteresis study showed that the Langmuir monolayer of fullerene C_{60} -OPV derivative exhibits reversibility upon successive compression/decompression cycles, as long as the collapsed pressure of $\Pi_c \approx 45 \text{ mN m}^{-1}$ is not exceeded (hysteresis curve in Fig. 2 inset). This observation clearly indicates that the six aliphatic chains are capable of preventing the formation of aggregates due to strong fullerene–fullerene interactions, similarly to other previously reported amphiphilic fullerene derivatives [23].

Brewster angle microscopy observations, shown in Fig. 3, confirm the good fullerene derivative film quality. Indeed, when the surface

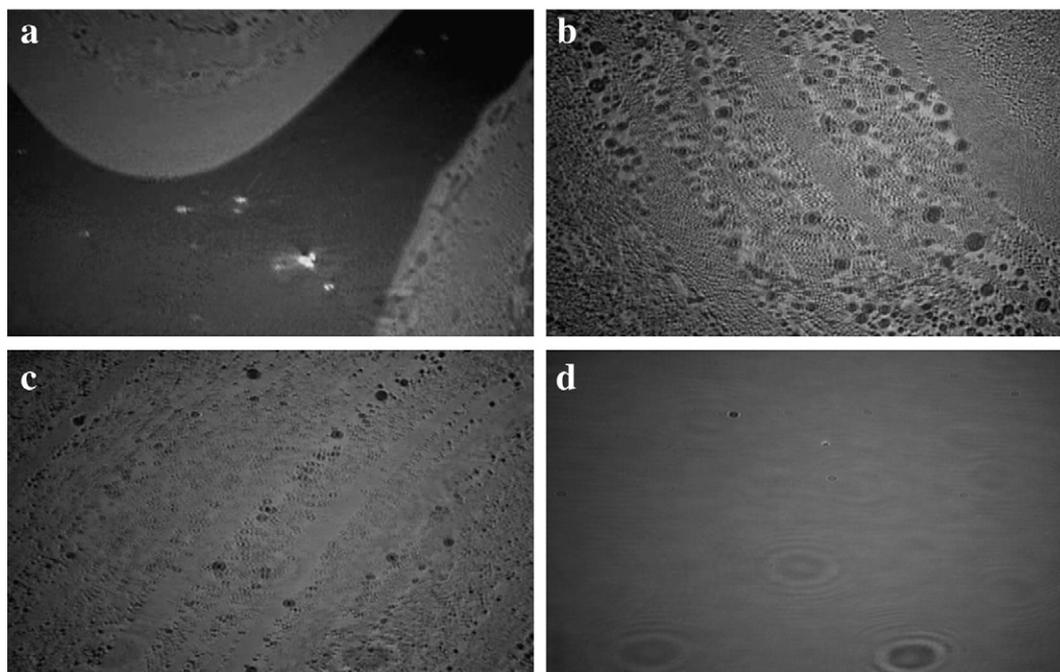


Fig. 3. Angle Brewster Microscopy images of fullerene C_{60} -OPV derivative prepared in CHCl_3 solution of 1 [mg/mL] . Langmuir films under different surface pressures. (a) 0.5 mN/m , (b) 2.5 mN/m , (c) 7.5 mN/m , and (d) 12 mN/m . Width size; $500 \mu\text{m}$.

