

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

CONTRIBUCION A LA BUSQUEDA DE NUEVOS SUPERCONDUCTORES

209

T E S I S

Que para obtener el título de

Q U I M I C O

p r e s e n t a

MARIA EUGENIA LOPEZ MORALES

México, D. F.,

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA
PROC. HT 220 199



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE	PROF. JULIO TERAN ZAVALA
VOCAL	PROF. ERIK MAISNER SEIDEL
SECRETARIO	PROF. VICTOR MANUEL CHAPELA CASTAÑARES
1er. SUPLENTE	PROF. EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ
2do. SUPLENTE	PROF. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

CENTRO DE INVESTIGACION DE MATERIALES DE LA U.N.A.M.

SUSTENTANTE

María Eugenia López Morales

ASESOR DEL TEMA

M. en C. Víctor Manuel Chapela Castañares

A mis Padres
con la satisfacción
del deber cumplido

A Gustavo

A mis Maestros
y Amigos

A G R A D E C I M I E N T O S

Quiero agradecer al M. en C. Víctor Manuel Chapela C. y al Dr. Francisco Esparza H. la dirección de este trabajo. Al Dr. Tatsuo Akachi M. sus valiosas sugerenias y las largas discusiones que sostuvimos. En general agradezco al Centro de Investigación de Materiales y a la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la UNAM el apoyo brindado.

Así mismo deseo extender mis agradecimientos al Instituto Mexicano del Petróleo, en particular a la Sra. Olga Pie de González y al Dr. Octavio Cano del Instituto de Física de la UNAM por la ayuda prestada.

I N D I C E

	Pag.
INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I.- BREVE INTRODUCCION A LA SUPER- CONDUCTIVIDAD.....	5
1.1 Orígenes de la Superconductividad.....	5
1.2 Efecto Meissner y Ochsenfeld.....	8
1.3 Teoría F. y H. London.....	11
1.4 Modelo de los dos fluidos.....	15
1.5 Teoría de Pippard.....	17
1.6 Efecto Isotópico.....	19
1.7 Teoría BCS.....	19
CAPITULO II.- SUPERCONDUCTORES ORGANOMETALICOS...	25
2.1 Antecedentes.....	25
2.2 Complejos Intercalados.....	34
2.3 Criterios de la presente Investigación.....	28
CAPITULO III.- PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1 Sistema Sulfuro de Tántalo.....	42
3.2 Preparación del Dicalcogenuro.....	47
3.3 Preparación de los Complejos.....	49

	Pag.
CAPITULO IV.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	52
4.1 Análisis del Dicalcogenuro.....	52
4.2 Análisis de los Complejos.....	55
CONCLUSIONES.....	62
REFERENCIAS.....	65

INTRODUCCION

La superconductividad es un fenómeno que fué descubierto hace aproximadamente 65 años y su conocimiento ha avanzado paralelamente con el desarrollo de las nuevas teorías físicas. Muchas de las investigaciones se han encaminado hacia el descubrimiento de nuevos superconductores en aleaciones ó compuestos metálicos, pero recientemente se ha descubierto superconductores organometálicos y también se ha tratado de descubrir superconductores puramente orgánicos.

La síntesis y producción de estos materiales, así como el conocimiento de los enlaces moleculares, han hecho que la intervención de la Química en este fenómeno sea cada día mas importante.

La superconductividad posee propiedades tales que hacen que su aplicabilidad pueda ser muy amplia; sin embargo, como es sabido, solo se manifiesta a temperaturas muy bajas, es decir cerca del cero absoluto, lo cual hace que esta aplicabilidad se reduzca apreciablemente. Este hecho hace que muchas de las investigaciones en superconductividad estén encaminadas hacia la obtención de nue-

vos superconductores con temperaturas críticas de transición cada vez más altas. Hasta la fecha se han hecho logros considerables; el superconductor metálico con la temperatura de transición T_c más alta obtenido hasta la fecha es el compuesto Nb_3Ge cuya T_c es de 23.2 K o sea unos grados por arriba de la temperatura de ebullición del hidrógeno. Sin embargo para su aplicación técnica mas generalizada, se necesitan temperaturas de transición mas altas.

Uno de los pensamientos científicos es el de que es necesario tener un conocimiento mas profundo de los factores microscópicos que afectan T_c y en base a este conocimiento, tratar de obtener superconductores con altas temperaturas de transición. Otro tipo de investigaciones que se realizan, es buscar un nuevo mecanismo que nos pueda conducir a la superconductividad, es decir que no sea aquél dado por la teoría BCS, o sea la interacción electrón-electrón por medio de fonones. Muchas investigaciones tanto teóricas como experimentales se han encausado hacia estos caminos.

Dentro de este tipo de investigación, se encuentran los llamados dicalcogenuros intercalados, en los cuales se tiene que al intercalar una molécula orgánica a un dicalcogenuro que presente inicialmente superconductividad, su temperatura de transición aumenta considerable

mente. Este aumento substancial de la temperatura crítica, y el hecho de que el agente intercalado sea orgánico, dió lugar a que se pensara que el estudio de este tipo de compuestos podría conducir a un nuevo tipo de mecanismo para la superconductividad. Sin embargo subsecuentes investigaciones demostraron que el único mecanismo que podía explicar el comportamiento de estos compuestos, era el mismo que describe la teoría BCS. Esta teoría predice que al aumentar la densidad de estados electrónicos, aumenta la temperatura de transición. Se encontró que en estos complejos la molécula orgánica cede electrones al dicalcogenuro, aumentando así la densidad de estados electrónicos de éste y consecuentemente su temperatura de transición.

A pesar de este descubrimiento, las investigaciones en este tipo de compuestos siguen adelante ya que éstas pueden conducir a la determinación de los factores microscópicos que afectan la temperatura de transición. Esto a su vez abre una rama nueva de la Química organometálica por el nuevo tipo de compuestos a estudiar.

El estudio reportado en esta tesis es el primero de una serie de investigaciones encaminadas a estudiar las propiedades de los dicalcogenuros intercalados, que pueden llevar a un conocimiento mejor del fenómeno de la superconductividad.

En particular el dicalcogenuro estudiado

fue el TaS_2 y se estudiaron primeramente sus fases y método de preparación. Posteriormente se sintetizaron complejos ya reportados, como por ejemplo el $TaS_2(\text{piridina})_{1/2}$, con el objeto de aprender la técnica de preparación. Una vez realizado lo anterior se procedió a la intercalación de substancias hasta ahora no reportadas. La confirmación de la obtención de los complejos se realizó por medio de difracción de rayos X.

El orden de presentación de este trabajo es el siguiente: En primer término se da una breve introducción al tema de la Superconductividad (Cap. I); en seguida se analizan los superconductores organometálicos y se exponen los criterios sobre los cuales se eligieron los nuevos compuestos a intercalar (Cap. II). El método de preparación de los complejos sintetizados se describe ampliamente a continuación (Cap. III) y finalmente se exponen y discuten los resultados obtenidos en el presente trabajo. (Cap. IV).

CAPITULO I

BREVE INTRODUCCION A LA SUPERCONDUCTIVIDAD

1.1 Orígenes de la Superconductividad

En 1908, Kamerlingh Onnes, después de un considerable esfuerzo, logra por vez primera la licuefacción del helio, (4.2 K), abriéndose así un nuevo rango de temperaturas, (aproximadamente hasta 1 K), para el estudio del comportamiento de la materia. Onnes decide entonces investigar la variación de la conductividad eléctrica de los metales en este nuevo rango de temperaturas. En sus primeros experimentos con platino, encuentra que la resistencia disminuía linealmente, desminuyendo la temperatura, hasta un cierto valor a partir del cual la resistencia permanecía constante (Fig. I-1). Esta resistencia se conoce como resistencia residual y es debida a las impurezas del material. Onnes para reducir esta resistencia residual, escoje como su siguiente material a experimentar, mercurio, ya que por destilaciones sucesivas, lo podría purificar fácilmente. Sorpresivamente encuentra que la resistencia cae abruptamente a cero a una determinada temperatura (4.14 K). Posteriormente notó que el mercurio

RESISTENCIA

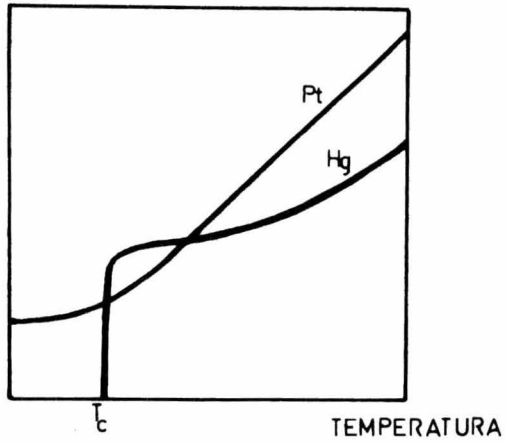


Fig.I-1 Variación de la resistencia con la temperatura

CAMPO MAGNETICO

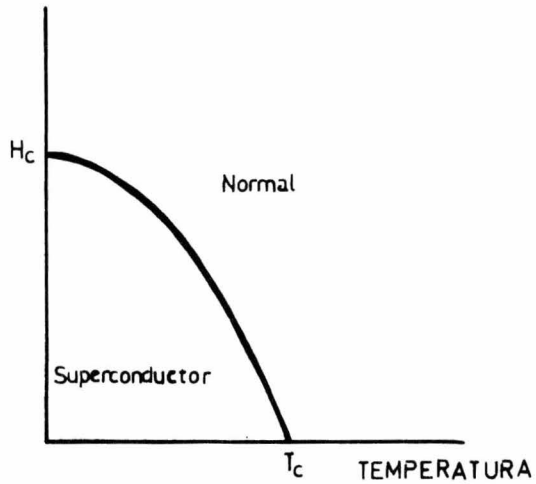


Fig.I-2 Campo magnético vs temperatura

impuro exhibía el mismo comportamiento.

Así en 1911 concluye que había descubierto un nuevo estado de la materia que se caracteriza por tener resistencia óhmica cero, y lo denomina "Superconductividad" (1).

La temperatura de transición del estado normal al superconductor se le conoce como temperatura crítica y se le denota por T_c . En sus subsecuentes investigaciones encontró que el plomo y el estaño también eran superconductores. (Se ha encontrado que 26 elementos metálicos y un gran número de aleaciones y compuestos son superconductores).

Kammerlingh-Onnes mismo descubrió otra propiedad importante de los superconductores (2). Cuando el metal se coloca en un campo magnético suficientemente fuerte, la superconductividad se destruye; sin embargo reaparece cuando se quita el campo. El campo magnético mínimo necesario para destruir la superconductividad se denomina campo crítico y se denota por H_c .

H_c es una función de la temperatura como lo muestra la figura I-2. Se debe hacer notar que la curva H_c -T divide el plano en dos regiones: superconductora y normal, como las curvas de transición de fase de un diagrama P-T. El tipo de curva es semejante para todos los metales que presentan superconductividad y tienen las siguientes -

propiedades: a) la pendiente es siempre negativa; b) la pendiente en el punto $T=T_c$ ($H_c=0$) es finita; c) la pendiente cuando $T=0$ es cero.

La dependencia de H_c con la temperatura para la mayoría de los superconductores está dada por la relación:

$$H_c(T) = H_c(0) \{1 - (T/T_c)^2\} \quad (1)$$

donde $H_c(0)$ es el campo crítico a $T=0$.

1.2 Efecto Meissner-Ochsenfeld.

Se ha visto que un superconductor por debajo de su temperatura de transición, tiene la propiedad de tener resistencia cero. Se tratará ahora deducir las propiedades magnéticas de tales conductores perfectos.

