

00347

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

2
2Ejm

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARACTERIZACION DE FULLERENOS OBTENIDOS POR EL METODO DE ARCO DE
DESCARGA

T E S I S

Que para obtener el grado académico de Maestría en Ciencias
(Ciencias de Materiales)

P r e s e n t a

Salvador Ramos Solorzano

Director de Tesis: Dr. Rolando Crisóstomo Castillo Caballero

1994

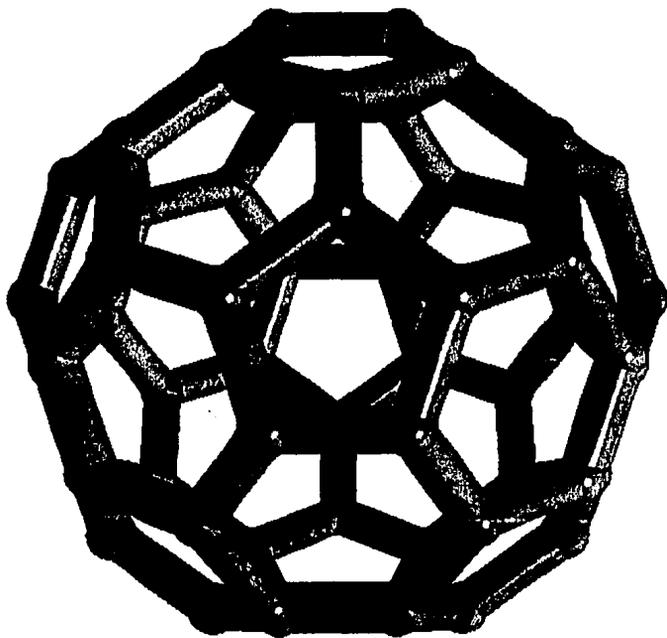


UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.



C_{60}

El presente trabajo se lo dedico a mi esposa Ma. del Carmen Gurrola C y a mi hijo Salvador Ramos G. por la paciencia y cariño que me brindaron durante la realización de la tesis.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Rolando Castillo y a la M. en C. Cristina Garza por el apoyo que me otorgaron para que termine la tesis.

Tambien agradezco a los miembros del jurado Dr. Rolando C. Castillo C., Dr. Alfredo Gómez R., Dr. David Rios J., Dr. Jose Reyes G., Dr. Alfonso Huanosta T., Dr. Alain Penicaud y Dr. David Romeu por el tiempo dedicado para la revisión de esta tesis, así como por los comentarios y sugerencias hechas a la misma.

Así mismo agradezco al Sr. Luis Rendón por el trabajo de microscopía electrónica de ultra alta resolución y las sugerencias hechas al trabajo. Tambien a los Ingenieros Francisco Mercado y Marco A. Veitia por el apoyo en el diseño y construcción del reactor de fullerenos. Al Sr. Pedro Mexia por la impresión de las fotos.

El presente trabajo se desarrolló en los laboratorios de microscopía electrónica de ultra alta resolución y baja resolución y el laboratorio de propiedades de transporte del Instituto de Física de la U.N.A.M. bajo la dirección del Dr. Rolando Castillo. El presente tema generó los siguientes trabajos:

1.- R. Castillo, C. Garza and S. Ramos. *BROWNIAN MOTION AT MOLECULAR LEVEL IN LIQUID SOLUTIONS OF C₆₀*. *J. Phys. Chem.* 98, 4188 (1994).

2.-M. Miki-Yoshida, R. Castillo, S. Ramos, L. Rendón, S. Tehuacanero, B. S. Zou and M. José-Yacaman. *HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPY STUDIES IN CARBON SOOTS*. *CARBON* 32, No. 2, 231 (1994).

3.- S. Ramos, R. Castillo y A. Gómez. Síntesis y Caracterización de los Buckytubes y C₆₀. XXXV Congreso Nacional de Física, en Tonantzintla y Puebla, Puebla, del 27 al 30 de octubre de 1992.

4.- J. Reyes-Gasga, S. Ramos, R. Castillo, L. Rendón and M. José-Yacaman. *HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPY ANALYSIS OF CARBON NANOTUBES PRODUCED BY DISCHARGE METHOD*. Second Interamerican Congress on Electron Microscopy, Cancún-México del 26 de septiembre al 2 de octubre de 1993.

1- INTRODUCCION.

1.1- Introducción histórica al problema

1.2- Objetivo de la tesis

2- MICROSCOPIA ELECTRONICA

2.1.- El microscopio Electrónico y el Microscopio Optico

2.2.- Interacción haz Electrónico-muestra

2.3.- Diseño y funcionamiento del Microscopio Electrónico

2.4.- Cálculo de Distancias Interplanares en el MET

3- DISPERSION DE TAYLOR

3.1- Movimiento Browniano

3.2- Coeficiente de difusión

4- DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1- Diseño y construcción del reactor para obtención de fullerenos

5- RESULTADOS Y DISCUSION

5.1- Resultados y discusión de la microscopía electrónica.

5.2- Resultados y discusión de la técnica de dispersión de Taylor.

6- CONCLUSIONES

7. - BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

1.1 Introducción Histórica al Problema.

Durante experimentos llevados a cabo para entender el mecanismo mediante el cual se forman grandes cadenas de átomos de carbono en el medio interestelar y alrededor de las estrellas. E. A. Rohlving et al. (1) encontraron que se forman agregados de 2 a 200 átomos de carbono. En el laboratorio, los agregados se obtienen evaporando grafito sólido en atmósfera de helio con un laser de pulsos. Estos investigadores encontraron que los agregados formados presentaban una distribución bimodal, es decir, los pequeños agregados tenían una distribución C_n (con $n=2m+1$) y los mayores una distribución C_{2n} (con $20 < n < 100$). Para los agregados del tipo C_n proponen que las estructuras más estables son anillos monocíclicos, de acuerdo a cálculos previos de estabilidad (2). Para el segundo grupo de agregados (C_{2n}), también basándose en cálculos previos (3) de estabilidad, proponen que estos son cadenas lineales de átomos de carbono cuya unidad básica es $-C \equiv C-$, y los llaman carbinos.

Para detectar las moléculas producidas estos investigadores utilizaron un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Como lo muestran sus espectros, obtuvieron moléculas de C_{60} , C_{70} etc. y les asociaron la estructura de las cadenas de $-C \equiv C-$, esto es de carbinos.

Posteriormente H. W. Kroto et al. (4) realizaron un experimento semejante al de E. A. Rohlving et al. (1) con algunas variantes. Utilizan el mismo tipo de laser de pulsos y un disco de grafito rotatorio, la variante en las condiciones experimentales

fundamentalmente fué el cambio de presión del gas helio en la cámara de ionización. H. W. Kroto et al. (4) también utilizan un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo para detectar las moléculas producidas en el experimento. Estos investigadores también encontraron el mismo espectro de masas que E.A. Rohlfiing et al.(1), pero con una mayor predominancia del pico C_{60} . Kroto y sus colaboradores sugirieron que en el momento de efectuar la evaporación del grafito se desprenden anillos de 6 miembros y fragmentos de estos. Posteriormente estas moléculas interaccionan entre ellas para formar la especie más estable que apareció en su espectro de masas: el C_{60} .

En su razonamiento, para determinar qué estructura cumple con los requisitos de estabilidad y que satisfaga la presencia de valencias sp^2 , encuentran que únicamente las estructuras del tipo esferoidal pueden concordar con este criterio de estabilidad y consultan los estudios hechos por Buckminster Fuller (5) en el área de Ingeniería y Arquitectura. Con base en los estudios anteriores, estos autores sugirieron que la molécula de C_{60} es un polígono que tiene 60 vértices y 32 caras, 12 de las cuales son pentágonos y 20 hexágonos. A esta molécula le llamaron el Buckminsterfullereno, en honor del Arquitecto americano R. Buckminster Fuller. Estos autores sugirieron que de esta molécula se pueden obtener una serie de derivados metálicos, como el $C_{60}Fe$, especies halogenadas del tipo $C_{60}F_{60}$, con metales de transición, etc. que pueden tener propiedades superlubrificantes y muchas otras propiedades originales.

Después del descubrimiento de los fullerenos, Krätschmer W. et al (6) fueron los primeros en obtener cantidades macroscópicas

de estas moléculas implementando la técnica de arco de descarga. Posteriormente surgió una serie de trabajos (7-12) en los cuales el objetivo es hacer más eficiente la producción del C_{60} y nanatúbulos lo que posibilita su caracterización y el análisis de la estructura de esta molécula. Los primeros en corroborar la estructura predicha para el C_{60} fueron R. Taylor et al (13) quienes confirmaron esta estructura via Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C .

El primer cambio importante en la técnica de producción de fullerenos fue cambiar el método de obtención. El método utilizado por W. Krätschmer et al consiste en utilizar un par de electrodos de grafito y generar un arco de descarga al hacer pasar una gran corriente, en lugar de utilizar la producción del laser de pulsos sobre un disco de grafito. Todos estos nuevos métodos (7-12) buscaban tener la mayor producción de esta molécula en base a una combinación de variables como son: cambio en la presión en la cámara de reacción (11), variando la cantidad de corriente aplicada a los electrodos de grafito (12), tipo de voltaje, corriente alterna (c.a) ó corriente directa (c.d.), variación de gas helio por gas argón en la cámara de reacción. La combinación de todas estas variables y los nuevos diseños en los tipos de las cámaras de reacción condujo a la producción de cantidades macroscópicas de C_{60} . Aunado a esta gran producción de C_{60} también fue implementada la técnica de cromatografía de líquidos (8,14) para la separación y purificación de estos compuestos, lo que permitió su posterior caracterización (8) y el estudio de sus propiedades mas importantes (8).

Durante la síntesis de C_{60} , se observó que se formaba una corona en el electrodo negativo, S. Iijima (15) al observar esta corona al microscopio electrónico de transmisión encontró unas nuevas estructuras a las que llamó microtúbulos de grafito. Estas nuevas estructuras tienen forma de cilindros concéntricos que pueden ser desde una hasta 50 capas, y pueden estar cerrados en uno de sus extremos. También se encontraron otras estructuras, las cuales son capas concéntricas a las que llamaron fulleroides (16) y pueden tener del orden de hasta 1200 átomos de carbono.

S. Iijima (15) al observar por primera vez las estructuras tubulares propone que estas son capas concéntricas como el modelo que se muestra en la fig.1.1. Este modelo lo propone a partir de los resultados que obtiene al observar los nanotubos al microscopio electrónico. En las placas fotográficas observa que existe el mismo número de franjas en ambos lados del eje de crecimiento.

Un modelo de crecimiento de los nanotubos, propuesto por S. Iijima et al (17) se esquematiza en la figura 1.2. Estos autores inician su modelo a partir de un núcleo marcado con "O" a partir del cual pueden resultar varias morfologías de los nanotubos (indicado por las flechas), dependiendo de la adición, en la parte externa del tubo, de pentágonos, hexágonos o heptágonos. El diámetro externo depende del número de capas de grafito que formen la estructura final. También se aplica un proceso similar al anterior para la formación de los extremos de los nanotubos.

Estos autores sugieren que en muchos casos el tubo más interno es el que define la forma final de la estructura y las capas externas siguen la topología de ésta primera capa.

Haz de electrones

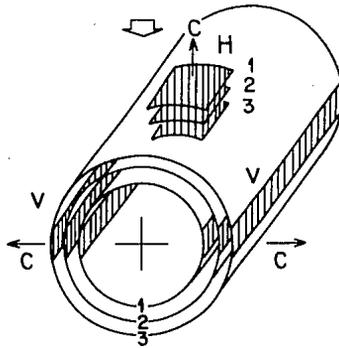


Fig. 1.1 Modelo propuesto por S. Iijima(15) que indica la estructura de un nanotubo.

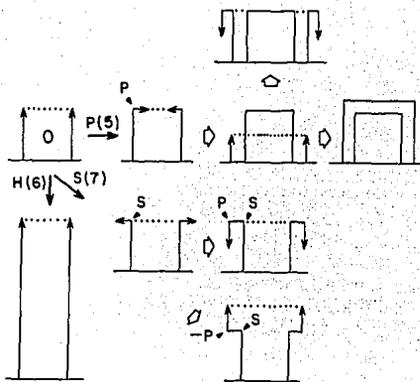


Fig. 1.2 Esquema que muestra varias probabilidades de crecimiento de un nanotubo a partir de un núcleo "O" por la adición de hexágonos [H(6)], pentágonos [P(5)] y heptágonos [S(7)] (17).

