

00347

3
2/1



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SINTESIS Y CARACTERIZACION FISICA Y QUIMICA
DE SEMICONDUCTORES DERIVADOS DE COMPLEJOS
DE COORDINACIÓN Y ORGANOMETALICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES

P R E S E N T A
BÁRBARA GONZÁLEZ ROLÓN

MÉXICO, D.F. TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México

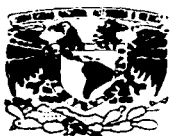


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**SINTESIS Y CARACTERIZACION FISICAY QUIMICA DE
SEMICONDUCTORES DERIVADOS DE COMPLEJOS DE
COORDINACION Y ORGANOMETALICOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

P R E S E N T A

BARBARA GONZALEZ ROLON

DIRECTOR DE TESIS: DR. ARMANDO ORTIZ REBOLLO

TITULO DE LA TESIS:

SINTESIS Y CARACTERIZACION FISICA Y QUIMICA DE SEMICONDUCTORES DERIVADOS DE COMPLEJOS DE COORDINACION Y ORGANOMETALICOS

GRADO Y NOMBRE DEL ASESOR O DIRECTOR DE TESIS:

DOCTOR ARMANDO ORTIZ REBOLLO

INSTITUCION DE ADSCRIPCION DEL ASESOR O DIRECTOR DE TESIS:

U N A M

INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES

RESUMEN DE LA TESIS: (Favor de escribir el resumen de su tesis a máquina en 25 renglones a un espacio como máximo, sin salir del extensión de este cuadro.

En la presente investigación se informa sobre la síntesis química de algunos sistemas en los que se pretende extender la conjugación electrónica de macrociclos tetraaza coordinados a Ni(II) y ftalocianinas de Co(II), por medio de una adición no oxidante de aniones con alta densidad electrónica - que forman puentes o en su caso transfieren carga - con el objeto de obtener sistemas con propiedades conductoras o semiconductoras de aplicación potencial. Las moléculas tratadas fueron la tetraaza de Ni insaturada (mezcla racémica y forma meso), obtenidas por el método de Curtys; y la ftalocianina de Co(II) cianurada. La molécula puente fue el ácido antraflávic (2,6-dihidroantraquinona). Los sólidos moleculares obtenidos se caracterizaron por espectroscopía IR, análisis termogravimétricos, espectroscopía Raman, espectroscopía de Masas, y Rayos X en monocristal.

Se prepararon películas delgadas de estos materiales por la técnica de Evaporación Térmica, a temperaturas menores que su temperatura de descomposición.

Estos materiales se caracterizaron por espectroscopía de transmisión en el infrarrojo IR, espectroscopía UV-Visible.

El espesor de las películas y el índice de refracción se determinó por medidas elipsométricas.

Las características eléctricas de las películas se analizaron con mediciones del tipo,

Conductividad eléctrica como función de la temperatura.

Intensidad contra voltaje.

Los resultados de la caracterización de las películas por IR indican que los materiales no experimentan cambios drásticos en su composición química debido a su formación como película delgada en la evaporación térmica.

De las curvas de $\ln \sigma$ vs. $1/KT$, se observa comportamiento metálico y de semiconductor para los diferentes compuestos.

En este trabajo se dan algunas perspectivas para la continuación de esta línea de investigación.

LOS DATOS ASENTADOS EN ESTE DOCUMENTO CONCUERDAN FIELMENTE CON LOS REALES Y QUEDO ENTERADO QUE EN CASO DE CUALQUIER DISCREPANCIA QUEDARA SUSPENDIDO EL TRAMITE DEL EXAMEN.

FECHA DE SOLICITUD 24 marzo 1997

Acampaño los siguientes documentos:

- Nombramiento del jurado del examen de grado
- Aprobación del trabajo escrito por cada miembro del jurado.
- Copia de la última revisión de estudios


FIRMA DEL ALUMNO

COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO**UNIDAD DE REGISTRO E INFORMACION****SOLICITUD DE REGISTRO PARA EXAMEN DE GRADO****DATOS GENERALES**

No. de cuenta 9180999-5 No. de expediente 3911999
 Nombre GONZALEZ ROLON BARBARA
Apellido paterno Materno Nombre(s)
 Dirección TIERRA BLANCA #421 BELLAVISTA SALAMANCA GUANAJUATO 36730
Calle y número Colonia Población o ciudad/Delegación Estado C.P.
 Teléfono Particular 9146488436 Teléfono Trabajo 9146480911
 Nacionalidad MEXICANA Sexo F M
 Lugar de nacimiento DOLORES HIDAIGO GTO. Fecha de nacimiento 49-04-15
(día/mes/año)
 Dirección de Origen TIERRA BLANCA #421 SALAMANCA GTO. MEXICO 36730
Calle y número población o ciudad país código postal

ESTUDIOS ANTECEDENTES

Licenciatura
 Plan de estudios LICENCIATURA EN QUIMICA INDUSTRIAL
 Institución UNIV. DE GUANAJUATO Escuela o Facultad QUIMICA País MEXICO
 Fecha del examen profesional (día/mes/año) 4 octubre de 1975
 Estudios de posgrado
 Nivel y plan de estudios MAESTRIA EN QUIMICA (QUIMICA INORGANICA)
 Institución UNIV. DE GUANAJUATO Escuela o Facultad DE QUIMICA País MEXICO
 Fecha de examen de grado o especialización (día/mes/año) 11 DE AGOSTO DE 1979
 Nivel y plan de estudios
 Institución Escuela o Facultad País
 Fecha de examen de grado o especialización (día/mes/año)

Solicita examen de grado en:

Facultad o Escuela FACULTAD DE CIENCIAS U.N.A.M.
 Plan de Estudios DEL DOCTORADO EN CIENCIAS (CIENCIA DE MATERIALES)
 Promedio indicado en la última revisión de estudios ACREDITADO
 Año y semestre de ingreso 1991- 1
 Año y semestre en que curso su última asignatura o terminó los requisitos del plan de estudios (doctorado) 1994- 2
 Curso posgrado con beca Si No Otorgada por: CONACYT
 Realizó Tesis: Si No
 Le otorgaron beca para realización de tesis: Si No Otorgada por: S.F.P.

continua al reverso

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION PHYSICAL AND CHEMICAL OF SEMICONDUCTORS DERIVED OF COMPLEXES OF COORDINATION AND ORGANOMETALIC.

Low-dimensional molecular solids derived from tetraza macrocyclic complexes have been synthesized. These materials were chemically characterized by means of IR spectroscopy, Thermogravimetry, UV-Vis and Raman spectroscopies. Thin films of these materials were prepared by thermal evaporation at a source temperature lower than that of decomposition. The characterization of the deposited films was carried out by IR and UV-Vis spectroscopies. The thickness and the refractive index of the films were determined by ellipsometric measurements. The electrical characteristics were analyzed by measurements of the electrical conductivity as a function of the temperature. The results of the IR spectroscopy indicate that the materials do not experiment changes in their chemical composition due to the thermal evaporation. From the curves of $\ln \sigma$ vs $1/k_b T$ it is observed a metallic and semiconductor behavior for the various solids.

A MIS PADRES:

BENJAMIN Y MARGARITA

A LA MEMORIA DE MIS ABUELOS:

Victorio

Cecilia

CON TODO MI AMOR:

A MI ESPOSO FRANCISCO

A MIS HIJOS

COSSET Y PACO

RESUMEN.

En la presente investigación se informa sobre la síntesis química de algunos sistemas en los que se pretende extender la conjugación electrónica de macrociclos tetraaza coordinados a Ni(II) y ftalocianinas de Co (II), por medio de una adición no oxidante de aniones con alta densidad electrónica que forman puentes o en su caso transfieren carga con el objeto de obtener sistemas con propiedades conductoras o semiconductoras de aplicación potencial. Las moléculas tratadas fueron: la tetraaza de Ni insaturada (mezcla racémica y forma meso), obtenidas por el método de Curtis; y la ftalocianina de Co (II) cianurada. La molécula puente fue el ácido antraflávido (2,6-dihidroxi-antraquinona).

Los sólidos moleculares obtenidos se caracterizaron por espectroscopia IR, análisis termogravimétricos, espectroscopia Raman, espectroscopia de Masas y Rayos X en monocristal.

Se prepararon películas delgadas de estos materiales por la técnica de evaporación térmica, a temperaturas menores que su temperatura de descomposición

Estos materiales se caracterizaron por espectroscopia de transmisión en el infrarrojo IR, espectroscopia UV-Vis. El espesor y el índice de refracción de las películas se determinó por medidas elipsométricas. Las características eléctricas se analizaron por medidas de la conductividad eléctrica como función de la temperatura. Los resultados de la espectroscopia IR indican que los materiales no experimentan cambios drásticos en su composición química debido a la evaporación térmica. De las curvas de $\ln \sigma$ vs. $1/k_B T$, se observa comportamiento metálico y de semiconductor para los diferentes compuestos.

En este trabajo se dan algunas perspectivas para la continuación de esta línea de investigación.

EN FORMA PARCIAL ESTA TESIS HA SIDO PRESENTADA EN LOS SIGUIENTES FOROS:

- 1.- SYNTHETIS AND CHARACTERIZATION OF TETRAZA DERIVED
LOW DIMENSIONAL SOLIDS
IV INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS
Cancún México agosto de 1995.
- 2.- RAMAN SPECTRA OF CHARGE TRANSFER ORGANIC COMPOUNDS:
CONDUCTORS AND SEMICONDUCTORS.
IV INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS
Cancún México agosto de 1995
- 3.- "SINTESIS DE SOLIDOS MOLECULARES DERIVADOS DE
TETRAAZAMACROCICLOS"
**XXII CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA XXI
JORNADAS CHILENAS DE QUIMICA.**
Universidad de Concepción Chile, enero de 1996.
- 4.- FAST ATOM BOMBARDMENT AS ION SOURCE IN MASS
SPECTROMETRY STUDIES OF MACROCYCLIC MULTIDENTATE
COORDINATION POLYMERS.
**31st. INTERNATIONAL CONFERENCE ON COORDINATION
CHEMISTRY**
The University of British Columbia. Vancouver Canadá, agosto de 1996.
- 5.- RAMAN SPECTRA OF CHARGE TRANSFER ORGANIC COMPOUNDS:
CONDUCTORS AND SEMICONDUCTORS.
FALL MEETING: MATERIALS RESEARCH SOCIETY, 1995.
Boston, Massachusetts, USA. Noviembre 27 - Diciembre 1, 1995.

En preparación para ser enviado a publicación.

Synthesis of Molecular Solids Obtained from Tetraaza Ni Derivatives. Crystal and Molecular Structure of Saturated and Unsaturated Curtis-Type Ni Derivatives as 2,6-Dihydroxy Anthraquinonates. Theoretical- Ab-Initio Calculations of Electronic State. Measurements of Electrical Conductivity Thin Films Obtained by Vapour Deposition.

Authors:

J.Gómez Lara, B.González Rolón, J.A. Cogordan, A. Ortiz Rebollo and J. Espinoza Pérez.

INDICE

Pags.

INTRODUCCION	1
i.- Antecedentes.....	1
ii.- Aplicaciones.....	3
iii.- Objetivo del trabajo.....	4
iv.- Estructura del trabajo.....	5
REFERENCIAS	7
CAPITULO I. TEORIA DE LOS PROCESOS DE CONDUCCION	10
1.1. CONCEPTOS BASICOS RELACIONADOS CON EL TRANSPORTE DE CARGA EN MATERIALES MOLECULARES: SEMICONDUCTORES MOLECULARES, METALES ORGANICOS O SINTETICOS	10
a) Teoria de Bandas.....	10
b) Modelo Hopping.....	19
REFERENCIAS	28
CAPITULO II . TECNICAS DE CARACTERIZACION	30
2.1. CARACTERIZACION QUIMICA DE MATERIALES	30
a) Rayos X.....	30
b) Análisis Térmico (TG Termogravimetria).....	35
c) Espectroscopia IR.....	36
d) Espectroscopia Raman.....	37
e) Espectrometria de Masas.....	40
2.2 CARACTERIZACION FISICA	46
a) Espectroscopia Vibracional Infrarroja.....	47
b) Elipsometria.....	49
c) Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	53
d) Métodos de Medición de la Resistividad.....	57
e) Medida de I vs V	59
f) Mediciones del $\ln I$ vs $1/T$	61
REFERENCIAS	63

CAPITULO III . DESARROLLO EXPERIMENTAL PROCFSO DE SINTESIS Y PREPARACION DE PELICULAS DELGADAS.....	64
3.1 SINTESIS	64
a) Apilamiento	64
b) Grado de Transferencia de Carga	65
c) Estequiometria (Composición Química)	67
d) Materiales Fuente y Procesos de Síntesis	68
3.2 PREPARACION DE PELICULAS DELGADAS POR EVAPORACION TERMICA	74
a) Evaporación Térmica para la preparación de las Películas	74
b) Depósito de Compuestos como Películas Delgadas	76
c) Sistema Experimental Para la Formación de películas Delgadas de Sólidos Moleculares por Evaporación Térmica al Vacío	78
REFERENCIAS	81
CAPITULO IV . RESULTADOS Y DISCUSION	82
4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION QUIMICA	82
a) Identificación de los Modos de Vibración de Grupos Funcionales en los Diferentes Sólidos Moleculares	82
b) Análisis de los Espectros Termogravimétricos de los Diferentes sólidos Moleculares	100
c) Resultados de los Estudios Cristalograficos Difracción de Rayos X en Monocristal	105
d) Espectrometria de Masas Método de Introducción Directa o por Bombardeo Atómico RápidoFAB	119
e) Resultados de los Estudios Raman	136
4.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION FISICA	139
a) Identificación de la Cristalinidad en las Películas Obtenidas Por el Método de Evaporación Térmica de los Diferentes sólidos Moleculares	139
b) Identificación de los Modos de Vibración de Grupos Funcionales en las Películas Obtenidas Por el Método de Evaporación Térmica de los Diferentes sólidos Moleculares.....	139
c) Resultados de la Elipsometria	149
d) Resultados de la Espectroscopia UV-Visible	149
e) Resultados de la Caracterización Eléctrica	152
REFERENCIAS	161
CONCLUSIONES	163
PROYECCIONES PARA EL FUTURO	166

SIMBOLOS UTILIZADOS:

a:	Constante de red.
A_e :	Area.
A:	Molécula.
A_N :	Absorbancia.
b:	Espesor de muestra en dirección del haz.
B:	Angulo de orientación del eje transmisión del analizador.
B_e :	Constante.
d_n :	Distancia normal sobre la superficie del sustrato.
d:	Distancia entre planos adyacentes.
D_N :	Constante de difusión del complejo activado.
e:	Carga del electrón.
E:	Energía.
E_A :	Límite de movilidad de la banda de conducción.
E_V :	Límite de movilidad de la banda de valencia.
E_{op} :	Brecha óptica.
E_f :	Energía de Fermi.
E_g :	Brecha de energía prohibida.
E_c :	Banda de conducción.
E_v :	Banda de valencia.
ΔE_{ac} :	Energía para crear el complejo activado.
E_i :	Vector inductor.
(f):	Factor de dispersión.
F_{kl} :	Factor de estructura.
g (E):	Densidad de estados.
h :	Constante de Planck.
H_c :	Hamiltoniano.
I:	Intensidad.
J:	Angulo de la luz polarizada.
k:	Vector de onda.
k_B :	Constante de Boltzman.
K_{ET} :	Transferencia de electrón a velocidad constante de reacción.
L:	Longitud de una cadena lineal simple.
L_d :	Distancia entre electrodos.
l_{tr} :	Ancho de la barrera.
m:	Peso molecular.
m_e :	Masa del electrón.
m_h :	Masa del hueco.
m^* :	Masa efectiva del electrón.
M:	Masa del ión.
n:	Número de portadores de carga.
n_e :	Número de electrones.
n_h :	Número de huecos.
n_o :	Número entero.
N:	Número total de átomos.
N_e :	Número de moléculas evaporadas.

N_1 : Índice de refracción del complejo.
 N_{10} : Número de colisiones de un electrón con la barrera.
 \bar{n} : Índice de refracción.
 p : Momento del electrón.
 p_e : Periodo.
 p_i : Presión hidrostática.
 p^* : Presión de vapor en equilibrio.
 p_{AH}^* : Presión de vapor de un compuesto.
 P : Angulo de transmisión del polarizador.
 P_i : Momento dipolar inducido.
 P_h : Probabilidad del salto del electrón dentro del complejo activado.
 P_{tu} : Probabilidad de tunelaje.
 q : Desplazamiento nuclear.
 q_0 : Amplitud vibracional.
 Q : Carga.
 r : Radio.
 \vec{r} : Vector de posición.
 R_m : Amplitud.
 s : Espesor de la película.
 s_2 : Rejilla colectora.
 S : Espacio entre puntas de prueba.
 t : Tiempo.
 T : Temperatura absoluta.
 T_m : Temperatura máxima.
 T_n : Transmitancia.
 v_e : Volumen del espacio considerado.
 v_i : Velocidad del ión.
 v_m : Velocidad máxima.
 v_p : Velocidad de los portadores de carga.
 v_t : Velocidad translacional.
 w : Frecuencia angular.
 w_i : Peso inicial.
 w_f : Peso final.
 Δw : Diferencia de peso.
 W : Ancho de banda.
 Z : Número atómico.
 α : Orbital de traslape.
 α_a : Coeficiente de absorción.
 α_p : Polarizabilidad.
 α_{p0} : Polarizabilidad en la posición de equilibrio.
 α_e : Coeficiente de evaporación.
 β : Diferencia de fase.
 β_0 : Integral Coulombica.
 γ : Integral de resonancia.
 η : Constante de la superficie del sustrato.
 δ_0 : Corrimiento de fase.

ϵ :	Campo eléctrico.
ϵ_0 :	Amplitud máxima del campo eléctrico.
μ :	Movilidad.
μ_i :	Vector inducido.
λ :	Longitud de onda.
ν :	Frecuencia.
ν_h :	Frecuencia Hopping en el complejo activado.
ν :	Número de onda.
ρ :	Resistividad.
ρ_m :	Coefficiente de reflexión.
σ :	Conductividad.
σ_m :	Conductividad máxima.
σ_0 :	Factor preexponencial de conductividad experimental.
σ_{RT} :	Conductividad a temperatura ambiente.
τ :	Tiempo de relajación.
φ :	Cambio de fase para el polarizador.
$\Gamma_{i,m}$:	Coefficiente de reflexión.
θ :	Diferencia de fase componente.
θ_0 :	Angulo entre el vector radial y normal a la superficie del sustrato.
Δ :	Trayectoria libre media.
Δ :	Cambio de diferencia de fase para el analizador.
$\psi_{(t)}$:	Función de onda del electrón libre.
ϕ :	Angulo de incidencia.

INTRODUCCION

i) ANTECEDENTES.

Los sólidos moleculares conductores se han conocido desde el siglo pasado. En 1842, W. Knopp preparó una sal de tetracianoplatino (TCP), un compuesto químico en el cual cuatro iones cianuro (CN⁻) se encuentran alrededor del ión platino. El ion tetracianoplatino tiene la forma de un disco plano, en la sal preparada por Knop los discos están apilados como naipes en apilamientos paralelos. Esta estructura fue identificada por primera vez en 1969 por Klaus Krogmann de la Universidad de Stuttgart [1].

En 1910 Frank Playfair Burt de University College London sintetizó el polímero inorgánico nitruro de azufre, el cual está formado por átomos de azufre y nitrógeno enlazados en cadenas largas, la fórmula química es (SN)_x, donde x tiene un valor elevado indeterminado [2]. Esta sustancia es un sólido de cadena lineal con conductividad del orden de $2 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [3][4], que es altamente conductora en donde las cadenas se encuentran alineadas paralelas unas a otras. Sin embargo, las propiedades del TCP y del (SN)_x se examinaron en detalle hasta los años 70. Desde entonces se han preparado otros sistemas de cadenas lineales como el polidiacetileno (R-C), y sus derivados [5]. La molécula de TCNQ (7,7,8,8.-Tetracyano-para-quinodimetano) fue sintetizada y caracterizada en 1960 por un grupo de investigadores en E I Du Pont de Nemours & Company [6]. Esta molécula junto con la molécula orgánica de TTF (tetratiofulvaleno) forma sólidos moleculares con conductividades eléctricas comparables a las de los metales [7].

Parte del interés por el estudio de los sólidos moleculares conductores se debe a que en 1964 W A Little de la Universidad de Stanford [8], propuso que si un material molecular podía ser diseñado con las especificaciones correctas, entonces habría la posibilidad de obtener un material que exhibiera superconductividad desde bajas temperaturas hasta temperatura ambiente. La estructura propuesta por Little tiene un esqueleto conductor con grupos a los lados que estabilizarían, según él, el transporte de electrones para la superconductividad [8][9].

Un superconductor a temperatura ambiente es de una gran importancia tecnológica por lo que esta idea indujo a los científicos a hacer un mayor esfuerzo para sintetizar tales estructuras. Sin embargo, el superconductor a temperatura ambiente aún no se descubre, permaneciendo la propuesta controversial de Little y el interés por encontrar el superconductor de alta temperatura crítica.