Supóngase primeramente que se enfría una muestra que por debajo de T_c se vuelve un conductor perfecto. Debido a su propiedad de conductividad infinita, el campo eléctrico interno debe ser igual a cero. Se obtiene que bajo estas circunstancias la cantidad de flujo magnético - encerrado dentro de la muestra no cambia y por lo tanto la inducción magnética permanece constante con el tiempo, es decir $\dot{B}=0$.

Considérese primero que la muestra se enfría por debajo de T_c y que el campo magnético externo es

cero. Subsecuentemente se aplica un campo magnético externo tal que $0 < H < H_c$. Debido a que la densidad de flujo en el metal no puede cambiar, ésta permanece cero aún después de que se suprime el campo magnético (Fig I-3).

Ahora se considerará un proceso diferente. Supóngase que primeramente se aplica un campo magnético H tal que $0 < H < H_c$ cuando la temperatura de la muestra es mayor que T_c . En seguida se enfría hasta una temperatura en la que pierde su resistencia eléctrica. Debido nuevamente a que la densidad de flujo debe permanecer constante con el tiempo, se debe tener que la cantidad de flujo encerrada en la muestra no debe cambiar aún después de reducir el campo externo (Fig I-4).

Esto significa que la inducción magnética interna depende del camino seguido para llegar al estado final, es decir no es una función única de las condiciones externas.

Por muchos años se pensó tácitamente que las propiedades magnéticas de los superconductores se podrían deducir de su propiedad de conductividad infinita, es decir exhibían el comportamiento descrito anteriormente. En 1933 Meissner y Ochsenfeld (3) hicieron medidas cuidadosas de la distribución de flujo alrededor de una muestra superconductora y encontraron que independientemente de la historia magnética y térmica del superconductor, la induc-

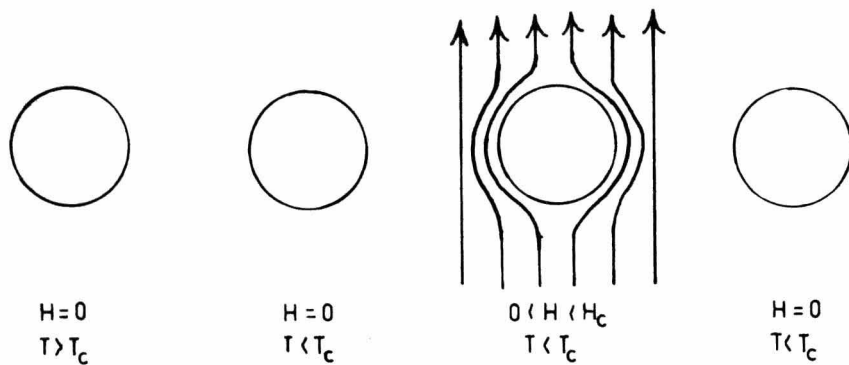


Fig.I-3

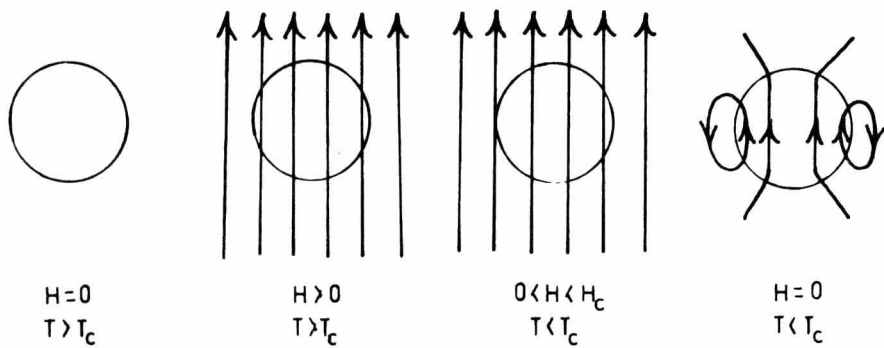


Fig.I-4 Comportamiento magnético de un conductor perfecto

ción magnética dentro de él es siempre cero, es decir $B=0$ (Fig I-5).

Este importante efecto, llamado efecto Meissner establece que el estado superconductor en un campo magnético externo, es un estado estable al cual se puede aplicar las leyes de la termodinámica.

Cabe hacer notar que el diamagnetismo perfecto y la conductividad infinita son propiedades independientes de los superconductores, ninguna implica a la otra.

1.3 Teoría F. y H. London.

En 1935 F. y H. London (4) propusieron una descripción macroscópica de las propiedades electromagnéticas de los superconductores. Para tomar en cuenta el efecto Meissner y la conductividad infinita, añadieron a las ecuaciones de Maxwell las siguientes relaciones:

$$E = (m/ne^2) \dot{J} \quad (2)$$

$$(mc/ne^2) \text{rot } J \pm H = 0 \quad (3)$$

donde m es la masa del electrón, n el número de electrones por unidad de volumen, e la carga del electrón, c la velocidad de la luz.

La ecuación (2) describe la propiedad de conductividad perfecta, mientras la ecuación (3) explica el efecto Meissner. Aplicando las ecuaciones de Maxwell se

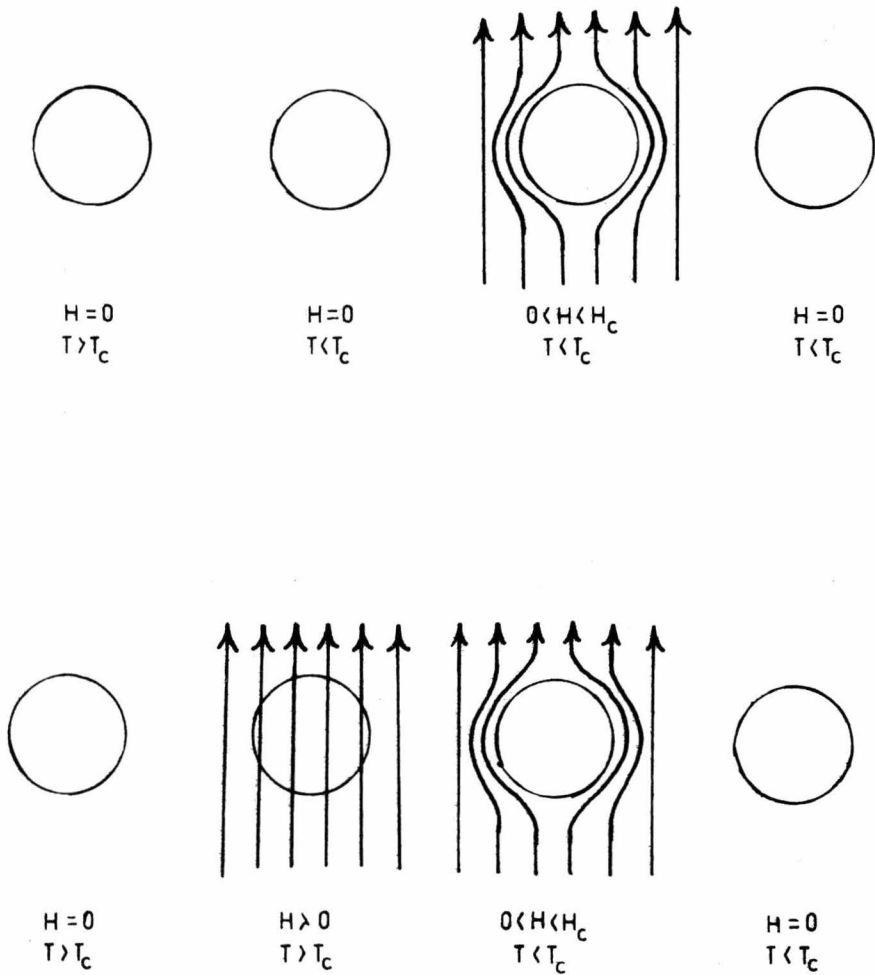


Fig.1-5 Comportamiento magnetico de un superconductor.

encuentra que la relación (3 se puede reescribir en la forma

$$\frac{mc^2}{4\pi ne^2} \nabla^2 H = H \quad (4)$$

cuya solución en una dimensión es

$$H_{(x)} = H_0 e^{(-x/\lambda)} \quad (5)$$

donde

$$\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi ne^2}$$

Para $x \gg \lambda$ tenemos que $H_{(x)} \approx 0$ lo cual está de acuerdo con el efecto Meissner.

Las ecuaciones de London predicen que el campo magnético en el interior de un superconductor, decae exponencialmente hasta un valor $1/e$ de su valor en la superficie cuando $x = \lambda$. Esta distancia se conoce como la profundidad de penetración de London. Su existencia ha sido totalmente confirmada en forma experimental, demostrando la validez de sus predicciones. λ es del orden de 10^{-5} a 10^{-6} cm (Fig I-6).

Experimentalmente se ha encontrado que la variación de λ con la temperatura es de la forma siguiente

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda(0)} = \{1 - (T/T_c)^4\}^{-1/2}$$

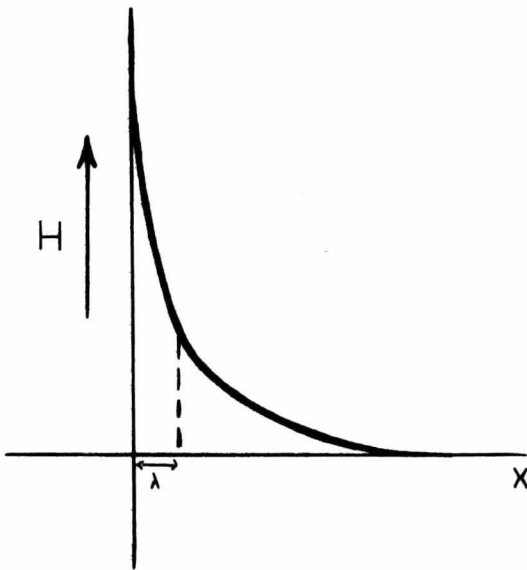


Fig.I-6 Variacion del campo magnetico en la frontera de un superconductor.

1.4 Modelo de los dos Fluidos.

En 1934 Gorter y Casimir (5) introdujeron un modelo para explicar las propiedades termodinámicas de los superconductores. Este modelo supone que por abajo de la temperatura de transición, los electrones están divididos en dos grupos de diferentes niveles de energía. Una fracción de los electrones $(1-x)$ ocupan los niveles más bajos de energía y pueden ser descritos como electrones condensados o superconductores. La fracción restante de electrones (x) permanece normal o sin condensar. Los valores de x van de 0 a 1 conforme la temperatura aumenta desde $T = 0$ hasta $T = T_c$.

Gorter y Casimir suponiendo que las fases superconductor y normal no eran independientes propusieron la siguiente ecuación para la energía libre electrónica

$$F = x^{1/2} F_n(T) + (1-x) F_s(T) \quad (6)$$

donde

$$F_n(T) = -\frac{1}{2} a T^2 ; \quad F_s(T) = -\beta$$

F_n es la energía libre de Helmholtz en la fase normal y F_s en la fase superconductor.