1.2 Objetivos de esta Tesis.

Los objetivos que se plantearon en el presente trabajo de tesis son los que a continuación se enumeran:

- El principal objetivo es diseñar y construir la infraestructura necesaria para contar con un dispositivo para la obtención de fullerenos. Y probar que el reactor funciona efectuando reacciones de arco de descarga bajo distintas condiciones y encontrar las condiciones óptimas para la producción de fullerenos.
- Una vez que funciona el reactor observar, por microscopía electrónica, qué tipos de estructuras fullérenicas se forman durante la descarga e iniciar la caracterización de las mismas.
- Por distintas técnicas es posible determinar el diámetro de las moléculas. Para el C_{60} se ha determinado su diámetro por varias

técnicas, entre ellas esta la de rayos-x (18) y por estudios de monocapas de Langmuir (19). Estas medidas nos permiten plantear un objetivo interesante: ¿El C_{60} al difundirse en un líquido, seguirá la ecuación de Stokes-Einstein que rige el comportamiento de una partícula browniana?. La teoría del movimiento browniano muestra que para el caso donde no hay correlación molecular, el coeficiente de difusión de una partícula trazadora grande y masiva inmersa en un fluido esta relacionada al coeficiente de fricción (ζ) de acuerdo a la ecuación:

$$D = kT/\zeta \quad (1.1)$$

donde T es la temperatura absoluta y k es la constante de Boltzmann. El coeficiente de fricción se puede relacionar al radio de la partícula, como veremos mas adelante. La molécula del C_{60} tiene una masa de un orden de magnitud mayor que las de los disolventes orgánicos comunes, aunque no es lo suficientemente voluminosa para esperar que la teoría del movimiento browniano se aplique. Por lo tanto medir el coeficiente de difusión del C_{60} en algunos líquidos y obtener su radio hidrodinámico nos permitirá determinar si la teoría del movimiento browniano se puede extender a nivel molecular, para el caso del C_{60} . El método elegido para determinar el coeficiente de difusión, fue la técnica de dispersión de Taylor.

Como ejemplo de lo competido que es este campo, durante el desarrollo del presente trabajo se publicaron una serie de artículos (12,15,16) donde se mostraron algunas de las estructuras encontradas por nosotros. Dichas estructuras salieron publicadas tan solo unas semanas después de haber sido observadas por nosotros.

2.-MICROSCOPIA ELECTRONICA

En este capítulo se describen en forma breve las principales partes y funcionamiento del Microscopio Electrónico de Transmisión (MET).

2.1.- *El microscopio Electrónico y el Microscopio Optico.*

El diseño del microscopio electrónico (20) se basa en el del microscopio óptico compuesto: ambos microscopios están constituidos por lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. La diferencia radica en que el microscopio óptico utiliza luz visible como fuente de iluminación y utilizando luz ultravioleta se alcanzan amplificaciones de hasta 4000X. El microscopio electrónico utiliza un haz de electrones. Estos tienen asociada una longitud de onda; por ejemplo, la longitud de onda de un electrón, en un microscopio de 100 Kv, es de $\sim 4 \times 10^{-2} \text{ \AA}$, lo que nos proporciona un poder de resolución de varios ordenes de magnitud mayor al que nos da un microscopio óptico.

2.2.- *Interacción haz electrónico-muestra.*

Al interaccionar el haz de electrones con la muestra en observación, se producen varios fenómenos entre los que se encuentran:

a) *Electrones retrodispersados*: Son aquellos que al interaccionar con la muestra se desvían del haz hacia atrás debido a dispersión elástica por los átomos ; por lo tanto su energía es muy cercana a

la del haz incidente. Estos electrones llevan información de la superficie de la muestra y número atómico (ejem. composición).

b) *Electrones Secundarios*: Son originados en el sólido y emitidos como el resultado de excitación atómica por el haz primario. La emisión de electrones secundarios depende tanto de la densidad, del número atómico así como la topografía del sólido, por lo que se puede formar con ellos imágenes parecidas a las de los electrones retrodispersados por lo que son la base de la microscopía electrónica de barrido.

c) *Electrones Absorbidos*: Son los electrones que pierden mucha energía quedando atrapados en la muestra. Con un detector adecuado pueden ser medidos y nos pueden dar información sobre la conductividad de la muestra.

d) *Rayos-x Característicos y Electrones Auger*: Los rayos-x emitidos se deben a las transiciones de los electrones de la muestra excitados por el haz primario. Con estos rayos-x se puede efectuar un análisis químico de la muestra. Puede suceder que el átomo excitado al regresar a un estado de menor energía emita un foton y éste ocasiona el desprendimiento de un electron. Tales electrones, tienen el nombre de electrones Auger y tambien sirven para hacer análisis químico.

e) *Electrones Transmitidos y Difractados*: Estos son los electrones del haz inicial que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre la estructura atómica de la misma. La formación de una imagen a partir de estos electrones es lo que constituye la microscopía electrónica de transmisión.

2.3.- Diseño y funcionamiento del Microscopio Electrónico de Transmisión

Existen dos tipos de diseño para un microscopio electrónico, el microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio electrónico de Barrido (MEB). Estos diseños se basan en el tipo de información que se desea obtener de la muestra observada. Esto es, los procesos de interacción entre los electrones y el sólido al que llegan, determinan diferentes modos de análisis y por lo tanto, diferentes instrumentos detectores. Para el MET, el tipo de muestra para análisis debe ser muy delgada ($\sim 10\ 000\ \text{Å}$ para una potencia de 100 Kv y Aluminio) de tal manera que sea transparente a los electrones.

El diseño básico de un MET es explicado con ayuda de la figura 2.1. Como primera parte se tiene el cañón de electrones donde se encuentra un filamento en forma de V el cual se utiliza como cátodo y se calienta hasta un estado incandescente para emitir electrones los cuales son acelerados por el ánodo. Estos electrones son colimados por una apertura que está cercana al ánodo. Así, el haz de electrones formado es enfocado sobre la muestra por las lentes condensadoras. Estas lentes están provistas de unas bobinas de alineamiento magnético adicionales para ajustar la posición e inclinación del haz de electrones así como para corregir el astigmatismo derivado de los defectos de las lentes. Entonces los electrones que vienen del cátodo son enfocados en un lugar muy pequeño de la muestra, de aproximadamente 3-5 μm de diámetro. Esta condición es necesaria para tener una gran intensidad de luz para la formación de la imagen en el MET.

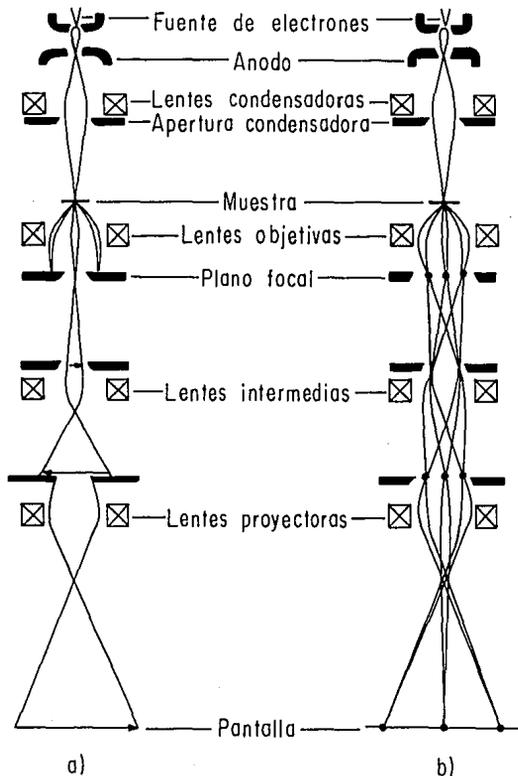


FIG.2.1 Trayectoria de los electrones en el microscopio electrónico de transmisión : a) imagen , b) difracción .

Inmediatamente después de la apertura condensadora se coloca la muestra. Si la muestra es cristalina, entonces, además del haz primario, se forma un patrón de difracción después de la muestra

como resultado de la difracción de Bragg en la red cristalina de la muestra, análogo a la difracción de rayos-X.

En la fig. 2.2 se observa un arreglo atómico sobre los planos de una red cristalina con distancia interplanar d . Un haz primario de electrones (de longitud de onda λ) incide sobre el plano con un ángulo θ . Para que ocurra interferencia constructiva se requiere que la diferencia entre las trayectorias recorridas por los 2 rayos reflejados en los planos de la red sea un múltiplo entero de la longitud de onda. Esta diferencia en la distancia es de $2x$; donde x es la distancia que se muestra en la figura 2.2. También se observa que la relación que guarda x con respecto a d es $\text{sen}.\theta=x/d$ con la condición de que $2x=n\lambda$ que es la ecuación de Bragg

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (2.1)$$

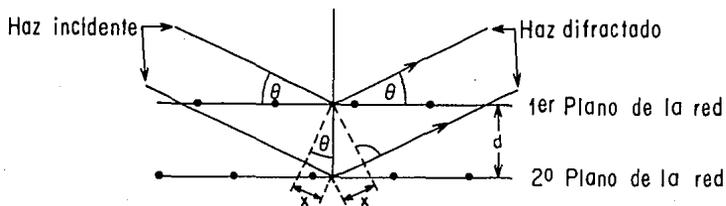


FIG.2.2 Derivación de la ley de Bragg

Unicamente cuando el ángulo θ entre los planos de la red y la dirección del haz incidente obedece la ecuación de Bragg, ocurre interferencia constructiva. A este ángulo también se le llama el

ángulo de reflexión especular.

Las lentes objetivas forman la primera imagen ampliada de la muestra después de las aperturas objetivas. En el plano de esa primera imagen se encuentra la apertura de área selecta que permite seleccionar los electrones que provienen de un área en particular de la muestra. Una vez que los electrones pasan la lente objetiva se coloca una apertura en el plano focal del objeto de manera que solo se permita pasar alguno de los haces afocados ahí. Si pasa el haz transmitido se dice que se hace microscopía de campo claro, si es uno de los difractados el que se deja pasar para que forme la imagen se llama campo oscuro. Entonces en el plano del selector de aperturas (o intermedia) se localiza el plano focal de la lente objetiva. Las lentes intermedias y las lentes proyectoras aumentan, sucesivamente, la imagen. La amplificación total, como en los microscopios ópticos, se obtiene multiplicando los aumentos individuales de la serie de lentes. Los procesos anteriores de amplificación de la imagen se proyectan en una pantalla fluorescente, en un monitor o en placas fotográficas.

Si la lente intermedia se enfoca, no en el plano imagen sino en el plano focal de la lente objetiva y la apertura del objetivo se quita, entonces se obtiene una imagen del patrón de difracción. El patrón de difracción obtenido pertenece al área de la muestra que se ve en el modo imagen. Este modo de operación se llama difracción de área selecta.

A continuación se dan una serie de datos numéricos que nos dan una mejor idea de como se encuentra constituido un microscopio

electrónico de transmisión de 100 KV;

- selección de voltaje de aceleración a 40, 60, 80 o 100 KV. con respecto a tierra.
- Calentamiento del cátodo, a 2-3 V y una corriente de 0- 60 μ A ajustado por un regulador de emisión auxiliar.
- Amplificación por la lente objetiva solamente, 200X.
- Amplificación desde la lente objetiva y las lentes intermedias, 2600X.
- El uso de todas las lentes magnéticas nos da una amplificación de 8000-200,000X, que es ajustable variando la corriente de las lentes intermedias y usando diferentes lentes proyectoras.
- La separación del ánodo-cátodo es de aproximadamente 13 mm.
- Distancia focal objetiva, 2.8 mm.
- Longitud total del microscopio 1.25m.
- Vacío de 10^{-4} a 10^{-5} torr incluida, también, la cámara donde se encuentran las placas fotográficas.

2.4.- Cálculo de distancias interplanares en el MET.

Una parte fundamental en el estudio de sólidos al microscopio electrónico es conocer, en un momento dado, la orientación y configuración de la estructura cristalina observada, pues de esta información depende en gran parte la interpretación de las imágenes obtenidas. Como se menciona en esta misma sección, la lente objetiva forma un patrón de difracción en su plano focal y este patrón está relacionado cuantitativamente con la red cristalina de la muestra a través de la ley de Bragg.

La ley de Bragg que permite conocer la distancia interplanar de una familia de planos difractores a través de la medición de la distancia que separa al haz transmitido con el difractado directamente en el patrón de difracción. Esta última distancia depende de la amplificación del patrón por todas las lentes. Usualmente esto se discute en términos de la longitud de cámara (L) que se necesitaría para producir la misma amplificación en una cámara de difracción convencional, es decir, sin lentes. Esta aproximación se muestra en la fig.2.3 de la cual vemos que:

$$\frac{R}{L} = \tan 2\theta \approx \sin 2\theta \Rightarrow \theta \approx \frac{R}{2L} \quad \text{para ángulos pequeños}$$

donde θ es el ángulo de Bragg.

Por la ley de Bragg, ec. 2.1, sabemos que:

$$2d \sin \theta = \lambda \Rightarrow \theta \approx \frac{\lambda}{2d}$$

por lo tanto

$$d = \frac{\lambda L}{R} \quad (2.3)$$

Si se calibra el microscopio con un cristal de "d" conocida, encontramos un valor para la constante de la cámara (λL) y, por medio de ella, podremos posteriormente calcular distancias interplanares en un cristal.