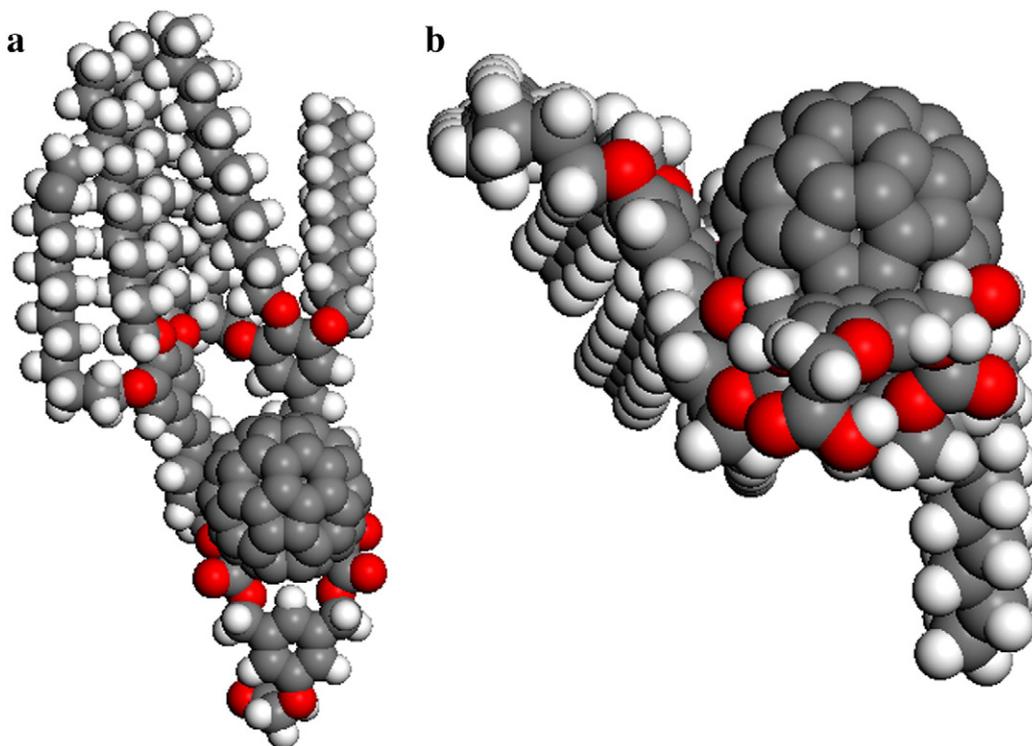


Fig. 4. Fullerene C_{60} -OPV derivative structure was optimized using DFT. a) Lateral and b) frontal view.

pressure starts to increase slowly at 280 \AA^2 (as shown in Fig. 2), large islands form throughout the surface (Fig. 3a). These aggregates then disappear with further compression, giving rise to the formation of irregular shaped domains dominated by small circles through which the water phase can be observed (Fig. 3b and c). Finally, the islands transform upon greater compression into a continuous and homogeneous Langmuir film (Fig. 3d).

3.1.2. Theoretical calculations

In order to find the equilibrium structure and the electronic properties of fullerene C_{60} -OPV derivative, we ran a series of MM+ and DFT

calculations. Initially, the structure was optimized at a DFT B3LYP/3-21 g level and then re-optimized through MM+ to adjust the angles between the aliphatic chains and C_{60} , and to obtain an equilibrium structure under these conditions (Fig. 4a and b). The theoretically calculated area of 244 \AA^2 agreed with the area of L-film obtained experimentally.

One possible way of packing our molecules at the air–water interface for the Langmuir monolayer is shown in Fig. 5. In this structure, the carboxylic group is oriented toward the water surface due to its hydrophilic character, very likely forming hydrogen bonds with water molecules. Also, this structure is stabilized by the formation of an