El valor de equilibrio de x a cualquier temperatura está dado por $\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = 0$

$$- \beta = \frac{aT^2}{4x^{1/2}}$$

$$x = \left(\frac{aT^2}{4\beta}\right)^2$$

Cuando $T = T_c$; $x = 1$ por lo que

$$\beta = \frac{aT_c^2}{4} \quad x = \left(\frac{T}{T_c}\right)^4$$

substituyendo en la ecuación (6

$$F = -\frac{1}{4} aT_c^2 - \frac{1}{4} \frac{aT^4}{T_c^2} \quad (7)$$

La entropía por unidad de volumen será:

$$S = \frac{dF}{dT} = \frac{aT^3}{T_c^2} \quad (8)$$

y el calor específico por unidad de volumen nos queda:

$$C = T \frac{dS}{dT} = 3a \frac{T^3}{T_c^2} \quad (9)$$

Los resultados anteriores de deben únicamente a la contribución electrónica, habiéndose despreciado la contribución de la red cristalina. Se tiene que a temperaturas bajas, la contribución debida a vibraciones térmicas de la red, es despreciable en comparación con el movimiento térmico de los electrones. Medidas cuidadosas han revelado que a temperaturas muy por abajo de la temperatura de transición, el calor específico electrónico en el estado superconductor varía en la forma:

$$C = ae^{-b/kT} \quad (10)$$

donde a y b son constantes.

Esta variación nos sugiere que conforme se incrementa la temperatura se excitan electrones a través de una brecha de energía por arriba de su estado base. El número de electrones excitados a través de dicha brecha varía exponencialmente con la temperatura.

Se ha demostrado tanto teórica como experimentalmente que la transición del estado superconductor al estado normal es una transición de segundo orden.

1.5 Teoría de Pippard.

Un número de hechos experimentales llevaron a A.B. Pippard (6) a proponer una modificación de la teoría de London que envuelve el concepto de un rango de coherencia.

Experimentalmente Pippard descubre que la adición de un porcentaje menor que 3% de In en Sn ocasiona que la longitud de penetración λ aumente considerablemente mientras que la temperatura crítica T_c y el campo crítico H_c permanecían casi invariantes. Dicho comportamiento no se puede predecir de la teoría de London ya que en esta λ es una función de la masa y de la densidad electrónica, las cuales no deben cambiar fuertemente por la adición de cantidades pequeñas de impureza. Esto hace suponer a Pippard la existencia de otro parámetro caracterís

tico de la superconductividad que toma en cuenta los resultados anteriores.

Otra evidencia de la existencia del nuevo parámetro, es el hecho experimental de que la transición - del estado normal al superconductor a campo cero es brusco ($\sim 10^{-5}K$). Esto sugiere que la "cooperación" de un gran número de electrones está involucrada de tal manera que las fluctuaciones térmicas no ensanchan la transición. Es decir que dentro de una cierta distancia los electrones tienen una cooperación coherente, así Pippard denomina a esta distancia longitud de coherencia ξ .

En el modelo de los dos fluidos, los electrones superconductores poseen un orden mayor que los electrones normales y se puede pensar que el grado de orden - puede identificarse con la densidad n_s de electrones superconductores. Pippard deduce que n_s no puede cambiar abruptamente con la posición sino que debe cambiar apreciablemente dentro de la longitud de coherencia ξ .

Se tiene así que mientras la teoría de London es local, es decir que, por ejemplo, la densidad de corriente en un cierto punto está determinada por las condiciones magnéticas de ese punto, la teoría de Pippard por otro lado es no-local. Dado que las condiciones físicas de un punto de la muestra superconductores está afectada por las variaciones espaciales de las condiciones físicas alrededor

de ese punto a través de la distancia ξ .

1.6 Efecto Isotópico.

Otro resultado experimental que causó gran impacto en la teoría de la superconductividad fue el descubrimiento del llamado efecto isotópico en 1950 por Maxwell (7) e independientemente por Reynolds y colaboradores (8). Los experimentos demostraron que al variar la masa del -- núcleo de un elemento superconductor, variaba su temperatura de transición de acuerdo a la relación siguiente:

$$T_c \propto M^{-1/2}$$

Así tenemos que los isótopos ligeros tendrán una temperatura de transición mayor.

La relación entre el proceso electrónico de la superconductividad y la masa isotópica, la cual afecta al espectro fonónico en la red cristalina, significa que la superconductividad se debe a una fuerte interacción entre los electrones y la red cristalina. Así el -- descubrimiento del efecto isotópico señaló claramente la dirección a seguir para encontrar una explicación microscópica del fenómeno de la superconductividad.

1.7 Teoría BCS.

Una teoría microscópica adecuada para des

cribir la superconductividad debe explicar lo siguiente:

i) En la superconductividad debe existir un cambio en el comportamiento de los electrones de conduc
ción, el que se manifiesta por la existencia de una longi
tud de coherencia y una brecha en el espectro de energía
del orden de 10^{-4} eu.

ii) La red cristalina no muestra ningún cambio en sus propiedades, pero debe jugar un papel muy importante en el establecimiento de la superconductividad ya que la temperatura de transición depende de la masa isotópica

iii) La transición del estado supercon--
ductor al normal es un cambio de fase de segundo orden.

La longitud de coherencia referida en el inciso i) indica que los electrones deben interactuar unos con otros. Se sabe que los electrones de conducción en un metal interactúan fuertemente a través de su repulsión coulombiana, sin embargo es difícil creer que la repulsión coulombiana es la interacción responsable de la superconductividad, ya que no se conoce ninguna manera en la cual una interacción repulsiva de lugar a una brecha de energía; aún si la interacción coulombiana fuera atractiva en lugar de repulsiva, es demasiado fuerte para dar lu
gar a la pequeña brecha de energía observada. La falta aparente de un mecanismo para una débil interacción atrac

tiva, fue por algún tiempo el obstáculo para la realización de una teoría microscópica de la superconductividad.

Uno de los primeros pasos para vencer este obstáculo vino cuando en 1950 Fröhlich⁽⁹⁾ demostró que la interacción fonón-electrón era capaz de aparear dos electrones de tal manera que se comportaran como si hubiera una interacción directa entre ellos. En la interacción postulada por Fröhlich, un electrón emite un fonón el cual es absorbido inmediatamente por otro electrón. Demostró que en determinadas circunstancias esta emisión y la subsecuente absorción de un fonón daban lugar a una atracción débil entre los electrones, la que podía producir una brecha de energía del orden de magnitud buscado.

Posteriormente se comprobó que la teoría era incorrecta, pero una de sus predicciones, la dependencia de la temperatura crítica sobre la masa isotópica se verificó experimentalmente sobre mercurio (ver ecuación 11).

Así se probó que el mecanismo de interacción electrónica tiene que estar asociado de una manera directa con algún tipo de interacción electrón-red cristalina, aunque no necesariamente del tipo especificado por Fröhlich.

Unos años después, Cooper en 1956⁽¹⁰⁾ calculó que se podían condensar pares de electrones en una fase de energía menor, contando con la existencia de una atracción débil entre ellos. Poco después, Bardeen, Cooper

y Schrieffer en 1957 (11) demostraron que una interacción de ese tipo existe entre pares de electrones debido a la interacción electrón-fonón. En términos cualitativos, esta atracción electrón-electrón se puede pensar como la debida a las distorsiones de la red cristalina producida por los dos electrones.

En esta teoría, usualmente referida como la teoría BCS, Bardeen, Cooper y Schrieffer pudieron predecir cuantitativamente los fenómenos de la superconductividad tomando en cuenta los pares de Cooper. La interacción atractiva puede existir entre dos electrones excitados por arriba del nivel de Fermi con energías E_k y $E_{k'}$, tales que $E_k - E_{k'} < \hbar\omega$ donde $\hbar\omega$ es la energía del fonón. Bardeen, Cooper y Schrieffer supusieron que la interacción atractiva que daba lugar a la superconductividad, se llevaba a cabo entre electrones con espín opuesto y de momento igual pero de signo contrario.

La interacción que da lugar a la transición del par de electrones desde el estado $(k\uparrow, -k\downarrow)$ al estado $(k'\uparrow, -k'\downarrow)$ se caracteriza por un elemento de matriz

$$-V_{kk'} = 2(-k'\downarrow, k'\uparrow | H_{int} | -k\downarrow, k\uparrow)$$

donde H_{int} es el hamiltoneano reducido, del cual se eliminaron todos los términos comunes a las fases superconductora y normal. $V_{kk'}$ es la diferencia entre un término que describe la interacción entre los dos electrones por

medio de un fonón, y otro término que da su interacción coulombiana.

La teoría BCS supone que $V_{kk'}$, es isotrópico y constante para todos los electrones sobre una capa delgada que colinda con la superficie de Fermi, de espesor menor que la energía promedio de la red cristalina.

Midiendo la energía del electrón de la superficie de Fermi, se puede establecer que

$$V_{kk'} = -V$$

El criterio básico de la teoría BCS para la superconductividad es equivalente a la condición de que $-V < 0$, o sea atractivo.

Algunos de los resultados de la teoría BCS que describen las propiedades macroscópicas de los superconductores, son las siguientes:

Para la brecha de energía se encuentra que

$$\Delta(T) = 3.1 k T_C \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{1/2} \quad (12)$$

de donde se puede ver que la derivada de $\Delta(T)$ es discontinua en la transición, por lo que el calor específico es por lo tanto discontinuo en la transición, siendo así de segundo orden.

La teoría también predice que la temperatura crítica está relacionada con la brecha de energía en el cero absoluto de la forma:

$$\Delta(0) = 1.7 k T_c \quad (13)$$

considerando el valor de Δ se obtiene una ecuación explícita para T_c

$$T_c = 1.14 \frac{\hbar\omega}{k} e^{-1/N(0)V} \quad (14)$$

ya que $\hbar\omega$ es proporcional a $M^{-1/2}$, este resultado explica el origen del efecto isotópico.

De la ecuación (14) se puede ver que la teoría BCS predice que al aumentar, ya sea el potencial de interacción o la densidad de estados electrónicos, se puede aumentar la temperatura de transición T_c de un superconductor.

CAPITULO II
SUPERCONDUCTORES ORGANOMETALICOS

2.1 Antecedentes.

Debido a las propiedades extraordinarias que presentan los superconductores, es decir, conductividad infinita y efecto Meissner, desde su descubrimiento, uno de los sueños más codiciados de los científicos ha sido el de encontrar o producir un material que presente superconductividad a temperatura ambiente. Desgraciadamente hasta la fecha no se ha logrado, pero muchas de las investigaciones están encaminadas hacia esta meta.

El sueño se apoya en el hecho de que las teorías existentes que describen ampliamente el estado superconductor, no limitan en forma precisa el rango de temperatura en el cual pueda ocurrir la superconductividad: así mismo no existe ningún teorema que requiera que la superconductividad sea debida exclusivamente a un mecanismo de interacción electrón-electrón por medio de un fonón, sino que la interacción atractiva puede ser en principio causada por cualquier otro mecanismo.

En base a lo anteriormente escrito, se han desarrollado modelos teóricos para predecir superconducto-

res a altas temperaturas con otro tipo de mecanismo. Como ejemplo de estos modelos teóricos se describirá aquí el desarrollado por W. A. Little en 1965.(12)

Little propone un metal hipotético en una dimensión en la forma siguiente: una molécula orgánica del tipo de estructura de la molécula genética del DNA, donde la secuencia de fosfatos y azúcares es reemplazada por átomos de carbono y las bases por cadenas orgánicas laterales. La cadena central deberá ser conjugada, es decir, los átomos de carbono deben tener ligaduras dobles y simples alternadas a lo largo de ella, entonces la molécula se comportará como si fuera un metal, con los electrones moviéndose libremente desde un extremo al otro de la cadena. Además las cadenas laterales deberán estar constituidas por moléculas altamente polarizables, de tal forma que un electrón también se pueda mover libremente a lo largo de ellas (Fig. II-1).