Para el presente trabajo se utilizaron los microscopios electrónicos de transmisión Jeol 100CX y el de ultra alta resolución Jeol 4000EX, que se encuentran instalados en el IFUNAM.

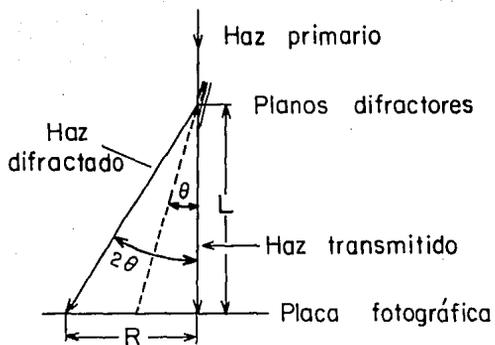


FIG. 2.3 Diagrama para derivar la Ecuación Básica de difracción de electrones

3.- COEFICIENTE DE DIFUSION.

3.1.- Movimiento Browniano

La imagen, un poco gastada pero todavía eficaz, habitualmente utilizada para describir el movimiento browniano es la del borracho que va de farol en farol y que, incoherentemente, no recuerda de qué farol viene y elige su nueva dirección al azar. ¿A qué distancia del punto de partida estará al cabo de un tiempo t ? ¿Al cabo de cuánto tiempo habrá llegado por primera vez a su casa?. A este movimiento completamente errático que presenta una partícula pequeña que se encuentra inmersa en un líquido se le llama movimiento Browniano, en él se observan claramente las fluctuaciones aleatorias que ocurren en un sistema en equilibrio térmico.

Por simplicidad el problema del movimiento Browniano se tratará en una dimensión (21). Consideremos una partícula de masa m cuya coordenada al tiempo t se encuentra descrita por $x(t)$ y cuya velocidad es $v=dx/dt$ y que se encuentra inmersa en un líquido a una temperatura T . Esta partícula, además de interactuar con las partículas del medio en que se encuentra dispersa, también puede interactuar con algún campo externo, tal como la gravedad o campos electromagnéticos cuyas fuerzas denotaremos por $f(t)$. La velocidad v de la partícula, puede ser, en general, apreciablemente diferente de su valor medio en el equilibrio.

La segunda ley de Newton del movimiento o ecuación de Langevin en este caso, aplicada a esta partícula, se puede escribir de la forma

$$m \frac{dv}{dt} = f(t) + F(t) \quad (3.1)$$

Se conoce poco sobre como la fuerza $F(t)$ describe la interacción de x con los otros muchos grados de libertad del medio en que se mueve la partícula browniana. Basicamente, $F(t)$ debe depender de las posiciones de las muchas moléculas del medio que están en constante movimiento. De esta forma $F(t)$ es una función fluctuante de la densidad del medio que depende del tiempo t y varía de una manera muy irregular. Ciertamente, no se puede especificar la dependencia precisa de F con t , y para resolver el problema se debe tratar de una manera estadística, a través de generar un ensamble de sistemas similarmente preparados. Podemos dar algunas características descriptivas acerca de $F(t)$: Se sabe que la rapidez a la cual $F(t)$ cambia se puede caracterizar por el tiempo de correlación τ^* , y de una manera burda se considera que es el tiempo promedio entre dos máximos sucesivos (o mínimos) de la función de fluctuación $F(t)$. Este tiempo τ^* es muy pequeño en una escala macroscópica. Además, el promedio de ensamble de $\bar{F}(t)$ se hace cero.

También sabemos que $F(t)$ es una función de fluctuación rápida del tiempo, entonces de la ec. 3.1 se tiene que v también fluctúa con el tiempo. Por lo tanto, v también cambia con el tiempo en forma estocástica, la cual puede dividirse en variaciones rápidas y lentas. Las últimas corresponden a la velocidad promedio \bar{v} del ensamble. De esta forma v puede expresarse como (21).

$$v = \bar{v} + v' \quad 3.2$$

donde v' es la parte de v que cambia más rápidamente y cuyo valor medio es cero. \bar{v} es importante en la determinación del comportamiento de la partícula sobre grandes periodos de tiempo. Para poder observar esta dependencia se integra la ecuación 3.1 sobre un intervalo de tiempo τ con la condición que $\tau \gg \tau^*$, entonces tenemos:

$$m \left[v(t + \tau) - v(t) \right] = f(t)\tau + \int_t^{t+\tau} F(t') dt' \quad 3.3$$

donde se supone que la fuerza externa f varía lo suficientemente lenta para que su efecto sea despreciable durante el tiempo τ . La integral de la ecuación 3.3 debe ser muy pequeña ya que la $F(t)$ cambia de signo muchas veces en el tiempo τ . De acuerdo a lo anterior se espera que cualquier variación lenta de v es debida a la fuerza externa f .

De acuerdo a lo anterior, si efectuáramos la aproximación

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = f \quad 3.4$$

Esta sería muy cruda para describir la situación física bajo estudio, ya que la interacción de $F(t)$ con los alrededores es tal que ésta siempre tiende a restablecer a la partícula a la situación de equilibrio. Si se supusiera por ejemplo, que la fuerza externa $esf=0$. La interacción expresada por F es tal que, si $\bar{v} \neq 0$ a cualquier tiempo inicial, \bar{v} siempre tendería al equilibrio, $\bar{v} = 0$. Es por esto que la ec. 3.4 no puede predecir la tendencia de \bar{v} hacia su valor en el equilibrio. Por otro lado no se tienen elementos para decir el efecto de F en la ec.3.3. Ya que

no se está considerando el hecho de que la fuerza de interacción F se puede ver afectada por el movimiento de la partícula ocasionándole que también tenga una variación lenta, \bar{F} , que tiende a restaurar el equilibrio de la partícula. Por lo tanto F también debe tener una variación rápida y una lenta la cual se puede escribir como:

$$F = \bar{F} + F' \quad 3.5$$

donde F' son las fluctuaciones rápidas de F cuyo valor promedio desaparece. La variación lenta de \bar{F} puede ser una función de \bar{v} tal que $\bar{F}(\bar{v}) = 0$ en el equilibrio cuando $\bar{v}=0$. Entonces \bar{F} tiene la forma general

$$\bar{F} = -\alpha\bar{v} \quad 3.6$$

donde α es una constante positiva (es la constante de fricción) y donde el signo menos indica que \bar{F} actúa en la dirección que hace que \bar{v} sea cero cuando se incrementa el tiempo.

En el caso general, la parte de variación lenta de la ec. 3.1 se escribe como

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = f + \bar{F} = f - \alpha\bar{v} \quad 3.7$$

y las fluctuaciones rápidas se pueden escribir como

$$m \frac{dv}{dt} = f - \alpha v + F'(t) \quad 3.8$$

donde se considera que $\alpha\bar{v} = \alpha v$ con un error despreciable, la contribución de $\alpha v'$ a las variaciones rápidas puede ser despreciada comparada con las contribuciones predominantes de $F'(t)$. La

ecuación 3.8 es la ecuación de Langevin, y difiere de la ec. 3.1 por la forma explícita en que se ponen la variación lenta $-\alpha v$ y la parte fluctuante rápida, $F'(t)$, de la fuerza $F(t)$.

Suponiendo que la ec. de Langevin es fenomenológicamente adecuada para describir el movimiento Browniano, veamos como se puede aplicar para el cálculo de cantidades de interes físico. En ausencia de fuerzas externas , la ecuación 3.8 se puede escribir como

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F'(t) \quad 3.9$$

De acuerdo con la ley de Stokes una partícula esférica de radio "a" que se desplaza en el seno de un líquido de viscosidad η con una velocidad v encuentra una resistencia de fricción igual a $-\alpha v$ donde

$$\alpha = 6\pi a \eta$$

En un sistema en equilibrio térmico, el desplazamiento promedio \bar{x} de la partícula es cero por simetría, pues no tiene una dirección preferida en el espacio. Para poder calcular la magnitud de la fluctuaciones se utiliza la ec. 3.9 y se calcula el desplazamiento cuadrático medio $\langle x^2 \rangle = \bar{x}^2$ de la partícula en un intervalo de tiempo t . De la ecuación sabemos que $v = \dot{x}$ y $dv/dt = d\dot{x}/dt$. Multiplicando ambos lados de la ecuación por x se obtiene

$$m x \frac{d\dot{x}}{dt} = m \left[\frac{d}{dt} (x\dot{x}) - \dot{x}^2 \right] = -\alpha x\dot{x} + xF'(t) \quad 3.10$$

Se puede tomar un promedio de ambos lados de la ecuación para

el sistema considerado. Y como indicamos en la ecuación de Langevin, el valor promedio de las fluctuaciones de la fuerza F' siempre desaparece, independientemente del valor de v o x . Entonces $\langle xF' \rangle = \langle x \rangle \langle F' \rangle = 0$. Además el teorema de equipartición de la energía nos dice que $\frac{1}{2}m\langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{1}{2}kT$. La ec. 3.10 queda como

$$m \left\langle \frac{d}{dt} (x\dot{x}) \right\rangle = m \frac{d}{dt} \langle x\dot{x} \rangle = kT - \alpha \langle x\dot{x} \rangle \quad 3.11$$

La ec. 3.11 es una ec. diferencial sencilla que se puede resolver haciendo $\langle x\dot{x} \rangle = \frac{1}{2}(d\langle x^2 \rangle/dt)$

$$\langle x\dot{x} \rangle = C e^{-\gamma t} + \frac{kT}{\alpha} \quad 3.12$$

donde C es una constante de integración. Introduciendo la definición

$$\gamma = \frac{\alpha}{m} \quad 3.13$$

donde γ^{-1} denota la constante de tiempo característica del sistema. Suponiendo que cada partícula del sistema inicia en $t = 0$ y $x = 0$, donde x mide el desplazamiento de la posición inicial y la constante C es tal que $0 = C + kT/\alpha$. La ec. 3.12 se transforma en

$$\langle x\dot{x} \rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{kT}{\alpha} \left[1 - e^{-\gamma t} \right] \quad 3.14$$

Integrando una vez más se obtiene el resultado final

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \left[t - \gamma^{-1} \left(1 - e^{-\gamma t} \right) \right] \quad 3.15$$

Se observan dos casos límite. Si $t < \gamma^{-1}$, se tiene

$$e^{-\gamma t} = 1 - \gamma t + \frac{1}{2} \gamma^2 t^2 - \dots$$

y para $t \ll \gamma^{-1}$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{m} t^2$$

La partícula se comporta durante un intervalo de tiempo corto como si fuera una partícula libre en movimiento con una velocidad termica constante $v = (\gamma t / m)^{1/2}$.

La otra condición es que $t \gg \gamma^{-1}$, entonces $e^{-\gamma t} \rightarrow 0$. La ec.3.15 se simplifica y se tiene

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} t \quad 3.16$$

La partícula entonces se difunde presentando un movimiento incierto donde $\langle x^2 \rangle \propto t$. De acuerdo a la ec. de difusión (21) se tiene que $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ y sustituyendo esta en la ec.3.16 se tiene el coeficiente de difusión correspondiente dado por

$$D = \frac{kT}{\alpha}$$

donde $\alpha = 6\pi\eta a$. En tres dimensiones el resultado es trivialmente:

$$D = kT/6\pi\eta a$$

En la hidrodinámica se encuentran definidos dos límites para el coeficiente de fricción (22) entre la partícula que se difunde en sus alrededores, es decir las condiciones a la frontera en la superficie de la partícula:

a) la condición de "stick" donde $\alpha = 6\pi\eta a$, esto es que no existe deslizamiento entre la partícula en movimiento y el fluido que está en contacto con ella. Esta condición usualmente funciona cuando se tiene el caso de una partícula esférica grande que está en un disolvente de peso molecular relativamente bajo. Esta condición conduce a la llamada ecuación de Stokes-Einstein.

b) la condición de "slip" donde $\alpha = 4\pi\eta a$, es el caso cuando el fluido resbala alrededor de la partícula. Este caso se supone que es el que ocurre cuando se difunde una molécula en otras aproximadamente del mismo tamaño.

3.2. - Técnica de Dispersión de Taylor para determinar coeficientes de difusión.

La técnica de dispersión de Taylor (23) se basa en la dispersión de un pico-muestra (mezcla binaria) en un fluido que se encuentra en flujo laminar fluyendo en un tubo capilar. Este fluido consiste de la misma mezcla pero de una concentración ligeramente diferente al pico inyectado. Bajo ciertas condiciones que se pueden determinar con precisión, el perfil de concentración del pulso inyectado alcanza la forma de una curva gaussiana o normal, cuyo centro de gravedad se moverá con una velocidad media \bar{u} igual a la del flujo laminar (fig. 3.1.).

La teoría de un experimento ideal para determinar el coeficiente de difusión (CD) usando este método fue revisada por Alizadeh et al (24). Estos autores, a partir de ese análisis, presentaron un criterio para diseñar un aparato que mida coeficientes de difusión mutua D_{12} . Este fué la base para

construir nuestro instrumento de medida (25).