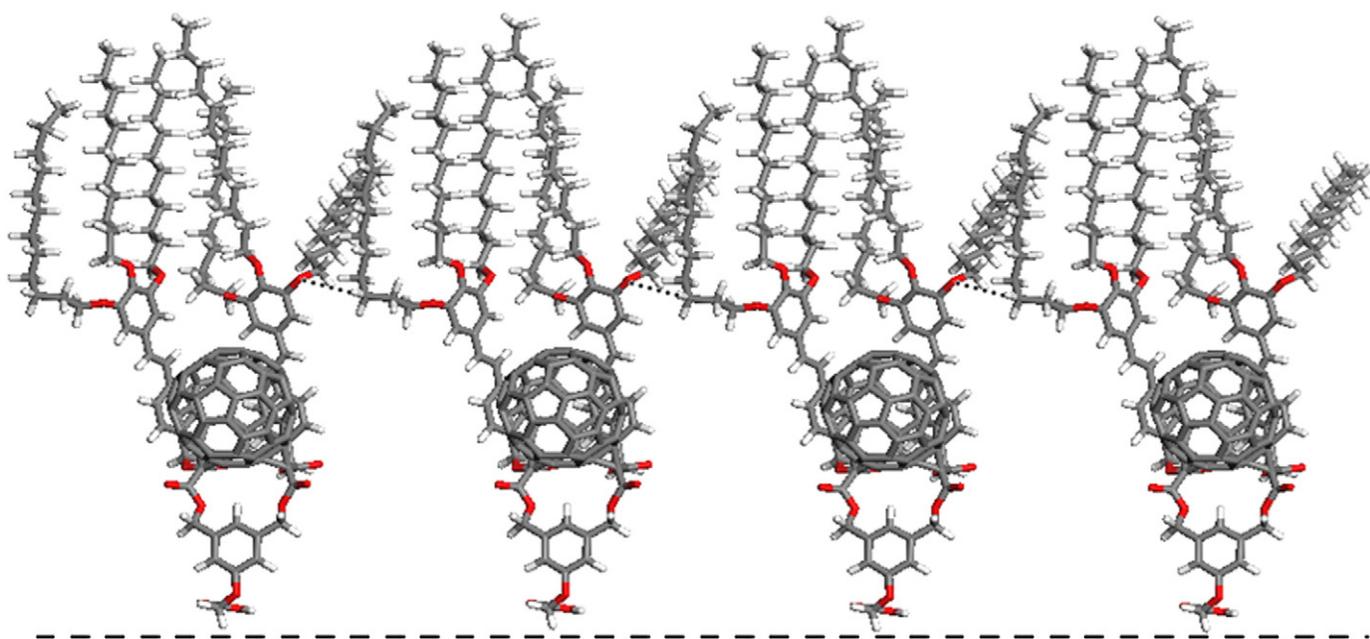


Fig. 5. Possible packed configuration at water–air interface, determined by molecular modeling.

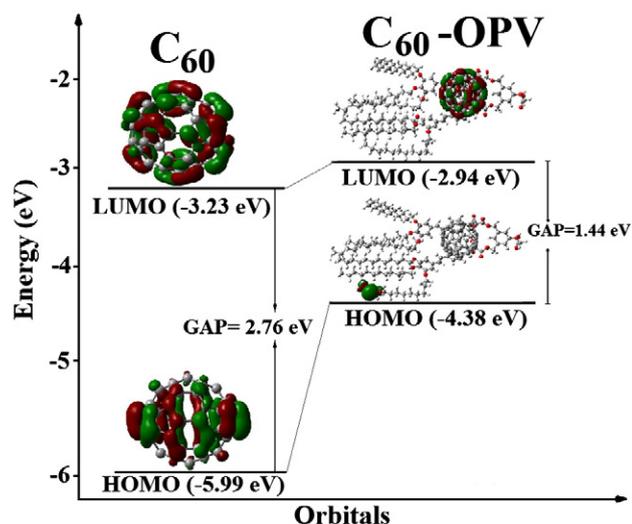


Fig. 6. Change in the HOMO–LUMO gap between fullerene C_{60} –OPV derivative and C_{60} fullerene is mainly due to the variation in the HOMO, while the LUMO energy is almost the same in both systems.

intramolecular hydrogen bond (dashed line). On the contrary, aliphatic chains become more distant from the water surface. This observation suggests that the six aliphatic chains are capable of preventing aggregation due to efficient fullerene–fullerene interactions [19].