En 1973 Alan J Heiger y Anthony F Garito de la Universidad de Pennsylvania reportaron haber observado muy altas conductividades en sales hechas de (7,7,8,8.-Tetracyano-para-quinodimetano) TCNQ y otras moléculas orgánicas, como el (tetrathiafulvaleno) TTF, a temperatura relativamente bajas (entre 50K y 60K) [10]. Ellos encontraron que la conductividad de (TTF)(TCNQ) se aproximaba a la del cobre a temperatura ambiente. En primera instancia pensaron que el estado de alta conductividad era señal del principio de una superconductividad, lo que no resultó cierto. Sin embargo, lo que encontraron no fue menos interesante. Ellos encontraron que la propiedad más notable de estos materiales es su anisotropía, esto es que su conductividad eléctrica es diferente a lo largo de diferentes direcciones en el sólido. En la mayoría de los casos es una dirección a lo largo de la cual la conductividad es tan alta, que algunas veces se aproxima a la de los metales, mientras que en la dirección perpendicular a esta dirección la conductividad puede ser tan baja como $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Esta anisotropía refleja la estructura implícita fundamental de estos materiales: ellos están formados por muchas cadenas paralelas o apilamientos de moléculas, y conducen bien solo a lo largo de las cadenas o de los apilamientos, estos materiales son llamados sólidos unidimensionales.

En los últimos años se han hecho considerables esfuerzos en el estudio y diseño de síntesis para la obtención de semiconductores moleculares [11], estos materiales formados por sub-unidades individuales que interactúan entre ellas, pueden ser sintetizadas separadamente. Derivados orgánicos y metalo-orgánicos son la base de la mayoría de los materiales moleculares, dos ejemplos

representativos de semiconductores moleculares son las ftalocianinas (Pc) las metalo-ftalocianinas (PcM) y el poliacetileno (CH_x).

Las propiedades eléctricas de las ftalocianinas y compuestos relacionados dependen mucho de la morfología del sistema macrociclo, se ha encontrado que arreglos como el apilamiento de macrociclos planos así como también, el apilamiento de metalomacrociclos planos unidos por puentes ligantes, resulta una condición importante para alcanzar buenas propiedades conductoras, [12]. Estos apilamientos se han podido obtener por métodos electroquímicos [13][14], un ejemplo es el sistema [PcMO]_n donde (M = Si, Ge, Sn) [15][16][17], los puentes ligantes utilizados fueron cloruro, bromuro, yoduro y quinonas, las conductividades encontradas para estos sistemas fueron para el [PcSiO]_n $5.5 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, para el [PcGeO]_n $6.7 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y para el [PcSnO]_n $2.2 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [18][19][20].

El proceso de dopado también se ha estudiado cuidadosamente para semiconductores moleculares, con diferentes macrociclos con átomos metálicos centrales y diferentes puentes ligantes. Un ejemplo es para el [PcFe(L)] donde (L) es el 1,4-disocianoantraceno (dia), obteniéndose el [PcFe(dia)]_n para el que se encontró que la conductividad se incrementaba de $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a $8 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ cuando era dopado con yodo [PcFe(dia)I₂]_n [21].

En pocos años, otros métodos se han desarrollado para obtener el apilamiento de metalomacrociclos con un metal de transición como átomo central, con estados de oxidación (+II, +III) [22][23]. Estos métodos llevan a la formación de polímeros [MacM(L)]_n, en donde el macrociclo (Mac), el átomo metálico central (M) y el puente ligante (L), pueden ser variados sistemáticamente [24][25][26]. El apilamiento se logra conectando el metal de transición del macrociclo con puentes ligantes bidentados entre los macrociclos. Los (L) son moléculas orgánicas lineales conteniendo electrones- π , como pirazina (pyz), p-disocianobenceno (dib), y p-disocianobenceno sustituido, tetracina (tz) y otros. Si el estado de oxidación del (M) es (+III) como en los iones de los metales (Co³⁺, Fe³⁺, Rh³⁺) entonces los ligantes enlazantes pueden ser cianuro CN⁻, tiocianato SCN⁻, N⁻ [27][28][29].

Para la mayoría de los materiales conductores inorgánicos una definición simple delimita una familia bastante homogénea. Si un material inorgánico tiene una conductividad intermedia entre un aislante ($< 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) y la de metal ($> 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), entonces es un semiconductor y exhibirá las propiedades características de esta familia. Para compuestos moleculares, tal simplicidad no es posible. Un gran número de sistemas moleculares como los que han sido descritos poseen una conductividad intermedia. Ciertas transiciones de fase electrónicas, las cuales cambian el comportamiento eléctrico de un material de metal hacia semiconductor, son únicas para materiales unidimensionales. Estos fenómenos son de gran interés, porque su estudio aporta datos para entender los fenómenos electrónicos que se dan en el estado sólido.

Por los antecedentes antes expuestos es evidente que los estudios de síntesis y caracterización física de estos compuestos aún no han alcanzado su máximo desarrollo, lo que les hace ser un campo de investigación amplio e interesante para el desarrollo de la tecnología y el estudio del estado sólido.

La producción de películas delgadas por alguna de las técnicas de depósito físico de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) evaporación térmica y el depósito por espurroco, se usan para el depósito de películas delgadas y recubrimiento de diversos materiales. El espesor del recubrimiento puede variar desde angstroms hasta milímetros. Su uso en los últimos años se ha incrementado rápidamente debido a que las nuevas tecnologías demandan propiedades múltiples y complejas en los materiales.

Históricamente, las primeras películas delgadas evaporadas fueron preparadas probablemente por Faraday [30]. El depósito de películas delgadas de metales por calentamiento en vacío fue descubierto en 1887 por Nahrvoold [31] y fue utilizado por Kundt en 1988 para medir el índice de refracción en substancias depositadas como películas delgadas [32], en años posteriores el

interés por el depósito de compuestos como películas delgadas fue para investigaciones en cinética, difusión de gases, y reacciones metal-gas. [33][34].

La familia de materiales que se han depositado como películas delgadas por procesos (PVD) incluyen metales, semiconductores, aleaciones, compuestos intermetálicos, óxidos [35] y nuevos materiales como superconductores Nb₃Ge, CuMo₃S₄, materiales fotovoltaicos a-SiH, CuInS₂, materiales optoelectrónicos [36], óxido de In-Sn, óxido de Zn, Nitruro de Boro NB cúbico, diamante y carbón. Más recientemente se han hecho depósitos de películas delgadas para aplicaciones ópticas [37], para el estudio de defectos y la influencia de estos sobre la conductividad eléctrica de las películas delgadas de la 8-hidroxiquinoleína de Aluminio (Alq₃) [38]. Estudio de la brecha óptica mediante transmitancia y medidas de reflectancia de películas delgadas de Fe depositado sobre sustratos de silicio y recubiertas con silicio amorfo [39] Síntesis de películas delgadas al alto vacío sobre diversos sustratos y caracterización del superconductor orgánico alfa/sub2/(BEDT-TTF)/sub2/l/sub3/ [40]. Para el estudio de corrientes pasajeras en películas delgadas de Ftalocianina de Niquel [41]. Formación de películas co- evaporadas del TTF-TCNQ complejo de transferencia de carga (CTC), variando la temperatura de crecimiento de la película [42]. Además del estudio de las propiedades eléctricas del TCNQ (tetracianoquinodimetano) evaporado como películas delgadas [43]. Caracterizaciones fisicoquímicas de compuestos orgánicos como la 1,8-dicloroantraquinona como película delgada [44].

ii) APLICACIONES.

El potencial de utilidad de los polímeros se incrementó con el descubrimiento de su capacidad para conducir electricidad. Entre las muchas aplicaciones que existen para los polímeros orgánicos conductores se pueden listar:

Diodos Schottky, celdas solares, transistores de efecto campo, superconductores, guías de ondas, acopladores direccionales ópticos, interruptores electrónicos, electrofotografía, sensores de gases y estructuras electroluminiscentes [45][46].

Por muchos años las Ftalocianinas y las metalocianinas se han investigado en detalle por sus propiedades como colorantes [47][48]. En los últimos veinte años, la química de las ftalocianinas ha resurgido, porque muchos derivados de estos complejos exhiben propiedades que son de interés para su aplicación en ciencia de materiales. [49][50]. Como materiales ópticos no lineales [51], como sustancias electrocrómicas [52][26], como metales unidimensionales [53][25].

A manera de ejemplo, diversas investigaciones han mostrado que las ftalocianinas de plomo pueden servir como sensores del gas dióxido de nitrógeno, y que otras ftalocianinas se están estudiando con la idea de utilizarlas como sensores de gases para la medición de la contaminación ambiental [54].

Con el poliacetileno (CH), se ha experimentado extensivamente, habiéndose obtenido baterías recargables, siendo esta aplicación una de las más prometedoras para este polímero conductor [55].

Algunos complejos de transferencia de carga (CTC) se les ha encontrado aplicación en celdas voltaicas especializadas, como el complejo poli(2-vinilpirideno) dopado PVP-I₂ el cual se ha utilizado para baterías en miniatura de larga vida, en las que funciona como cátodo con un ánodo de litio, que se produce por medio de la electrólisis del electrolito LiI [56][57].

El complejo de transferencia de carga (CTC) polinitrovinilcarbazol dopado PNVC-I₂ es un semiconductor que se ha utilizado como electrolito entre un electrodo activo (Mg, Ca, o Ag), y un electrodo inerte (carbón o platino), para producir una celda electroquímica de estado sólido [58].

Una de las ventajas de estos materiales es que reducen considerablemente el tamaño de los dispositivos donde son utilizados. Sin embargo, entre las desventajas más notorias están las pobres propiedades mecánicas que presentan casi todos ellos, lo que hace difícil su manipulación. Además de que la estabilidad química de la mayoría de ellos es baja.

En los últimos años se ha generado un interés creciente por los sólidos moleculares, debido a que exhiben propiedades eléctricas diversas, con comportamiento típico de: aislantes, semiconductores, metales, y superconductores. Este interés está dirigido básicamente a encontrar los sólidos moleculares que exhiban las propiedades eléctricas adecuadas para su potencial aplicación en la industria electrónica.

Los sólidos moleculares están constituidos de unidades moleculares que se pueden sintetizar individualmente y después se organizan en alguna fase condensada. La unidad molecular puede estar constituida por: especies orgánicas, organometálicas, o metalo-orgánicas. Dichas unidades moleculares pueden ser caracterizadas individualmente por sus propiedades fisicoquímicas: naturaleza química, potenciales redox, estructura, carácter multipolar o dipolar y polarizabilidad, etc. Las propiedades de la unidad molecular influyen sobre las propiedades del material molecular del cual forman parte, de aquí surge la importancia de su caracterización.

Los materiales moleculares se forman por condensación y organización de las unidades moleculares, que a su vez forman la estructura de las fases condensadas, las cuales pueden formar cristales, películas policristalinas, cristales líquidos sólidos amorfos etc. Los parámetros que influyen en su formación son [59]:

- a).-Tipo de orden alcanzado.
- b).-Magnitud y naturaleza de la interacción entre las unidades moleculares.
- c).-Simetría de empaquetamiento cristalino.
- d).-Vibraciones intermoleculares.

La microestructura de estos materiales resulta fundamental, dado que éstos están formados de cadenas paralelas (o apilamiento regular de moléculas), entonces presentan buena conductividad solamente a lo largo de las cadenas (o apilamientos), a menudo, estos materiales son llamados sólidos quasi- unidimensionales o materiales de cadenas lineales de baja dimensión.

Hasta la fecha existen tres grupos de materiales moleculares conductores, que son:

- A.- Polímeros orgánicos covalentes (conjugados)
- B.- Complejos de transferencia de carga (metales orgánicos)
- C.- Organometálicos o metalomacrociclos poliméricos.

Los polímeros orgánicos conductores son materiales con posibilidades para el desarrollo de un nuevo campo en la electrónica y la microelectrónica además de que ofrecen, en número, una cantidad muy superior a la que ofrecen los sólidos inorgánicos.

Hasta ahora la electrónica del estado sólido convencional y la microelectrónica han alcanzado su gran desarrollo con el uso de un número pequeño de sólidos inorgánicos como son: elementos del grupo IV (Si, Ge), compuestos III-V (GaAs) y compuestos II-VI (CdS), más una variedad de dopantes (pequeñas cantidades de sustancias que proporcionan electrones y estados energéticos aceptores que producen el impurificamiento deliberado), metales (Au, Ag, Al) y aislantes (SiO_2 , Si_3N_4).

iii) OBJETIVO DEL TRABAJO.

Los objetivos principales del presente trabajo son la síntesis química y la preparación de películas delgadas de sólidos moleculares nuevos, la caracterización química de los materiales sintetizados y la caracterización física de las películas depositadas.

Para lograr los objetivos planteados se consideraron las siguientes metas a lograr:

I.-Lograr la síntesis de sólidos moleculares nuevos.

La síntesis química de dichos materiales seleccionó unidades moleculares, que, con base en la hipótesis de que una de las características que deben tener estas moléculas es que, presenten una estructura plana o casi plana [60]. Esta condición la cumplen los macrociclos tetraaza coordinados a

Ni II (mezcla racémica y forma meso) y la ftalocianina de cobalto II, por lo cual fueron los compuestos que se propusieron para ser investigados en el presente trabajo.

Mediante el uso de moléculas con sistemas de electrones deslocalizados y capaces de transferir carga, se propuso establecer la unión entre las unidades moleculares antes mencionadas. En el presente caso, se consideró el uso de la molécula orgánica (2,6-dihidroxi-antraquinona) o ácido antraflávic para establecer dicha unión.

Para la síntesis química de los compuestos propuestos se determinó utilizar el método de Curtis [61]. Para los compuestos así sintetizados se consideró caracterizarlos químicamente mediante mediciones de espectroscopia de infrarrojo, mediciones de TGA, difracción de rayos x, espectroscopia de masas, espectroscopia Raman. La utilización de estas técnicas daría la información con la que se podría determinar la composición química, el peso molecular, y la estructura del sólido molecular obtenido.

2.- Desarrollo de un proceso para la preparación de las películas delgadas de los materiales sintetizados, sin la descomposición química de éstos.

En la literatura existen reportes sobre la preparación de películas delgadas de sólidos moleculares mediante diferentes técnicas, en el presente trabajo se consideró el desarrollo de un proceso para depositar películas delgadas de los sólidos moleculares sintetizados, mediante la técnica de evaporación térmica al vacío (PVD). La evaporación del material se propuso realizarse a presiones relativamente bajas ($\approx 10^{-7}$ torr), con lo que se trató de evitar alguna reacción química entre el evaporante y los gases ambientales. El uso de esta técnica se propuso para que fuera posible obtener películas homogéneas, en sus propiedades y dimensiones espaciales.

Dentro de la caracterización física de las películas se decidió realizar mediciones de difracción de rayos-x, lo que permitiría determinar la naturaleza estructural del material depositado, mediciones de espectroscopia en el infrarrojo para determinar la localización de los picos de absorción debidos a los modos normales de vibración de los enlaces atómicos intramoleculares. La comparación de estas mediciones con aquellas obtenidas en los materiales sintetizados, permitiría analizar algún posible cambio en la estructura intramolecular de los compuestos evaporados, determinando de esta manera si el proceso de evaporación térmica era adecuado para la preparación de películas en el presente trabajo.

Se determinó que si en las películas delgadas no se obtuviera cristalinidad entonces se considerarían estados localizados para los portadores de carga, a semejanza de lo que ocurre en semiconductores amorfos inorgánicos, se harían mediciones de transmisión óptica y mediante el modelo de Tauc, determinar la energía del borde de absorción óptica considerando la existencia de colas, de estados localizados, en la función de densidad de estados para las bandas de valencia y de conducción.

Para la caracterización eléctrica se llevaría a cabo mediante mediciones de las características corriente-voltaje (I vs. V), en geometría planar, usando Ag, Cr, Al y Au como electrodos. Se determinó la formación de contactos óhmicos, así como la funcionalidad de la variación de la corriente eléctrica a través de las muestras como función del voltaje aplicado. Por otro lado, se realizarían mediciones de la dependencia de la corriente eléctrica a través de la muestra en función de la temperatura durante la medición, para un voltaje aplicado fijo. Dicha dependencia sería indicativa del comportamiento eléctrico del material depositado. Si la dependencia resultaba del tipo asociado con materiales semiconductores, entonces se determinaría la energía de activación de la conductividad eléctrica.

iv) ESTRUCTURA DEL TRABAJO.

La estructura del trabajo se dividió en cuatro capítulos que se exponen de la siguiente forma:

En el capítulo I se hace una revisión de la literatura de trabajos anteriores sobre los aspectos teóricos considerados relevantes para el desarrollo de este trabajo.

En la sección 1.1 se exponen los conceptos fundamentales de la conducción eléctrica de la física del estado sólido, con énfasis particular en los que favorecen altas conductividades eléctricas. Esta parte está orientada a tratar de explicar la conductividad o semiconductividad de los complejos de transferencia de carga y organometálicos, algunas de estas teorías son: TEORIA DE BANDAS, CONDUCCION HOPPING, TRANSICIONES ELECTRONICAS.

En el capítulo II se exponen los aspectos teóricos más relevantes de las técnicas de caracterización utilizadas.

En la sección 2.1 se describen los aspectos teóricos de las técnicas empleadas en la caracterización química de los sólidos sintetizados.

En la sección 2.2 se describen aspectos teóricos de las técnicas empleadas para la caracterización física de las películas preparadas por evaporación térmica y los métodos más importantes para la medición de la resistividad en semiconductores.

En esta sección también se describe el equipo implementado para la aplicación de la técnica de evaporación térmica, la preparación de los sustratos, condiciones de depósito y problemas involucrados con el depósito de las películas.

Para la caracterización eléctrica de los compuestos como películas, se describen la técnica seguida en la medición de la I vs V , I vs T , y los equipos implementados.

En el capítulo III se da la descripción detallada del desarrollo experimental de los procesos de síntesis y de la preparación de las películas.

En la sección 3.1 se da una introducción teórica de los complejos de transferencia de carga (CTC) materiales orgánicos conductores eléctricos, además se describe la síntesis para cada uno de los compuestos estudiados, también se muestran los resultados obtenidos en la caracterización química de los compuestos: los espectros de IR, Espectrometría de Masas, y TGA.

En la sección 3.2 se hace una revisión de los aspectos teóricos de los procesos de evaporación térmica al vacío, se describe el sistema utilizado, su operación, el tipo de crisoles utilizados.

En el capítulo IV se muestran los resultados experimentales y se hace una discusión de ellos.

En la sección 4.1 se muestran y se discuten los espectros obtenidos de las técnicas de IR y TGA aplicadas a los sólidos obtenidos de las síntesis. Se hace un análisis de los espectros de masas obtenidos de la técnica FAB (Fast Atomic Bomb) y se proponen patrones de fragmentación para cada uno de los compuestos analizados, en base a este análisis se postula la estructura de algunos de los fragmentos y el peso molecular de los complejos.

De los diferentes sólidos obtenidos solo dos de ellos pudieron ser crecidos como monocristales, razón por la cual se le aplicó la técnica de difracción de rayos x en monocristal. Los datos cristalográficos, parámetros experimentales y la estructura cristalina de cada compuesto así como una discusión de estos resultados se muestran en la sección 4.1.

En la sección 4.2 se dan los resultados obtenidos de las medidas de rayos x, elipsometría, transmisión IR y UV visible, de estos resultados se hace una discusión de la composición química de las películas, cristalinidad, y sus propiedades ópticas.

En la caracterización eléctrica, se discute la calidad de las películas, así como la clasificación eléctrica de los compuestos en base a los resultados obtenidos de las mediciones de I vs V , I vs T , para tres de los complejos como películas, y dos como pastillas.