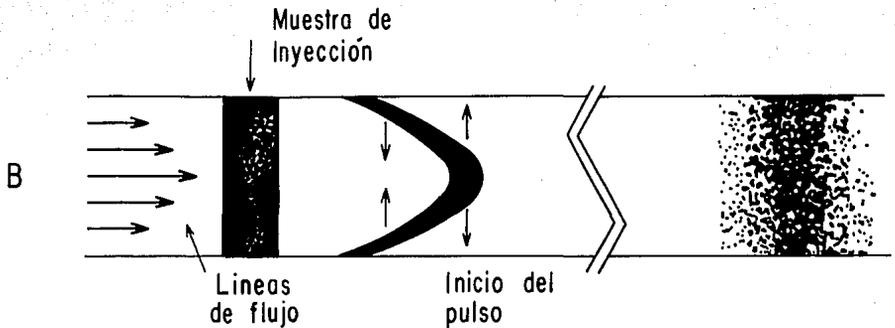


Fig. 3.1 Perfil de velocidades

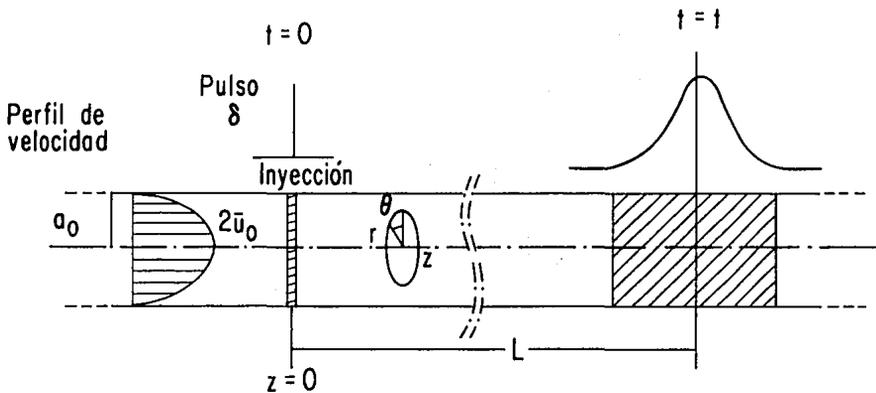


Fig. 3.2 Dispersión de un experimento ideal

El aparato ideal (ver figura 3.2) donde se considera el arreglo de un experimento ideal, consiste de un tubo largo y recto

uniforme, con sección circular de radio a_0 , a través del cual fluye una mezcla de dos componentes 1 y 2 con una velocidad media \bar{u} . Una mezcla de los mismos componentes, pero con una concentración ligeramente diferente, es inyectada en el tubo difusor como una perturbación tipo delta de Dirac, δ , a una distancia L de el punto de detección. La ecuación que describe este proceso es:

$$\frac{1}{D_{12}} \frac{\partial (\Delta C_1)}{\partial t} = \nabla^2 (\Delta C_1) - \frac{2u_0}{D_{12}} \left[1 - 2 \left\{ \frac{r}{a_0} \right\}^2 \right] \frac{\partial (\Delta C_1)}{\partial z} \quad (3.9)$$

donde D_{12} es el coeficiente de difusión

r la distancia radial del tubo

θ el ángulo que se muestra en la figura 3.2

t es el tiempo

ΔC es la perturbación de la mezcla que se inyecta al fluido.

Las condiciones iniciales son:

$$\Delta C_1 = \delta(z) (C_{11} - C_{1r}) \quad \text{para } t = 0$$

donde C_{11} y C_{1r} se refieren a la concentración de la mezcla que se inyecta y de la mezcla que fluye, respectivamente. Las condiciones a la frontera son:

$$\frac{\partial (\Delta C_1)}{\partial z} = 0 \quad \text{para } r = a_0 \quad \text{y} \quad \Delta C_1 \rightarrow 0 \quad \text{cuando } z \rightarrow \infty$$

Aris (26) muestra que la ecuación (3.9) se puede resolver rápidamente para varios momentos espaciales de la distribución de concentración, lo cual es suficiente para el análisis del experimento. Alizadeh et al (24) muestran experimentalmente que es mucho mas conveniente observar la distribución de concentración en una sección transversal en particular del tubo como una función del tiempo, esto es que a cualquier instante de tiempo se observa como una función de la posición axial. Alizadeh et al. derivan una ecuación de trabajo que relaciona el coeficiente de difusión con los primeros dos momentos temporales de la distribución observada en el tubo de difusión ideal.

En resumen, para un flujo laminar, si se cumplen las siguientes condiciones

$$D_{12} t/a_0^2 > 10 \quad \text{y} \quad u_0^- > 700D_{12} / a_0$$

donde t es el primer momento de la distribución. La evaluación del coeficiente de difusión se puede obtener de las medidas de los primeros dos momentos temporales en un aparato de difusión ideal a través de las siguientes expresiones: el primer momento temporal de la distribución es

$$\bar{t} = \frac{L}{u_0} \left(1 + 2\zeta \right)$$

El segundo momento temporal de la distribución:

$$\sigma^2 = \left(\frac{L}{u_0} \right)^2 \left\{ 8\zeta^2 + 2\zeta \right\}$$

donde ζ en términos de cantidades medibles es:

$$\zeta = \frac{2\sigma^2 - \bar{t}^2 + \{ \bar{t}^4 + 4\bar{t}^2 \sigma^2 \}^{1/2}}{8\bar{t}^2 - 4\sigma^2} - \frac{64 k \bar{u}^4}{LD_{12}^V \bar{t}}$$

donde $k = 2.1701 \times 10^{-5}$. Finalmente, el CD con respecto al flujo de volumen esta dado por:

$$D_{12}^V = \frac{(1 + 2\zeta)}{\zeta} \frac{a_0^2}{48 \bar{t}_{ld}} \quad (3.10)$$

En la evaluación del segundo término de la ecuación 3.10 se necesita una estimación de D_{12} , esta corrección es menor que el 0.6% de la medida de CD.

En la práctica no es posible hacer un experimento ideal para medir el CD. Para determinar tal medida es necesario hacer un cambio al método experimental y tomar en cuenta la diferencia entre un diseño experimental real y uno ideal. Alizadeh et al (24) examinan con un tratamiento de perturbación a primer orden las consecuencias de estas consideraciones para el diseño de un instrumento práctico y derivan una serie de correcciones para el instrumento ideal. Ellos encuentran que los momentos ideales deben ser corregidos por:

$$\bar{t} = \bar{t}_{exp} + \sum \delta \bar{t}_i$$

$$\sigma^2 = \sigma_{exp}^2 + \sum \delta \sigma_i^2$$

donde \bar{t}_{exp} y σ_{exp}^2 son los momentos medidos experimentalmente y

$\delta \bar{t}_1$ y $\delta \sigma_1^2$ son las correcciones aplicadas a estos. Estas correcciones involucran las siguientes consideraciones:

a) Para el caso cuando la detección de la concentración es en un volumen finito V_D al final del tubo difusor en el que ocurre la difusión sin alterarse, o cuando la detección de la concentración es en una mezcla perfecta de volumen V_D al final del tubo difusor. Se puede considerar que un instrumento práctico se encuentra entre estos dos extremos y usar el promedio de las dos correcciones. Continuando con la misma notación, se tiene que (24):

$$\delta \bar{t}_1 = \frac{\delta t_2 + \delta t_3}{2} = - \frac{L}{2u_0} \left(\frac{V_D}{2\pi a^2 L_0} + 3\zeta_0 - \frac{V_D}{\pi a^2 L_0} \right)$$

y

$$\delta \sigma_1^2 = \frac{\delta \sigma_2^2 + \delta \sigma_3^2}{3} = - \left(\frac{L}{4u_0} \right)^2 \left\{ \zeta_0 \left(\frac{V_D}{\pi a^2 L_0} \right) + \frac{1}{12} \left(\frac{V_D}{\pi a^2 L_0} \right)^2 + 13\zeta_0^2 - \left(\frac{V_D}{\pi a^2 L_0} \right)^2 - 2\zeta_0 \left(\frac{V_D}{\pi a^2 L_0} \right) \right\}$$

b) Las correcciones por la inyección de un volumen finito V_1 . Estas se encuentran dadas por (24):

$$\delta t_4 = - \frac{L}{u_0} \left(\frac{V_1}{2\pi a^2 L} \right)$$

$$\delta\sigma_1^2 = - \left(\frac{L}{\bar{u}_o} \right)^2 + \frac{1}{12} \left(\frac{V_1}{\pi a_o^2 L} \right)^2$$

c) Las correcciones para las longitudes finitas entre el tubo difusor y el detector (24):

$$\delta t_6 = - \frac{1}{\bar{u}_o} \frac{a_c^2}{a_o^2} \left(1 + \frac{L}{1} \zeta_o \left[1 + \frac{a_c^2}{a_o^2} \right] \right)$$

$$\delta\sigma_6 = - \left(\frac{1}{\bar{u}_o} \frac{a_c^2}{a_o^2} \right)^2 \left\{ 2 \frac{1}{L} \zeta_o + \left(\frac{1}{L} \right)^2 \zeta_o^2 \frac{a_c^2}{a_o^2} \left(2 + 3 \frac{a_c^2}{a_o^2} \right) \right\}$$

d) Una corrección adicional para la concentración real a la cual se hacen las medidas. El estado de referencia para las medidas del coeficiente de difusión se encuentra definido por los parámetros experimentales como son; la temperatura, la presión y la composición, y esta corrección está dada por:

$$C_1 = C_{1r} + \delta C_1 = C_{1r} + \frac{N_1 \left(\frac{5}{16} - (8\pi)^{-1/2} \right)}{\pi a_o (2\zeta_o L u_o^{-1} t^{1/2})}$$

donde N_1 es el número de moles del componente 1 en la mezcla que se inyecta.

3.4 Equipo utilizado para determinar el coeficiente de Difusión

En esta sección se describe el equipo utilizado y cual es la función de cada una de sus partes.

En la figura 3.3 se muestra un esquema del aparato de medida. Se tiene un recipiente de acero inoxidable, que funciona como reservorio y contiene al fluido(1) que fluye por el tubo difusor(3) que está enrollado en forma de bobina y se encuentra sumergido en un baño de temperatura constante(12). El baño está lleno con un aceite mineral el cual se encuentra controlado mediante un regulador de temperatura(6) Cole Parmer con una precisión de 0.1°C . El fluido del recipiente pasa a través de dos válvulas, la primera(2) nos permite mantener un flujo laminar y la segunda es una válvula de inyección de 6 puertos(4) (marca Varian 99-02179-00) por donde se introduce el pico muestra de aproximadamente $20\mu\text{l}$. Dicha muestra viajará hasta llegar por el tubo difusor a una de las celdas del refractómetro (5) marca Waters. Estas celdas también tienen una temperatura constante la cual se encuentra regulada por un controlador Cole Parmer 1267-62 con una precisión de 0.1°C . Cuando la muestra llega a la celda, el difractómetro detecta una diferencia en el índice de refracción entre esta y el fluido. Esta diferencia se registra en una graficadora (7) marca Varian y en una computadora (pc) con una interfase analógico digital se registran los datos que al graficarlos tienen la forma de una curva gaussiana si el experimento se desarrolló correctamente. Cuando el sistema presenta problemas por la presencia de burbujas en el tubo, se utiliza una bomba (10) marca Varian 852000-00 para hacer presión, la cual está conectada de manera independiente al del depósito. Para el cambio de sistema(muestra distinta) se lava la llave de paso de 6 puertos y el tubo difusor, además se cambia el fluido

del recipiente.

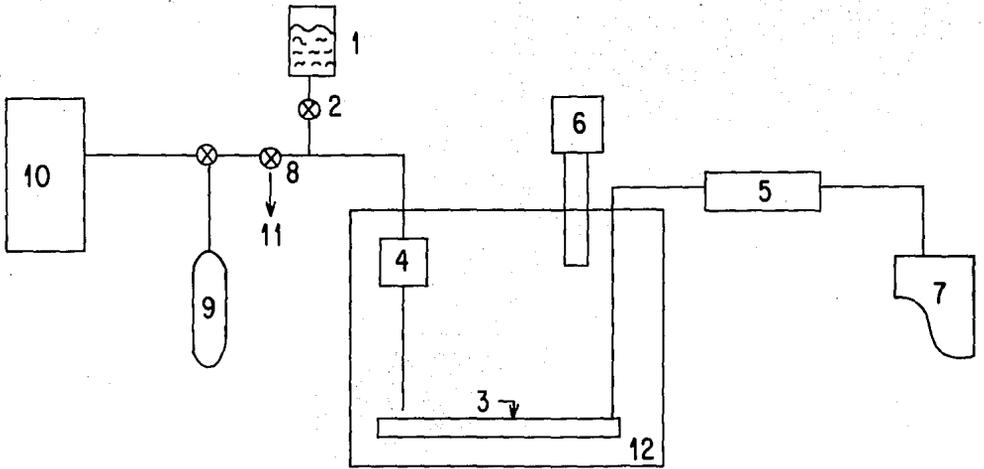


Fig. 3.3 Esquema del Aparato de Medición.