Electronic properties of the fullerene C_{60} –OPV molecule were calculated and compared with the properties of fullerene C_{60} calculated at the same theoretical level. A single-point calculation was performed on the equilibrium structure (Fig. 4a) using DFT at the B3LYP/6-31 g level. Fig. 6 shows the comparison between the energy and the shape of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO) in fullerene C_{60} and in fullerene C_{60} –OPV derivative. It is well known that HOMO and LUMO play a predominant role in chemical reactivity [24]. A large HOMO–LUMO gap can be associated with high kinetic stability because it is not favorable from an energy standpoint to adding electrons to a high-lying LUMO, and to extracting electrons from a low-lying HOMO and vice versa. The theoretical calculations showed that the fullerene C_{60} –OPV derivative had a smaller HOMO–LUMO gap than C_{60} and also a higher dipole moment (C_{60} dipole moment is 0), which indicates that the addition of aliphatic chains can make the fullerene cage reactive (Table 1). It can be noticed that the gap obtained for C_{60} agrees with results of previous research at the same theoretical level [25,26]. As seen in Table 1, the theoretical calculations show that fullerene C_{60} has a five-fold degenerated HOMO and

trebly degenerated LUMO. However, in the fullerene C_{60} –OPV derivative the HOMO–LUMO orbitals partially lose their degeneracy. These changes were more pronounced for HOMO.

The variations in the HOMO–LUMO gap between the fullerene C_{60} –OPV derivative and fullerene C_{60} are mainly due to the changes in the HOMO value; otherwise, the LUMO value changed little. Indeed, the difference between the HOMO energy of fullerene C_{60} and fullerene C_{60} –OPV derivative is 1.61 eV, while for LUMO it is only 0.29 eV. This difference can be seen in the form of the orbitals. The HOMO of fullerene C_{60} –OPV derivative is entirely located at the end of one aliphatic chain, in contrast with the HOMO on a single fullerene C_{60} molecule, while the variation in the form of the LUMO is minimal and is located exclusively on the fullerene C_{60} molecule in both systems. Besides, taking into account that the higher HOMO energy corresponds to the more reactive molecule in the reactions with electrophiles, while lower LUMO energy is essential for molecular reactions with nucleophiles, we can conclude that fullerene C_{60} –OPV derivative has a good performance as an electrophile (electron acceptor) almost equal to that of fullerene C_{60} , but it is a better nucleophile than fullerene C_{60} .

3.2. Langmuir–Blodgett films

The quality of LB films deposited onto glass and glass-ITO slides was determined by plotting their absorption level at 326 nm as a function of the number of layers. Indeed, Fig. 7 shows an increase of absorption at that particular wavelength in the UV–vis absorption spectra that is approximately linear (Fig. 7 inset). This indicates an efficient transfer of the monolayers on the glass substrate.

From AFM scans we observed that the amount of deposited material provokes little change in the morphology of the films. It is clear that the deposition of one and two layers of the fullerene C_{60} –OPV derivative is uniform over the entire area of the substrate that was scanned. Topography analysis (Fig. 8a and c) presents a typical surface of ITO coating on glass, and that fullerene C_{60} –OPV derivative conforms to the substrate, since a similar morphology is observed for one or two deposited layers. Roughness measurements of films ($R_a = 4.61$ nm and $R_a = 10.8$ nm for one and two layers respectively) agree with the roughness of the pristine glass-ITO substrate. Considering the AFM phase images, it is inferred that the principal interaction occurs between the substrate and the AFM tip. Nevertheless, suitable differences observed in Fig. 8b and d are a consequence of the thickness of the deposited fullerene derivative, where the most uniform interactions correspond to the two layered film (Fig. 8d). The AFM analysis also supports the finding that the whole area is covered by fullerene C_{60} –OPV derivative.

Table 1
Results of B3LYP/6-31 g calculations.

	Total dipole moment (debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)
C_{60} –OPV fullerene derivative	7.82	–5.33 (HOMO–4) –5.21 (HOMO–3) –5.10 (HOMO–2) –5.01 (HOMO–1) –4.38 (HOMO)	–2.94 (LUMO) –2.69 (LUMO+1) 2.62 (LUMO+2)	1.44
C_{60}	0	–5.99 (five-fold degenerate)	–3.23 (triply degenerate)	2.76