Por último, se presentan las conclusiones finales de esta investigación y se plantean posibles investigaciones para la continuación de esta línea de trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Krogman, k.: *Angew. Chem. Int. ed.* **8**, (1969) 35.
- [2] Burt, F. P.: *J. Chem. Soc.* **1171**, (1910).
- [3] Walatka, V. V., Labes, M. M., Perlstein, J. H.: *Phys. Rev. Lett.* **31**, (1973) 1139; Labes, M. M.: *J. Chem. Phys.* **61**, (1974) 4640; Bright, A. A., Cohen, M. J., Garito, A. F., Heeger, A. J., Mikulski, C. M., MacDiarmid, A. G.: *Appl. Phys. Lett.* **26**, (1975) 612.
- [4] Greene, R. L., Street, G. B.: *Proc. of the NATO-A51 on the Chemistry and Physics of dimensional metals*, Balzano, Italy, 1976, Keller, H. J., ed., New York, London Plenum Press (1977).
- [5] Chance, R. M., Baughman, R. H.: *J. Chem. Phys.* **64**, (1976) 3889.
- [6] Melby, L. R., Harder, R. J., Hertler, N. R., Mahler, N., Benson R. E., and Mochel, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, (1962) 3374.
- [7] Torrance, J. B. << The difference between Metallic and Insulating Salts of Tetracyanoquinodimethane (TCNQ): How to Design an Organic Metal >>, *Acc. Chem. Res.*, **12**, (1979) 79.
- [8] Little W. A.: *Low Dimensional Cooperative Phenomena*, keller, H. J. (de.), New York, Plenum Press, (1975).
- [9] Little W.A.: *J. de Physique Colloque C344* (1983) 819.
- [10] Garito A.F., Heeger A. J.: *Account Chem. Res.* **7** (1974) 232.
- [11] Hanack, M., Lang, M., "Synthesis and Electrical Properties of Metallophthalocyanines and Related Macrocycles" *Chemtracts. Inorg. Chem.* **8** (1996) 45-79.
- [12] Ueki, K. *Acta Cryst.* **B29** (1973) 2290.
- [13] Orthmann, E., Enkelmann, V., Wegner, G. *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **4** (1983) 687.
- [14] Gaudiello, J.G., Almeida, M., Marks, T. J., McCarthy, W.J., Butler, J.C., Kannewurf, C.R. *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 4917.
- [15] (a) Joyner, R.D., Kenney, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5790; (b) Joyner, R.D., Kenney, M.E. *Inorg. Chem.* **1** (1962) 717; Joyner, R.D., Kenney, M.E. *Inorg.* **1** (1962) 236.
- [16] DeWulf, D. W., Leland, J.K., Wheeler, B.J., bard, A.J., Batzel, D.A., Dininny, D.R., Kenney, M. *Inorg. Chem.* **26** (1987) 266.
- [17] Doppelt, P., Huille, S. *New J. Chem.* **14** (1990) 607.
- [18] (a) Dirk, C.W., Mintz, E.A., Schoch, K.F., Marks, T.J. *J. Macromol. Sci. Chem.* **A16** (1981) 275; (b) Inabe, T., Moguel, M.K., Kannewurf, C.R., Marks, T.J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **93** (1983) 355.
- [19] Inabe, T., Moguel, M.K., Marks, T.J., Burton, R., Lyding, J.W., Kannewurf, C.R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118** (1985) 349.
- [20] Martinsen, J., Stanton, J.L., Greene, R.L., Taraka, J., Hoffman, B.M., Ibers, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6915.
- [21] Hanack, M., Ryu, H. *Synth. Met.* **46** (1992) 113.
- [22] Hanack, M., Osio-Barcina, J., Witke, E., Pohmer, J. *Synthesis* **211** (1992)
- [23] Capobianchi, A., Paoletti, A.M., Pennesi, G., Caminiti, R., Ercolani, C. *Inorg. Chem.* **33** (1994) 4635.
- [24] Hanack, M., Lang, M. *Adv. Mater.* **6** (1994) 819. Schultz, H., Lehman, H., Rein, M., Hanack, M., *Struct. Bonding* **74** (1991) 41.
- [25] Schultz, H., Lehmann, H., Rein, M., Hanack M. *Struct. Bonding* **74** (1991) 41.
- [26] (a) Hanack, M., Datz, A., Fay, R., Fischer, K., Keppeler, U., Koch, J., Metz, J., Mezger, M.,

- Schneider, O., Schulze, H.-J. In Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1, Skotheim, T.A., ed. M. Dekker Inc.: New York, 1986; (b) Hanack, M., Deger, S., Lange, A. *Coord. Chem. Rev.* **83** (1988) 115.
- [27] Metz, J., Hanack, M. *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 828.
- [28] Hedtmann-Rein, C., Hanack, M., Peters, K., Peters, E.-M., v. Schnering, H.G. *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2649.
- [29] Hanack, M., Polley, R., Knecht, S., Schlick, U. *Inorg. Chem.* **34** (1995) 3621.
- [30] Faraday, M. *Phil. Trans.* **147** (1857) 145.
- [31] Nahrwold, N. *Ann Physik* **31** (1887) 467
- [32] Knudt, A. *Ann Physik* **34** (1888) 473
- [33] Soddy, L. *Proc. Roy. Soc. London* **728** (1867) 429.
- [34] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **35** (1913) 931
- [35] Chopra, K. L. "Thin Film Phenomena." Mc Graw-Hill, New York, (1987).
- [36] Blinov, L.M.; Palto, S.P.; Udalyev, A.A. *Molecular Materials* **1** (1992) 65.
- [37] Duparre, A.; Kiesel, A.; Kaiser, N.; Truckenbrodt, H.; Schuhmann, U. *The International Society for Optical Engineering*. **2262** (1994) 67.
- [38] Mori, T.; Miyake, S.; Mizutani, T. *Japanese Journal of Applied Physics.* **34** (1995) 4120.
- [39] Ozvold, M.; Bohac, V.; Gasparik, V.; Leggieri, G.; Luby, S. *Thin Solid Films.* **263** (1995) 92.
- [40] Moldenhauer, J.; Wachtel, H.; Schweitzer, D.; Gompf, B.; Eisenmenger, V.; Belc, P.; Brunner, J.; Keller, H. *Acta Physica Polonica A.* **87** (1995) 823.
- [41] Guillaud, G.; Ben Chaabane, R.; Jouve, C.; gamoudi, M. *Thin Solid Films* **258** (1995) 279.
- [42] Sumimoto, T.; Kudo, K.; Nagashima, T.; Kuniyoshi, S.; Tanaka, K. *Synthetic Metals* **70** (1995) 1251.
- [43] Kojima, K.; Maeda, A.; Ieda, M. *Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials.* New York, N Y U.S.A. (1991)185
- [44] Latif, A.; Bernede, J.C.; Ben Nasrallah, T. *Materials Chemistry and Physics.* **35** (1993) 36.
- [45] Martin, N.; Seoane, C.; Segum, J. L.; Marco J. L.; Hanack, M., *Synth. Metals.* **41-43**, (1991) 1873.
- [46] Vaubel, G.; Baessler, H.; Møbuis, D. *Chem. Phys. Lett* **10**, (1971) 334.
- [47] Moser, F.H.; Thomas, A.L. *The Phthalocyanines.* CRC Press: Boca Raton, FL, (1983).
- [48] Baumann, F.; Bienert, B.; Rosch, G.; Vollmann, H.; Wolf, W. *Angew. Chem.* **68** (1956) 133.
- [49] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., eds. *Phthalocyanines, Properties and Applications*, vol. 1-3 VCH Publishers: New York, (1989-1993).
- [50] (a) Simon, J.J.; André, H.J. *Molecular Semiconductors.* Springer Verlag: Berlin, 1985; (b) Wöhrle, D.; Meissner, D. *Adv. Mater.* **3** (1991) 129.
- [51] (a) Casstevens, M.; Samok, M.; Pflieger, J.; Prasad, P.N. *J. Chem. PHYS.* **92** (1990) 2019; (b) Simon, J.; Bassoul, P.; Norvez, S. *New J. Chem.* **13** (1989) 13.
- [52] Riou, M.T.; Clarisse, C. *J. Electroanal. Chem.* **249** (1988) 181.
- [53] (a) Marks, T. J. *Science* **227** (1985) 881; Marks, T.J. *Angew. Chem. Int. De. Engl.* **29** (1990) 857; (b) Hoffman, B. M.; Ibers, J. A. *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 15.
- [54] Munstedt H., Kohler G., Naegle D., paper presented at "Makromolekulares Kolloquium" Freiburg, March (1984).
- [55] Belghachi A. and Collins, R.A. *J.Phys. D* **23** (1990) 223.
- [56] Van Der Donckt, E., Wollast, P., Noirhomme, B., Deltour, R.: *Bull. Soc. Chem. Belg.* **88** (1979) 263.
- [57] Van Der Donckt, E., Noirhomme, B., Kanicki, J.: *J Appl. Polym. Sci.* **27** (1982) 1.
- [58] Chien J.C.W., "Poliacetileno-Chemistry and Physics and Material Science", Academic Press, New York (1984).

- [59] Simon, J., Tournilhac, F., Andr s, J. J., *New Journal of Chemistry*, **11**, (1987) 583.
- [60] Greene, R. L. and Stree, G. B.; << Conducting Organic Materials >>. *Science* **226**, (1984) 651.
- [61] Curtis, N. F.; *Inorg. Synth.*, **18** (1978) 5.

CAPITULO 1

TEORIA DE LOS PROCESOS DE CONDUCCION

En la mayoría de los sólidos cristalinos los procesos de conducción eléctrica se analizan mediante el modelo de bandas de energía. La estructura de dichas bandas está determinada por las propiedades estructurales del sólido así como, por los elementos químicos que lo forman, por lo que la conductividad eléctrica de cualquier sólido está determinada por la estructura electrónica.

1.1 CONCEPTOS BASICOS RELACIONADOS CON EL TRANSPORTE DE CARGA EN MATERIALES MOLECULARES: SEMICONDUCTORES MOLECULARES, METALES ORGANICOS O SINTETICOS.

Para estudiar el transporte de carga en los materiales moleculares cabria cuestionarse.

a) ¿Cuánta energía se requiere para producir portadores de carga libres?

b) ¿Cuántos portadores de carga libres se mueven a través del sólido?

Para contestar estas preguntas, se tiene que conocer la estructura electrónica de estos materiales.

a) TEORIA DE BANDAS

Para explicar el mecanismo de conducción eléctrica, es necesario discutir el estado energético de los electrones en el sólido. En 1900, Drude [1], formuló la hipótesis de que la gran conductividad eléctrica y térmica de las sustancias metálicas podría explicarse debido a la presencia de grandes concentraciones de electrones libres móviles en estos materiales. Mas tarde Lorentz [2] investigó las implicaciones de esta idea. Drude y Lorentz supusieron que los electrones libres de un metal podían considerarse como un gas ideal de partículas libres, el cual obedece a la estadística de Maxwell-Boltzmann, cuando se encuentra en equilibrio térmico. También fue necesario estudiar el comportamiento cinético de los electrones como el de partículas libres sujetas a colisiones instantáneas que sirven para volver la distribución a una condición de equilibrio, y para expresar el resultado final de la conductividad eléctrica y térmica en términos de una trayectoria libre media entre choques aleatorios de los electrones. Sommerfeld [3] utilizó la estadística de Fermi-Dirac en lugar de emplear la estadística clásica de Boltzmann. La representación del electrón libre empleando la estadística de Fermi-Dirac constituye una forma teórica muy directa y sencilla de analizar y entrever los efectos de transporte en los metales además las bases de la teoría del electrón libre son, en su mayor parte, compatibles con los requisitos de la mecánica cuántica.

En la aproximación del electrón libre, se supone que la energía total del electrón es siempre grande en comparación con la energía potencial periódica. En esta condiciones las bandas permisibles serán anchas y las regiones de energía prohibidas muy angostas como se representa en la fig. 1.1.1.

Estas circunstancias nunca se realizan a la perfección en cristales reales.

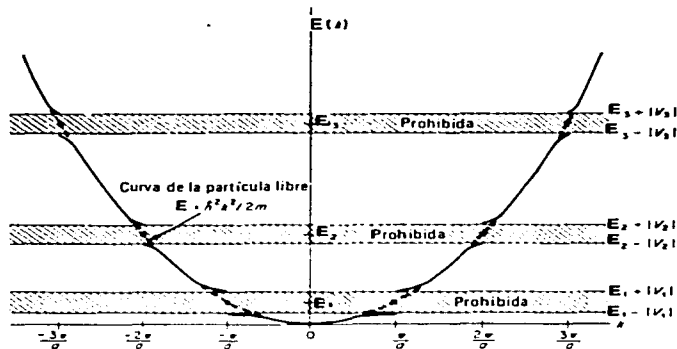


fig.1.1.1. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA RELACION DE $E(k)$ EN FUNCION DE k PARA LA APROXIMACION DEL ELECTRON LIBRE EN UN CRISTAL UNIDIMENSIONAL CON CONSTANTE DE RED (a)

En cristales reales, la función de potencial que se utiliza debe estar relacionada con el potencial real que experimenta el electrón debido a los núcleos iónicos y a todos los demás electrones del cristal. Una solución exacta de este problema, incluso en la aproximación de un solo electrón sería imposible de resolver, por tanto se acostumbra a plantear el problema desde la aproximación del electrón libre o la aproximación del enlace firme. En la aproximación del electrón libre, la energía potencial del electrón se supuso pequeña en comparación con su energía total. Esto condujo a un planteamiento aproximado en el que se encontraron bandas de energía prohibidas y permitidas, en donde la anchura de las bandas prohibidas eran pequeñas. La aproximación del enlace firme parte de un punto de vista contrario, esto es que la energía potencial del electrón representa casi toda la energía; en este caso, las bandas de energía permitidas son angostas en comparación con las bandas prohibidas. En el modelo del electrón libre se supone que los átomos del cristal están tan cerca unos de otros que las funciones de onda de los electrones de átomos circunvecinos se superponen en gran parte. Por tanto existe una fuerte interacción entre los átomos cercanos, y los estados de energía permisibles del cristal resultante tienen muy poco parecido con las funciones de onda atómicas de los átomos individuales de los que se compone el cristal. Sin embargo la aproximación del enlace firme se basa en la suposición de que los átomos del cristal están tan separados que la función de onda de los electrones asociados con átomos vecinos se superponen solo en menor grado. La interacción entre átomos cercanos será relativamente débil en este caso, y las funciones de onda y los niveles de energía permisibles de todo el cristal estarán íntimamente relacionados con las funciones de onda y los niveles de energía de los átomos aislados.

En el límite donde las distancias atómicas se hacen grandes (y es en este límite en donde son realmente adecuadas las aproximaciones en las que se basan los cálculos de enlace firme), las bandas de energía permisibles se hacen angostas acercándose a un solo valor de energía discreta correspondiendo al nivel energético del estado atómico (s) conforme la separación se hace infinita.

Esta variación de la anchura de banda con el espaciamento atómico se ilustra esquemáticamente en la fig.1.1.2.

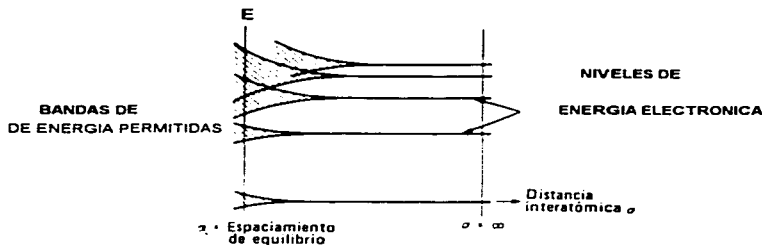


FIG. 1.1.2 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA DIVISION DE LOS NIVELES DISCRETOS DE ENERGIA ATOMICA EN BANDAS, CONFORME LOS ATOMOS AISLADOS SE COMBINAN EN UNA RED CRISTALINA.

La pregunta de cual es la de las dos aproximaciones es la correcta para una situación dada, depende del material particular de que se trate. En algunas sustancias como en los metales, la aproximación del electrón libre es muy apropiada, en tanto que en otros como en los semiconductores inorgánicos la aproximación del enlace firme es mucho más correcta. Existen también cristales como los metales orgánicos para los que ninguna de ellas es adecuada ya que se puede tratar de una situación intermedia entre dos casos extremos.

En un átomo aislado cada electrón ocupa un orbital particular el cual tiene asociada una cierta energía. Los orbitales definen la distribución de la carga electrónica en el espacio. Cada orbital sólo puede ser ocupado por no más de dos electrones. En un átomo, en su estado base, se llenan primero los orbitales de menor energía, y con electrones adicionales se van llenando los orbitales de mayor energía. Dado que los electrones dentro del átomo están confinados en los orbitales, entonces sólo pueden tener niveles discretos de energía; todas las energías intermedias están prohibidas, si un electrón cambia de energía, la transición se lleva a cabo entre niveles de energía permitidas. Cuando se unen dos átomos cada nivel de energía se desdobra para crear dos niveles nuevos, uno por debajo del nivel original y otro por encima de éste. La diferencia de energía entre esos estados está determinada por la extensión del traslape de los orbitales, es decir por el grado de aproximación. Es importante hacer notar que el total de electrones que pueden ser acomodados en el sistema no cambia cuando dos átomos se unen para formar una molécula.

Cuando dos átomos idénticos se juntan lo suficiente para que sus orbitales se traslapen, y como existen dos orbitales con la misma energía antes de formarse la molécula, cada uno de los

cuales puede tener dos electrones, después de formar la molécula existen dos niveles de energía, cada uno desdoblado en dos diferentes niveles de energía, donde nuevamente cada nivel puede contener dos electrones, si tres átomos se juntan tres nuevos niveles de energía se crean. El nivel de energía original del átomo se desdobra en el número correspondiente de niveles los cuales quedan espaciados finamente. La diferencia en energía entre niveles adyacentes es tan pequeña que cada grupo de niveles puede ser observado como una banda continua, donde un electrón puede tomar cualquier energía dentro de dicha banda. Una representación esquemática de la generación de bandas de energía a partir de los orbitales atómicos se muestra en la fig. 1.1.2.

El semiconductor es una substancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a la temperatura de cero, se separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región angosta o brecha de energías prohibidas. Esta estructura de banda se ilustra esquemáticamente en la fig. 1.1.3. En el cero absoluto el semiconductor es un aislante perfecto, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo a temperaturas más altas esta brecha puede ser sobrepasada por electrones debido a excitación térmica, creándose con esto portadores de carga positiva (huecos) en la banda de valencia y portadores de carga negativa (electrones) en la banda de conducción

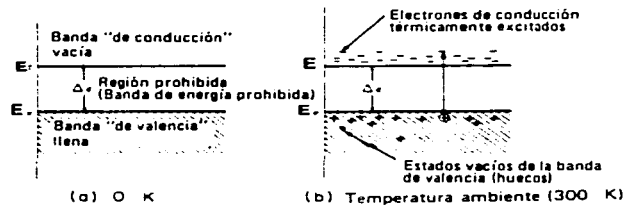


FIG. 1.1.3 BANDAS DE CONDUCCION Y VALENCIA DE UN SEMICONDUCTOR (a) AL CERO ABSOLUTO, (b) A LA TEMPERATURA AMBIENTE, MOSTRANDO ELECTRONES Y HUECOS TERMICAMENTE EXCITADOS.

Un aislante, es un material que a 0 K, tiene la banda de valencia completamente llena y la banda de conducción totalmente vacía y una brecha de energía prohibida mayor a 6eV, que separa a las dos bandas. Así, a temperatura ambiente pocos electrones poseen suficiente energía para pasar a la banda de conducción. En los metales la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran traslapadas, lo que significa que no existe banda de energía prohibida. Esto permite a los electrones moverse dentro de la banda de conducción, aún a bajas temperaturas.

La brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción a menudo es de varios eV, entonces la magnitud de la conductividad eléctrica depende directamente del ancho de banda.

Por otro lado, la conductividad eléctrica de un sólido está limitada por las dispersiones que experimentan los portadores de carga libres en su movimiento, lo cual tiende a restaurar un estado en el que el momento total debido a todos los portadores es igual a cero.

El principio de incertidumbre de Heisenberg impone limitaciones sobre la validez de la teoría de bandas. Para que la teoría de bandas sea aplicable, el producto del ancho de banda (w) por el tiempo de relajación τ (tiempo medio, durante el cual existe una distribución desequilibrada de portadores de carga cuando cesan los campos exteriores sobre el sistema) debe cumplir que:

$$w\tau < h \quad (1.1.1)$$

Un aspecto importante del modelo de bandas es que los electrones de conducción no se asocian con un átomo solo sino que están extendidos a través de toda la red es decir, los electrones se encuentran deslocalizados. Para una mejor comprensión de los fenómenos de conducción, el movimiento de los electrones se describe mediante la propagación de una onda. Dicha onda se caracteriza por el vector de onda k y la longitud de onda λ tal que $k = 2\pi / \lambda$. La relación entre el momento p del electrón y k es:

$$k = 2\pi p / h \quad (1.1.2)$$

donde h es la constante de Planck. La función de onda del electrón libre es de la forma:

$$\psi(\vec{r}) = (\frac{1}{V})^{1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.1.3)$$

Donde \vec{r} es el vector de posición, y V es el volumen del espacio considerado.

En una red de átomos que interactúan fuertemente, y en donde los orbitales de los electrones de valencia tienen un alto grado de traslape, estos electrones de valencia son casi libres de viajar a través de toda la red (los electrones de la coraza del átomo permanecen localizados en el átomo). Pero el arreglo regular de átomos impone una cierta restricción sobre los electrones de valencia. Dado que ellos pueden experimentar reflexiones del tipo Bragg por la red del cristal, entonces las ondas electrónicas que satisfacen la condición de reflexión de Bragg son incapaces de pasar a través de la red.

Para una red lineal simple con parámetro de red a , la condición de Bragg se expresa como:

$$k = \pm n\pi/a \quad (1.1.4)$$

donde n es un entero. Las ondas electrónicas que experimentan esta reflexión dan lugar a la brecha entre los valores permitidos de la energía del electrón, con la existencia de bandas de energía permitidas a los extremos de esta brecha. El resultado teórico para un modelo simplificado de un arreglo monoatómico lineal se muestra en la figura 1.1.4.

Para una cadena lineal simple con longitud $L=N a$, donde N es el número total de átomos, se puede mostrar que el número de estados de onda electrónicos en la banda de energía más baja es exactamente N . Esto significa que cada celda de la red contribuye con un valor independiente de k a la banda de energía permitida.

Se puede aplicar este concepto a cada banda de energía del sistema, recordando que hay dos orientaciones posibles del espín electrónico y por el principio de exclusión de Pauli solamente dos electrones por celda podrán permanecer en cada nivel de energía. Por lo tanto si cada átomo contribuye con un electrón de enlace, la banda de valencia estará llena hasta la mitad. Para una banda completamente llena no habrá flujo neto de carga electrónica bajo la aplicación de un campo

eléctrico externo, dado que no hay estados vacíos para dar lugar a un movimiento neto de electrones. Esta situación corresponde a un semiconductor como el silicio a la temperatura del cero absoluto.

Entonces en este tipo de material, intrínseco, la conducción se da solamente cuando los electrones son promovidos a través de la brecha de energías prohibidas a la banda de conducción en donde son libres de moverse. Este proceso deja huecos (con una carga positiva efectiva), en la banda de valencia, los cuales contribuyen a la conducción con un flujo de carga positiva, pero en dirección opuesta.