Se considerará ahora a un electrón moviéndose a lo largo de la cadena central de dicha molécula. El campo eléctrico producido por el electrón en su movimiento polariza cada cadena lateral e induce una carga positiva en su extremo adyacente a la cadena central. Ya que la velocidad del electrón en la cadena central es muy grande, la carga positiva inducida en las cadenas laterales está rezagada una distancia detrás del electrón. Un segundo --

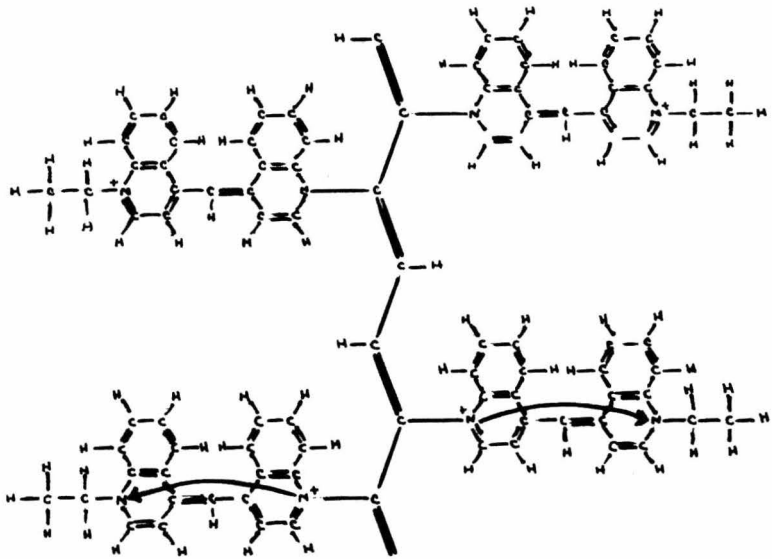


Fig.II-1 Molécula de Little

electrón es atraído a la región de carga positiva y así - atraído indirectamente hacia el primer electrón. Este es - el mismo argumento utilizado para describir los metales superconductores y naturalmente lleva la mismo fenómeno. -- Cuando se hicieron cálculos detallados a partir de la teoría BCS de la superconductividad para el modelo de Little, se encontró que la temperatura de transición teórica era - del orden de 2000 K, muy por arriba de las temperaturas - críticas conocidas. Se han hecho muchos intentos por encontrar un superconductor de este tipo sin ningún éxito hasta la fecha.

Como se había dicho anteriormente, desde - el descubrimiento de la superconductividad, gran parte de la investigación se ha concentrado en encontrar superconductores que tengan cada vez una mayor temperatura de transición, debido a la gran aplicación técnica que implica. Desde el punto de vista de superconductores metálicos, se ha encontrado que la estructura cristalina que aparece como la mas favorable para la superconductividad, es la estructura β -tungsteno. Esta estructura tiene usualmente la forma de un compuesto con estequiometría A_3B donde los átomos del elemento A, que es un metal de transición, forman cadenas lineales a lo largo de los 3 ejes de un cubo; mientras que los átomos del elemento B, que no debe ser un metal de transición, se encuentran en los vértices del --

cubo y en el centro de él (Fig. II-2). Los experimentos demuestran que este tipo de compuestos deben estar formados por la estequiometría exacta arriba indicada (3:1) y que sean cristalograficamente bien ordenados para poder obtener temperaturas de transición altas.

Se han encontrado por lo menos 20 superconductores con este sistema cristalino. Dentro de ellos, el compuesto Nb_3Ge es el que tiene la temperatura crítica mas alta conocida hasta la fecha, siendo de 23.2 K.

Vamos ahora a concentrarnos en ciertos cristales donde la estructura juega un papel muy importante en la determinación de propiedades físicas. Un cristal de este tipo es el grafito, el cual cristaliza en forma laminar; sus capas están separadas por una distancia igual al tamaño de un átomo. Los enlaces dentro de las capas son fuertes, mientras que entre ellas son débiles, lo da lugar a que el grafito tenga propiedades mecánicas anisotrópicas, haciendo del grafito un buen lubricante. Los enlaces anisotrópicos dan a las vibraciones de la red cristalina del grafito un carácter bidimensional a bajas temperaturas. Se sabe que el grafito puro es un semimetal ya que tiene muy pocos electrones de conducción; pero si se introducen electrones por medio de intercalación de metales alcalinos, se encuentra que los compuestos resultantes son superconductores con temperaturas de transición cercanas a

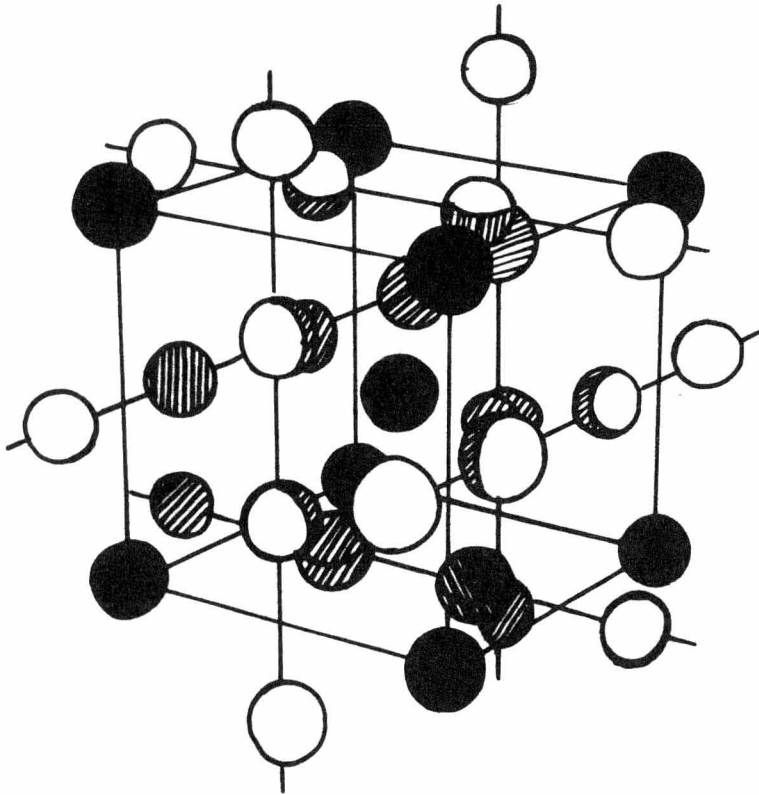


Fig. II-2 Estructura Beta-tungsteno

1 K (13).

Existen otros compuestos que como el grafito cristalizan en forma laminar, con propiedades similares a las de éste. Estos compuestos son los dicalcogenuros, - que se forman de un metal de transición y algunos de los - elementos del grupo VI-A de la tabla periódica (azufre, se lenio o telurio) (14). Los dicalcogenuros son cristales mo leculares formados por capas idénticas paralelas entre sí. Los enlaces dentro de cada capa son fuertes, primordialmen te enlaces covalentes; mientras que los enlaces entre capa y capa son débiles, principalmente fuerzas de van der Waals. El TaS_2 , NbS_2 y MoS_2 son ejemplos de estos dicalcogenuros. En ellos cada capa consta de tres planos de átomos, dos pla nos de azufres entre los cuales yace el plano del metal - (Fig II-3). Debido a que el enlace entre las capas es pri mordialmente fuerzas de van der Waals, la atracción es lo suficientemente débil para que, como en el grafito, se per mita fácilmente una intercalación.

Los primeros trabajos con dicalcogenuros - (15) reportan intercalaciones de átomos de metales alcali- nos, donde algunos son superconductores como en el caso de $MoS_2(K)$ con una temperatura de transición de aproximada mente 5 K. Posteriormente se encontró que estos compuestos podían ser intercalados con moléculas orgánicas tales como amidas (16) y aminas (17) resultando complejos superconduc

tores con un incremento moderado en la temperatura de transición del calcogenuro original.

Se descubrió así una clase completamente nueva de superconductores cuyas propiedades son las más anisotrópicas hasta ahora conocidas. Estos complejos son los primeros compuestos reportados que son en gran parte orgánicos y a la vez metálicos y superconductores. Este tipo de materiales posee propiedades superconductoras únicas. Por ejemplo, la depresión de la temperatura crítica con el campo magnético (dT_c/dH) es menor en estos materiales que en cualquier otro superconductor conocido. Por ejemplo si se aplican 60 kilogauss paralelamente a las capas, causarán una depresión de solo medio grado en la temperatura crítica (18). La formación aparente de pares de Cooper a una temperatura diez veces mayor que la temperatura crítica, es otra propiedad única de estos compuestos (19).

Por lo que estos resultados, la novedad de los materiales y la esperanza de encontrar un nuevo mecanismo para la superconductividad que de lugar a materiales con temperaturas de transición mayores, ha hecho que la investigación en compuestos similares haya aumentado ampliamente; a su vez, la síntesis de estos complejos y el estudio de sus propiedades ofrecen una nueva unión entre la química y la física.

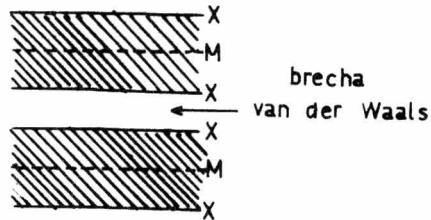


Fig. II-3 Forma general de los dicalcogenuros

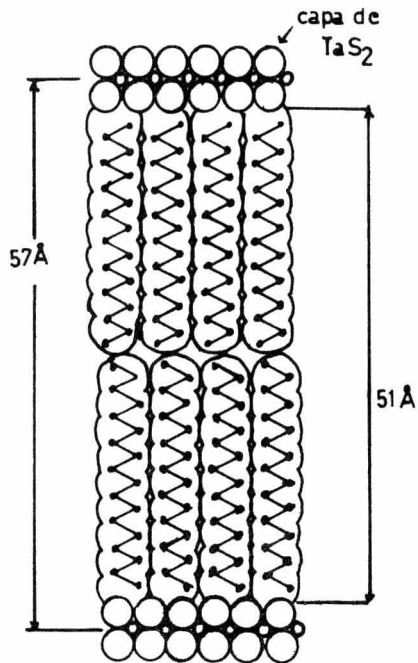


Fig. II-4 Representación esquemática de la estructura del TaS₂ (esteramida)

2.2 Complejos Intercalados.

Los complejos intercalados han sido sintetizados hasta ahora principalmente con amidas y aminas alifáticas y aromáticas, aunque esto no quiere decir que sólo compuestos homólogos sean aceptados por los dicalcogenuros para formar los complejos; por lo que el número de complejos intercalados que se pueden preparar es muy grande. Los experimentos han demostrado que los dicalcogenuros aceptan moléculas que sean bases de Lewis con un pka mayor de 4, es decir aquellas moléculas capaces de donar un par de electrones al dicalcogenuro para formar así el complejo intercalado.

Se ha encontrado que una de las características de los complejos intercalados es de que si el dicalcogenuro original es superconductor, también lo será el compuesto resultante. Las investigaciones se han concentrado principalmente en el estudio de los complejos formados por TaS₂ y aminas alifáticas y aromáticas, obteniéndose diversas temperaturas críticas que varían desde 1.6 K correspondiente al complejo TaS₂(fenilpiridina)_{1/4} hasta 4.5 K correspondiente al complejo TaS₂(3-etilpiridina)_{0.29}. El TaS₂ puro es superconductor con una temperatura de transición de 0.8 K.