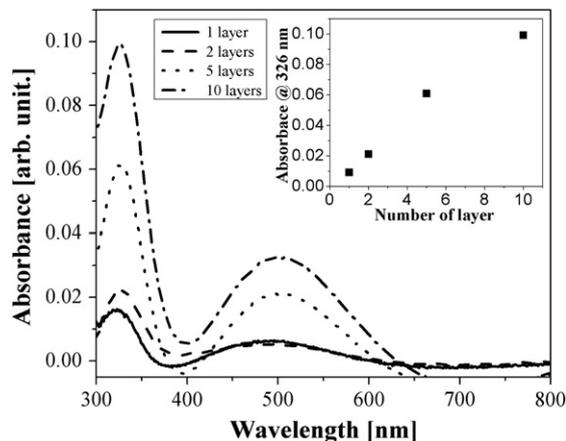


Fig. 7. UV–vis absorption spectra of the LB films of fullerene C_{60} –OPV derivative. $\Pi = 12$ mN/m. Temperature was 23.0 ± 0.5 °C. Inset: plot of the absorbance at 326 nm against the layer number for LB films.

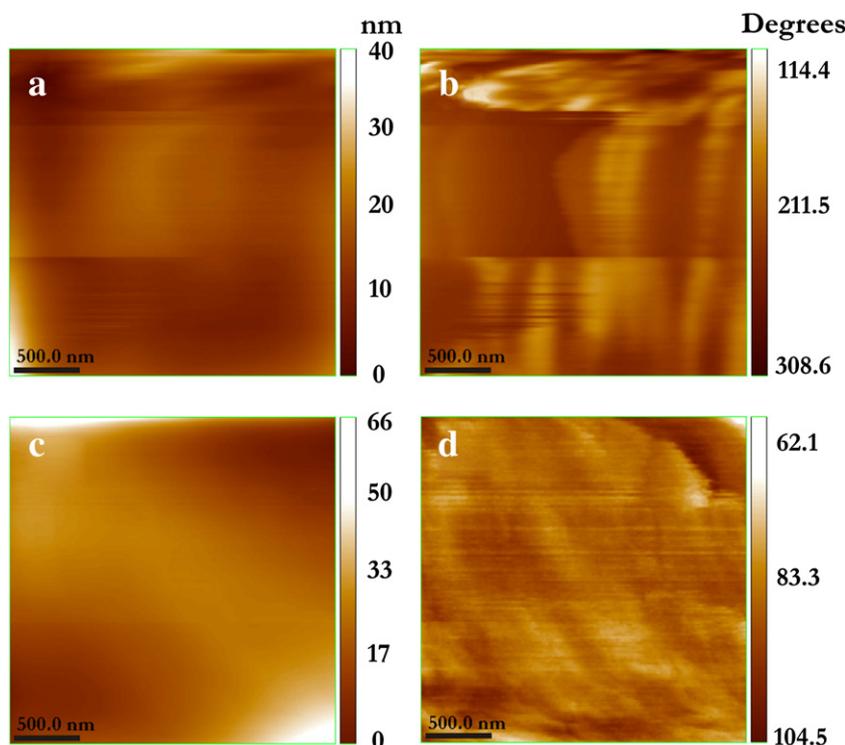


Fig. 8. Topographic and phase AFM images of (a and b) single- and (c and d) double-layer of C_{60} -OPV Langmuir-Blodgett films deposited on glass-ITO substrate.

4. Conclusions

We demonstrated that our fullerene C_{60} -OPV derivative can form a stable Langmuir monolayer at the water–air interface, and exhibits good reversible behavior upon successive compression–decompression cycles. We also showed that this fullerene derivative with six aliphatic chains and a carboxylic acid polar head group is suitable for the preparation of Langmuir–Blodgett films on hydrophilic substrates (glass and glass-ITO). Molecular modeling calculations indicated that six aliphatic chains are capable of encapsulating the fullerene C_{60} cage, and thus prevent the irreversible aggregation resulting from strong fullerene–fullerene interactions, which is crucial for the formation of LB films. The theoretical calculations also showed that fullerene C_{60} -OPV derivative acquires an increased reactivity without losing the strong electron-accepting ability of the fullerene cage. This may enable possible applications of this compound in photovoltaic systems.