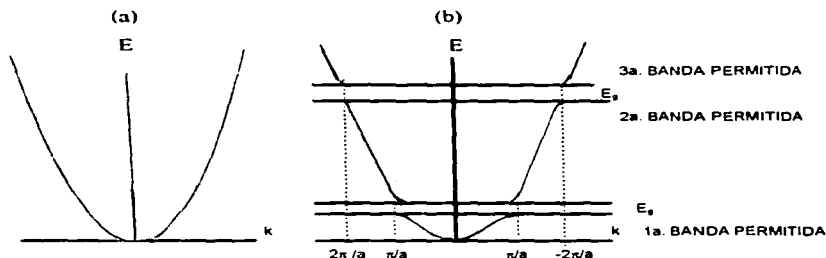


FIG. 1.1.4 (a) RELACION ENTRE EL VECTOR DE ONDA Y LA ENERGIA PARA UN ELECTRÓN LIBRE Y (b) ELECTRONES CASI LIBRES EN REDES LINEALES MONOATOMICAS.

En el caso de los metales, existen bandas de valencia parcialmente llenas o bandas traslapadas que dan lugar a una conductividad eléctrica alta, dado que no se tiene la necesidad de promover electrones a través de una brecha de energías prohibidas.

Independientemente de la naturaleza del material los electrones obedecen la estadística de Fermi-Dirac, la probabilidad de ocupación $f(E)$ de un estado de energía E en el equilibrio está dado por:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_f) / 2k_B T}} \quad (1.1.5)$$

En donde k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta, y el parámetro E_f es la llamada energía de Fermi, la cual se entiende como el potencial químico de los electrones y corresponde a un nivel de energía donde la probabilidad de ocupación de un estado es de $1/2$. Cuando la temperatura es la del cero absoluto, todos los electrones del sólido permanecen en los estados de energías bajas y la energía de Fermi en un metal es idéntica a la energía del estado ocupado más alto en la banda de valencia parcialmente llena.

Para conducción intrínseca en un semiconductor, el número de electrones por unidad de volumen n_c en la banda de conducción, es siempre igual al número de huecos por unidad de volumen n_h , lo que se expresa en función brecha de energía prohibida E_g , como:

$$n_e = n_h = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-E_g/2k_B T} \quad (1.1.6)$$

Donde m^* es la masa efectiva de un electrón (o hueco) y E_g es el ancho de la brecha prohibida. La masa efectiva de los portadores de carga puede ser mayor o menor a su masa "real", porque es una función de la curvatura de la superficie de Fermi en el espacio k . En esta ecuación se observa que al incrementarse la temperatura la concentración de portadores de carga se incrementa exponencialmente. Esta dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura es del tipo Arrhenius con una energía de activación efectiva de $E_g/2$. El factor $1/2$ en la energía de activación refleja el equilibrio dinámico de los electrones y los huecos, por la generación térmica y la recombinación continua de acuerdo a la ley de masas.

Una característica importante en el esquema de bandas de energía en los semiconductores es la aparición de niveles localizados en la brecha de energías prohibidas debido a la presencia de impurezas. El dopaje deliberado con pequeñas cantidades de elementos que son donadores de electrones resulta en la formación de estados de energía cerca del borde de la banda de conducción, lo que produce, a temperatura ambiente, un aumento en el número de electrones de conducción. Mientras que la impurificación con elementos que son aceptores de electrones introduce estados localizados en la banda de energías prohibidas cerca del borde de la banda de valencia, lo que a temperatura ambiente, resulta en un incremento en el número de huecos.

En metales donde las bandas están parcialmente llenas, la concentración de portadores de carga es escasamente afectada por la temperatura o la presencia de pequeñas concentraciones de impurezas. La conductividad eléctrica decrece con un incremento de la temperatura, porque a altas temperaturas la vibración de la red dispersa electrones y su movilidad disminuye.

El ancho de las bandas de energía refleja la magnitud de la interacción entre un grupo particular de orbitales atómicos y esta interacción depende del grado de traslape de los orbitales.

Para una separación interatómica grande el traslape es necesariamente pequeño y las bandas de energía serán estrechas. Entonces, las perturbaciones producidas por vibraciones de la red son relativamente grandes y en consecuencia la movilidad de los portadores de carga es pequeña, con una fuerte dependencia con la temperatura. Cuando el traslape es pequeño, la movilidad adquiere valores abajo de $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En esta situación la teoría de las bandas no es útil.

El desarrollo de la teoría de bandas para cristales orgánicos ha llevado a las siguientes consideraciones básicas:

- El movimiento de un electrón en la aproximación de un potencial periódico.
- El tratamiento de la interacción fonón-electrón como una pequeña perturbación (la suposición más seria para semiconductores orgánicos).

Ioffe (1956), ha señalado que en materiales cuyos portadores de carga tienen movilidades menores que $10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y con trayectoria libre media (distancia promedio que pueden recorrer los portadores de carga entre colisiones o fenómenos de dispersión que hacen su movimiento al azar) menor que la longitud de onda de los electrones térmicos, la interacción fonón-electrón es tan fuerte que la descripción de bandas para tales materiales es inapropiada dado que se viola la consideración (b).

En la mayoría de los semiconductores orgánicos, las movilidades de los portadores de carga son, en general, muy pequeñas y así las dificultades en el uso de la teoría de bandas surgen del principio de incertidumbre. Para analizar ésto considérese que:

Del principio de incertidumbre el ancho de banda w sigue la relación [5].

$$w > \hbar / \tau \quad (1.1.7)$$

donde τ es el tiempo de relajación de los portadores de carga entre dispersiones, el cual se expresa como:

$$\tau = \lambda / \Lambda \quad (1.1.8)$$

donde λ y Λ son respectivamente la longitud de onda y la trayectoria libre media de los portadores de carga. Si

$w < k_B T$ la movilidad de los portadores de carga se puede escribir como:

$$\mu = (e / k_B T) \langle \tau v^2 \rangle \quad (1.1.9)$$

Donde $\langle (v^2) \rangle^{1/2}$ es del mismo orden que v_{\max} , que es el valor máximo de v el cual está dado por:

$$v_{\max} \cong \frac{w a}{\hbar} \quad (1.1.10)$$

donde a es el parámetro de red. De las ecuaciones (1.1.7) y (1.1.10) se obtiene que:

$$\Lambda > a \quad (1.1.11)$$

$$\mu > (e a^2 / \hbar) (w / k_B T) \quad (1.1.12)$$

Para $w < k_B T$, las relaciones de desigualdad (1.1.11) y (1.1.12) implican que la validez de la teoría de bandas requiere que la trayectoria libre media debe ser mayor que el parámetro de red y , que la movilidad de los portadores deba ser mayor que $3w / k_B T$, con a aproximadamente igual a 0.5 nm.

Los mecanismos básicos del transporte de carga en un cristal dependen de la naturaleza de la interacción de intercambio electrónico y las interacciones electrón-fonón.

En semiconductores inorgánicos las interacciones de intercambio electrónico son mucho más grandes que las interacciones electrón-fonón. Así, los electrones se comportan como partículas cuasilibres dispersadas ocasionalmente por fonones.

En semiconductores orgánicos las interacciones de intercambio electrónico son mucho más pequeñas que en semiconductores inorgánicos, mientras que las interacciones electrón-fonón pueden ser casi de la misma magnitud, por lo cual existe la posibilidad de que las interacciones electrón-fonón dominen en los semiconductores orgánicos.

En semiconductores orgánicos la formación de bandas se puede obtener a partir del apilamiento de los radicales de moléculas orgánicas planas. La primera interacción para la formación de bandas, depende de la magnitud del coeficiente del orbital molecular en los sitios de traslape.

Una distribución de carga no homogénea en radicales cationes, o aniones, puede facilitar el apilamiento de entidades de igual carga. Dado que siempre hay alguna repulsión, ésta debe ser compensada por el apilamiento de especies. Sin embargo, usando un modelo de un apilamiento

deslizado y una distribución de carga no homogénea, el término de energía repulsiva puede ser minimizado. Esto se ilustra en la figura 1.1.5 para la estructura de TTF-TCNQ (Tetratiofulvaleno-7,7,8,8-tetraciano-p-quinodimetano), la cual es dominada por apilamientos segregados de cationes y aniones paralelos al eje cristalográfico de una celda unitaria monoclinica [6]. La normal al plano molecular del TTF está inclinada 24.5° respecto del eje cristalográfico.

La distancia interplanar en el TTF es de 3.47 \AA , casi 0.15 \AA , menos que lo que ha sido determinado para TTF neutro. La inclinación del plano molecular del TCNQ es de 34° con respecto al eje cristalográfico, en dirección opuesta a aquella del catión TTF. La distancia interplanar del TCNQ que es de 3.17 \AA , una de las separaciones más cortas observadas para el apilamiento TCNQ y es 0.28 \AA , menor que en TCNQ neutro. El traslape molecular para TTF y TCNQ, en la sal que forma un compuesto de transferencia de carga, muestra los anillos de enlace doble, que con una distribución de carga no homogénea, ayuda a reducir la pérdida de apilamiento como especies cargadas. Esta distribución de carga no homogénea calculada por Kommandeur para las especies radical TCNQ^\bullet , TCNQ^- , TCNQ^{2-} , se muestra en la figura 1.1.6, que la molécula sufre dos transferencias de carga [7].

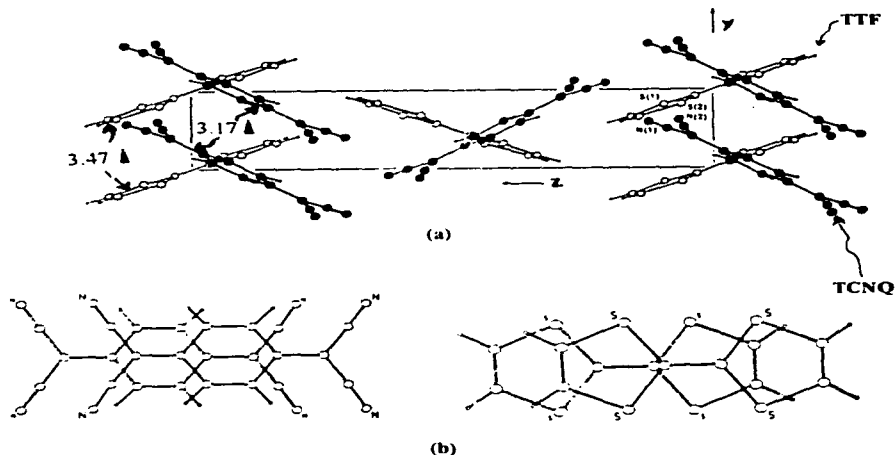


FIG. 1.1.5 (a) ESTRUCTURA CRISTALINA (MODELO DE APILAMIENTO) PARA TTF-TCNQ. (b) VISTA EN DIRECCION NORMAL A LOS PLANOS MOLECULARES MOSTRANDO EL TRASLAPE EN COLUMNAS PARA EL (TCNQ-TTF) [6].

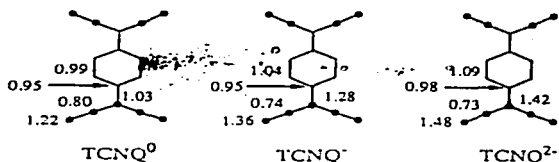


FIG. 1.1.6 MIGRACION DE CARGA PARA EL TCNQ; LOS NUMEROS INDICAN LA CARGA ELECTRONICA [9].

b) MODELO HOPPING.

La teoría de bandas tiene limitaciones para explicar el transporte eléctrico en materiales donde la movilidad de los portadores de carga es muy pequeña ($\mu \leq 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [10].

Cuando se tiene un material con esta característica, el modelo "Hopping" resulta útil para describir los procesos de conducción eléctrica. Dado que para bandas muy estrechas la absorción o emisión de fonones es difícil, debido a la necesidad de la conservación de la energía y del vector de onda, si hay dispersión de fonones en una banda estrecha, debe de haber un proceso de fonones múltiples por lo que el movimiento del electrón será al azar e incoherente.

El desorden en una red afecta las distribuciones, espacial y energética, de los estados electrónicos. Para una distribución de átomos al azar, la distribución de estados penetra dentro de la banda de energías prohibidas, resultando en estados localizados en los límites de las bandas. Existe entonces un intervalo de estados de energía electrónicos, como se muestra esquemáticamente en la gráfica de Energía contra densidad de estados $g(E)$ de la figura 1.1.7. En los cuales la movilidad (μ) es alta y puede ocurrir conducción apreciable.

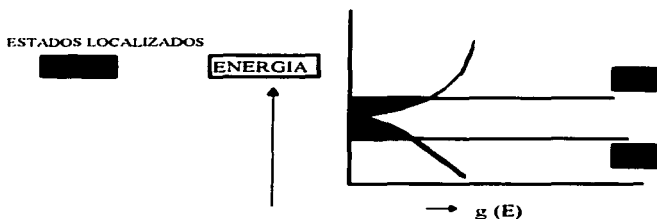


FIG.1.1.7 BRECHA DE MOVILIDAD [11].

Aunque la movilidad (μ) es muy pequeña en los estados de energía electrónicos en los límites de las bandas, solamente cuando los electrones en estos estados son excitados a estados de energía más altos, en los cuales la movilidad es alta, puede ocurrir una conductividad apreciable. Por lo tanto, en estos casos, existe una brecha de movilidad prohibida en lugar de una brecha de energía prohibida.

La conducción eléctrica por electrones en estados localizados implica saltos discretos a través de una barrera de energía de un sitio al próximo, como se puede observar en la figura 1.1.8.

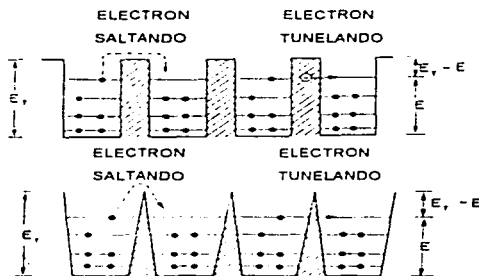
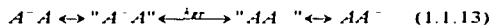


FIG. 1.1.8 ESQUEMA ILUSTRANDO EL ELECTRON SALTANDO, Y EL ELECTRON TUNELANDO A TRAVES DE UNA BARRERA DE POTENCIAL CUADRADA Y TRIANGULAR.

Un electrón, entonces, puede saltar o tunelar a través de esta barrera de energía durante el proceso de conducción. La importancia relativa de estos dos mecanismos depende de la forma de la barrera y de la disponibilidad de la energía térmica. Este tipo de movilidad es activada térmicamente y se incrementará con la temperatura en contraste con la movilidad descrita mediante el modelo de bandas. Puesto que durante el salto del electrón no existe intercambio de energía, se involucra un mecanismo de dos etapas.



Las especies " A^-A " y " AA^- " son entidades térmicamente activadas dentro de las cuales la transferencia de carga puede ocurrir sin transferencia de energía. La transferencia del electrón a una tasa constante de reacción (k_{ET}) dentro de este complejo activado, es dependiente de los traslapes electrónicos de los pares de moléculas. En términos físicos este mecanismo de conducción se describe como el de "Hopping" activado por fonón. Las reacciones de transferencia del electrón han sido objeto de muchos estudios en soluciones [12][13], y los resultados se han aplicado directamente al estado sólido. Usando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, es posible determinar la probabilidad de salto del electrón dentro del complejo activado [14], como:

$$P_h(t) = \text{sen}^2 \pi \nu_h t \quad (1.1.14)$$

ν_h : frecuencia Hopping en el complejo activado

P_h es la probabilidad para que el sistema experimente una transición en un tiempo t . El parametro ν_h está dada por:

$$\nu_h = \frac{2|\gamma - \alpha\beta_o|}{h(1 - \alpha^2)} \quad (1.1.15)$$

donde:

$$\begin{aligned} \alpha &= \int 1S_A(1)1S_B(1)dt \\ \beta_o &= \int 1S_A(1)H_e(1)1S_A(1)dt \\ \gamma &= \int 1S_A(1)H_e(1)1S_B(1)dt \end{aligned}$$

α representa el traslape entre los orbitales $1S_A$ y $1S_B$ de dos átomos de hidrógeno; β_o es la integral coulombica y la mayor contribución para β_o es la energía del electrón; H_e es el hamiltoniano del sistema; γ es la integral de resonancia y representa la energía de interacción entre los orbitales $1S_A$ y $1S_B$ también es llamada la integral de intercambio, y h es la constante de Planck [15],[16]. Si una energía ΔE_{ac} es necesaria para generar el complejo activado, la probabilidad total de que el salto se produzca es. [17][18]:

$$P_h = \nu_h \exp\left(\frac{-\Delta E_{ac}}{k_B T}\right) \quad (1.1.16)$$

Por otro lado, la constante de difusión del complejo activado D_h en ($m^2 s^{-1}$) se obtiene simplemente a través de:

$$D_h = P_h a^2 \quad (1.1.17)$$

donde a = parámetro de red.

La movilidad se puede calcular de la relación de Einstein.

usando (1.1.17) en (1.1.16):

$$\mu_h = \frac{e \cdot a^2}{k_B T} \cdot \nu_h \exp\left(\frac{-\Delta E_{ac}}{k_B T}\right) \quad (1.1.18)$$

de donde se observa que la movilidad depende de la temperatura. A menudo la ecuación (1.1.18) se escribe como:

$$\mu_h = \mu_o \exp\left(\frac{-\Delta E_{ac}}{k_B T}\right) \quad (1.1.19)$$

Dado que los tiempos de relajación vibracional son del orden de 10^{-13} s, la frecuencia "hopping" será un factor determinante de la movilidad.

Por otro lado el tunelaje puede representar un mecanismo eficiente de transporte de carga. En un modelo basado en tunelaje, el movimiento de los portadores de carga de un sitio a otro mediante tunelaje tiene una probabilidad de ocurrencia que se relaciona con la forma, la altura y el ancho de la barrera de potencial entre los sitios. La probabilidad de tunelaje P_{tu} para una barrera triangular de potencial está dada por [17]:

$$P_{tu} = \alpha \cdot N_{tu} \cdot \exp\left(\frac{-2}{N} \sqrt{2m(E_{tu} - E)} \cdot l_{tu}\right) \quad (1.1.20)$$

Donde N_{tu} es el número de electrones con energía E que inciden sobre la barrera; l_{tu} es el ancho de la barrera; E_{tu} es la altura de la barrera de potencial. P_{tu} no es explícitamente dependiente de la temperatura. Sin embargo, el ancho de la barrera y el alto de la misma pueden depender fuertemente del estado de energía inicial del electrón. Un mecanismo de tunelaje activado térmicamente es posible en dos etapas, a saber:

- a) Excitación a un nivel vibracional más alto.
- b) Tunelaje.

Las vibraciones de la red pueden limitar la probabilidad de transferencia, puesto que la distancia intermolecular y las integrales de resonancia variarán con el estado vibracional. Mediante este efecto se ha racionalizado la dependencia de la conductividad con la temperatura en varios cristales moleculares [19][20].

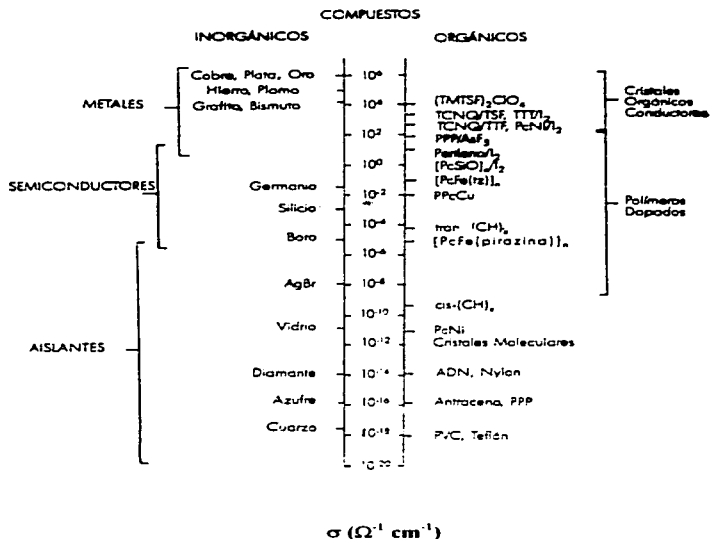
La conveniencia en el uso de estados localizados o del modelo de bandas depende del grado de traslape molecular. Con una extensión menor de traslape un modelo de estados localizados debe ser apropiado. Mientras que con un traslape mayor, la teoría de bandas es aplicable. En modelos de estados localizados, cada salto del electrón es independiente del precedente y hay una eventualidad completa en cada salto. La teoría de bandas por el contrario involucra movimientos cooperativos (transporte coherente).

Para la mayoría de los materiales orgánicos, el transporte de carga eléctrica depende del número de electrones y/o huecos libres (portadores de carga), la ecuación que expresa la relación que existe entre la movilidad (μ) de los portadores de carga, el número de portadores de carga (n), y su carga (e) con la conductividad eléctrica, considerando los dos tipos de portadores y en una dirección, es:

$$\sigma = en_n \mu_n + eh_p \mu_p \quad (1.1.21)$$

A continuación se observa en la tabla 1.1.1 [21], valores comunes de la conductividad de diversos materiales. En esta tabla se observa que los materiales orgánicos pueden alcanzar conductividades tan altas como las de los metales.

TABLA 1.1.1
CLASIFICACION DE LOS MATERIALES POR SU CONDUCTIVIDAD ELECTRICA



Para los semiconductores, la conductividad aumenta al aumentar la temperatura, esto se debe a la generación térmica de pares electrón-hueco. Esto produce un aumento en la densidad de los portadores libres de carga, lo cual aumenta la conductividad eléctrica. El proceso de dispersión antes descrito para los metales también ocurre en los semiconductores, pero el aumento en el número de portadores de carga es dominante dada su dependencia exponencial con la temperatura. La conductividad de la mayoría de los polímeros orgánicos varía con la temperatura en forma semejante a los metales [22].

En años recientes se ha realizado un trabajo intenso para entender el transporte de carga en conductores moleculares [23][24][25].