Se propone que la interacción responsable para la estabilidad de estos compuestos es un enlace entre

la capa y el intercalado, es decir el par de electrones sin conjugar de la base de Lewis intercalada y una banda parcialmente llena con amplitud suficiente en el átomo de azufre. Cuando la banda de conducción del calcogenuro está llena como en caso de los semiconductores MoS_2 y WS_2 , la intercalación no se realizará ya que no existen estados vacíos para aceptar electrones extras.

Existe una evidencia tanto física como química de que el proceso de intercalación involucra una transferencia de electrones a la capa metálica. La evidencia química se basa en la correlación que existe entre la facilidad que tiene la molécula de ceder electrones y su habilidad para intercalarse. Debido a que la distancia N-S, en el caso de los complejos de TaS_2 y aminas, es menor que la distancia N-Ta, se presume de una donación de electrones del nitrógeno al azufre. El mecanismo para la intercalación se cree que involucra un ataque nucleofílico para romper el "enlace" S-S intramolecular, ya que en reacciones con S_8 se necesita un ataque nucleofílico para abrir el anillo S_8 . La energía de activación está relacionada con la longitud del enlace; así para "enlaces" S-S que son grandes, se requiere poca energía de activación, llevándose a cabo la reacción fácilmente con nucleófilos activos. La evidencia física se basa en la existencia de una disminución en la densidad electrónica del nitrógeno, lo cual -

demuestra que la donación de electrones la realiza éste.

Análisis por rayos X y Microscopio electrónico (20) demostraron que en estos complejos la capa molecular permanece intacta, pero el espaciamiento entre capa y capa varía dependiendo de la estereoquímica del material intercalado, por ejemplo en el TaS_2 el espacio interlaminar puede variar desde 6 Å cuando se encuentra puro, hasta 57 Å cuando se encuentra formando un complejo con la esteramida.

Gamble y colaboradores realizaron estudios sobre complejos de TaS_2 y diversas aminas alifáticas y aromáticas. En sus primeros estudios con el complejo $TaS_2(\text{piridina})_{1/2}$ (21) encontraron que el anillo de la piridina - podía colocarse perpendicularmente a las capas; sin embargo en sus subsecuentes investigaciones (22) encontraron - que para las piridinas substituidas el espaciamiento interlaminar no cambia apreciablemente, lo que hace suponer que el anillo aromático de las aminas intercaladas yace paralelo a las capas. También se observó que la temperatura de - transición disminuye al aumentar el número y el tamaño de los substituyentes. Esto es consistente con el hecho de -- que la adición de substituyentes al anillo reduce la razón de moléculas de amina intercalada por molécula de TaS_2 ya que el resto de la molécula, a excepción del nitrógeno, tapa moléculas de TaS_2 que pudieran formar enlaces con otro

nitrógeno.

Posteriormente al estudiar los complejos formados por TaS_2 y aminas alifáticas (23), se encontró que al aumentar el número de átomos de carbono de la amina, la temperatura de transición cae abruptamente mientras que el espaciamiento entre las capas permanece constante. Esto hace suponer que la molécula yace paralela a las capas. Sin embargo con aminas de cadena larga (9 átomos de carbono) - la temperatura de transición permanece constante al variar la longitud de la cadena, mientras que la distancia interlaminar aumenta considerablemente, esto indica que para aminas de cadena larga la molécula yace perpendicular a los planos (Fig. II-4).

De estas observaciones podemos ver que la temperatura crítica de transición no depende del espaciamiento interlaminar, sino que depende exclusivamente del material intercalado, lo cual finalmente demuestra que la temperatura crítica (T_c) puede ser manipulada químicamente.

De los resultados de las investigaciones realizadas hasta la fecha podemos concluir lo siguiente:

i) La basicidad es esencial para que la intercalación ocurra; para moléculas con pK_a menor de 4 no se forman complejos aparentemente estables.

ii) La forma del compuesto es también fundamental, ya que para moléculas grandes, no existe intercalación

ción debido a efecto estérico.

iii) No es necesario el poseer electrones π en el sistema a intercalar.

iv) La temperatura crítica de transición - está en función de la estequiometría del complejo. Mientras mayor es el número de moléculas intercaladas por molécula de TaS_2 mayor es T_c .

La teoría BCS predice que si incrementamos la densidad de estados electrónicos, aumenta la temperatura crítica (ver ec. 14). Así se ha visto que cuando intercalamos una molécula capaz de ceder electrones, se incrementa la densidad electrónica del dicalcogenuro aumentando por lo tanto su temperatura de transición. Este tipo de complejos es una clase muy grande de nuevos superconductores cuya investigación se encuentra sólo en sus principios.

2.3 Criterios de la presente Investigación.

En base a los resultados anteriormente mencionados se realizaron reacciones de intercalación sobre el $2S - TaS_2$ con diversos intercalados.

Se eligió la etilendiamina como compuesto a intercalar ya que su molécula posee dos nitrógenos, es decir dos centros activos para poder formar el complejo intercalado (Fig. II-5a). De lo cual se puede pensar que existirá un mayor número de pares de electrones cedidos al

TaS₂ por molécula intercalada aumentando así considerablemente la densidad electrónica en la capa de TaS₂.

Actualmente existe la incertidumbre de hacia donde se realiza la donación de electrones del intercalado. Por un lado Gamble y colaboradores (23) proponen que dicha donación es hacia el azufre ya que la distancia N-S en el caso de intercalados que contienen nitrógeno, es menor que la distancia N-Ta para el mismo material; por otro lado Parry y colaboradores (28) proponen que para el caso particular del complejo TaS₂ (piridina) 1/2, la piridina se acomoda de tal forma que su nitrógeno está más cerca del tántalo que del azufre, cediendo así su par de electrones al metal.

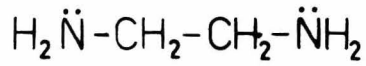
Uno de los métodos que se proponen para probar cual de las dos teorías sobre la donación de electrones del intercalado es la correcta, es tratar de intercalar ligandos que cedan su par de electrones al metal de transición y no al azufre.

La acetil acetona es un ligando de este tipo ya que tiene dos grupos carboxilos en los que el oxígeno cede su par de electrones a la banda d del metal de transición (Fig. II-5b).

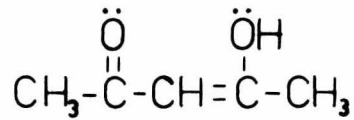
Otra de las moléculas a intercalar que se proponen es el etilendiamintetracetato ya que tiene seis centros activos capaces de donar electrones, dos de los

cuales son grupos amino y cuatro carboxilos (Fig. II-5c).

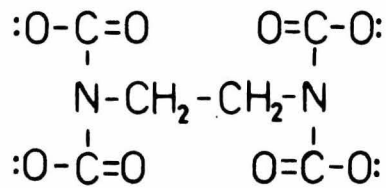
Una vez formado el complejo se puede investigar que grupo ligante es el que cede sus electrones y así determinar hacia donde es la donación de electrones.



a) Etilendiamina.



b) Acetilacetona



c) Etilendiamintetracetato

Fig. II-5 Moléculas a intercalar.

CAPITULO III
PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Sistema Sulfuro de Tántalo.

Para poder estudiar las propiedades de los complejos intercalados, es necesario primeramente conocer los diferentes arreglos atómicos que existen en el sistema tántalo-azufre.

Recientes investigaciones (24) han encontrado que el sistema Ta-S presenta 9 fases las cuales se pueden dividir en tres grupos:

- i) El trisulfuro de tántalo, TaS_3 .
- ii) 5 variaciones de estructura en el disulfuro, TaS_2 .
- iii) 3 fases de disulfuro no estequiométrico, conteniendo átomos de tántalo adicionales.

TaS_3 .- El trisulfuro de tántalo se puede preparar por sublimación de sistemas ricos en azufre. Puede formar aglomerados con aspecto aterciopelado o cristales en forma de aguja. Posee simetría ortorómbica con dimensiones de celda: $a = 36.804 \text{ \AA}$; $b = 15.173 \text{ \AA}$ y $c = 3.340 \text{ \AA}$ con 24 unidades por celda unitaria. El compuesto es diamagnético.

co con susceptibilidad muy pequeña, lo que sugiere que solamente existen electrones "d" apareados en los átomos de tántalo.

Las fases que presenta el TaS_2 se designan por 1s-, 2s-, 3s-, 6s- TaS_2 para indicar que las unidades repetidas en la dirección c tienen un grosor de 1,2,3 ó 6 capas de TaS_2 respectivamente (Fig III-1). La quinta forma de TaS_2 tiene una estructura laminar al azar.

1s- TaS_2 .- Esta fase posee una estructura del tipo $Cd(OH)_2$ (trigonal); los átomos del metal están rodeados octaédricamente por átomos de azufre. Las dimensiones de la celda unitaria son: $a=3.36 \text{ \AA}$; $c=5.90 \text{ \AA}$; $c/a=1.75$.

2s- TaS_2 .- Estructura hexagonal con dimensiones de celda unitaria $a=3.315 \text{ \AA}$; $c=12.10 \text{ \AA}$; $c/a=3.61$. Cada capa de TaS_2 consta de planos de átomos de tántalo y azufre empacados hexagonalmente, orientados de tal manera que cada átomo de tántalo está rodeado por seis átomos de azufre en las esquinas de un prisma trigonal (Fig. III-2).

3s- TaS_2 .- Estructura romboedral, los átomos de tántalo están rodeados por átomos de azufre en un arreglo prismático trigonal. Las dimensiones de la celda unitaria son: $a=3.32 \text{ \AA}$; $c=17.9 \text{ \AA}$; $c/a=5.40$.

6s- TaS_2 .- Estructura romboedral; la mitad de los átomos del metal están en arreglo octaedral y la mitad en arreglo prismático trigonal. Las dimensiones de

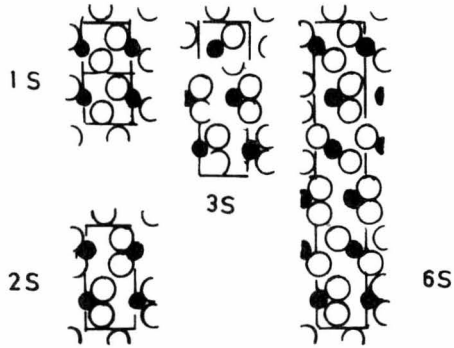


Fig. III-1 Secciones $11\bar{2}0$ de las fases del TaS_2

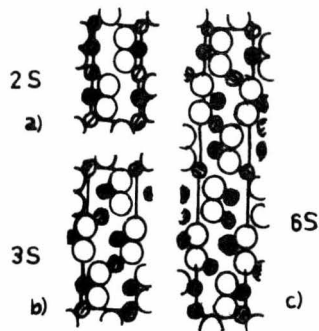


Fig. III-3 Secciones $11\bar{2}0$ de las fases no estequiométricas del TaS_2

la celda unitaria son: $a=3.335 \text{ \AA}$; $c=35.85 \text{ \AA}$; $c/a=10.752$.

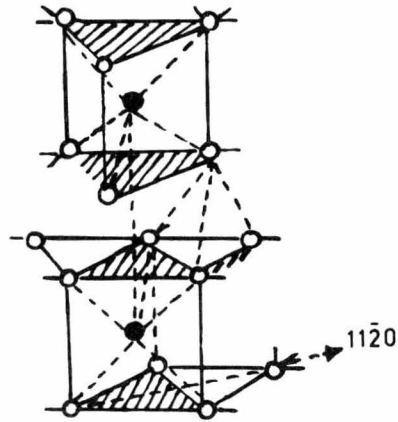
TaS₂ al azar.- Se forma cuando se ha calentado una muestra de TaS₂ por corto tiempo. Las dimensiones de su celda unitaria son: $a=1.92 \text{ \AA}$; $c=5.99 \text{ \AA}$; $c/a=3.067$. - Esta fase tiene una estructura laminar indefinida. Después de un recocido, la muestra consiste de una mezcla de las - fases 1s-, 2s- y 6s-.