4.-DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Diseño y construcción del reactor para obtención de fullerenos

Como se menciona anteriormente, después del descubrimiento del C_{60} se iniciaron toda una serie de experimentos para determinar las condiciones óptimas para una mayor producción de estos compuestos. Estos experimentos fueron realizados por varios grupos, nosotros entre ellos. Las variables que mas se manejaron fueron la utilización de corriente alterna (c.a.), corriente directa (c.d.), variación de la presión del He en el reactor, así como de la cantidad de corriente utilizada para formar el arco entre los electrodos.

Para el diseño de nuestro reactor nos basamos en el utilizado por R.E. Haufler et al.(9). De acuerdo a nuestra experiencia experimental y la premura del tiempo con que contábamos para iniciar la producción de fullerenos, ya que en todo el mundo había muchos grupos dedicados a la producción y caracterización de estas estructuras fullerenicas, el diseño y construcción de nuestro reactor tiene las siguientes características:

- a) es de fácil manejo para poder trasladarlo de un laboratorio a otro.
- b) diseño compacto para que la producción del hollín tenga el mínimo posible de pérdida. Para lo cual se diseñó una pequeña cámara de reacción.
- c) es posible utilizarla con c.a: ó c.d., tiene una mirilla para que a través de ésta se pueda medir la temperatura a la cual se efectúa la reacción y también cuenta con un medidor de presión

para medir la presión de He a la que se lleva a cabo la reacción

Las características mencionadas anteriormente son las principales. ¿porque se requerían estas?. A continuación se dan los argumentos del porque este diseño; se requiere el traslado de un laboratorio a otro ya que las fuentes de c.a. ó c.d. no se encuentran en el mismo lugar de la cámara de reacción. Es necesario probar con ambos tipos de corriente, ya que uno de los objetivos era saber si el tipo de corriente influia en la cantidad de muestra obtenida y en el tipo de estructura de los fullerenos.

Otra de las variables a manejar era la temperatura a la cual se realizaba la síntesis. También se requería saber si la cantidad de gas He (presión en el sistema) era importante en la cantidad y la forma de la muestra obtenida.

A continuación se describen las medidas y el montaje del sistema asi como la operación del mismo.

El sistema empleado en este trabajo para la producción de fullerenos es semejante al descrito por R.E. Haufler et al.(9) con algunas modificaciones: el diseño (figs.4.1 y 4.2) consiste de una campana de acero inoxidable dentro de la cual se introduce un cilindro de cobre de 8 cm. de diámetro interno y 30 cm. de longitud el cual es enfriado con agua recirculada. Dentro del cilindro de cobre se encuentran los dos electrodos de grafito, el positivo es un disco de 4 cm. de diámetro, el negativo es una barra de 6 mm. de diámetro y una longitud de 30 cm.. Los electrodos se mantienen en contacto a través de la fuerza ejercida por un resorte y la barra de grafito se mantiene aislada a través de un disco de teflon. El sistema se evacúa con una bomba mecánica de vacío hasta una presión de 10^{-3} torr, se llena con

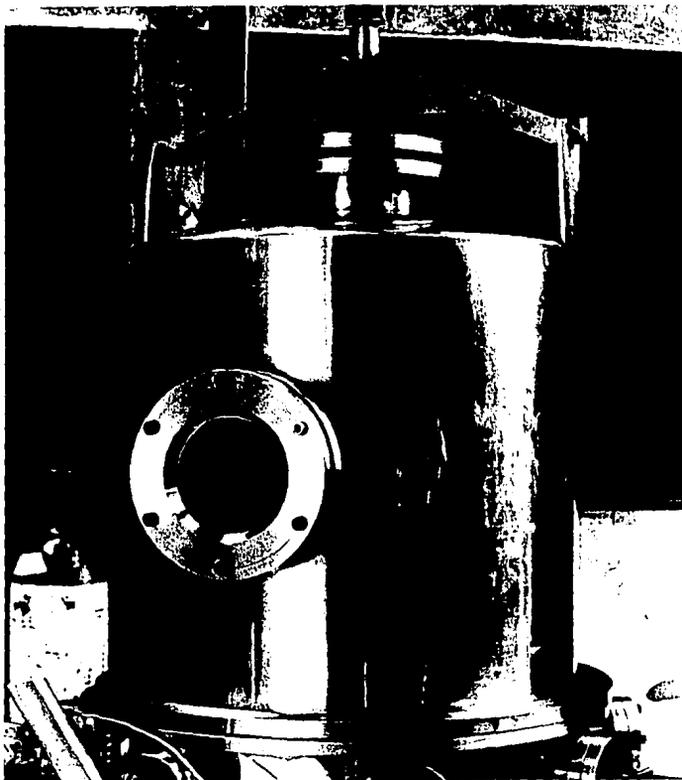


Fig. 4.1 Reactor para obtención de Fullerenos, parte externa.

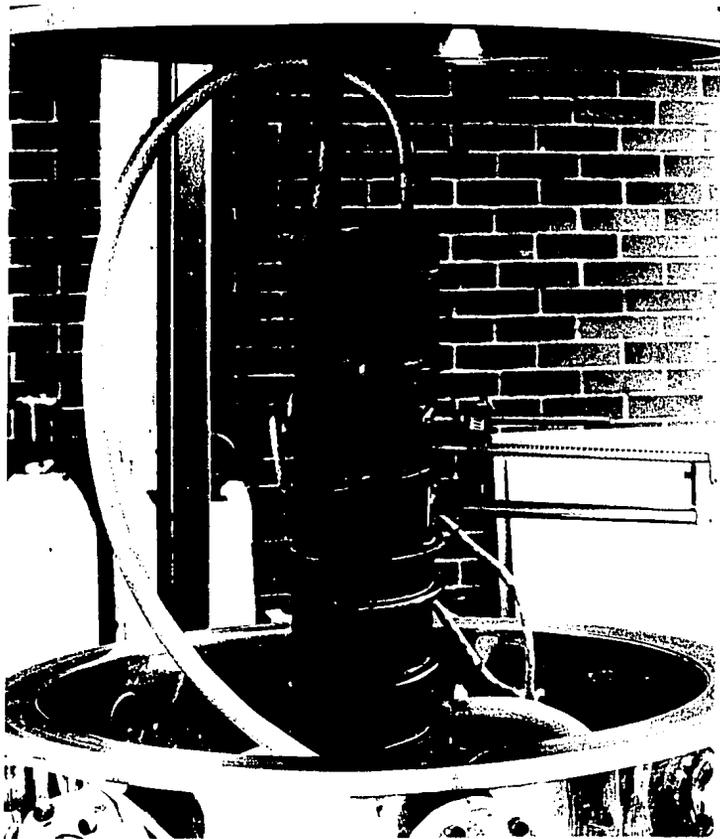


Fig. 4.2 Parte interna del reactor de Fullerenos.

helio hasta una presión de 100 torr y se efectúa el experimento. Posteriormente se realiza un nuevo experimento donde la presión de He. en la cámara de reacción es de 200 torr. El proceso anterior se repite hasta que en el reactor se tiene una presión de He de 500 torr. El objetivo de esta serie de experimentos es tener las condiciones óptimas para una mayor producción de nanotubos y de C_{60} . Los electrodos de grafito, el disco y la barra se conectan a una fuente externa de corriente, c.d., marca Lincoln Welder. Los fullerenos se generan al pasar a través de los electrodos una corriente de 80-120 amp. y un voltaje de 30-40 volts. Para facilitar el inicio de la reacción a la barra de grafito se le saca punta en el extremo que está en contacto con el disco. Una de las variables que puede ser importante en la producción de C_{60} es la temperatura a la cual se genera el arco, y esta temperatura depende de la corriente de alimentación de los electrodos. La temperatura se midió con un pirómetro óptico a través de las ventanas que tiene el reactor. Se detectó una temperatura de entre 3000 y 3300°K.

Después de unas horas de operación continua se obtienen entre 1 y 2 g. de hollín que es colectado de las paredes frías del cilindro de cobre. Este material se coloca en un matraz con tolueno caliente y después de 4 horas de agitación se recupera un líquido café-rojizo. Se agrega la misma cantidad de tolueno al matraz y se repite la operación anterior. La disolución que se obtiene se filtra y se coloca en un rotavapor para retirar el tolueno y obtener los fullerenos como sólidos. La separación y purificación del C_{60} se puede efectuar de acuerdo al

procedimiento descrito por P. Bhyrappa, et al.(14). En nuestro caso, dada la falta de personal entrenado en México para separar estos materiales, la premura del tiempo por realizar los experimentos y el drástico abatimiento del costo del C_{60} , no fue necesario proceder a esta separación. El C_{60} puro fue adquirido de la compañía Mer (USA).

Además del hollín, también se obtiene un depósito en forma de corona (fig. 4.3) pegada al electrodo positivo, esta corona se forma al consumirse la barra de grafito. Es en esta parte de la muestra donde se encuentran las estructuras tubulares y los fulleroides gigantes que describimos en esta tesis.



Fig. 4.3 Coronas que se forman durante la reacción de arco de descarga.

Para poder observar al MET las estructuras encontradas en las coronas, éstas se desprenden del electrodo y se introducen en un vaso de precipitado que contiene tolueno y el vaso se coloca en un ultrasonido para su agitación. Esta agitación permite desprender los nanotubos y las demás estructuras de las coronas. Una vez que se tiene la suspensión, con un tubo capilar, se toma una alícuota y se deposita en una rejilla de cobre para microscopio electrónico. Inicialmente se utiliza el microscopio electrónico analítico de baja resolución (Jeol 100CX) para detectar cual de las muestras tiene mayor cantidad de nanotubos. A las muestras que se les detecta una mayor cantidad de estructuras pasan a ser observadas en el microscopio electrónico de alta resolución Jeol 4000 EX.

5.- RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, y la discusión de estos, por microscopía electrónica y por la técnica de dispersión de Taylor.

5.1.- Resultados y discusión del reactor de fullerenos.

Como se menciona en el capítulo anterior, se realizó una serie de experimentos en el que se involucraron las siguientes variables; presión de gas He, cantidad de corriente administrada al sistema, tipo de corriente y temperatura a la que se forma el arco de descarga. Inicialmente consideramos que estas variables juegan un papel importante en la cantidad de producción de fullerenos.

Durante la realización de los experimentos encontramos que la temperatura a la cual se forma el arco entre los electrodos está asociada a la cantidad de corriente de alimentación. Es decir que, conforme se incrementa la corriente se incrementa la temperatura del arco. Por lo tanto, si fijamos la corriente de alimentación tenemos fija la temperatura.

Al principio de los experimentos encontramos que utilizando c.d. se observa mayor cantidad de estructuras fullerenicas y nanotubos. Por lo anterior, los experimentos posteriores se llevaron a cabo con c.d..

La serie final de experimentos realizados fué combinando las variables presión de He y cantidad de corriente. Esta serie se muestra en la tabla 5.1

T A B L A 5.1

Presión (He) torr	Corriente (c.d.) amp.			
	80	100	120	140
100	X	X	X	X
200	X	X	X	X
300	X	X	X	X
400	X	X	X	X
450	X	X	X	X

De los experimentos realizados encontramos que a 100 amper y conforme se incrementa la presión se produce una mayor cantidad de nanotubulos, lo que concuerda con los resultados obtenidos por T.W. Ebbesen et al.(12). Estos investigadores realizaron experimentos en los que incrementan la presión hasta 2500 torr y encuentran que a presiones superiores a los 500 torr la producción de nanotubos y estructuras fullerénicas ya no es significativamente mayor.

En la tabla 5.1 se observa que la mayor presión a la que efectuamos nuestros experimentos fue 450 torr. Esta limitante se debe al tipo de diseño del equipo construido.

5.2- Resultados y discusión de la microscopía electrónica.

Estructuras fullerénicas se encontraron en nuestras muestras y un ejemplo de ellas se presenta en la figura 5.1. Una característica que presentan estas estructuras es que crecen sobre carbón amorfo y en algunos casos, crecen fuera de él. Estas

estructuras ya habían sido reportadas por Iijima (27) y más recientemente por Ugarte (16). El primero las obtuvo con la técnica de arco de descarga y el segundo por irradiación de carbón amorfo y de nanotubos. Este tipo de estructura corresponde a fulleroides gigantes.

D. Ugarte (16) menciona que al irradiar el carbón amorfo, con una dosis de electrones de entre 10-20 veces mayor que la dosis normal de operación del microscopio, observa la formación de anillos concéntricos de grafito. En nuestro caso observamos que con una dosis de irradiación de electrones en condiciones normales de operación del microscopio, las estructuras de carbón se deterioran fácilmente después de unos minutos de observación en el MET, debido al daño que causan los electrones. Esto pone de relieve que se deben tomar algunas precauciones para prevenir daño por radiación en estas estructuras.