Como resultado de este trabajo se ha encontrado que existen varias similitudes en la dependencia de la conductividad (σ) con la temperatura (T), entre materiales cuasi-unidimensionales con los conductores inorgánicos unidimensionales (1D), que contienen cadenas largas constituidas de moléculas planas y paralelas entre sí. Con base en este comportamiento estos materiales se pueden agrupar en tres clases bien definidas:

- Clase 1.- Tienen conductividad eléctrica a temperatura ambiente entre $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, lo que los caracteriza como semiconductores. Cuando la temperatura decrece la conductividad disminuye siguiendo una relación lineal $\ln \sigma$ vs. T^{-1} . Un ejemplo de estos materiales es la sal de cesio del TCNQ con fórmula $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_2$ [26].
- Clase 2.- Tienen conductividad eléctrica a temperatura ambiente de aproximadamente $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Cuando la temperatura decrece la conductividad aumenta ligeramente hasta alcanzar un máximo, entonces σ empieza a disminuir como la temperatura sigue decreciendo. Estos materiales se pueden entender como "metales" semiconductores, con la característica de una movilidad alta que depende fuertemente de la temperatura. Un ejemplo típico de estos materiales es el (NMP)(TCNQ) NMP (N-Metil fenazinio) [27] [28].
- Clase 3.- La conductividad muestra un máximo a una temperatura T_m la conductividad a temperatura ambiente (σ_{RT}) es de aproximadamente $500-1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Un caso típico de esta clase es el TTF-TCNQ, conforme la temperatura decrece la conductividad se incrementa a una tasa constante hasta que alcanza los $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 58 K, después conforme decrece la temperatura la conductividad decrece rápidamente [29].

La dependencia de la conductividad con la temperatura de los materiales de la Clase 1 es fácil de caracterizar. Estas sustancias se comportan como semiconductores, en los cuales la energía térmica excita pares electrón-hueco, activando la conducción. La conductividad es baja a temperaturas bajas, dado que pocos portadores de carga están libres. Este es un comportamiento similar al que se observa en semiconductores inorgánicos intrínsecos, como por ejemplo el silicio.

Para explicar el comportamiento observado en los sistemas de la Clase 2, se postulan dos modelos. El primero de estos modelos propuesto por Mott [30], es la transición de fase electrónica de un estado metálico a alta temperatura a un estado de semiconductor a baja temperatura. Esta hipótesis para la transición de fase electrónica se basa en la ocupación de bandas de energía. Dado que cada orbital puede mantener dos electrones con la misma energía se tiene una repulsión electrostática entre el par de electrones ocupando el mismo orbital.

Si la energía debida a esa repulsión es mayor que la correspondiente al ancho de la banda de energía, en la que se mueven los electrones, entonces la banda se divide en dos partes, la inferior se llena cuando cada orbital está ocupado por un único electrón. Para adicionar un segundo electrón a cada orbital, se requiere de una mayor energía para superar la repulsión, es decir habrá una brecha entre ambas mitades de la banda de energía original. Cuando la banda se divide en dos partes, la mitad inferior estará completamente llena y la mitad superior estará vacía, por lo cual el material se

comporta como un semiconductor, mostrando la característica de disminución de la conductividad cuando la temperatura decrece.

Por arriba de la temperatura de transición, sin embargo, la repulsión entre electrones en el mismo orbital se supera por el movimiento térmico y se obtiene la banda completa nuevamente. El máximo observado en la dependencia de la conductividad con la temperatura se atribuye a la transición Mott-Hubbard [31]. Aunque, ahora se sabe que, en promedio, una fracción de la carga unitaria es transferida entre el NMP y el TCNQ.

El otro modelo de transición de fase electrónica sugiere que cualquier conductor unidimensional es susceptible de una inestabilidad que altera la periodicidad de la red cristalina. El teorema de Peierls [32], predice que un metal unidimensional con una banda semillena es inestable y debe sufrir una distorsión de la red. Esta distorsión produce un material aislante o semiconductor, con el nivel de Fermi dentro de la brecha de energía fig. 1.1.9. El resultado es la conversión de un metal en un semiconductor con bandas llenas y vacías. Dicha brecha se introduce por una inestabilidad en la periodicidad de la red. En el caso más simple, en el que una banda está llena hasta la mitad, inicialmente, las unidades de la cadena se agrupan en pares, creando espacios anchos y estrechos entre las unidades. La distorsión resultante introduce una brecha entre los niveles ocupados más altos, convirtiendo al metal en semiconductor. La distorsión, generará esfuerzos en la red incrementando su energía, por lo cual, la transición de Peierls toma lugar solamente si la energía del electrón se reduce lo suficiente para compensar el incremento en la energía debido a la deformación de la red.

El rearrreglo de los niveles electrónicos en la transición de Peierls para la molécula de poliacetileno se muestra esquemáticamente en la figura 1.1.9. Para la formación de la superestructura (distorsión de la red) se necesita energía elástica, la que será compensada por la disminución de la energía electrónica cuando se forma la brecha de energía prohibida. También se puede explicar en términos de las reflexiones de tipo Bragg de las ondas de Bloch en partes de la superestructura, lo cual se observa en la figura 1.1.9 (b).

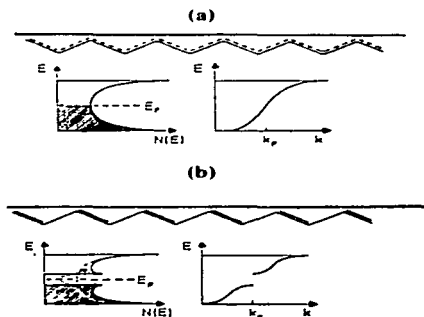


FIG. 1.1.9 ILUSTRACION ESQUEMATICA DE LA TRANSICION DE PEIERLS PARA EL POLIACETILENO DONDE SE OBSERVA EL CAMBIO DE METAL UNIDIMENSIONAL CON ENLACES DESLOCALIZADOS (a), EN SEMICONDUCTOR CON ENLACES LOCALIZADOS (b) [33].

Una transición de Peierls, es solamente una de las varias transiciones desorden-orden que un sistema electrónico puede experimentar a bajas temperaturas, dando como resultado el cambio del comportamiento del polímero orgánico de conductor a aislante. En un sólido cuasi-unidimensional esa condición puede existir a baja temperatura, mientras que a altas temperaturas es más probable la configuración uniforme de la red

Varios sistemas de la Clase 2 tienen desorden cristalográfico significativo, y algunos modelos aprovechan este hecho para explicar la variación de conductividad eléctrica con la temperatura.

El desorden tiene el efecto de confinar los electrones de un sistema unidimensional, así que no pueden moverse libremente sobre la longitud de la cadena teniendo que permanecer en una región relativamente pequeña.

En este estado unidimensional desordenado la conducción estará limitada por la rapidez con que los electrones puedan "saltar" de un sitio a otro. El "hopping" se facilitará por las vibraciones de la red y así, la conductividad se incrementará a temperaturas altas.

La activación térmica se requiere para que los electrones puedan brincar las brechas, sin embargo, ninguno de estos modelos es capaz de describir la forma exacta de la curva de la conductividad contra la temperatura.

El esfuerzo para entender el mecanismo de conducción en los materiales de la Clase 3, ha producido varios modelos teóricos.

Las transiciones de Peierls que convierten a un metal en un semiconductor se producen por la distorsión de la red. La cadena se comprime en una región y se estira en otra, la distorsión tiende a impedir la conducción ordinaria en las bandas, pero la conductividad se puede realizar a través de otros mecanismos. Si se considera que los electrones de conducción crean la distorsión de una red unidimensional y respondiendo a ella, tienden a concentrarse en las regiones de carga positiva mayor, donde la cadena es contraída.

A esta variación en la concentración de electrones se le llama onda de densidad de carga. Una vez que los electrones se han concentrado en esta forma, estos pueden moverse a lo largo de la cadena como un grupo, en respuesta a un voltaje aplicado. Las moléculas de la red ejecutan solamente movimientos periódicos, alrededor de sus posiciones de equilibrio, pero los electrones se mueven a lo largo de la cadena.

El movimiento de una onda de densidad de carga puede incrementar la conductividad porque estabiliza a los electrones en su estado de movimiento. Un electrón moviéndose independientemente es fácilmente dispersado por un defecto o una vibración de la red.

Un electrón atrapado en una onda de densidad de carga está sujeto a las mismas influencias pero, a menos de que el disturbio sea grande, el electrón puede mantener su trayectoria original debido al potencial atractivo de los alrededores.

A temperaturas bajas, la interacción electrostática entre vecinos incrementa la magnitud de la onda de densidad de carga, con el resultado de que dicha onda se llega a arreglar en el cristal.

Una onda de densidad de carga puede ser atrapada en un defecto o en cualquier otra irregularidad de la red, por lo que, la conductividad es sensitiva a la cristalinidad del espécimen. El atrapamiento de las ondas de densidad de carga puede explicar el rápido decremento de la conductividad del (TTF)(TCNQ) abajo de los 58K fig. 1.1.10. [34].

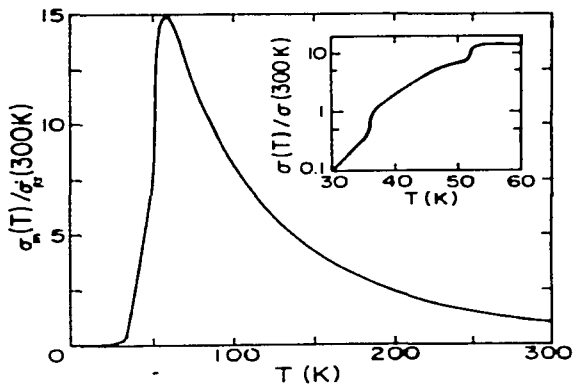


FIG.1.110 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA CONTRA TEMPERATURA PARA TTF-TCNQ, MOSTRANDO LA DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA CONTRA (σ/σ_{300}) DONDE (σ_{300}) CONDUCTIVIDAD MAXIMA Y (σ_{300}) CONDUCTIVIDAD A TEMPERATURA AMBIENTE. EN EL RECUADRO SE OBSERVA UNA VARIACION DIFERENTE PARA (σ/σ_{300}) DEBIDO A QUE ESTA VARIA FUERTEMENTE DE MUESTRA A MUESTRA [35][36][37].

REFERENCIAS

- [1] Drude, P. *Ann. Physik* **1**, (1900)566.
- [2] Lorentz, H. A. *The Theory of Electrons*, Teubner Verlag, Leipzig (1909).
- [3] Sommerfeld, A., *Physik. Z.* **47** (1928)1.
- [4] Blythe, A. R., *Electrical Properties of Polimers*, Cambridge University Press. (1980) p. 90
- [5] Arthur, B. *Perspectives of Modern Physics*, Mc. Graw Hill (1981) p. 97
- [6] Kistenmacher T.J.; Phillips T.; Cowan, D.O *Acta Cryst.* **B30** (1974) 763. (b) Coppens P.; Petricek V.; Levendis D.; Larsen F.K.; Paturle A.; Yan G.; Le Grand A.D. *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1695.
- [7] Jonkman H.Fh., Kommandeur J. *Chem. Phys. Lett.* **15** (1972) 496.
- [8] Philips, T. E., Kistenmacher, T. J., Bloch, A. N., Ferraris, J. P., Cowan, D. O.: *Acta Cryst.* **B 33**, (1977) 422.
- [9] Boniface, O. W., Braithwaite, M. J., Eley, D. D., Evans, R. G., Pithing, R., Willis, M. R.: *Disc. Farad. Soc.* **51**, (1971) 131.
- [10] Schein, L.B.: *Phys. Rev.* **B15** (1977) 1024.
- [11] Friedman, L.: *Phys. Rev.* **A133** (1964) 1688
- [12] Marcus R.A.: *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 966; **26** (1957) 871,876.
- [13] Marcus R.A.: *Ann. Rev. of Phys.Chem.* **15** (1964)155.
- [14] Halpern J. Orgel L. E.: *Discussion of the Faraday Soc.* **29** (1960) 32.
- [15] Ashcroft N. W., Mermin N. D.: *Solid State Physics*, New York, Holt, Rinehart and Winston 1976.
- [16] Karplus M., Porter R.N.: *Atoms and Molecules*, Menlo Park, California, N. A. Benjamin Inc. 1970.
- [17] Meier H.: *Organic Semiconductors*, Berlin, Verlag Chemie 1974.
- [18] Kearns D.: *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 2269.
- [19] Keller R.A., Mast H.E.: *J. Chem. Phys.* **36**(1962) 2640.
- [20] Schein L.B., Duke, C., Mc. Ghie, A.R.: *Phys. Rev. Lett.* **40** (1978) 197.
- [21] Martin, N., Seokane, C., Segura, J. L., Marco, J. L. and Hanack, M., *Synth. metals*, **41-43**, (1991) 1873.
- [22] Schopov, I., Kirowa, P.: *Makromol. Chem.* **181**, (1980) 1405.
- [23] Miller, J. S. and Epstein, A. J. Eds., *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **313** (1978).
- [24] Miller, J. S. and Epstein, A. J. *Prog. Inorg. Chem.* **20** (1976) 1.
- [25] Simon J., Andre J.J., "Molecular Semiconductors", Berlin Springer-Verlag 1985.
- [26] Blakemore, J. S., Lane, J. E., Woodbury, D. A.: *Phys. Rev.* **B18**, (1978) 6797.
- [27] Coleman, L. B., Cohen, M. J., Garito, A. F., Heeger, A. J.; *Phys. Rev.* **B7**, (1973) 2122.
- [28] Sakan, N., Shirotani, I., Minomura, S.: *Bull Chem. Soc. Jpn.* **45**, (1972) 3314.
- [29] Hatfield, W. E.: *Molecular Metal* (ed.), New York Plenum Press 1979.
- [30] Mott, N. F., *Phil. Mag.*, **6** (1961) 287.
- [31] Hubbard, J., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **285A** (1965) 542.
- [32] Peierls, R. E.: "Quantum Theory of Solids" Oxford Clarendon Press 1955. p.108.
- [33] Park, Y. W., Heeger, A. J., Druy, M. A., McDiarmid, A. G.: *J. Chem. Phys.* **73**, (1980) 946.
- [34] Torrance, J. B. "The Difference Between Metallic and Insulating Salts of Tetracyanoquinodimethane (TCNQ): How to Design an Organic Metal" *Acc. Chem. Res.*, **12** (1979) 79.

- [35] Coleman, L. B., Cohen, M. J., Sandman, D. J., Yamagishi, F. G., Garito, A. F., Heeger, A. J.: *Solid State Commun.* **12**, (1973) 1125.
- [36] Cohen, M. J., Coleman, L. B., Garito, M. F., Heeger, A. J.: *Phys. Rev.* **B13**, (1976) 5111.
- [37] Ferraris, J. P., Finnegan, T. F.: *Solid State Commun.* **18**, (1976) 1169.

CAPITULO II.

TECNICAS DE CARACTERIZACION.

Para la caracterización de materiales se aplica una amplia gama de técnicas. Debido a que ninguna es capaz por sí sola de proporcionar una caracterización completa del sólido, es indispensable el uso combinado de diferentes técnicas que tienen por objeto obtener información acerca de la identidad, estructura y propiedades del material. El tipo de técnicas utilizadas depende de las características que se requiere conocer en el material que se investiga. Para la caracterización de los sólidos moleculares obtenidos en el desarrollo de este trabajo, se aplicaron las técnicas que se describen a continuación.

2.1 CARACTERIZACION QUIMICA DE MATERIALES.

a) RAYOS X

La técnica de difracción de rayos x es una herramienta útil para la determinación de la estructura cristalina, así como detalles de la geometría molecular. Si la sustancia es cristalina, se puede obtener información acerca de la forma en la cual las moléculas se encuentran apiladas en el sólido. Los rayos x son radiación electromagnética con longitud de onda aproximadamente de 1Å. Estos se producen, cuando partículas cargadas de alta energía (por ejemplo, electrones acelerados por un voltaje del orden de 30,000 V) chocan con un anticátodo en un tubo de rayos x. En general, el espectro que se produce tiene dos componentes, una banda ancha de longitudes de onda y otro superpuesto de líneas con componentes de alta intensidad y longitudes de onda bien definidas el primero se conoce como "radiación blanca", las líneas del segundo corresponde a un número de longitudes de onda monocromáticas.

La "radiación blanca" se origina cuando los electrones son frenados por la colisión, y parte de la energía perdida se transforma en radiación electromagnética, esta tiene longitudes de onda ascendentes desde un cierto valor límite bajo. Estas longitudes de onda, de valor límite bajo, corresponden a los rayos x de alta energía y ocurren cuando toda la energía cinética de las partículas incidentes se convierte en rayos x.

Un haz de electrones acelerados a través de un voltaje de 30 kV, golpea un blanco metálico. Los electrones incidentes tienen suficiente energía para remover algunos de los electrones 1s, en la figura 2.1.1a, se muestra como un electrón de un orbital más externo, 2p o 3p inmediatamente cae y ocupa la vacante en el orbital 1s, la radiación liberada por la transición aparece como radiación x. Las energías de transición tienen valores fijos, lo que produce un espectro característico de rayos x, figura 2.1.1b.

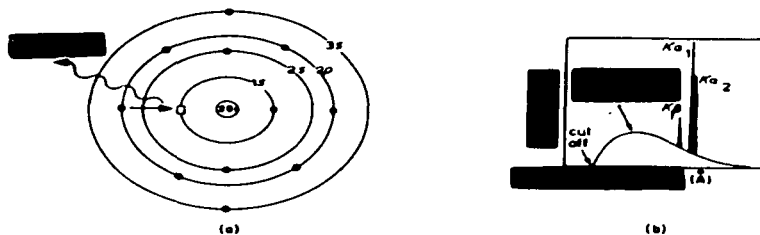


FIG 2.1.1 (a) GENERACION DE RAYOS X K_{α} . (b) ESPECTRO DE EMISION DE RAYOS X DEL METAL CU.

Para cobre la transición $2p \rightarrow 1s$, llamada K_{α} , tiene una longitud de onda de 1.5418 \AA y la transición $3p \rightarrow 1s$, llamada K_{β} , tiene una longitud de onda de 1.3922 \AA . La transición K_{α} ocurre mucho más frecuentemente que la transición K_{β} , y además es la más intensa, por lo cual resulta ser la más utilizada en los experimentos de difracción. La transición K_{α} es un doblete, $K_{\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$ y $K_{\alpha 2} = 1.54433 \text{ \AA}$, la diferencia en energía es debida a los dos posibles estados de spin del electrón $2p$, relativa al spin de la vacante en el orbital $1s$.

Los anticátodos más empleados en casi todos los experimentos de difracción, producen radiaciones K_{α} , con longitudes de onda comprendidas entre 0.56 \AA y 2.29 \AA ; son los de Ag, Mo, Cu, Ni, Co, Fe, y Cr. Los elementos de número atómico más bajo emiten en longitudes de onda mayores, que son fácilmente absorbidas por las ventanas de los tubos ordinarios de rayos x.

CRISTALES Y DIFRACCION DE RAYOS X.

Por analogía con la difracción de luz por una rejilla, los cristales con su estructura regular y repetitiva deben ser capaces de difractar radiación con una longitud de onda similar a la separación interatómica, $\sim 1 \text{ \AA}$.

Tres tipos, de radiación se usan en el estudio de la difracción en cristales: Rayos x, electrones y neutrones. De estos, los rayos x son los más útiles. La longitud de onda más comúnmente usada es la K_{α} (1.5418 \AA), emitida por el cobre.

Dos aproximaciones se han usado para tratar la difracción por cristales ellas son: Las ecuaciones de Von Laue, que proporcionan un tratamiento matemático riguroso para describir la difracción por cristales, y la aproximación de Bragg.

LEY DE BRAGG. La radiación monocromática se obtiene por algunos de los rayos x reflejados por los planos del cristal con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto son transmitidos a planos subsiguientes para ser reflejados.

La derivación de la ley de Bragg se muestra en la figura 2.1.2. Dos haces 1 y 2, son reflejados por planos adyacentes, A y B. La condición para obtener interferencia constructiva en un punto dado entre los haces reflejados 1' y 2' es que éstos estén en fase, es decir que la diferencia en camino óptico recorrido sea igual a $n\lambda$, con n , entero. Dado que la distancia interplanar es d , entonces sólo para ciertos valores del ángulo de incidencia ϕ se cumple la expresión:

$$2d \sin \phi = n\lambda \quad (2.1.1)$$

En otros valores de ϕ , los haces reflejados están fuera de fase e interfieren destructivamente. En cristales reales, los cuales contienen muchas familias de planos, la ley impone una condición rigurosa en los valores de ϕ en los cuales la reflexión debe ocurrir.

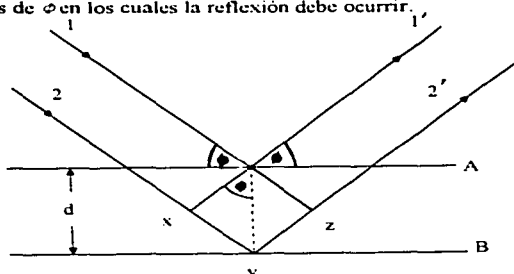


FIG. 2.1.2. DERIVACION DE LA LEY DE BRÁGG POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Los rayos x que son dispersados por un átomo son resultado de las ondas dispersadas por cada electrón en el átomo. Los electrones son partículas que ocupan diferentes posiciones en un átomo y la interferencia ocurre entre sus ondas dispersadas. Para dispersión en la dirección del haz incidente, todos los electrones dispersan en fase independiente de su posición. La intensidad dispersada es entonces la suma de las intensidades individuales. El factor de dispersión (f) de un átomo es proporcional a su número atómico (Z).