Las fases no estequiométricas son las siguientes:

2s-Ta_{1+x}S₂.- Su estructura es esencialmente la misma que la del 2s-TaS₂ con átomos de tántalo adicionales ocupando distintas posiciones entre las capas dobles del 2s-TaS₂ (Fig III-3a). Las dimensiones de la celda unitaria para $x=0.02$ son: $a=3.295 \text{ \AA}$; $c=12.45 \text{ \AA}$; $c/a=3.78$; y para $x=0.35$ son: $a=3.29 \text{ \AA}$; $c=12.65 \text{ \AA}$; $c/a=3.84$.

3s-Ta_{1+x}S₂.- Su estructura está derivada - del 3s-TaS₂ con los átomos de tántalo adicionales colocados en simetría trigonal (Fig III-3b). Las dimensiones de la celda unitaria para $x=0.15$ son: $a=3.31 \text{ \AA}$; $c=18.2 \text{ \AA}$; -- $c/a= 5.49$.

6s-Ta_{1+x}S₂.- Su estructura se puede describir en el espacio de grupo R₃m con seis átomos de tántalo en 6(c). Los átomos del metal en exceso de la composición TaS₂ son incertados en la posición 3(a). Las dimensiones - de la celda unitaria son: $a=3.315 \text{ \AA}$; $c=36.2 \text{ \AA}$; $c/a=10.92$.



/AbA CbC/

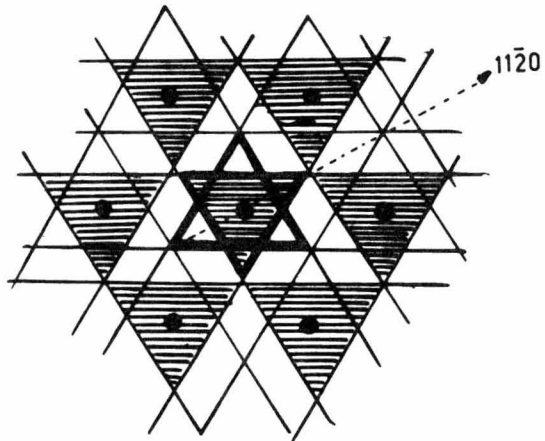


Fig.III-2 Estructura del 2s-TaS₂

3.2 Preparación del Dicalcogenuro.

Como se vió en el inciso anterior, el sistema Ta-S presenta varias fases; la investigación se concentró en el estudio de la fase 2s del disulfuro de tántalo, también conocida como la fase 2H (25) ya que es ésta la que presenta superconductividad (26).

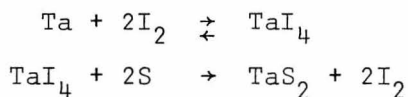
El método para su preparación fué como se describe a continuación. Primeramente, en tubos de cuarzo de 5 mm de diámetro interno, 7 mm de diámetro externo y 12.1 cm de longitud, se colocaron 1.41 g de tántalo en polvo (325 Mesh) y 0.5 g de azufre sublimado, correspondientes a la razón Ta:S:1:2. Una vez colocada la mezcla, los tubos fueron evacuados hasta una presión de aproximadamente 10^{-5} torr y sellados al vacío.

Posteriormente se colocaron dichos tubos en un horno cilíndrico elevando la temperatura muy lentamente con el objeto de dejar reaccionar el azufre con el tántalo. Cuando se alcanzó la temperatura de 950°C , ésta se mantuvo constante durante 250 horas para obtener únicamente la fase 2s-TaS₂ deseada. La temperatura se mantuvo casi constante con una variación de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ por medio de un controlador de temperatura.

Una vez terminada la reacción, los tubos fueron enfriados rápidamente sacándolos del horno y ex--

poniéndolos a la temperatura ambiente. El producto resultante se llevó a un análisis por Rayos X para la confirmación de la existencia de la fase deseada.

Otra forma de obtener el 2s-TaS₂ es por el método de transporte químico de van Arkel (27) el cual se basa en la formación del disulfuro de tántalo usando yodo como medio de transporte dentro de un gradiente de temperatura; su reacción química es:



La preparación se efectúa de la siguiente manera: En un tubo de cuarzo de 20 mm de diámetro interno, 23 mm de diámetro externo y 18 cm de longitud, se colocan 2.571 g de tántalo en polvo (325 Mesh), 0.924 g de azufre sublimado y 0.18 g de yodo doblemente sublimado, correspondientes a la razón Ta:S:I = 1:2:0.07. Posteriormente el tubo se enfría con hielo seco evitándose así la sublimación del yodo, se evacúa hasta una presión aproximada de 10⁻⁵ torr y se sella a este vacío. El tubo se lleva entonces a un horno tubular colocándose de tal forma que exista un gradiente de temperatura de aproximadamente 150° y se mantiene por 3 semanas a una temperatura constante de 900°C en su parte más fría. Después de dicho lapso el tubo se enfría rápidamente.

3.3 Preparación de los complejos

Los complejos intercalados que fueron estudiados en el presente trabajo, fueron los siguientes: TaS_2' (piridina), TaS_2 (etilendiamina), TaS_2 (acetilacetona) y TaS_2 (EDTA).

Exceptuando el complejo TaS_2 (EDTA) las muestras fueron preparadas de la siguiente manera: En tubos Pyrex con dimensiones de 8 mm de diámetro interno, 13 mm de diámetro externo y 13 cm de longitud, se colocó el TaS_2 preparado de la manera descrita en el inciso anterior y el compuesto a intercalar previamente purificado. La cantidad de substancia a intercalar fue un pequeño exceso correspondiente a la estequiometría 1:1. Los tubos fueron evacuados hasta una presión de aproximadamente 10^{-2} torr y sellados a este vacío. Ya que los compuestos a intercalar son líquidos a la temperatura ambiente, se tuvo el cuidado de enfriar con hielo seco la parte inferior de los tubos en la que está contenida la substancia a intercalar con el objeto de evitar la evaporación de ellas, debido al calentamiento que sufren los tubos al ser sellados.

El método de intercalación fue como sigue: Los tubos debidamente sellados fueron colocados en una estufa que se mantuvo a temperatura constante por un lapso aproximado de 10 días.

Estas temperaturas fueron: 115°C para la piridina, 117°C para la etilendiamina y 140°C para la acetilacetona, que corresponden a las temperaturas de ebullición de los compuestos.

Para sintetizar el compuesto $TaS_2(EDTA)$ se utilizó una solución acuosa de EDTA manteniendo la mezcla de solución con TaS_2 a una temperatura de 90°C aproximadamente por tres semanas.

Una vez terminada la reacción, las muestras se lavaron con solventes orgánicos para eliminar el exceso del compuesto no intercalado y se secaron a presión reducida.

Otro método experimental que fue utilizado para la síntesis de los complejos cuando el intercalado es líquido, fue el siguiente: La substancia a intercalar se mantuvo a reflujo haciendo pasar sus vapores sobre el TaS_2 . De esta forma se puede tener un control sobre el aumento de peso progresivo en el TaS_2 y saber cuando ha terminado la reacción. Como en el caso anterior el producto se lavó con un solvente orgánico y se secó a presión reducida.

La intercalación se manifestó por diversos factores: Primeramente se observó un cambio en el color de las muestras, de color oro a azul metálico y negro; también se observó (en el caso de tubos cerrados) una pequeña disminución en el volumen total de la mezcla de reacción -

debido al ordenamiento ocurrido en las moléculas del intercalado. Por último se encontró un aumento en el peso del producto final que nos indica cuantitativamente que la intercalación se ha efectuado.

Una vez realizado todo lo anterior, las muestras se llevaron a un análisis por difracción de Rayos X. El estudio de los difractogramas dará la información más detallada y sin ambigüedad de si la intercalación se ha efectuado en comparación con las formas anteriormente descritas.

CAPITULO IV
RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Análisis del Dicalcogenuro.

Las muestras de disulfuro de tántalo sintetizadas como se especifica en el capítulo anterior, fueron analizadas por medio de rayos X. Los patrones de difracción obtenidos (Fig. IV-1) corresponden a una red cristalina hexagonal y concuerdan muy bien con los reportados para la fase 2s-TaS₂ (29). Se tiene que en una red cristalina hexagonal (Fig. IV-2) los ejes principales son tales que $a = b \neq c$ y el ángulo que forma el eje a con el eje b es de 120° mientras que el ángulo que forma el eje a con el eje c y así mismo el ángulo entre los ejes b y c es de 90°.

En la figura IV-1 se ve que los picos más intensos corresponden a las reflexiones 00l que son aquellas correspondientes a los planos que contienen el disulfuro de tántalo. Los diferentes valores de l corresponden en orden ascendente, a los diferentes órdenes de difracción. Se tiene así que a partir de la ley de Bragg