El hecho de que las estructuras de carbón en forma de cebolla tengan muchas caras para tender a ser redondas, sugiere que la minimización de la energía libre superficial juega un papel importante para determinar la forma final de los fullerenos gigantes. De acuerdo a Ugarte (16), estas estructuras tienden a ser más ordenadas después de la irradiación con electrones. En nuestro caso no se observó esto. Por el contrario, nuestras estructuras tienden a desordenarse durante la irradiación con electrones. Lo que sugiere que las estructuras encontradas por nosotros fueron producidas durante el proceso de síntesis. Nuestros resultados son consistentes con los descubiertos por Dravid et al. (34). Ellos reportan que estas estructuras (bucky footballs usando su terminología) se encuentran en sus muestras

antes de irradiarlas con un haz de electrones.

Existe otro tipo de estructuras que son semejantes a las de cebolla. Un ejemplo de esto se muestra en la fig. 5.2 donde se observa un hexágono distorsionado (indicado con una flecha), nanotubos y otras estructuras de forma irregular. Se observa que estas estructuras tienden a crecer y agruparse alrededor de otras en la misma muestra. En la misma figura se observa, por ejemplo, que la de forma hexagonal tiene un diámetro mayor de 30 nm.

La figura 5.3 nos muestra grandes estructuras fullerénicas (marcadas con A y B), ambas se encuentran pegadas a un nanotubo (marcado con C). Este nanotubo se encuentra doblado en el punto C. Como muestra Iijima (17) el cambio de dirección en el crecimiento se debe a un arreglo pentagonal de los átomos de carbono (una disclinación de $+ 60^\circ$) ó Heptagonal (una disclinación de $- 60^\circ$).

En el mismo tipo de muestra también se encontró la formación de un arreglo ordenado de anillos de grafito, ver figura 5.4a y fig.5.4b. La fig.5.4b es una imagen amplificada y digitalizada por computadora de la fig 5.4a para quitarle el ruido. En ambas figuras algunos de los anillos están compuestos por una sola capa de grafito, las cuales pueden ser circulares o elipsoidales. Se nota que en algunos casos dos anillos cercanos se encuentran conectados. En algunos otros casos los anillos quedan como objetos individuales, y el diámetro promedio de los anillos es de alrededor de 2 nm. También se encuentra que la distancia entre los centros es de alrededor de 2.5 nm. Esta distancia es semejante a la predicha para el parámetro de la red de la estructura tipo schwarzita (28,29). Como se sabe, existen varios tipos de schwarzita D,P, etc (29,30). las cuales tienen distintos parámetro

de red. La schwarzita D es la que tiene un parámetro de red (2.47 nm.) semejante al de la figura 5.4b. En ésta misma figura se observa que los anillos forman arreglos pentagonales y hexagonales, lo que no sucede en la schwarzita. En ésta estructura los anillos forman arreglos hexagonales como lo muestra la figura 5.4c (31). Además, en ésta figura se observa que cada anillo tiene forma de un hexágono lo cual no ocurre en el arreglo de la figura 5.4b. Estas semejanzas sugieren que la estructura encontrada por nosotros (fig. 5.4b) pudiera ser un tipo de schwarzita.

Otra posibilidad para explicar la estructura de la fig. 5.4b, es que presenta algunas características semejantes a las estructuras en forma de cebolla. Muy recientemente, S. Seraphin et al. (32) han encontrado arreglos semejantes al mostrado por nosotros. Las estructuras encontradas por éstos investigadores tienen una distancia promedio superior a los 10 nm. entre los centros de los anillos, y un diámetro interno del orden de los 5.4 nm. Aunque también se han encontrado estructuras de cebolla cuyo diámetro interno es del orden de los 2 nm. (33), lo que indica que podemos encontrar estructuras tipo cebolla con diámetro interno de entre 2 a 5.4 nm. ó mayores (32). Esto sugiere que es posible encontrar estructuras tipo cebolla que sean semejantes a la encontrada por nosotros cuyos anillos internos tengan diámetros del orden de los 2 nm.

Con los datos mostrados anteriormente podemos decir lo siguiente; la estructura mostrada en la fig. 5.4b presenta una mayor semejanza con la schwarzita que con el arreglo encontrado por S. Seraphin et al.. En nuestras muestras analizadas al

microscopio electrónico no fue posible encontrar otra estructura semejante a la de la fig. 5.4b. Es difícil decir porque se encontraron estas estructuras, su origen y como reproducirlas. Obviamente, es necesario desarrollar mayor investigación en esta dirección.

La figura 5.5 muestra un arreglo irregular y muy flexible de la estructura de grafito, ésta es semejante a la de la figura 5.4. con excepción de los anillos. La naturaleza amorfa de este material parece provenir del doblado complejo de las estructuras laminares. Este tipo de estructura no la observamos junto a nanotubos u otras estructuras fullerénicas, y pueden alcanzar diámetros del orden de 40 nm y son comunes en las muestras obtenidas por el método aquí descrito.

En las fig.5.4a y 5.5. se observan estructuras curvadas de grafito, lo que muestra qué tan flexible pueden ser estas láminas. Esto implica que no solamente existen las uniones trigonales distorcionadas, sino que también hay arreglos de átomos de carbono pentagonales y heptagonales. No es posible obtener las estructuras de laminas de carbón con la estructura normal del grafito.

Es interesante hacer notar que las estructuras laminares (fig. 5.5) no las hemos encontrado cerca a los nanotubos y que aparecen en grupos y no de manera individual. También se observa que éstas tienen muchas torceduras y probablemente prefieren sitios de absorción. Esta propiedad pudiera tener alguna significancia potencial en catálisis.

En nuestras muestras también observamos, como muestran Dravid et al.(34), que crecen tubos dentro de los túbulos. Un ejemplo de

esto se muestra en la fig.5.6 donde se observan nanotubos dentro de los tubos. Esta es una imagen digitalizada para incrementar su contraste y reducir el ruido. Las fig. 5.6 y 5.7 muestran nanotubos con un perfil octagonal en la parte interna del tubo principal. Las mismas figuras muestran que la estructura interna fue comprimida por las capas externas del tubo principal, ocasionando una distorsión de los planos atómicos dentro del tubo.

Dravid et al (34) sugieren que en algunas ocasiones los nanotubos se pueden fracturar y los fragmentos resultantes pueden formar capas cerradas de fulleroides. Esta suposición se observa en las figuras 5.2 y 5.3.

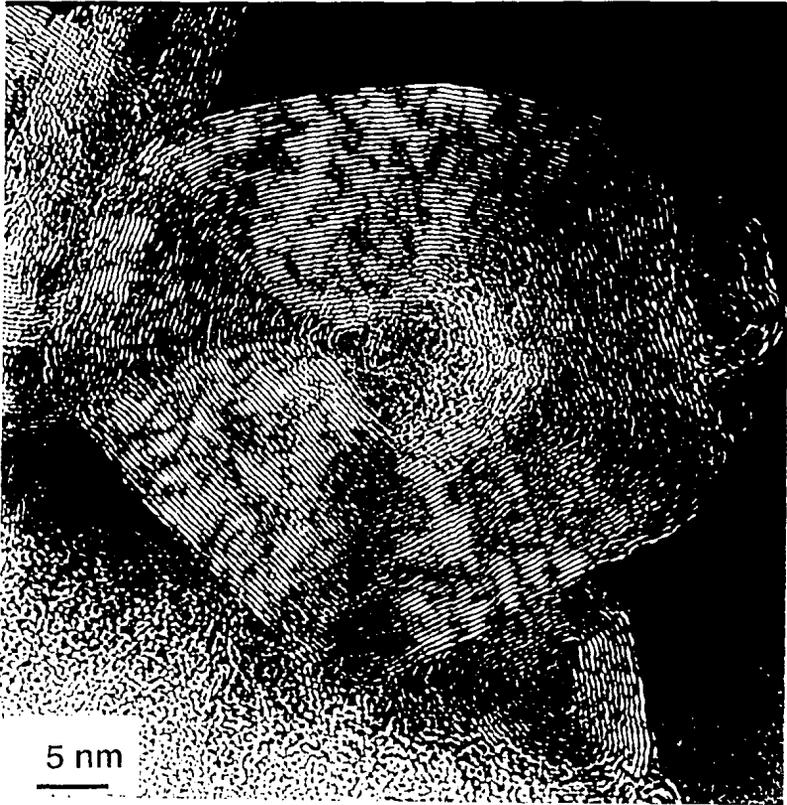


Fig. 5.1 Estructura de un Villeriido gigante.

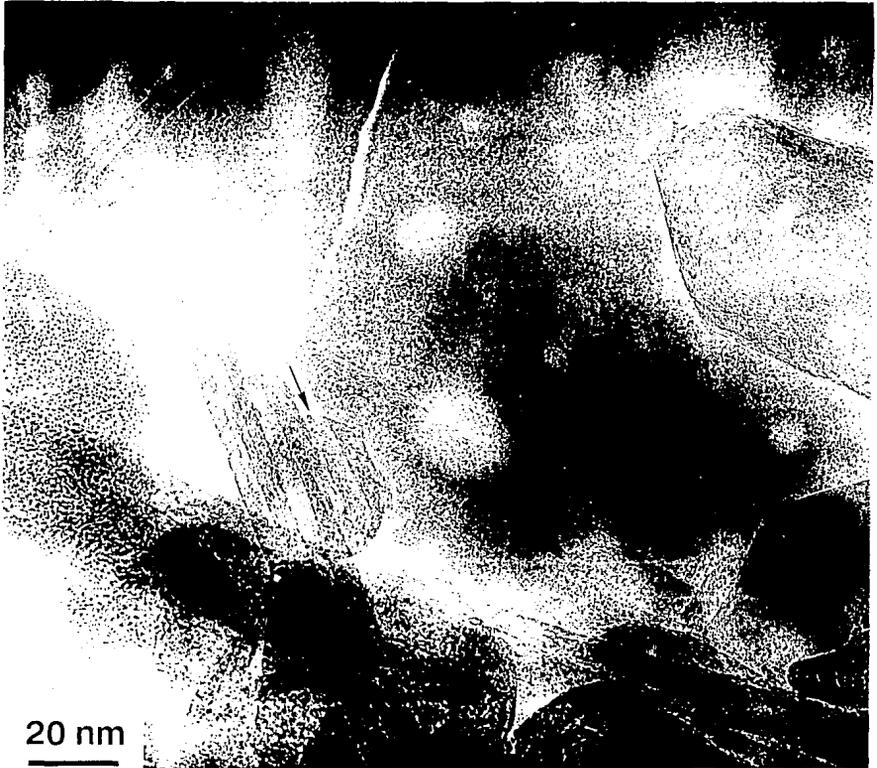


Fig. 5.2 Región donde se muestran varias estructuras de fulleroides. La flecha señala una forma hexagonal deformada.

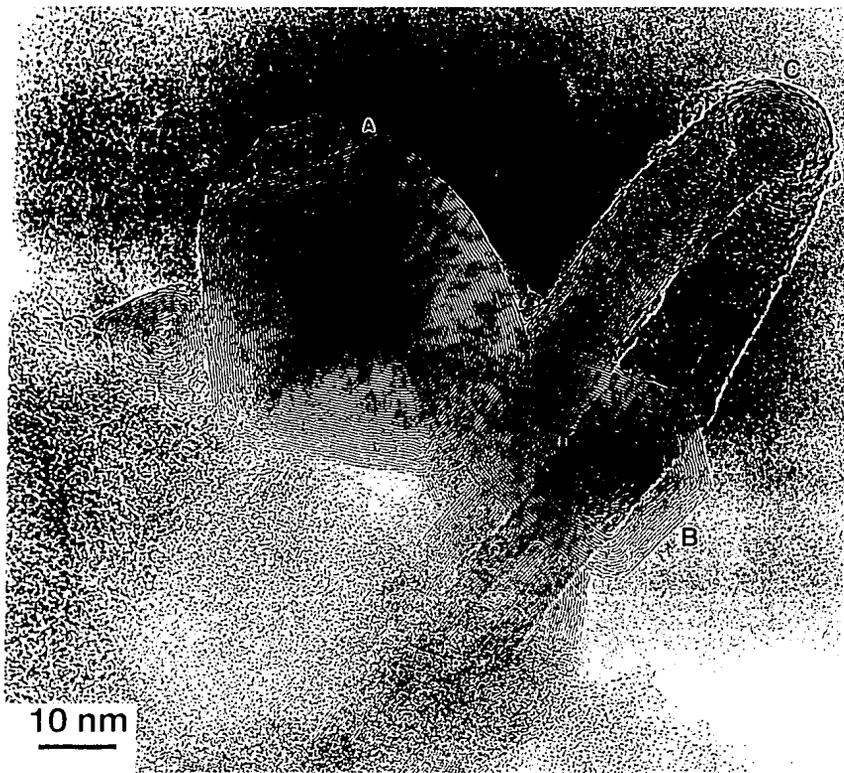


Fig. 2.1 Bacterio degradado en el punto "C". También se obser algunas estructuras coliformes junto a él.