El efecto neto de interferencia entre los haces dispersados por todos los electrones en el átomo, es causar un decremento gradual en la intensidad cuando el ángulo ϕ se incrementa. Los factores de dispersión están reportados en las Tablas Internacionales para Cristalografía con rayos x . Estos son tabulados contra $(\sin \phi / \lambda)$, lo que incluye el efecto de ángulo y la longitud de onda de los rayos x . En la figura 2.1.3 se observan algunos factores de dispersión (f) para el CaF_2 [1].

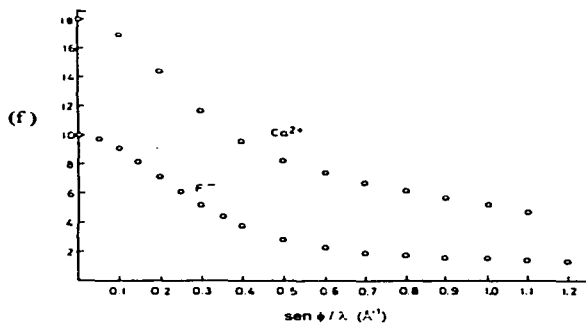


FIG. 2.1.3 FACTORES DE DISPERSION PARA Ca^{2+} Y F^- [1]

Cada átomo en un cristal dispersa rayos x por una cantidad relacionada al factor de dispersión f , del átomo. Las ondas individuales forman el haz difractado resultante, la amplitud y fase de cada onda son importantes. Si se conoce la posición atómica en la estructura, se pueden calcular la amplitud y la fase apropiadas para cada átomo en la celda unitaria.

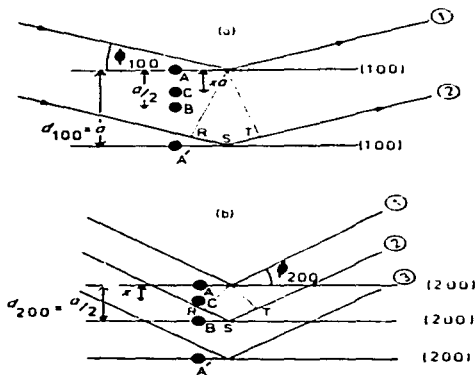


FIG. 2.1.4 (a) PLANOS (100) PARA UNA CELDA UNITARIA ORTOGONAL ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). LOS ÁTOMOS A, B, C, A' ESTAN SOBRE EL LIMITE DE LA CELDA. (b) PLANOS (200) PARA LA MISMA CELDA UNITARIA.

Para el caso general de una reflexión ($h00$), el espacio d entre planos adyacentes ($h00$), es (a/h) y la diferencia de fase, δ , entre los átomos A y C de la figura 2.1.4 está dada por:

$$\delta = 2\pi hx \quad (2.1.2)$$

La diferencia en fase entonces depende de dos factores: Los índices de Miller de la reflexión que está siendo considerada y las coordenadas fraccionales de los átomos en la celda unitaria. Esta consideración puede ser llevada a una situación general tridimensional. Para la reflexión en una familia de planos con índices (hkl), la diferencia de fase está dada por:

$$\delta = 2\pi (hx + ky + lz) \quad (2.1.3)$$

Generalizando y considerando cualquier átomo en la celda unitaria, para el átomo j , la amplitud de la onda difractada f_j y la diferencia de fase δ_j , se puede expresar como:

$$F_j = f_j \text{sen}(wt - \delta_j) \quad (2.1.4)$$

La onda difractada por cada átomo en la celda tiene la misma frecuencia angular w , pero puede diferir en f y δ . La intensidad resultante se obtiene de la suma de las ondas individuales debidas a todos los átomos en la celda unitaria.

La intensidad de una onda es proporcional al cuadrado de su amplitud:

$$I \propto f_j^2 \quad (2.1.5)$$

la que se obtiene multiplicando la ecuación (2.1.4) por su complejo conjugado, es decir:

$$I \propto (f_j e^{i\delta_j})(f_j e^{-i\delta_j}) \quad (2.1.6)$$

Por lo que, el factor estructura, F_{hkl} , para cualquier reflexión está dado por:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\delta_j} \quad (2.1.7)$$

La intensidad del haz difractado I_{hkl} es proporcional a $|F_{hkl}|^2$ entonces se obtiene:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = \sum_j (f_j \cos \delta_j)^2 + \sum_j (f_j \sin \delta_j)^2 \quad (2.1.8)$$

De esta ecuación se puede calcular la intensidad de cualquier reflexión hkl.

En la resolución de estructuras cristalinas desconocidas, el objetivo siempre es obtener un modelo de estructura para el cual el factor de estructura calculado F_{hkl}^{calc} , esté de acuerdo con aquel obtenido de las intensidades experimentales F_{hkl}^{obs} . Toda sustancia cristalina dispersa los rayos x en su propio patrón de difracción único, produciendo una huella de su estructura molecular. La intensidad de cada reflexión proporciona la información básica requerida en el análisis de la estructura del cristal. Debido a que los átomos son diferentes su dispersión relativa varía. Como consecuencia, la estructura del cristal determina la intensidad y posición del haz difractado.

Aún cuando dos cristales tengan redes idénticas, si el tipo de átomos que los forman son diferentes, entonces cada especie de cristal difracta los rayos x en una forma característicamente diferente. La identificación de compuestos desconocidos a partir de los espectros de difracción de rayos x, constituye la aplicación más amplia de esta técnica de caracterización.

Para la aplicación del método de difracción de rayos x, la muestra puede estar en forma de polvos o como monocristales.

El método que emplea el monocristal, es utilizado por la mayor facilidad de su interpretación. el cristal debe ser de un tamaño tal que pueda ser completamente bañado por el haz incidente.

FACTOR R Y DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA.

Como se mencionó anteriormente se puede calcular el factor de estructura F_{hkl}^{calc} para cualquier reflexión hkl, a partir del conocimiento de las coordenadas de los átomos en la celda unitaria. Para comparar los valores, observado y calculado del factor de estructura, estos deben ser escalados, de tal modo que $\Sigma F_{hkl}^{obs} = \Sigma F_{hkl}^{calc}$.

En la resolución de una estructura cristalina, el valor del factor residual o factor R (la medida de la concordancia entre F_{hkl}^{obs} y F_{hkl}^{calc}) es una guía. Entre más pequeño es, existe mayor probabilidad de que la estructura obtenida sea la correcta. No es posible dar reglas exactas acerca de la relación entre la magnitud de R y la estructura esencialmente correcta pero, generalmente, cuando R es menor que 0.1 a 0.2, la estructura propuesta es esencialmente correcta. Una estructura que ha sido resuelta, con buenos datos de intensidad, tiene un valor de R en el rango de 0.02 a 0.06. La relación para el cálculo de R es la siguiente [2]:

$$R = \frac{\sum ||f^{obs}|| - ||f^{calc}||}{\sum ||f^{obs}||} \quad (2.1.9)$$

b) ANALISIS TERMICO (TG TERMOGRAVIMETRIA)

El análisis térmico se puede definir como la medida de propiedades físicas y químicas de materiales en función de la temperatura. En la práctica, sin embargo, el término análisis térmico se usa para cubrir ciertas propiedades específicas solamente, éstas son: entalpia, capacidad calorífica, masa y coeficiente de expansión térmica.

TERMOGRAVIMETRIA (TG). La termogravimetría es una técnica para medir el cambio en peso de una substancia como función de la temperatura o el tiempo, el resultado aparece en una gráfica como la que se observa en la fig. 2.1.5.

La muestra, de algunos miligramos de peso, se calienta a tasa constante, generalmente de 1 a 20 °C min⁻¹, tiene un peso constante w_i , hasta que empieza a descomponerse a temperatura T_i . Bajo condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición toma lugar sobre un intervalo de temperaturas T_i a T_f y una segunda meseta de peso consta, e se observa arriba de T_f . Los pesos w_i , w_f y la diferencia en peso Δw son propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usadas para cálculos cuantitativos de cambio composicional. Una inflexión puede implicar la formación de un compuesto intermedio, o la adsorción de un producto volátil sobre (o dentro de) una nueva fase sólida. En contraste, las temperaturas T_i y T_f dependen de variables tales como: tasa de calentamiento, naturaleza del sólido (por ejemplo el tamaño de partícula) y la atmósfera sobre la muestra. El efecto de la atmósfera sobre la muestra es un factor importante que influye directamente en los rangos de temperatura durante la descomposición.

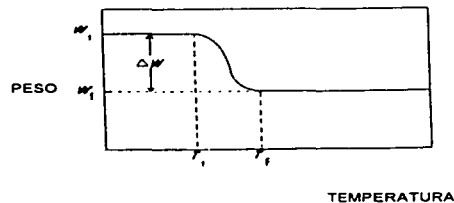


FIG. 2.1.5. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UNA CURVA TG PARA UNA REACCION DE DESCOMPOSICION DE UNA ETAPA.

c) ESPECTROSCOPIA I.R.

Esta técnica constituye una de las herramientas más poderosas para la identificación de las especies químicas que constituyen al material analizado. Las moléculas experimentan continuos movimientos longitudinales, rotacionales y de torsión. Si una molécula es puesta en un campo electromagnético (e.g. luz) ocurrirá una transferencia de energía desde el campo eléctrico a la molécula, solamente cuando se satisface la condición:

$$\Delta E = h \nu \quad (2.1.10)$$

Donde ΔE es la diferencia en energía entre los estados cuantizados, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la luz. Si

$$\Delta E = E'' - E' \quad (2.1.11)$$

donde E'' es un estado cuantizado de energía mayor que E' . La molécula absorbe energía cuando es excitada de E' a E'' y emite radiación de la misma frecuencia, dada por la ecuación (2.1.10), cuando retorna de E'' a E' . Como los niveles de energía rotacionales están relativamente próximos unos de otros, las transiciones entre estos niveles ocurren a baja frecuencia (longitudes de onda largas).

Como resultado, el espectro rotacional puro aparece en el intervalo del número de onda de 1 a 10^2 cm^{-1} . La separación de los niveles de energía vibracional, es mayor y la transición ocurre a frecuencias mayores (longitudes de onda cortas), que las transiciones rotacionales. Como resultado, los espectros vibracionales puros se observan en el rango entre 10^2 y 10^4 cm^{-1} . Finalmente, la separación entre los niveles de energía electrónicos es tal que sus transiciones se observan en el rango de 10^4 cm^{-1} a 10^5 cm^{-1} . En la fig. 2.1.6 se ilustran los tres tipos de transiciones mencionadas para una molécula diatómica.

Cuando la frecuencia de la radiación que incide sobre una molécula corresponde a la frecuencia de algún movimiento molecular, se absorbe energía desde la radiación. Trazando una curva del porcentaje de transmisión contra la frecuencia, es posible obtener una gráfica de las cantidades relativas de los movimientos moleculares longitudinales y de torsión de los diferentes átomos en la molécula, las frecuencias de rotación están fuera del intervalo examinado ordinariamente. Se debe mencionar que para originar una absorción en el infrarrojo, el movimiento de la molécula debe involucrar un cambio en su momento dipolar.

El espectro en el infrarrojo, es una gráfica de la cantidad de luz absorbida contra la frecuencia de dicha radiación. La cantidad de luz absorbida se grafica como porcentaje de absorción, aunque es más común graficar el porcentaje de transmisión, lo cual significa que una región de máxima absorción aparece como un valle en los espectros de IR. La frecuencia se grafica preferentemente en términos del número de onda. La importancia de la espectroscopia en el infrarrojo, se debe a que muchos movimientos longitudinales y de torsión, son esencialmente independientes de los cambios de estructura en otras partes de la molécula.

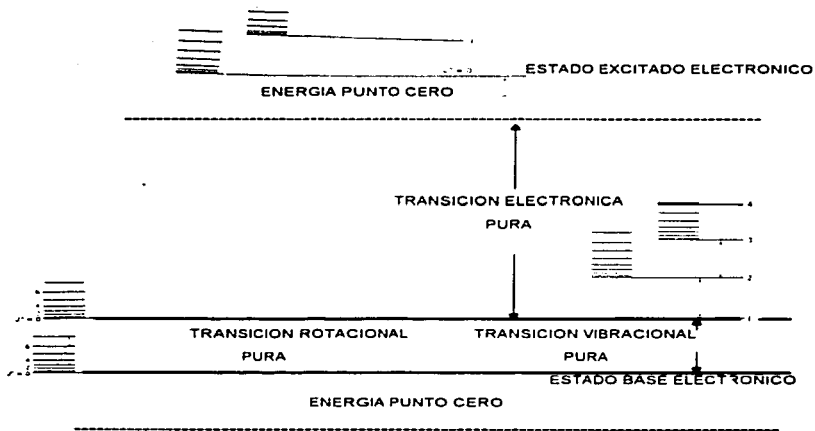


FIG. 2.1.6 NIVELES DE ENERGIA DE UNA MOLECULA DIATOMICA.

d) ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Cuando un haz de luz con una frecuencia ν_0 , incide sobre un medio material ocurren varios fenómenos. En la frontera entre el medio material y el medio que la circunda se refleja una fracción del haz incidente debido al cambio de índice de refracción entre ambos medios. De la luz que consigue penetrar en el medio, una parte puede ser absorbida y otra lo atraviesa hasta salir de él, efectuándose la correspondiente reflexión en la frontera de la salida. Si la energía correspondiente a la frecuencia de la luz incidente coincide con la energía de transición entre dos niveles del medio y existe algún mecanismo que permita la transferencia de la radiación al medio, es decir, si la transición puede realizarse mediante un mecanismo de dipolo eléctrico, magnético etc. una parte más o menos importante será absorbida; de lo contrario, casi la mayor parte de luz atravesaría el medio sin más pérdidas importantes que las de reflexión a la entrada y salida. No obstante, cuando la luz atraviesa un medio material, ocurren otros fenómenos llamados de esparcimiento o dispersión en donde una pequeña fracción de la luz al interactuar con el medio material, abandona su trayectoria primitiva y se dispersa en todas direcciones. fig. 2.1.7

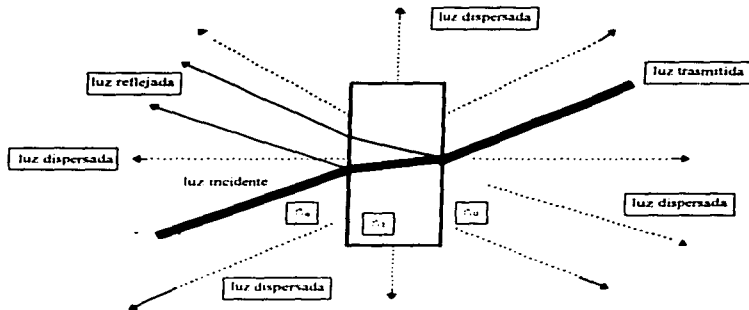


FIG. 2.1.7 RADIACION INCIDENTE EN UN MEDIO MATERIAL DE INDICE DE REFRACCION n_1 , CIRCUNDADA POR UN MEDIO CON INDICE DE REFRACCION n_0 .

El efecto RAMAN se origina cuando luz monocromática, (generalmente generada por un láser) se hace incidir sobre una muestra, produciendo dos tipos de luz dispersada. Dispersión Rayleigh, la que emerge con energía y longitud de onda iguales a las de la luz incidente (colisiones elásticas). El otro tipo, es RAMAN, la cual, en general, es mucho menos intensa que la dispersión Rayleigh. La luz debida a la dispersión Raman emerge a longitudes de onda más largas o frecuencias más cortas que la luz incidente. Fotones de luz del láser, de frecuencia ν_0 , inducen transiciones en la muestra y los fotones como consecuencia ganan o pierden energía. Para una transición vibracional de frecuencia ν_1 aparecen líneas Raman de frecuencia $\nu_0 \pm \nu_1$ en el haz dispersado, esta luz dispersada es detectada en dirección perpendicular al haz incidente.

La energía de fotón de la luz incidente debe ser menor que aquella relativa a la energía mínima requerida para elevar la energía de la molécula hasta el estado electrónico excitado más bajo, de otra forma se puede producir fluorescencia o la fotodescomposición, evitando con esto que se produzca el efecto RAMAN. Los espectros vibracionales se observan experimentalmente como espectros RAMAN o IR, sin embargo, el origen físico de estos dos tipos de espectros es diferente debido a que las técnicas están gobernadas por diferentes reglas de selección, el número de picos de absorción que se observan, en ambos espectros, son considerablemente menores al número total de modos vibracionales. Además de que diferentes modos vibracionales pueden ser activos en las dos técnicas. Para que un modo vibracional sea activo en Raman el movimiento nuclear involucrado debe producir un cambio en la polarizabilidad α_p de la molécula.

El origen del espectro Raman se puede explicar por una teoría clásica elemental. Considerando luz de frecuencia ν y campo eléctrico ϵ , se puede definir:

$$\epsilon = \epsilon_0 \cos 2\pi \nu t \quad (2.1.12)$$

donde ϵ_0 es la amplitud máxima del campo eléctrico que varía en el tiempo t . Si una molécula diatómica es irradiada por esta luz, el momento dipolar inducido P_i , está dado por:

$$P_i = \alpha_p \epsilon_i = \alpha_p \epsilon_0 \cos 2\pi \nu t \quad (2.1.13)$$

donde α_p es la constante de proporcionalidad, que relaciona el momento dipolar inducido con el campo eléctrico inductor y es llamada polarizabilidad. Los desplazamientos de las cargas moleculares, inducidos por el campo eléctrico, dependerán de la magnitud y dirección de éste, pero también de la magnitud y orientación de las ligaduras intramoleculares que unen estas cargas. En algunas moléculas es posible que el vector que describe el momento dipolar inducido tenga la misma dirección que el campo eléctrico inductor, en este caso la polarizabilidad expresa la proporción entre las magnitudes de los vectores ϵ_i (inductor) y μ_i (inducido), sin embargo este no es el caso más general ya que ϵ_i y μ_i pueden tener orientaciones diferentes (no colineales) y por lo tanto la constante de proporcionalidad que los liga α_p es una magnitud compleja. Si la molécula está vibrando con frecuencia ν_1 , el desplazamiento nuclear q se describe como:

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_1 t \quad (2.1.14)$$

Donde q_0 es la amplitud vibracional. Para amplitudes de vibración pequeñas, α_p es una función lineal de q , por lo que se puede escribir:

$$\alpha_p = \alpha_{p0} + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial q} \right)_0 q \quad (2.1.15)$$

α_{p0} es la polarizabilidad en la posición de equilibrio. La polarizabilidad en diferentes direcciones se puede representar como una elipsoide, esta puede cambiar en tamaño y forma y este cambio se representa como $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial q} \right)_0$, entonces es la rapidez de cambio de α_p con respecto al cambio en q evaluado

$$P_i = \alpha_{p0} \epsilon_{i0} \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial q} \right)_0 q_0 \epsilon_{i0} \left[\cos \{ 2\pi (\nu + \nu_1) t \} + \cos \{ 2\pi (\nu - \nu_1) t \} \right] \quad (2.1.16)$$

De acuerdo a la teoría clásica, el primer término describe un dipolo oscilante el cual radia luz de frecuencia $\nu + \nu_1$ (anti-stokes), y $\nu - \nu_1$ (stokes). Si $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial q} \right)_0$ es cero, el segundo término se desvanece. Así que la vibración no es activa en RAMAN.

e) ESPECTROMETRIA DE MASAS.

El espectrómetro de masas produce y analiza especies iónicas cargadas, positivamente o negativamente, las cuales pueden ser, en naturaleza, mono o poliatómicas. Los iones positivos son generalmente más numerosos, y la mayoría de las investigaciones están relacionadas con éstos. El instrumento consiste de tres secciones principales: la fuente de iones, el analizador de masas y el detector. Del espectro de masas se puede obtener información abundante relacionada con la composición química de los compuestos orgánicos y el análisis elemental de muestras en estado sólido. Una interpretación detallada del espectro de masa hace posible localizar grupos funcionales dentro de ciertas posiciones en la molécula. El peso molecular también se puede determinar directamente. La espectrometría de masas es una herramienta esencial, por el uso de isótopos estables, en la investigación de mecanismos de reacción.

FUENTE DE IONES (impacto de electrones). Esta técnica es la más utilizada para producir iones. La muestra gaseosa se introduce al espectrómetro de masa a una presión reducida, generalmente entre 10^{-5} y 10^{-6} torr. Esta se dirige de tal manera que ocurren las colisiones entre las moléculas de la muestra y un haz colimado de electrones. Los electrones provienen de un filamento caliente de renio o de tungsteno. El efecto combinado de un potencial acelerador y el paso a través de rejillas estrechas, produce el haz colimado de electrones. Un diagrama esquemático de una fuente de iones se muestra en la figura 2.1.8. Subsecuentes colisiones del haz de electrones con las moléculas de la muestra producen su ionización y/o fragmentación. Las colisiones de los electrones con las moléculas de la muestra producen la formación de iones positivos y en menor cantidad iones negativos. Se tiene una placa que se mantiene a un potencial positivo, de tal forma que los iones positivos son repelidos en la dirección del tubo analizador, mientras que los iones negativos son atraídos. Una diferencia de potencial pequeña entre las placas (i-g) fig. 2.1.8., ayuda a dirigir los iones positivos, los cuales son acelerados por una diferencia de potencial grande entre h e i.