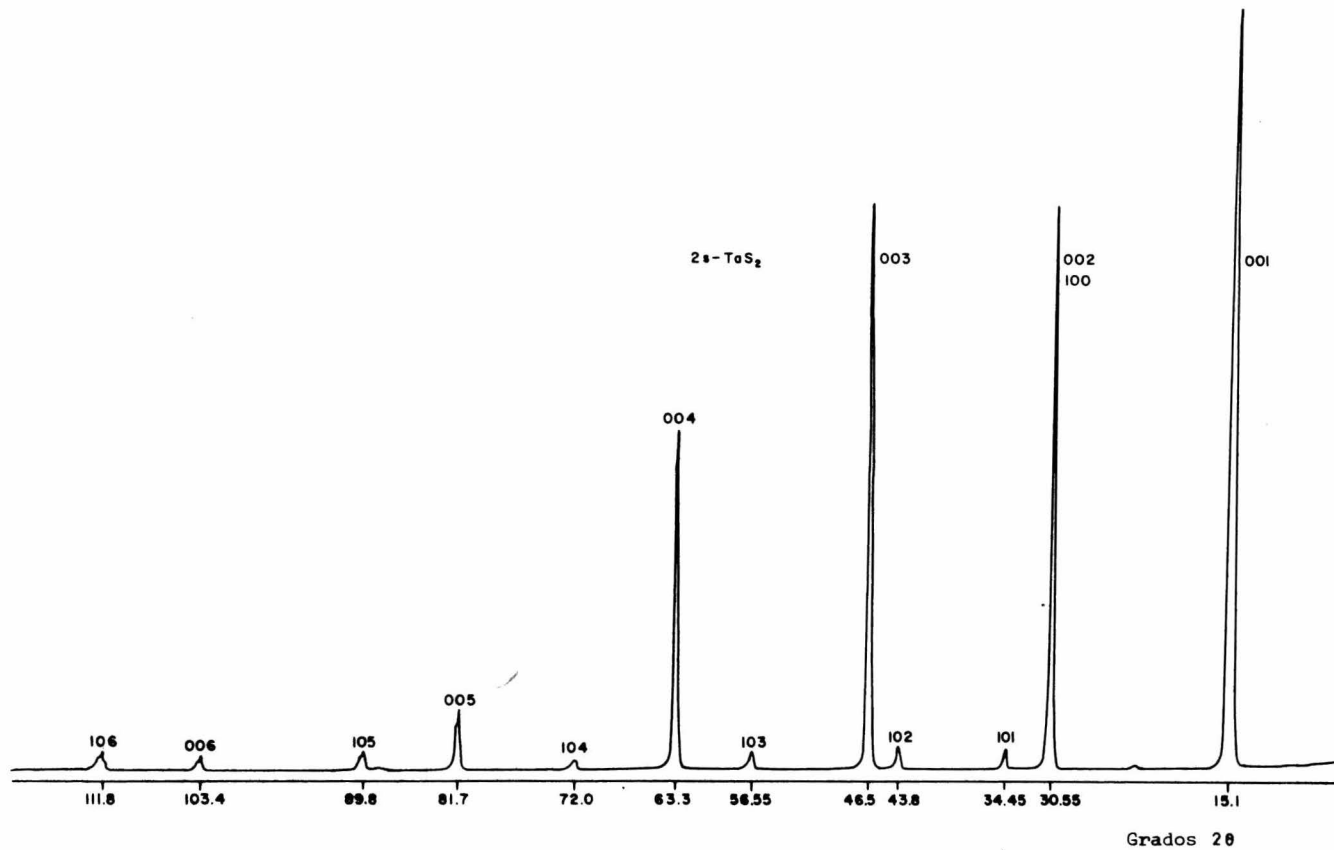


FIGURA- IX - I DIFRACTOGRAMA DE $2s\text{-TeS}_2$

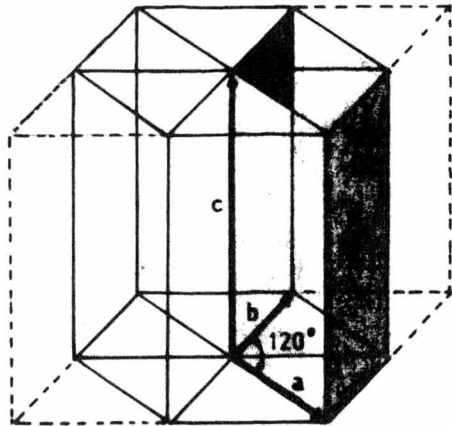


Fig.IV-2 Celda primitiva en
el sistema hexagonal
 $a=b \neq c$

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

se puede obtener la distancia entre planos de disulfuro de tántalo por medio de las difracciones 001. El correspondiente resultado es $c' = 5.9 \text{ \AA}$. Se tiene que la celda unitaria del 2s - TaS₂ es de dos moléculas de TaS₂ por celda unitaria (vea fig. III-1) de donde $c = 11.8 \text{ \AA}$.

Por otro lado se tiene que las reflexiones h00 corresponden a reflexiones entre la familia de planos dados por los ejes b y c. De la figura IV-1 se observa que esta distancia es de 2.923 \AA . Conociendo esta distancia y teniendo en cuenta que el eje a hace un ángulo de 60° con el plano (h00), se obtiene la distancia $a = 3.375 \text{ \AA}$.

Comparando estos valores con los valores reportados (véase Capítulo III) se ve que los valores encontrados experimentalmente concuerdan bastante bien, dentro del error experimental. De lo dicho anteriormente se puede concluir que el método utilizado nos da correctamente la fase 2s-TaS₂ deseada.

4.2 Análisis de los complejos.

a) El complejo TaS₂ (piridina) se obtuvo con relativa facilidad dando los mismos resultados anteriormente reportados (22).

b) TaS_2 (etilendiamina).- Este es uno de los complejos hasta ahora no reportados y durante su preparación se pudo observar lo siguiente: Al iniciarse la reacción entre el disulfuro de tántalo y la etilendiamina, apareció un color verde el cual aumentó de intensidad hasta llegar a un máximo para después disminuir y - quedar finalmente incoloro. Se tiene que la aparición de colores al efectuarse una reacción generalmente indica la formación de complejos. En el presente caso particular como se dijo anteriormente, el cambio de color se observó instantaneamente indicando que la formación del complejo se realiza con relativa facilidad.

El difractograma de rayos X obtenido para este complejo se muestra en la figura IV-2. Comparando el patrón de difracción con el del TaS_2 original se puede observar que aparecen nuevos picos, así mismo los picos correspondientes al TaS_2 original, pero siendo sus intensidades mucho menores. De los cálculos a partir de la ley de Bragg se observa que los nuevos picos corresponden a difracciones (001), que coinciden también con una red cristalina hexagonal, donde ahora el eje c tiene una dimen--sión mayor, siendo ésta de $c = 9.501 \text{ \AA}$ es decir que hubo un aumento de aproximadamente 3.64 \AA en comparación del TaS_2 original. También se puede observar que las difracciones debidas a la familia (101) permanecen inalteradas,

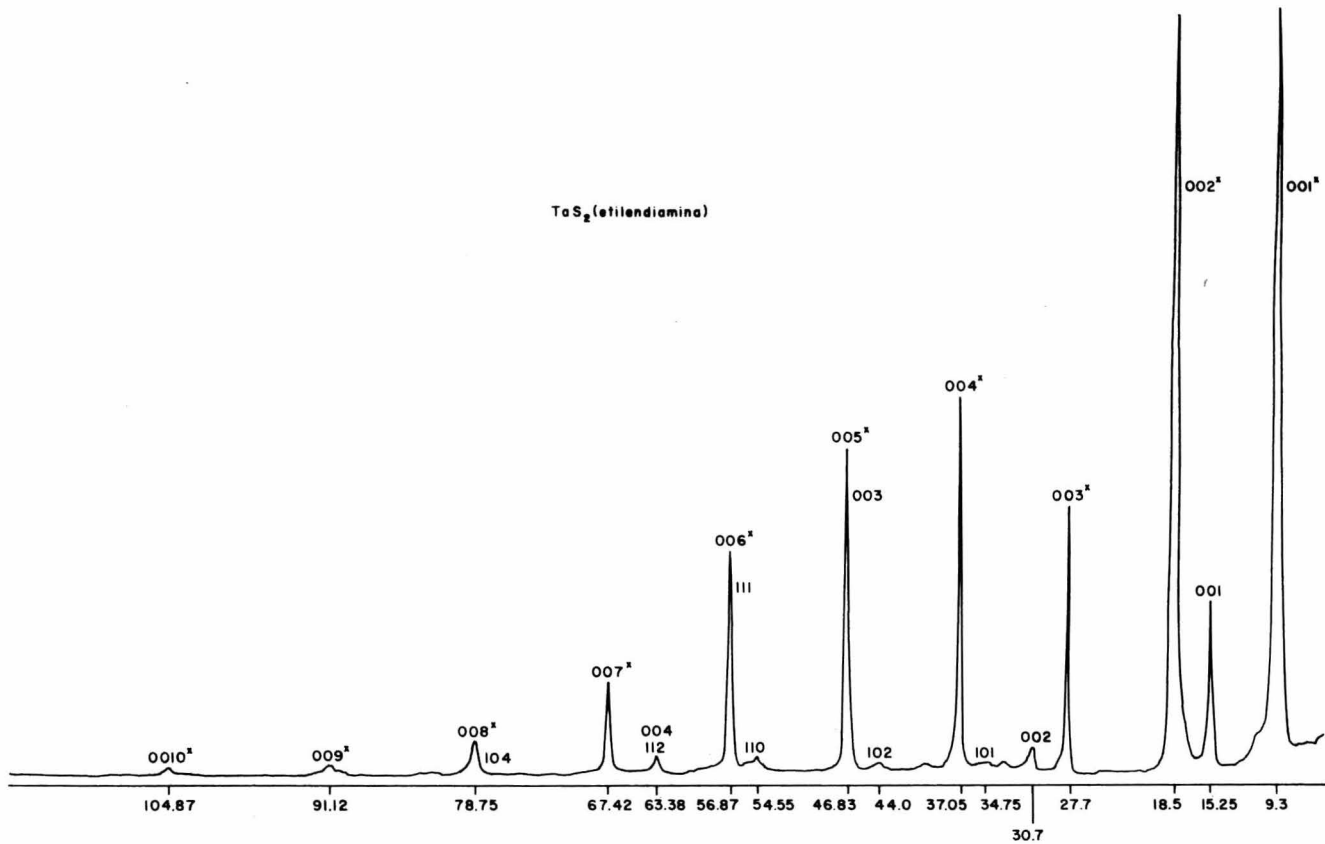


FIGURA- IV -3 DIFRACTOGRAMA DE TaS_2 (etilendiamina)

Grados 2θ

de lo cual podemos deducir que el eje a no varía. De lo anteriormente dicho se concluye que al formarse el complejo del TaS_2 con etilendiamina, ésta entra, como era de esperarse, entre las capas del TaS_2 aumentando así su distancia interplanar y dejando prácticamente sin alterar los enlaces intermoleculares de una misma capa. Del aumento en peso y de las dimensiones de la etilendiamina, se puede conjeturar que la estequiometría del complejo resultante es $TaS_2(en)_{0.20}$.

La aparición de las difracciones (001) correspondientes al TaS_2 original, demuestra que la intercalación no fué completa, pero debido a que sus intensidades disminuyeron grandemente, se puede decir que prácticamente hubo intercalación entre todos los planos.

La relativa facilidad con que se efectuó la reacción se piensa que es debida a la gran facilidad de los nitrógenos de la etilendiamina de ceder su par de electrones.

c) TaS_a (acetilacetona).- Cuando se trató el TaS_2 con acetilacetona no se observó cambio aparente ni en el peso ni en el color del TaS_2 original. El difractograma de rayos X del producto obtenido, dió los mismos picos en las mismas posiciones correspondientes al TaS_2 original, lo cual demuestra que no hubo ninguna distorción en la red cristalina o sea que no se efectuó la --

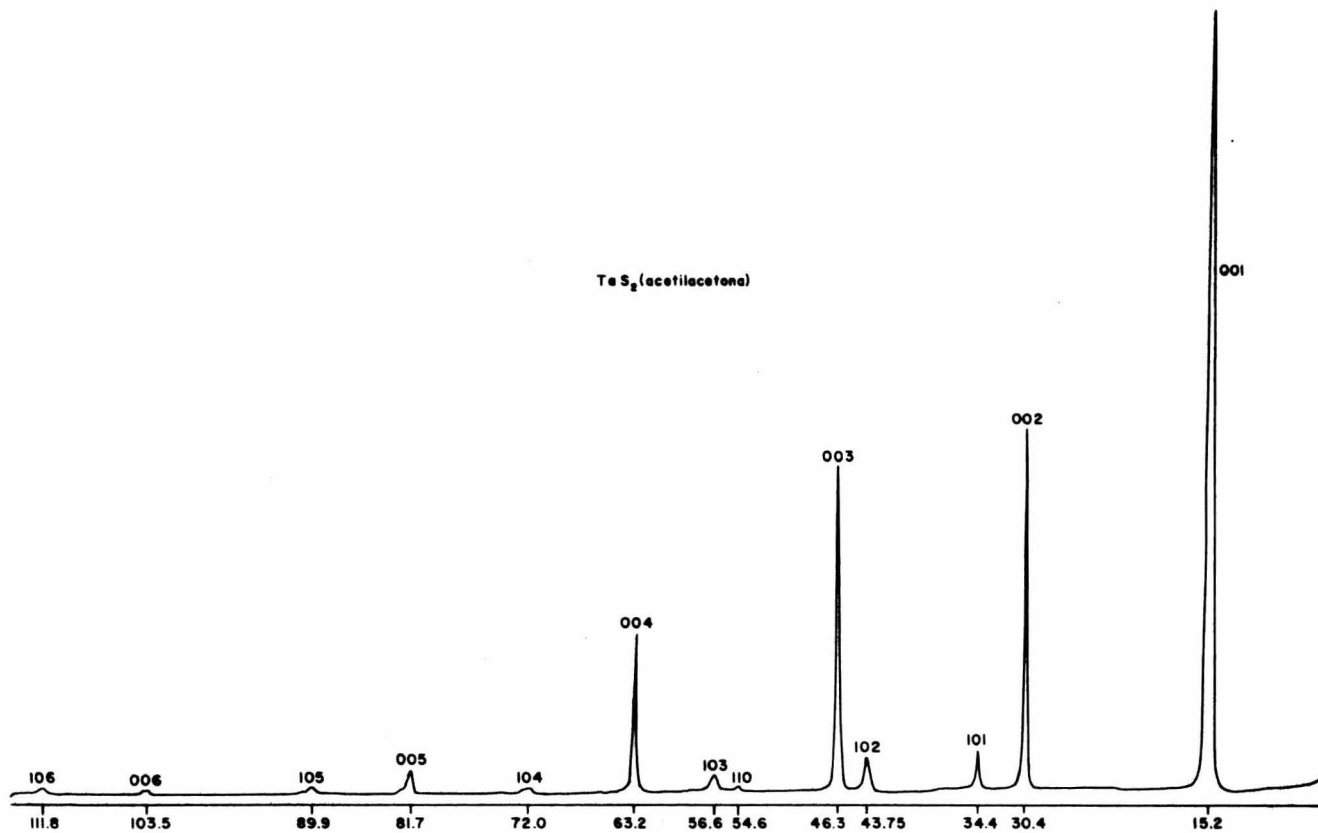


FIGURA- IX-4 DIFRACTOGRAMA DE Ta S₂ (acetilacetona)

Grados 2θ

intercalación (compárese la figura IV-4 con la figura IV-1).