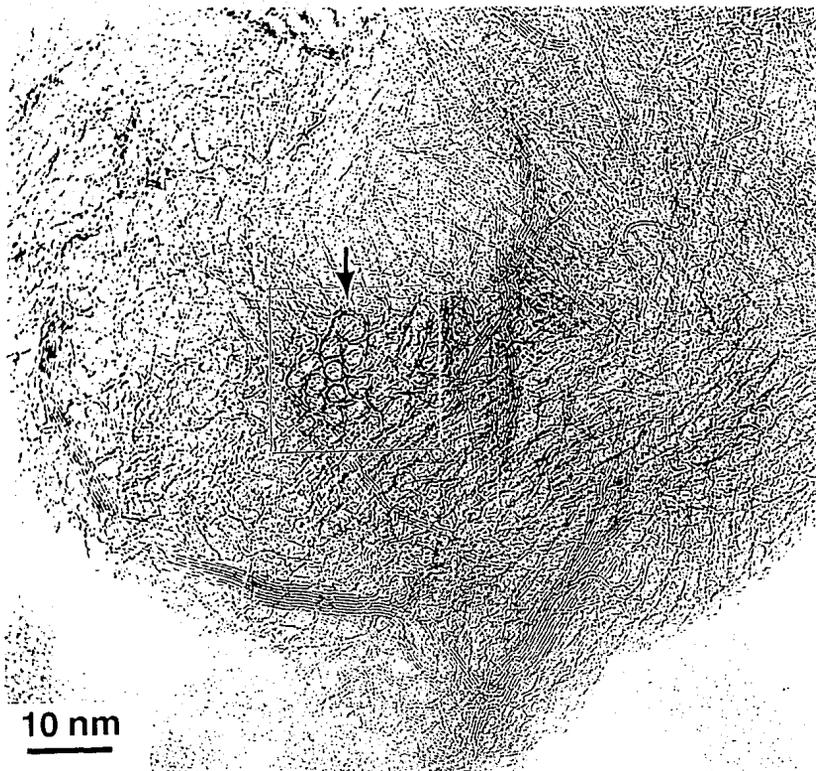


Fig. 5.4a Arreglo elipsoidal de anillos de grafito.

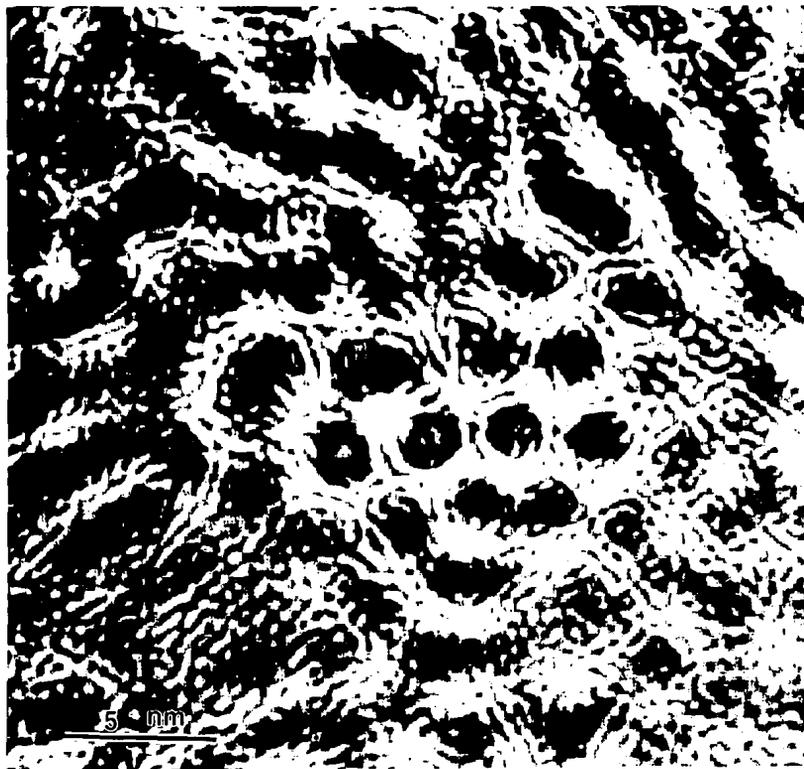


Fig. 5.4b Es la figura 5.4a ampliada y digitalizada para realizar la estructura formada.

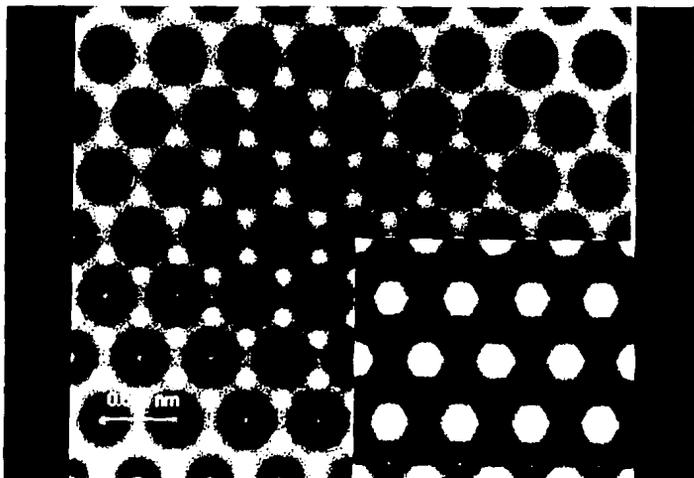


Fig.5.4c Imagen de la schwarzita simulada por computadora. La simulación es la de un microscopio electrónico Jeol 4000 de 400 Kev (31).

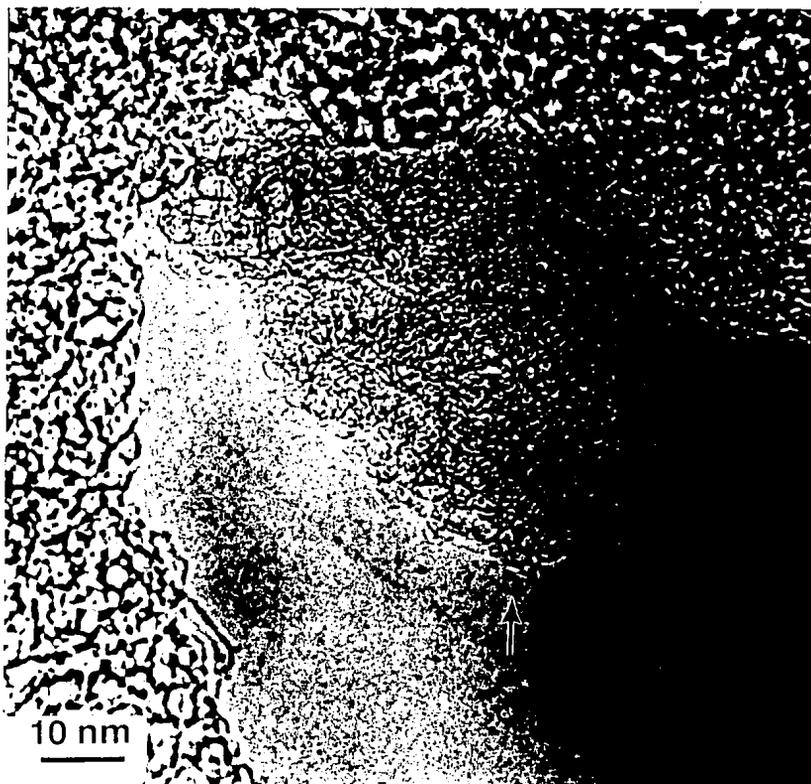


Fig. 5.8 Estrutura do grafite com uma de intercalação.

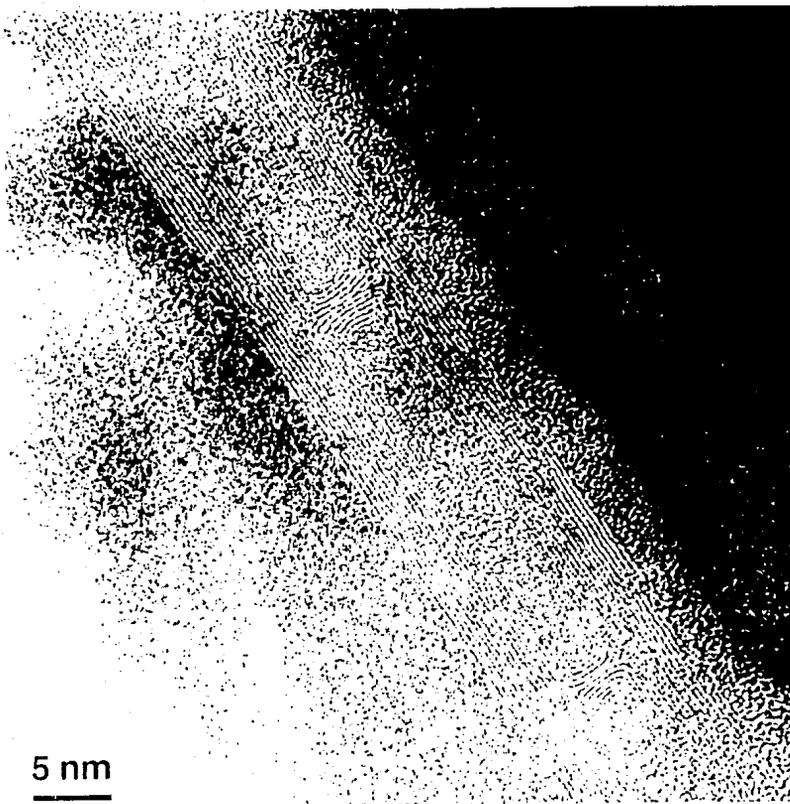


Fig. 5.6 Imagen de un nanotubo que muestra en su interior otros nanotubos completos.



Fig. 5.7 Imagen ampliada de la figura 5.6 donde se observa con mayor detalle la distorsión de las puntas de los tubos internos.

5.2- Resultados y discusión de la Técnica de Dispersión de Taylor.

En esta sección se reportan los resultados obtenidos de la determinación del coeficiente de difusión de C_{60} en tolueno benceno y tetracloruro de carbono a $30^{\circ}C$. Este coeficiente fue determinado practicamente a dilución infinita y los resultados se presentan en la tabla No. I.

La solubilidad del C_{60} en estos disolventes es muy baja (35), lo que provoco algunas dificultades para preparar el pico- δ (cantidad de muestra inyectada al sistema). La concentración a la que se presentan los resultados de la difusión se consideran como un límite superior y dada la baja concentración, los datos son reportados a dilución infinita.

La concentración utilizada es menor que la reportada en la tabla 1, ya que fue necesario centrifugar durante unos minutos las disoluciones de C_{60} para preparar el pico- δ . Esto para prevenir la formación de picos dobles (hombros) en la distribución normal del perfil de concentración al final del experimento. La aparición de estos hombros se asoció a la presencia de pequeñas partículas de C_{60} que no se habian disuelto. Esta presencia fué mas notoria cuando se utilizó CCl_4 . En este disolvente la solubilidad del C_{60} es muy baja (35).

Uno de los objetivos de este trabajo es determinar si la ecuación de Stokes-Einstein es válida para describir la difusión de estas moléculas, no obstante que está muy lejos de su intervalo de validez, debido a que el C_{60} no tiene un tamaño lo suficientemente grande para ver al disolvente como un continuo. Por tal motivo, una forma para determinar si la ecuación de

Stokes-Einstein es válida, es determinar el radio que predice para el C_{60} , a partir del valor del coeficiente de difusión.

De esta forma, una vez determinados los valores del coeficiente de difusión y utilizando los respectivos valores para la viscosidad de los disolventes utilizados, se obtuvo una estimación para el valor de R (radio del C_{60}) con la ecuación 5.1

$$D = kT / \zeta \quad (5.1)$$

donde T es la temperatura en $^{\circ}K$, k es la constante de Boltzman y ζ el coeficiente de fricción. ζ se puede calcular para una esfera de radio R moviéndose en un fluido de viscosidad η . La ecuación 5.1 se utiliza para los caso "stick" y "slip". En la tabla II se presentan las estimaciones para los diámetros del C_{60} ($d=2R$) en cada uno de los sistemas estudiados. En esta misma tabla se muestran los distintos diámetros para la misma molécula obtenidos por otros métodos diferentes, solamente para comparación.

Como se observa en la Tabla II, nuestros valores estimados para "d" son relativamente cercanos a los que se esperarían del σ del potencial de Lennard-Jones (37) para el C_{60} y los obtenidos por dispersión de neutrones en solución de C_{60} en CS_2 (38). Estos datos son más cercanos cuando se utiliza la condición de "stick" para los sistemas C_{60} /tolueno y C_{60}/CCl_4 . Esta predicción del diámetro se desvía del valor de 9.1 \AA por -4.4% y 27.5% respectivamente. En general con esta condición se subestima el valor del diámetro. Cuando se utiliza la condición "slip", el sistema C_{60}/CCl_4 presenta una desviación del radio de $8.3.1\%$. Es muy difícil, desde el punto de vista teórico, explicar nuestros

resultados experimentales. Además, estos no permiten distinguir cual de las aproximaciones "stick" o "slip" es la mas conveniente. Por otro lado no es posible determinar porque funciona semicuantitativamente la ecuación de Stokes-Einstein, pues sus premisas en este caso estan lejanas.