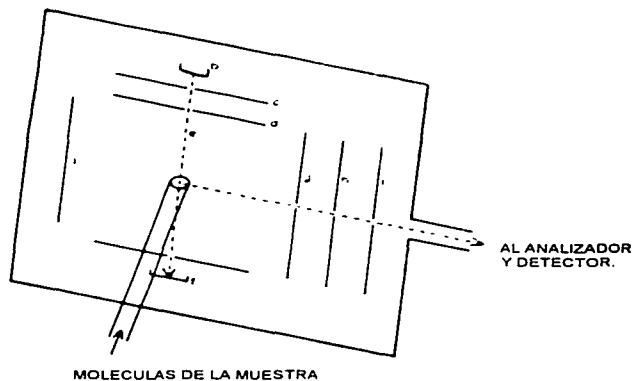


FIG. 2.1.8 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UNA FUENTE DE IONES POR IMPACTO DE ELECTRONES.

Para las diferentes substancias la energía de ionización se sitúa en el intervalo de 50 a 100 eV. Los valores empleados, más comunes, para el análisis de rutina de espectros de masa es de 70 eV [3].

ANALIZADOR DE MASA. Una vez que los iones se han formado en la fuente de iones es necesario separarlos en especies individuales. Los analizadores de masas se clasifican en analizadores estáticos o dinámicos. En el primer caso, iones de un valor particular M/z son enfocados por un campo estacionario, mientras que en un analizador de masas dinámico la dependencia del tiempo de uno o más parámetros del sistema, como la magnitud del campo eléctrico, la magnitud del campo magnético o el movimiento de los iones, es fundamental en el análisis de la masa. Los espectrómetros de masa se clasifican de acuerdo al sistema analizador empleado.

INSTRUMENTO DE ENFOQUE. En el espectrómetro de masas, por deflexión magnética, los iones son acelerados por un campo electrostático y después desviados en algún ángulo (60° , 90° , 120° , o 180°) por la acción de un campo magnético. Los iones positivos, con carga z y masa M , formados en la fuente de iones, e inicialmente acelerados por un potencial V , cumplen la siguiente relación:

$$zV = \frac{1}{2} Mv_i^2 \quad (2.1.17)$$

donde v_i es la velocidad del ion. Entonces, la energía cinética es igual al trabajo hecho sobre el ion. Si el ion es dirigido por un campo magnético perpendicular a la dirección de su movimiento, éste experimenta una fuerza ($\mathbf{F} = z v_i \times \mathbf{B}$) que es perpendicular a la dirección de su movimiento y a la dirección de campo magnético, por lo cual es deflectado. En la figura 2.1.10 se muestra el esquema de un instrumento en donde los iones viajan a través de un arco de 180° bajo la influencia de un campo magnético.

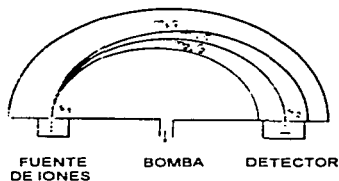


FIG.2.1.9. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UN ESPECTROMETRO DE MASAS.

La fuerza sobre los iones, debido al campo magnético de magnitud B , debe ser balanceada por la fuerza centrífuga del ion, tal que:

$$Bzv_i = \frac{Mv_i^2}{r} \quad (2.1.18)$$

donde r es el radio de la trayectoria semicircular realizada por un ión de masa M , el cual pasa a través de una rejilla colectora S_2 y llega al detector. De la ecuación (2.1.18) se tiene que:

$$v_i = \frac{Bzr}{M}$$

Sustituyendo v en la ecuación (2.1.17).

$$zV = \frac{1}{2} M \left(\frac{Bzr}{M} \right)^2 \quad (2.1.19)$$

de donde:

$$\frac{M}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (2.1.20)$$

Dado que r es fija en cualquier instrumento, B o V se ajustan experimentalmente permitiendo que la relación M/z pueda ser determinada. Iones de diferente masa, por ejemplo M_1 y M_2 , viajarán a arcos de diferente radio r_1 y r_2 , para valores fijos de B y V , como se ilustra en la figura 2.1.9., pero si se varía uno de estos parámetros, r_1 y r_2 separadamente pueden igualar el radio fijo del instrumento y así lograr su enfoque sobre el detector. Solo aquellos iones que siguen la trayectoria que coincide con el arco del tubo analizador se podrán enfocar sobre la rejilla del detector. Los iones que golpean el tubo analizador (que está a tierra) en algún punto, serán neutralizados eléctricamente.

De esta forma el campo magnético clasifica y segrega a los haces de iones, cada uno con diferente valor de M/z . Para obtener un espectro de masa se varía el voltaje de aceleración o la magnitud del campo magnético, a una tasa constante.

En la presente investigación se utilizó un espectrómetro de masas GEOL SX102, operado con un voltaje de aceleración de 10 kV.

DETECTORES DE IONES. Los principales detectores de iones son: la placa fotográfica, la taza de Faraday (combinada con amplificador dc) y el multiplicador de electrones. El aparato que se utilizó en esta investigación cuenta con un detector formado por la combinación de la taza de Faraday y el multiplicador de electrones.

La placa fotográfica fue el primer detector de iones usado en espectrometría de masas, su uso está confinado principalmente a la medida precisa de masas, no es muy conveniente para medir abundancia de iones, además de que su sensibilidad es baja. Sin embargo, tiene la ventaja de registrar simultáneamente espectros completos a alta resolución.

El multiplicador de electrones es notable por su extrema sensibilidad y rápida respuesta. El bombardeo del cátodo (conversión dinodo) por iones altamente energéticos resulta en la emisión de electrones secundarios. El haz de electrones resultante es amplificado en un número dado de etapas, involucrando bombardeos de dinodos sucesivos. Muchos instrumentos comerciales se caracterizan ahora por la combinación en sus sistemas detectores incorporando la taza de Faraday y el multiplicador de electrones.

ESPECTRO DE MASAS. El espectro de masas de un compuesto, es una gráfica de la abundancia de iones y fragmentos moleculares como función de la relación M/z . La singularidad de la fragmentación molecular ayuda para la identificación.

Para un compuesto en particular, dado que se encuentran presentes suficientes moléculas, las cuales se disocian, para que se mantenga la ley de las probabilidades, siempre deben existir los fragmentos de disociación con la misma abundancia relativa. El espectro de masa se vuelve una

especie de "huella digital" para cada compuesto, ya que nunca dos moléculas diferentes pueden ionizarse y fragmentarse exactamente de la misma forma por efecto del bombardeo electrónico.

Existen suficientes diferencias en los espectros de masa de diferentes sustancias que permiten la identificación en mezclas complejas. Por otro lado, se puede predecir la probabilidad de disociación, así como reconstruir el tamaño y la estructura de una molécula a partir de los fragmentos iónicos en el espectro de un compuesto puro.

Cuando la energía del haz de electrones que bombardea a la molécula iguala su potencial de ionización, generalmente en el intervalo de 7 a 15 eV, la pérdida de un electrón en la molécula resulta en la formación de un ion molecular "padre" de acuerdo a la ecuación:



La energía de los electrones del haz debe ser transferida a la molécula para causar ionización, sin embargo, la probabilidad de que esto suceda a energías semejantes al potencial de ionización de la molécula es baja y la abundancia del ion molecular "padre" es muy baja. En la identificación de un compuesto mediante mediciones de espectrometría de masas, lo más importante es la determinación del peso molecular. A voltajes de ionización entre 9 y 14 V, se puede suponer que no se forman iones más pesados (excluyendo las contribuciones de isótopos pesados) por lo que el ion molecular "padre" determina el peso molecular de la molécula. En la figura 2.1.10 se muestra un espectro de masas para hexametildiamina [4].

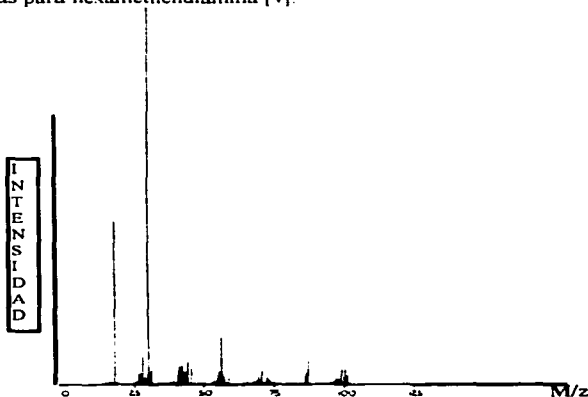


FIG. 2.1.10. ESPECTRO DE MASAS DE HEXAMETILENDIAMINA EN ESTE ESPECTRO FAB* SE OBSERVA UN SUBSTANCIAL NUMERO DE IONES FRAGMENTADOS INDICANDO QUE DIFERENTES MODELOS DE FRAGMENTACION PARA DIFERENTES ISOMEROS POSICIONALES PUEDEN OBSERVARSE [4].

ESPECTROMETRIA DE MASAS FAB (FAST ATOM BOMBARDMENT).

En la técnica de espectrometría de masas convencional la muestra se introduce al espectrómetro de masas en fase gaseosa antes de la ionización, esto limita el rango de aplicabilidad de la técnica debido a la labilidad térmica y la poca volatilidad de numerosos compuestos, especialmente en el caso de substancias con altos pesos moleculares. Esta deficiencia ha sido superada mediante un campo de desorción de iones. En años recientes, el uso de técnicas en donde se emplea ionización-desorción (DI) se ha incrementado, estas son espectrometría de masas con bombardeo de átomos rápidos (FABMS), espectrometría de masas con desorción en plasma (PDMS) y espectrometría de masas con desorción por láser (LDMS) [5].

De estas técnicas la utilizada en la caracterización química de los sólidos moleculares obtenidos en el presente trabajo fue la técnica FAB (Fast Atom Bombardment), usando el equipo JEOL SX102 operado con un voltaje de aceleración de 10 kV, con matriz de alcohol nitrobenzílico para desorber las muestras con átomos de Xenon con energía de 6 keV, por lo cual se describirá brevemente a continuación.

Como se señaló anteriormente esta es una técnica de ionización-desorción, que hace posible la desorción de iones moleculares intactos de moléculas orgánicas y biomoléculas largas y complejas. Su diferencia con otras técnicas es el uso de matrices líquidas en donde la muestra se disuelve o se suspende. El uso de matrices líquidas con haces de partículas desorbidas hace posible la extensión de la espectrometría de masas para muchas clases de compuestos organometálicos frágiles.

En la técnica FAB la formación de los iones no es solamente por el método de espurreo, hay observaciones experimentales que establecen que el estado de carga de iones emitidos corresponde al estado de carga del precursor en la matriz líquida.

Esto trae como consecuencia que la matriz sea la variable experimental más importante en esta técnica debido a que fácilmente puede ser cambiada ya que otros parámetros como las condiciones del haz primario y el sistema óptico, aunque son críticos para obtener buenos espectros FAB, se mantienen sin variación en los instrumentos comerciales.

El espectro de masas se obtiene por desorción de la matriz de iones preformados ya presentes en la matriz líquida, por ejemplo, MH^+ . La matriz líquida proporciona el medio para la formación de iones por solución química. La solución reduce la energía requerida para desorber iones por solvación y separación de iones; la matriz fluida proporciona entonces un mecanismo hidrodinámico para la emisión de iones secundarios. Los iones precursores desorben iones con la misma composición atómica.

La matriz, la cual es la esencia de la técnica FAB, debería ser designada con los objetivos de optimización absoluta, considerando la solubilidad de la muestra, actividad de la superficie y mecanismos para la ionización mediante el control del pH de la matriz. Su selección puede influenciar la fragmentación de la muestra.

La mayoría de los espectros obtenidos por FAB se asemejan a los espectros de ionizaciones químicas. A menudo incluyen una serie de especies de iones moleculares formados por protonación o deprotonación, aductos con iones de metales alcalinos y reemplazo de protones activos por iones de metales alcalinos, cationes orgánicos preformados y aniones que son fácilmente desorbidos [6][7][8]. A menudo los fragmentos de iones son casi siempre el resultado de la eliminación de un electrón de un catión molecular o de un anión molecular a partir de una molécula neutra, la transferencia de hidrógeno a menudo también se involucra.

En general, las especies de iones moleculares son muy abundantes en espectros FAB y la fragmentación coherente ocurre solo en una extensión corta. En la figura 2.1.11 se muestra el

espectro FAB⁺ para el Nitro-para-hidruo benzil guanosina N²-(p-H-Bzl)Guo., para el que se utilizó como matriz glicerol-N,N, dimetilformamida [9].

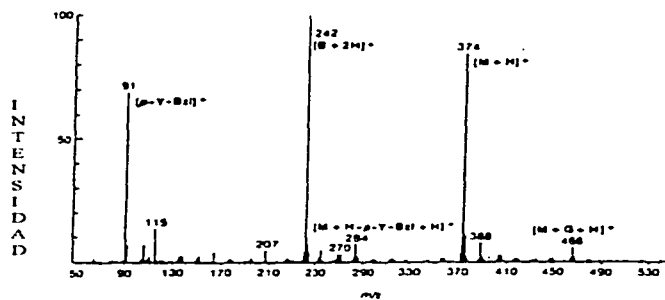


FIG. 2.1.11. ESPECTRO FAB⁺ DEI N²-(p-H-Bzl)Guo DONDE SE OBSERVA UN NUMERO DE IONES FRAGMENTADOS INDICANDO LA PRESENCIA DE DIFERENTES MODELOS DE FRAGMENTACION PARA LA MOLECULA [9].

2.2 CARACTERIZACION FISICA.

Después de haber depositado los materiales sintetizados como películas delgadas por la técnica de evaporación al vacío, éstas fueron caracterizadas físicamente. Para dicha caracterización física se hizo uso de las técnicas: Espectroscopia en el Infrarrojo, Elipsometría, Espectroscopia UV-Vis. Las propiedades eléctricas se analizaron mediante mediciones de las características corriente-voltaje a temperatura ambiente y mediciones de la corriente eléctrica que pasa a través de la muestra como función de la temperatura.

TECNICAS ESPECTROSCOPICAS.

Existen muchas y diferentes técnicas espectroscópicas pero todas bajo el mismo principio básico, esto es, que bajo ciertas condiciones los materiales son capaces de absorber o emitir energía. La energía puede ser radiación electromagnética, ondas de sonido, partículas energéticas, etc.

El espectro electromagnético cubre un amplio rango de frecuencias y, por tanto, de energía. Las diferentes técnicas espectroscópicas operan sobre diferentes y limitados rangos de frecuencia del espectro electromagnético fig. 2.2.1.

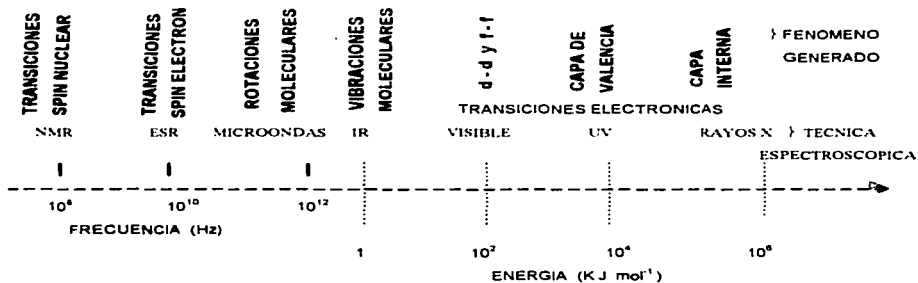


FIG 2.2.1 PRINCIPALES REGIONES DEL ESPECTRO ELECTROMAGNETICO Y LAS TECNICAS ESPECTROSCOPICAS ASOCIADAS [10].

a) ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL INFRARROJA.

El principio de operación de esta técnica ha sido expuesto en la sección 2.1 de este capítulo, aquí se exponen los fundamentos teóricos más importantes de la técnica para ser aplicada al material como película delgada depositada sobre un sustrato sólido de diferente naturaleza.

Los principios de operación de la espectroscopia IR son los mismos que en la espectroscopia óptica. Cuando un haz de radiación monocromática de intensidad I_0 , incide sobre una sustancia, una fracción de esta radiación es transmitida, otra fracción es absorbida y otra es reflejada. La fracción de luz absorbida es la que permite caracterizar el material, ya que está determinada por el coeficiente de absorción α_a del material y el espesor que presenta la muestra al paso de la radiación. Sin embargo, en la práctica la fracción de luz absorbida por una muestra se determina indirectamente midiendo la transmitancia $T_o = I_t / I_o$ o la reflectancia $R = I_r / I_o$, donde I_t e I_r son las intensidades de la radiación transmitida y reflejada, respectivamente. La dependencia de cualquiera de estas fracciones respecto al número de onda $\bar{\nu} = 1/\lambda$ de la radiación, constituye un espectro.

Los métodos espectrofotométricos comúnmente registran el porcentaje de transmisión de la radiación incidente al pasar por la muestra, de manera que la absorción normalmente se determina a partir de la transmitancia.

La absorbancia A_b se define como [11]:

$$A_b = -\log_{10}(T_o) \quad (2.2.1)$$

De esta definición se observa que aún cuando la transmitancia toma valores entre 0 y 1, la absorbancia puede tomar valores mayores que 1. La relación entre la transmitancia $T_o(K)$ y el coeficiente de absorción intrínseco $\alpha_a(K)$ del material se conoce como la ley de Beer-Lambert y se expresa como [11].

$$\log_{10}(T_o(K)) = -\alpha_a(K)b \quad (2.2.2)$$

Donde b es el espesor que presenta la muestra en la dirección del haz. La importancia de esta ecuación, es que permite determinar el coeficiente de absorción α_a a partir del espectro de transmisión $T_o(K)$. El coeficiente de absorción α_a se define como la probabilidad de absorción de un fotón por unidad de longitud. Si se supone que en el material existe una concentración c_i (#/cm³) de centros de absorción de naturaleza i , caracterizados por una sección eficaz σ_i (cm²), entonces el coeficiente de absorción debido a estos centros está dado por [12]:

$$\alpha_{ai}(K) = \sigma_i(K)c_i \quad (2.2.3)$$

El coeficiente de absorción total α_a de la sustancia es la suma de los coeficientes de absorción parciales $\alpha_{ai}(K)$:

$$\alpha_a(K) = \sum_i \alpha_{ai}(K) = \sum_i \sigma_i(K)c_i \quad (2.2.4)$$

Por lo tanto, el espectro de absorción total se compone de los espectros de absorción de los distintos centros de absorción. Ahora bien, los sólidos presentan distintos tipos de absorción que dependen del rango de frecuencias de la radiación que se hace incidir. En la región infrarroja que es la que aquí interesa, hay dos tipos fundamentales de absorción en sólidos: absorción por portadores de carga libres y absorción por enlaces atómicos. Para el caso de que en una muestra se tengan varias componentes absorbedoras.

Las técnicas espectroscópicas convencionales involucran procesos en los que sólo una fracción de la radiación total es medida a un tiempo dado. Esto es una severa limitante puesto que para mejorar la resolución, al reducir la banda de paso del monocromador, se causa una reducción en la intensidad de la señal que se mide, resultando en un decremento del cociente señal ruido. Esto a su vez, limita la sensibilidad de la medida. Además de que éste es un proceso secuencial en que el tiempo consumido puede ser largo, por lo que en espectroscopia de absorción en el infrarrojo se utiliza un haz que consiste de un conjunto de frecuencias lo suficientemente grande para que cubra el espectro deseado, ocurriendo la absorción, obteniéndose toda la información de un experimento de barrido convencional.

Dado que, para propósitos espectroscópicos la presentación de resultados debe estar en la forma de frecuencia-amplitud, en lugar de tiempo-amplitud, la conversión se puede realizar mediante transformadas de Fourier, las cuales pueden ser desarrolladas con la ayuda de una computadora. El procedimiento de transformada de Fourier permite la resolución matemática de un conjunto de frecuencias moduladas, siempre que se tenga una forma de medir los valores instantáneos de la intensidad de luz como función del tiempo a frecuencias ópticas. Esto se consigue con el uso de un interferómetro, para modular el haz y trasladar la información a un intervalo de frecuencias lo suficientemente bajas y permitir la conversión directa a señales eléctricas proporcionales.

El interferómetro usado en la espectroscopia por transformada de Fourier es el de Michelson [13] cuyo arreglo básico se muestra en la figura 2.2.2 (a).

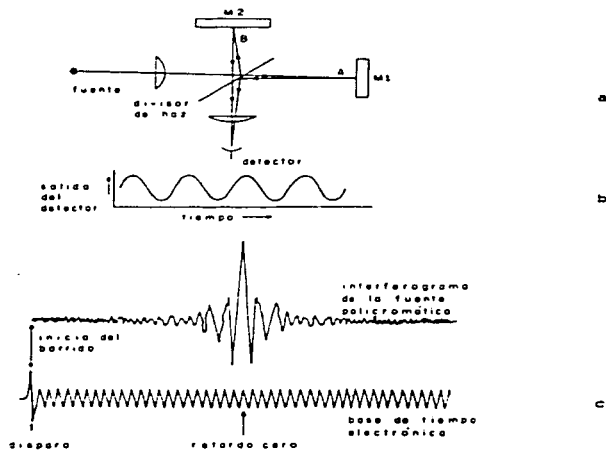


FIG.2.2.2 COMPONENTES BASICAS DEL INTERFEROMETRO DE MICHELSON. SE MUESTRA EL INTERFEROGAMA DE UNA FUENTE POLICROMATICA EN COINCIDENCIA CON LA BASE DE TIEMPO EN EL INICIO DEL BARRIDO.