Se piensa que este hecho es debido a que - la donación de electrones se efectúa hacia el azufre tal y como predicen Gamble y colaboradores (23) y no hacia el - tántalo como piensan Parry y colaboradores (28) pues su esfera de coordinación está bloqueada por los átomos de azu- fre.

Una unión coordinada S-N es estable, pero una unión coordinada S-O no lo es debido a la afinidad elec- trónica entre los átomos; debido a esto, como la unión es hacia los azufres, se impide la formación del complejo, corroborándose así las predicciones de Gamble.

d) TaS_2 (EDTA).- En la reacción de TaS_2 - con EDTA se observó un color verdoso en la solución, así - como un cambio en el color de los cristales del TaS_2 origi- nal y un ligero aumento en el peso; sin embargo el patrón de difracción obtenido no muestra cambio alguno comparándo- se con el del TaS_2 original. Se cree que el complejo forma- do es inestable, sin embargo es necesario estudiar este -- complejo más extensamente.

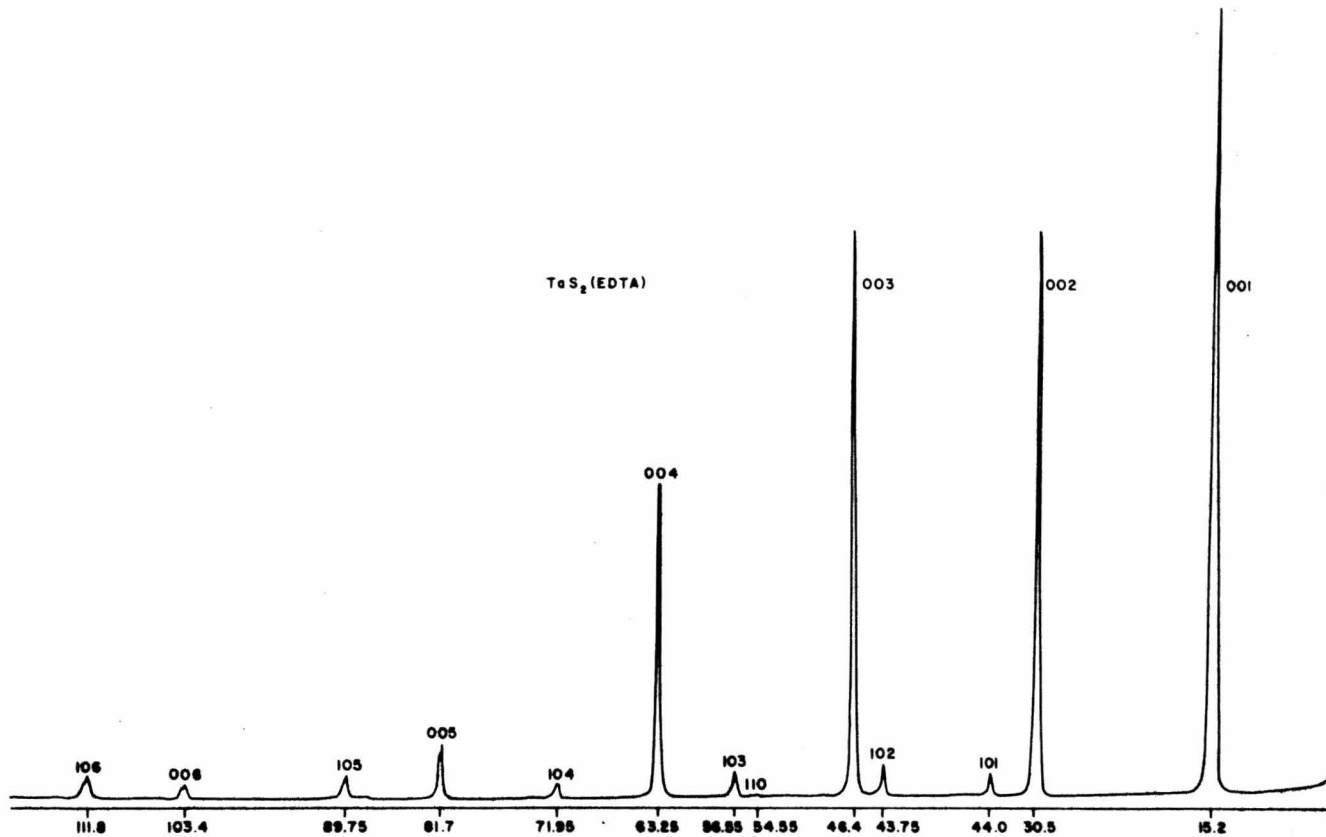


FIGURA- IX - 5 DIFRACTOGRAMA DE $\text{TeS}_2(\text{EDTA})$

Grados 2θ

CONCLUSIONES

A través de este trabajo se reporta que el TaS_2 presenta diferentes fases cristalográficas. Los primeros estudios se concentraron en la obtención de la fase 2s del TaS_2 que tiene una red cristalina hexagonal y presenta superconductividad. Los patrones de difracción de rayos X nos indican que se obtuvo puramente la fase deseada, de lo que se concluye que la técnica utilizada para su obtención es la correcta.

Para los complejos sintetizados ya reportados se obtuvieron resultados tales que concuerdan con los anteriores, pudiéndose decir así que la técnica de preparación fue la adecuada.

Con respecto a los complejos nuevos, se estudió primeramente el TaS_2 (etilendiamina). El patrón de difracción muestra que se logró la síntesis de este complejo. De su estudio se obtuvieron las nuevas dimensiones de la red cristalina.

En la literatura vemos que existen dos suposiciones acerca de si la substancia a intercalar cede -

sus electrones hacia el azufre o hacia el tántalo del dicalcogenuro. Para probar cual de estas suposiciones es la correcta, se intentó la intercalación de la acetilcetona. El resultado fue que la intercalación no se efectuó. De lo cual se concluye que la donación de los electrones es hacia el azufre ya que un enlace coordinado S-O no es estable. De esta forma se corroboraron las predicciones de Gamble y colaboradores (23).

Con respecto a la síntesis del complejo - $TaS_2(EDTA)$ se observaron cambios en el color y en el peso de la muestra durante la reacción; sin embargo los difractogramas de rayos X no indican distorsión alguna en la red cristalina. Esto nos hace pensar que el complejo formado - es inestable.

En el Centro de Investigación de Materiales de la UNAM se está construyendo un aparato para la medición de temperaturas de transición de superconductores. Con este aparato se medirán las temperaturas críticas de las muestras preparadas y reportadas en este trabajo. Así mismo - sus propiedades bajo campos magnéticos y sus propiedades - caloríficas serán estudiadas dentro de una serie de investigaciones encausadas al estudio de las propiedades microcópicas que afectan la superconductividad.

Para terminarse puede concluir que las investigaciones reportadas en este trabajo dieron las bases

firmer para el conocimiento de las técnicas de intercalación, de esta clase de complejos y dejan abiertas las puertas para subsecuentes investigaciones.

REFERENCIAS

1. Onnes, H.K. Leiden Comm. 124 c (1911).
2. Onnes, H.K., Leiden Comm, 139 f (1914).
3. Meissner, W., G. Ochsenfeld, R., Naturwiss, 21, 787 (1933).
4. London, F., London, H., Proc. Roy. Soc. Lond., A 149 71 (1935).
5. Gorter, C.J., Casimir, H.B.G., Phys. Z., 35, 963 (1934).
6. Pippard, A.B., Proc. Roy. Soc. A 203, 210, (1950).
Pippard, A.B., Proc. Camb. Phil. Soc. 47, 617, (1951).
Pippard, A.B., Proc. Roy. Soc. A 216, 547 (1953).
7. Maxwell, E., Phys. Rev., 78, 477 (1950).
8. Reynolds, C.A., Serin, B., Wright, W.H., Nesbitt, L.B., Phys. Rev., 78, 487 (1950).
9. Frölich, H., Phys. Rev. 79, 845 (1950).
10. Cooper, L.N., Phys. Rev. 104, 1189 (1956).
11. Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R., Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
12. Little W.A., Scientific American, 212, 2, 21-27 Feb, 1965.
13. Ubbelohde A.R., J.Chim. Phys. 58, 107 (1961).
14. Wilson J.S., Yoffe A.D. Advan. Phys. 18 193 (1969).
15. Rudoooff W., Sick H.H., Angew. Chem. 71, 127 (1959).
16. Weiss A., Rufhardt R., Z. Naturforsch. B24, 1066 (1969).

17. Gamble F.R., Llemm R.A., Osiecki J.H., Ullman E.F., Disalvo F.J., Geballe T.H., Bull, Amer. Phys. Soc. 15, 395.
18. Hall G.W., in press.
19. Geballe T.H., Menth A., Disalvo F.J., Gamble F.R., Phys. Rev. Lett. 27, 6, 314 (1971).
20. Fernández H. - Morán H., Ohtsuki M., Hibino A., Hough C., Science, 174, 498 (1971).
21. Gamble F.R., Disalvo F.J., Klemm R.A., Geballe T.H., Science, 168, 568 (1970).
22. Gamble F.R., Osiecki J.H., Disalvo F.J., Journal Chem. Phys. 55, 7, 3525 - 30, (1971).
23. Gamble F.R., Osiecki J.H., Cais M., Pisharody R., Disalvo F.J., Geballe T.H., Science 174, 493 (1971).
24. Jellinek F., J.Less - Common Metals 4, 9-15 (1962).
25. Hägg G., Schönberg N., Arkiv Kemi, 7, 371 (1954).
26. Van Maaren H., Schaeffer A.M., Phys. Letters, 24A, 12 645 (1967).
27. Schäfer H., Fuhr W., J.Less - Common Metals 8, 375-387 (1965).
28. Parry G.S., Scruby C.B., Williams, P.M. Phil. Magazine 29, 3, 601 (1974).
29. American Society for Testing and Materiales (Inorganic), PDIF-19i (1969).