A fin de explicar nuestros resultados cuando el tamaño de la partícula difusora no es lo suficientemente grande para que la ecuación de Stokes-Einstein sea válida, pero cuando la diferencia de peso entre la partícula trazadora y las moléculas del disolvente es muy grande, a continuación se hace una comparación de las medidas efectuadas por nosotros y las hechas para otros solutos en tolueno, benceno y tetracloruro de carbono. Como los números tal cual no nos son útiles se decidió colocarlos en una gráfica como se muestra en la fig.5.2.1., para varios solutos incluido el C_{60} , se presenta la relación del diámetro de los solutos obtenido del coeficiente de difusión que se encuentra en la literatura usando la ecuación de Stokes-Einstein (con las condiciones a la frontera de Stick), entre el tamaño de la molécula del soluto como una función de la relación del peso molecular del soluto entre el peso molecular del disolvente. El tamaño de las moléculas puede ser calculado de varias maneras, por simplicidad utilizamos los parámetros de longitud de Lennard-Jones. Los solutos utilizados para esta figura ,utilizando como disolvente al tetracloruro fueron: Ar , N_2 , CH_4 , Cl_2 , C_2H_6 , CF_4 , CCl_4 , C_6H_{12} , SF_6 ; I_2 , $C_{16}H_{34}$ y C_{60} ; para tolueno: C_6H_{14} , CCl_4 , clorobenceno, I_2 , y C_{60} ; para benceno CH_3NO_2 , CH_3OH , acetona, C_6H_{12} , C_6D_6 , clorobenceno, I_2 , y C_{60} . En resumen en la

figura 5.2.1. se tienen puntos que provienen de estudios de simulación de dinámica molecular de Heyes (36) para fluidos de Lennard-Jones.

De la figura lo único que se puede mostrar es una tendencia. Probablemente la característica mas importante que se puede observar en esta figura es que conforme se incrementa el peso molecular de los solutos con respecto al del disolvente, los diámetros obtenidos para los solutos utilizando la ecuación de Stokes-Einstein se encuentran mas cercanos a los diámetros moleculares estimados, es decir la σ 's. Lo cual está de acuerdo con las suposiciones de la ecuación de Stokes-Einstein.

TABLA I

Coefficiente de difusión de C_{60} (m^2/s) en líquidos a 303.15 °K

Disolvente	D (10^{-9})	Error (%)	X_{nom} (10^{-7}) ^a
Tolueno	0.97	3.7	16.2
Benceno	2.38	1.3	2.73
CCl_4	0.802	15.2	4.67

^aFracción Mol

TABLA II

Diámetro obtenido con la ecuación 5.1

Sistema	d_{stick} (Å)	d_{slip} (Å)
C_{60} /tolueno	$8.7 \pm .3$	$13.1 \pm .5$
C_{60} /benceno	$3.3 \pm .1$	$4.96 \pm .06$
C_{60}/CCl_4	6.6 ± 1	9.86 ± 1.5

Diámetro reportado para C_{60} (Å)

7.1 de estudios de rayos-X en C_{60}

11.2 de isothermas presión/area

9.10 Lennard-Jones σ y D.N

7.08 de estudio de rayos-X en $K_3 C_{60}$

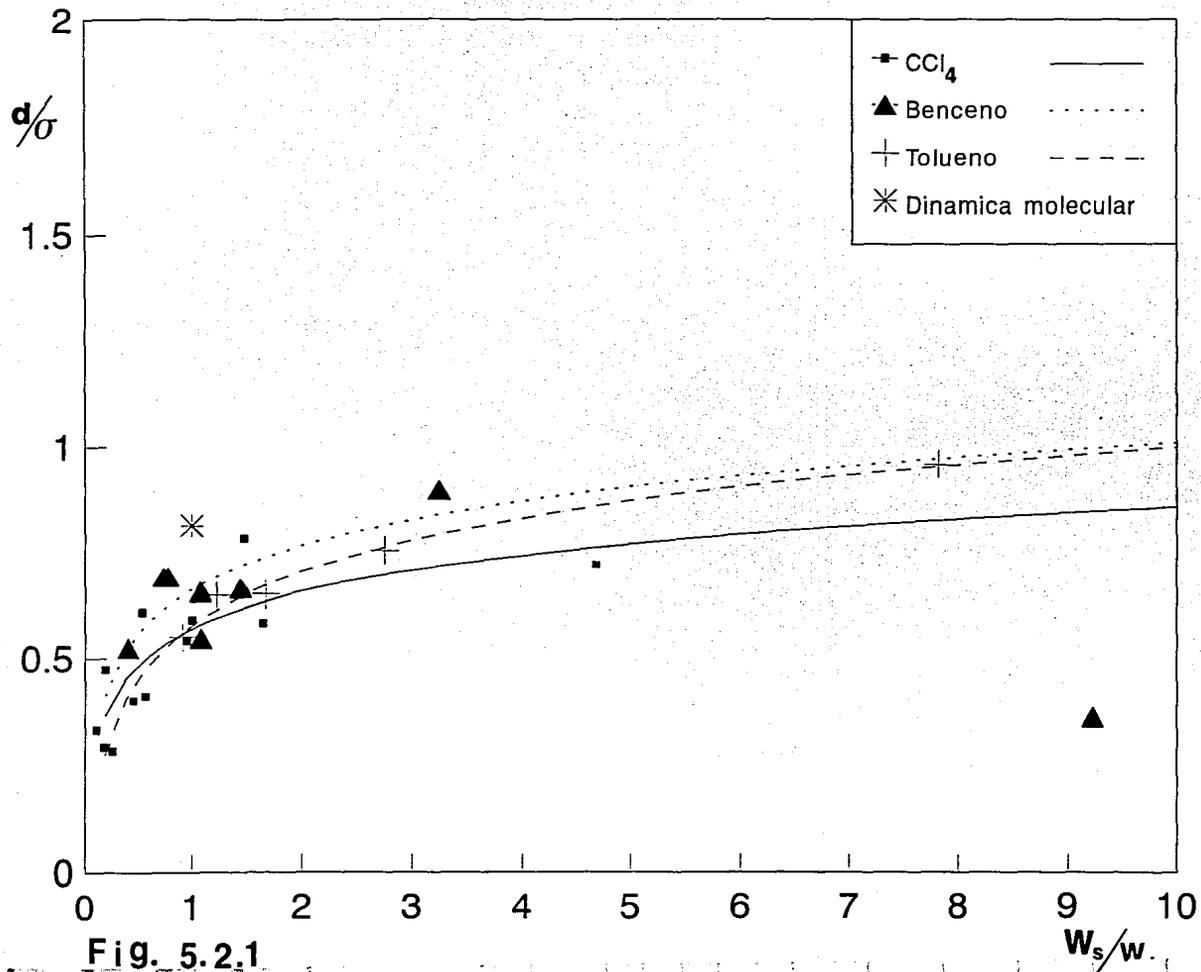


Fig. 5.2.1

6.- CONCLUSIONES.

Para la realización del presente trabajo se desarrolló y construyó un dispositivo para la obtención de los fullerenos. Para el diseño del reactor se tomo como base el utilizado por Haufler (9), con algunas modificaciones. Esta cámara de reacción se encuentra descrita en el capítulo 4. Este reactor fue capaz de producir los materiales tales como tubulos, cebollas, tubulos anidados, y demás estructuras fulleroides es decir, si cumplió el objetivo para el que fué diseñado.

Las estructuras gráficas encontradas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión y se encontró que son semejantes a las que se han publicado casi simultaneamente por otros investigadores, en particular los nanotubos, las estructuras esferoidales, los tubos anidados. También, encontramos nanotubos doblados lo que indica que estos pueden ser flexibles debido a arreglos pentagonales ó heptagonales como los predichos por Iijima (17).

Otras de las estructuras que también observamos en nuestras muestras y al parecer no han sido observadas por otros son las del tipo Schwarzita, estructura predicha por MacKay y Terrones(28).

Además, se observaron estructuras en forma de estropajo. En estas estructuras se observa una gran flexibilidad, que quizás pudiera ser aprovechada para la elaboración de nuevos materiales, como alambres muy delgados o como sitios de absorsión para catálisis, etc..

Se determinaron los coeficientes de difusión del C_{60} en tetracloruro de carbono, benceno y tolueno, ver tabla I. Utilizando la ecuación de Stokes-Einstein se estimó el diámetro

del C_{60} y se comparó con el obtenido por otras técnicas, ver tabla II. Esta estimación permitió mostrar que la ecuación de Stokes-Einstein se obedece en forma semicuantitativa para soluciones del C_{60} . En particular, con la condición de "stick" se obtienen valores mas consistentes del diámetro de la molécula, aunque los subestima.

7.- Bibliografía

- 1.- E. A. Rohlfing, D. M. Cox and A. Kaldor. *J. Chem. Phys.* 81(7), 3322-3330, (1984)
- 2.- R. Hoffmann, *Tetrahedron* 22, 521 (1966)
- 3.- M. Kertesz et al. *J. Chem. Phys.* 68, 2779 (1978)
- 4.- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* 318 p162, (1985)
- 5.- R.W Marks. *The Dymaxion World of Buckminster Fuller* (Reinhold, New York, 1960).
- 6.- W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos & D.R. Huffman. *Nature* 347, 354-358, (1990)
- 7.- W. Kratschmer, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett* 170, 167 (1990).
- 8.- H. Ajie, et al. *J. Phys. Chem.* 94, 8630-8633, (1990)
- 9.- E. R. Haufler, et al. *J. Phys. Chem.* 94,8634, (1990)
- 10.- Gu Zhennan, et al. *J. Phys. Chem.* 95, No.24, 9615 (1991).
- 11.- Deborah Holmes Parker et al. *J. Am. Chem. Soc.* 113,7499 (1991)
- 12.- T.W. Ebbesen & P.M. Ajayan. *Nature* 358,220-222 (1992)
- 13.- Roger Taylor et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1423 (1990).
- 14.- P. Bhyrappa, A. Penicaud, M. Kawamoto and A. Reed. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 936, (1992)
- 15.- S. Iijima. *Nature.* 354, 56, (1991)
- 16.- D. Ugarte, *Nature* 359, 670 (1992)
- 17.- S. Iijima, N. Ajayan and T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* 69, 3100 (1992)
- 18.- P.A. Heiney et al. *Phys. Rev. Lett.* 22, 2911 (1991).

- 19.- Y.S. Obeng & J.B. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 6279 (1991)
- 20.- Manfred Von Heimendahl, *Electron Microscopy of Materials An Introduction*. Academic Press, Inc. New York (1980)
- 21.- Frederick R. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, Ed. McGraw-Hill Book Comp. (1985).
- 22.- R.C. Reid, J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill. 3a edición (1977)
- 23.- G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, A219, 186 (1953)
- 24.- A. Alizadeh, C. A. Nieto de Castro & W. A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* 1, 243 (1980)
- 25.- R.C. Castillo and H.C. Domínguez, *Proc. 18th Meeting on Statistical Physics, Oaxtepec México (1989)* Word Scientific Pub.
- 26.- R. Aris, *Proc. Roy. Soc.* A235, 67 (1956)
- 27.- S. Iijima, *J. Cryst. Growth* 50, 675 (1980)
- 28.- A. Mackay and H. Terrones, *Nature* 355, 762 (1991)?
- 29.- T. Lenosky, et al. *Nature* 355, 333-335 (1992)
- 30.- S.J. Townsend et al. *Phys. Rev. Lett.* 69, No.6, 921-924 (1992)
- 31.- H. Terrones, J. Fayos and L.L. Aragón. *Acta Metall. Mater.* 42, 2687-2700, (1994).
- 32.- S. Seraphin et al. *Chem. Phys. Lett.* 217, No.3 191-198 (1994)
- 33.- M. Miki-Yoshida, et al. *Carbon* 32 No.2, 231 (1994)
- 34.- V.P. Dravid, X. Lin, Y. Wang, X.K. Wang, A. Yee, J.B. Ketterson and R.P.H. Chang, *Science* 259, 1601 (1993)
- 35.- R.S. Ruoff, R. Malhotra, D.L. Huestis, D.S. Tse and D.C. Lorents, *Nature* 362, 140 (1993).
- 36.- D. M. Heyes *J. Chem. Faraday Trans. 2.* 79, 1741 (1983).
- 37.- Z. Gamba. *J. Chem. Phys.* 97,553 (1992)

38.- H.E. Smorenburg, I.M. De Schepper, L.A. de Graaf. *Phys. Lett.*
A.187,204 (1994).