Acknowledgments

This paper was financially supported by DGAPA-UNAM (PAPIIT-IN111711 project). We also thank CONACyT for Violeta Álvarez-Venicio's scholarship (173987) and DGCTIC and the Supercomputing Coordination (UNAM) for computing resources. We finally acknowledge Dr. M. Hautefeuille and M. Eng. J. O. Guerra-Pulido for their comments and the revision of the original manuscript and Martin Cruz-Villafañe for technical support.

References

- [1] M.C. Petty, Langmuir–Blodgett Films: An Introduction, Cambridge University Press, Cambridge; New York, 1996.
- [2] P. García-Vázquez, O.G. Morales-Saavedra, G. Pelzl, J. Guadalupe Bañuelos, M.P. Carreón-Castro, Thin Solid Films 517 (2009) 1770.
- [3] K. Xiao, Y. Liu, X. Huang, Y. Xu, G. Yu, D. Zhu, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 9226.
- [4] N.E. Agbor, J.P. Cresswell, M.C. Petty, A.P. Monkman, Sensors Actuators B 41 (1997) 137.
- [5] T. del Cano, P.J.G. Goulet, N.P.W. Pieczonka, R.F. Aroca, J.A. Desaja, Synth. Met. 148 (2005) 31.
- [6] D. Fichou, J. Mater. Chem. 120 (2000) 7643.
- [7] A. Desormeaux, J.J. Max, R.M. Leblanc, J. Phys. Chem. 97 (1993) 6670.
- [8] H.W. Kroto, A.W. Allaf, S.P. Balm, Chem. Rev. 91 (1991) 1213.
- [9] M. Maggini, A. Karisson, L. Pasimeni, G. Scorrano, M. Prato, L. Valli, Tetrahedron Lett. 35 (1994) 2985.
- [10] D.M. Guldi, Y. Tian, H. Fendler, J. Phys. Chem. 99 (1995) 17673.
- [11] S. Ravaine, C. Mingotaud, D. Delhaes, Thin Solid Films 284–285 (1996) 76.
- [12] D. Zhu, Ch. Zhu, Y. Xu, Ch. Long, Y. Liu, M. Han, Y. Yao, X. Zhao, X. Xia, Thin Solid Films 284–285 (1996) 102.
- [13] J.F. Nierengarten, C. Schall, J.F. Nicoud, B. Heinrich, D. Guillon, Tetrahedron Lett. 39 (1998) 5747.
- [14] Z. Tang, P.A. Padmawar, T. Canteenwala, Y. Gao, E. Watkins, J. Majewski, L.Y. Chiang, H.L. Wang, Langmuir 22 (2006) 5366.
- [15] F. Cardullo, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, N. Jayaraman, R.M. Leblanc, J.F. Stoddart, S. Wang, Langmuir 14 (1998) 1955.
- [16] J.F. Nierengarten, J.F. Eckert, Y. Rio, M.P. Carreón, J.L. Gallani, D. Guillon, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 9743.
- [17] S. Burghardt, A. Hirsch, N. Medard, R.A. Kachfhe, D. Ausseré, M.P. Valignat, J.L. Gallani, Langmuir 21 (2005) 7540.
- [18] E. Rodríguez-Alba. Thesis. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). México, (2008).
- [19] American society for testing, materials, ASTM Standard D1193, Specification for Reagent Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006. (www.astm.org).
- [20] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [21] Hypercube Inc., Gainesville, FL, USA, 1999.
- [22] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [23] F. Cardinalli, J.L. Gallani, S. Schergna, M. Maggini, J.F. Nierengarten, Tetrahedron Lett. 46 (2005) 2969.
- [24] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, J. Chem. Phys. 20 (1952) 722.
- [25] M.K. Shukla, Jerzy Leszczynski, Chem. Phys. Lett. 428 (2006) 317.
- [26] X. Lu, Z. Chen, W. Thiel, P.R. Schleyer, R. Huang, L. Zheng, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 14871.