Si se considera radiación monocromática, en este interferómetro la radiación incidente se divide en dos haces. El haz A sigue un camino óptico de magnitud fija, mientras que el haz B recorre un camino óptico que puede ser variable, por el movimiento del espejo M2, antes de recombinarse con el haz A. Cuando ambos haces se recombinan se produce un patrón de interferencia. La posición del detector permite que la imagen central del patrón de interferencia incida sobre él. Si los haces están en fase al momento de recombinarse se tendrá interferencia constructiva con una intensidad máxima llegando al detector. Si los haces están fuera de fase por 180° la interferencia será destructiva y se tendrá una intensidad mínima en el detector, lo que es equivalente a que la diferencia en caminos ópticos recorridos por ambos haces sea $\lambda/2$. Si el movimiento de M2 es uniforme y periódico, la señal de la salida del detector como función del tiempo es como se muestra en la figura 2.2.2 (b). La frecuencia (f) de la señal del detector se determina por la velocidad traslacional de M2 (v_1) y la longitud de onda de la radiación monocromática (λ) como:

$$f = \frac{v_1}{\lambda/2} = 2v_1 \bar{\nu} \quad (2.2.5)$$

Si la radiación incidente es policromática, pareciera que el interferómetro tiene el efecto de transformar cada componente de frecuencia, tal que una onda de frecuencia única a la salida del detector se produce para cada componente. La salida total del detector como función del tiempo, lo que es el interferograma, es la suma de las ondas para cada componente y tienen la forma que se muestra en la figura 2.2.2(c). El pico central ocurre cuando M1 y M2 son equidistantes respecto del divisor de haz. El interferograma es la transformada de Fourier del espectro convencional, por lo que toda la información puede ser extraída al aplicar la adecuada transformada de Fourier inversa.

b) ELIPSOMETRIA.

En el proceso de caracterización física de películas delgadas se requiere la determinación del espesor de las mismas, para algunos tipos de películas la determinación del índice de refracción es importante.

La elipsometría es una técnica conveniente para obtener mediciones precisas del espesor y del índice de refracción de la película bajo análisis. La técnica de elipsometría se basa en la medida de los cambios en el estado de polarización de luz cuando ésta sufre reflexión desde una superficie. Así, una película delgada transparente recubriendo a la superficie reflejante causa cambios adicionales, a partir de los cuales el espesor y el índice de refracción de la película se pueden determinar. Dado que el haz de luz utilizado tiene una cierta área seccional, además de que una fracción del mismo atraviesa al menos dos veces la película en trayectorias diferentes, el índice de refracción calculado es un valor promedio para todo el volumen de material por el que pasó el haz de luz. Por lo cual, variaciones locales en la estequiometría y en el espesor de la película, en dimensiones espaciales menores que el volumen barrido por el haz nos son distinguibles. Al igual que la técnica de espectroscopia en el infrarrojo, la elipsometría también es una técnica que proporciona resultados de un promedio.

La elipsometría es aplicable en la medición de espesores de películas delgadas de un dieléctrico recubriendo un sustrato altamente absorbente, con el espesor de la película menor a una longitud de onda. Los principios generales de esta técnica se conocen desde principios de siglo. Sin embargo el advenimiento de las computadoras ha permitido el uso sistemático de esta técnica. El principio general de la técnica se puede analizar como sigue: después de que la luz ha sido reflejada

por una superficie, normalmente se tiene como resultado una amplitud reducida y un corrimiento en la fase. Si se tienen múltiples superficies reflejantes como se muestra en la figura 2.2.3.

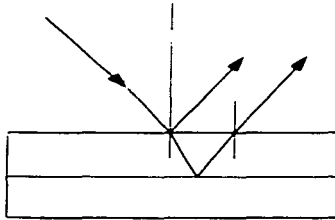


FIG. 2.2.3. REFLEXIONES MÚLTIPLES EN UNA ESTRUCTURA DE CAPAS

Los diferentes haces reflejados interactúan unos con otros. Dependiendo de sus amplitudes relativas, diferencias en trayectorias entre las superficies, y sus corrimientos de fase se tendrá una intensidad máxima o mínima como función de la longitud de onda y/o de la posición espacial. El efecto de la reflexión se puede describir al considerar la reflexión de dos componentes mutuamente perpendiculares del campo eléctrico, $\epsilon_p(t)$, $\epsilon_s(t)$, paralela y perpendicular al plano de incidencia, como se muestra en la figura 2.2.4.

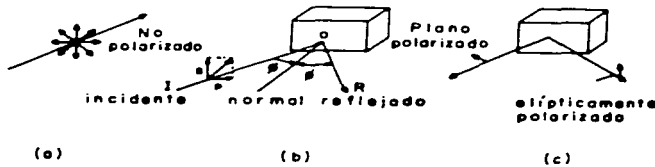


FIG. 2.2.4. REFLEXIÓN DE LA LUZ POLARIZADA. (a) EN LA PROPAGACIÓN DE ONDAS PLANAS EL VECTOR ϵ ES PERPENDICULAR A LA DIRECCIÓN DE PROPAGACIÓN, PERO CON CUALQUIER ORIENTACIÓN EN EL PLANO. (b) Y (c) PARA LOS ANÁLISIS, LA LUZ POLARIZADA SE CONSIDERA EN TÉRMINOS DE LAS PROYECCIONES p, EN EL PLANO DE INCIDENCIA, Y (s) PERPENDICULAR A (p).

Estas dos componentes experimentan diferentes magnitudes de corrimientos de fase debido a la reflexión y tienen diferentes coeficientes de reflexión. Por lo cual, los coeficientes de reflexión ρ_p y ρ_s , son definidos por los cocientes:

$$\rho_m = R_m(t) / \epsilon_m(t) \quad \text{con } m = p, s. \quad (2.2.6)$$

Dado que las componentes satisfacen la ecuación para ondas viajeras:

$$\epsilon_m(t) = \epsilon_m \exp [i(\tau - \theta_m)] \quad (2.2.7)$$

Donde ϵ_m es la amplitud, θ_m es la fase correspondiente y $\tau = w(t - z/v)$, considerando que $R_m(t)$ tiene la misma forma, con amplitudes R_m y fases β_m , entonces la diferencia de fase dada por $\beta_m - \theta_m$, y los coeficientes de reflexión no son medibles directamente. Tomando el cociente ρ_p / ρ_s se tiene que $\theta = \theta_p - \theta_s$ y $\beta = \beta_p - \beta_s$ son las diferencias de fase de las componentes p y s, antes y después de la reflexión. Las amplitudes y las fases pueden ser representadas gráficamente. Las funciones J_p / J_s y β se pueden calcular de los parámetros de la luz reflejada, al igual que para la luz incidente.

Definiendo:

$$\tan \varphi = \left(\frac{J_p}{J_s} \right) / \left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_s} \right) \quad (2.2.8)$$

$$\Delta = \beta - \theta \quad (2.2.9)$$

$$\rho = \rho_p / \rho_s \quad (2.2.10)$$

Se tiene la expresión:

$$\rho = \tan \varphi \cdot \exp i \Delta \quad (2.2.11)$$

Por lo que la elipsometría involucra mediciones de $\tan \varphi$, que es el cambio en el cociente de amplitudes, y Δ que es el cambio de la diferencia de fases, ambas por la reflexión. Las cantidades φ y Δ son funciones de las constantes ópticas de la superficie del substrato, la longitud de onda de la luz usada, el ángulo de incidencia, las constantes ópticas del medio ambiente, y del espesor y las constantes ópticas de las película recubriendo el substrato. En la fig.2.2.5 se muestra un diagrama esquemático de las componentes de un elipsómetro, que es el instrumento que permite las mediciones de φ y de Δ [14]. El principio de operación de este instrumento se basa en la generación de radiación polarizada incidente y el análisis del estado de polarización de la radiación reflejada. Esto se consigue con polarizadores y retardadores.

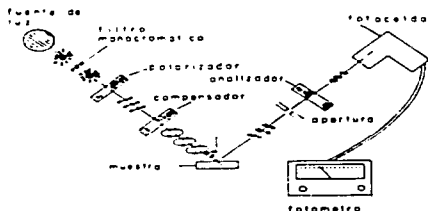


FIG 2.2.5. PARTES COMPONENTES DE UN ELIPSÓMETRO. SE OBSERVAN LOS DIFERENTES ESTADOS DE POLARIZACIÓN DE LA LUZ.

En un elipsómetro típico un haz colimado de luz monocromática, no polarizada, se hace pasar a través del polarizador y el compensador hacia la superficie de la muestra. El haz llega a un ángulo de incidencia establecido por el operador, siendo reflejada a través del analizador hacia un fotodetector. El polarizador que está montado sobre un tambor giratorio, convierte el haz no polarizado en un haz de luz linealmente polarizada. El compensador convierte la luz linealmente polarizada en luz elípticamente polarizada.

En general el compensador está orientado a 45° respecto del plano de incidencia. Dado que el compensador es una placa birrefringente, de un cuarto de longitud de onda, el haz incidente polarizado linealmente se descompone en dos componentes una linealmente polarizada paralela al eje rápido y la otra linealmente polarizada paralela al eje lento. Tomando las componentes p y s de la salida elípticamente polarizada del compensador ϵ_p y ϵ_s , con una diferencia de fase θ y el compensador puesto a 45° , entonces:

$$\tan \theta = \tan \delta_s (\tan(2P-90)) \quad (2.2.12)$$

$$\cos 2\epsilon = \cos \delta_s (\cos 2P) \quad (2.2.13)$$

Donde $\tan \epsilon = \epsilon_p/\epsilon_s$, P es el ángulo del polarizador y δ_s es el corrimiento de fase. Por lo que, la diferencia de fase θ sólo depende del ángulo de orientación del eje de transmisión del polarizador P . Por otro lado, el analizador es también un polarizador usado para determinar el plano de polarización de la luz reflejada polarizada linealmente. El cambio del estado de polarización debido a la reflexión se determina al girar el analizador hasta que la intensidad de luz llegando al fotodetector sea mínima, lo cual se indica mediante un medidor. En general, este mínimo no corresponde a extinción real, la cual se consigue sólo si la luz reflejada es linealmente polarizada. Dado que en alguna orientación del polarizador la luz reflejada es linealmente polarizada entonces la extinción real se consigue con el analizador. Esta orientación se consigue al ajustar alternadamente el polarizador y el analizador hasta que se obtienen un nulo en el medidor, que corresponde a extinción real. Para que la luz reflejada sea linealmente polarizada y extinguido por el analizador, β debe tener un valor de 0 a 180° [14]. Por lo que P debe estar en un ángulo P_1 para el cual $\theta = -\Delta$ o en un ángulo P_2 para el cual $\theta = \Delta - 180^\circ$. Sustituyendo en la ecuación (2.2.12) se tiene que:

$$\tan \Delta = \tan \delta_s (\tan(90-2P_1)) \quad (2.2.13)$$

$$\tan \Delta = \tan \delta_s (\tan(270-2P_2)) \quad (2.2.14)$$

En extinción el ángulo de orientación del eje de transmisión del analizador es $B = J - 90$, donde J es el ángulo de la luz polarizada linealmente respecto del plano de incidencia y $\tan J = J_r/J_p$. Dado que:

$$\tan \varphi = \left(\frac{J_r}{J_p} \right) \quad (2.2.15)$$

se tiene que

$$\tan^2 \varphi = \tan(-B_1) \tan B_2 \quad (2.2.16)$$

Donde B_1 y B_2 son las posiciones del analizador correspondientes a las posiciones P_1 y P_2 del polarizador, respectivamente.

En general los clipsómetros tienen un compensador que proporciona un corrimiento de fase $\delta = 90^\circ$ para la longitud de onda de operación. En ese caso las expresiones que relacionan a Δ y φ con las posiciones del analizador y del polarizador para la condición de extinción quedan como:

$$\Delta = 90 - 2P_1 = 270 - 2P_2 \quad (2.2.17)$$

$$\varphi = -B_1 = B_2 \quad (2.2.18)$$

Las expresiones para los coeficientes de reflexión de superficies recubiertas por películas considerando los efectos de reflexiones múltiples en las interfaces medio-película (0,1) y película-substrato (1,2) son del tipo

$$\rho = (\Gamma_{01m} + \Gamma_{12m} \exp D) / (1 + \Gamma_{01m} \Gamma_{12m} \exp D) \quad (2.2.19)$$

donde Γ_{01m} , con $m = p, s$ son los coeficientes de reflexión de Fresnel [15] para la interfaz medio-película, y

$$D = -4\pi \left(\frac{s}{\lambda} \right) N_1 \cos \phi_1 \quad (2.2.20)$$

donde s es el espesor de la película, $N_1 = \eta + ix_1$ es el índice de refracción complejo, ϕ_1 es el ángulo de refracción de la luz en la película y λ es la longitud de onda de la luz en el medio ambiente. El cociente de los coeficientes de reflexión puede calcularse con la ecuación (2.2.19) usando $\rho = \tan \varphi e^{-\Delta}$. Si las constantes η y x de la superficie del sustrato se conocen, el espesor y el índice de refracción de la película se pueden calcular de las medidas de Δ y φ .

El ángulo de incidencia debe escogerse para obtener una sensibilidad máxima en la medida del espesor de la película. La sensibilidad se puede definir como el cambio en las lecturas de P , o en las lecturas de B , con el espesor de la película s . Es decir, dP/ds y dB/ds . Dado que no hay una regla general para esta selección, ésta dependerá del sistema particular sustrato-película-ambiente. Para las mediciones, el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia, en esta situación los respectivos ejes ópticos interceptan la línea vertical central en un mismo punto. Normalmente en las mediciones elipsométricas se toman dos lecturas del polarizador P_1 y $P_2 = P_1 + 90^\circ$ y dos lecturas del analizador B_1 y $B_2 = 180^\circ - B_1$, en las que se obtienen nulos en el medidor. Con estos valores en las posiciones del polarizador y del analizador se calculan los valores de Δ y φ mediante las expresiones:

$$\varphi = \frac{180 - (B_2 - B_1)}{2} \quad (2.2.21)$$

$$\Delta = 360 - (P_1 + P_2) \quad (2.2.22)$$

Cabe aclarar que las expresiones (2.2.21) y (2.2.22) son equivalentes a las expresiones (2.2.17) y (2.2.18), respectivamente. Con los valores calculados de Δ y φ se determinan el índice de refracción y el espesor de la película mediante programas de computadora, por métodos gráficos o a partir de datos tabulados. Un conjunto de periodos de valores del espesor pueden tenerse dados por $s_{\text{real}} = s_0 + s_m$, donde s_m es el espesor medido, p_e es el periodo y s_0 es el espesor del periodo [16].

c) ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.

A las transiciones de electrones entre niveles de energía más alejados del núcleo, se les asocia cambios de energía aproximadamente en el rango de 10^4 a 10^5 cm^{-1} o 10^2 a 10^3 kJ mol^{-1} . Estas energías están en los intervalos del cercano infrarrojo, visible y ultravioleta; y a menudo se asocian con color. Diferentes transiciones electrónicas ocurren y pueden ser detectadas por espectroscopía, algunas de éstas se muestran en la figura 2.2.6.

Sean AB átomos vecinos en algún tipo de estructura sólida; éstos pueden ser por ejemplo un anión y un catión en un cristal iónico. Sus capas electrónicas más internas se localizan sobre los átomos individuales. Las capas más externas pueden traslaparse para formar bandas de energía deslocalizadas. En este caso se tienen cuatro tipos básicos de transición electrónica entre esos niveles, como se indica en la figura 2.2.6.

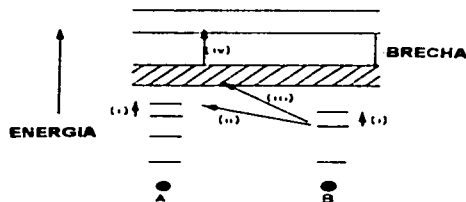


FIG 2.26. POSIBLES TRANSICIONES ELECTRONICAS EN UN SOLIDO.

I.- Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a otro orbital de mayor energía localizado en el mismo átomo. La banda de absorción espectroscópica asociada a esta transición se le conoce como banda de excitación. Las transiciones en esta categoría incluyen:

- i.- Transiciones d-d y f-f en compuestos formados con metales de transición.
- ii.- Transiciones entre capas más externas en compuestos con metales pesados, como por ejemplo la transición 6s-6p para el plomo.
- iii.- Transiciones asociadas con defectos tales como electrones atrapados, huecos, centros de color.

II.- Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a otro orbital de mayor energía, pero este localizado en un átomo adyacente. La banda de absorción asociada se conoce como espectro de transferencia de carga. Las transiciones son, generalmente, permitidas de acuerdo con las reglas de selección espectroscópicas y, por lo tanto, las bandas de absorción son intensas. Los procesos de transferencia de carga son los responsables del color amarillo intenso en los cromatos; en los que un electrón es transferido de un átomo de oxígeno en un anión complejo tetraédrico de $(CrO_4)^{2-}$ al átomo de cromo central.

III.- Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a una banda de energía deslocalizada. En muchos sólidos la energía requerida para causar tal transición es muy grande. Pero en otros, especialmente aquellos que contienen elementos pesados, la transición ocurre en la región ultravioleta-visible, por lo que los materiales son fotoconductores.

IV.- Promoción de un electrón de una banda de energía (la banda de valencia) a otra banda de energía mayor (la banda de conducción). La magnitud de la brecha óptica (también llamada brecha de energías prohibidas) en los semiconductores se puede determinar espectroscópicamente. Un semiconductor típico tiene una brecha óptica del orden de 1 a 3 eV.

La brecha óptica E_g , es un parámetro muy utilizado para la caracterización de películas semiconductoras. Si la película absorbe un cuanto de energía (fotón) los electrones de la banda de valencia, adquieren una energía suplementaria que supera o es igual a la brecha óptica, entonces pueden transitar a la banda de conducción. Si durante la interacción del electrón con el campo de radiación sólo son posibles las transiciones electrónicas verticales o directas (para las cuales el vector de onda del electrón se conserva), la dependencia del coeficiente de absorción α_a , respecto de la energía del fotón se expresa como:

$$\alpha_u = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.2.23)$$

Donde

$$B_u = \frac{2\tilde{n}(2m)^{1/2}}{c\pi\hbar^2} P(\nu) \quad \text{es una constante.}$$

con \tilde{n} = índice de refracción de la película, $m = \frac{m_e \cdot m_h}{m_e + m_h}$ es la masa efectiva reducida del par electrón-hueco. $P(\nu)$ es la probabilidad de transición del electrón (la cual se considera prácticamente constante en transiciones directas), $h\nu$ es la energía del fotón y E_g es la brecha óptica.

La correlación (2.2.23) se cumple en un intervalo limitado de variación ($h\nu - E_g$), como se aprecia en la figura 2.2.7. α_u^2 depende linealmente de $h\nu$ en un cierto intervalo. La extrapolación de la parte recta hasta el corte con el eje de energía de fotón, permite determinar la brecha óptica, E_g para transiciones directas permitidas.

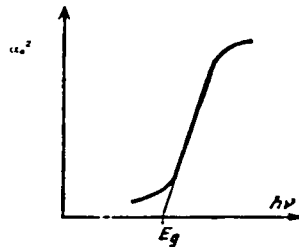


FIG. 2.2.7. DEPENDENCIA DE α_u^2 RESPECTO DE $h\nu$. EN UN SEMICONDUCTOR CON BRECHA ÓPTICA DIRECTA.

En la fig. 2.2.8. se muestra un espectro de absorción UV/Visible, este contiene dos características principales. La primera es que a una frecuencia conocida como "límite de absorción" ocurre una absorción intensa. Puesto que la transmitancia de la muestra cae esencialmente a cero en el "límite de absorción", esto pone un límite de alta frecuencia sobre el rango espectral que puede ser investigado. Si se quiere ir a frecuencias más altas que el límite de absorción entonces se deben usar técnicas de reflectancia. Las transiciones de los tipos (ii) y (iii) son las responsables de la aparición del límite de absorción. Su posición varía notablemente en diferentes materiales. En sólidos iónicos, aislantes electrónicos, tales transiciones pueden ocurrir en el UV, pero en materiales fotoconductores y semiconductores pueden ocurrir en el visible o igualmente en el infrarrojo cercano.

La segunda característica es la aparición de un pico ancho o banda de absorción a frecuencias abajo del corte de absorción. Esta característica se asocia, en general, con las transiciones del tipo (i) y son características del material en estudio. La espectroscopia visible y ultravioleta tiene una variedad de aplicaciones asociadas con la estructura local de los materiales.

Esto es porque las posiciones de las bandas de absorción son sensibles al ambiente de coordinación y al carácter del enlace entre los átomos.

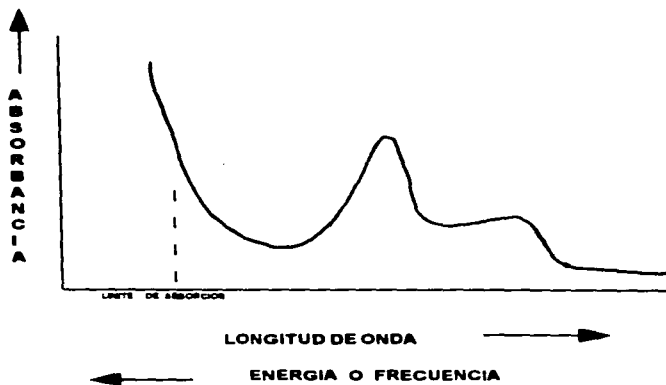


FIG. 2.2.8. ESQUEMA TÍPICO DE UN ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE.

d) METODOS DE MEDICION DE LA RESISTIVIDAD.

En la resistividad eléctrica de un material, se interrelacionan la concentración de portadores de carga y la movilidad de los mismos. Las condiciones de la superficie del material pueden afectar la magnitud de la resistividad. Así, si en un sistema de medición de la resistividad no hay penetración de la superficie, entonces las mediciones de la resistividad sólo serán representativas de dicha superficie. Mientras que si hay penetración, y se hace contacto con el volumen, entonces la superficie y el volumen formarán un circuito de resistencias en paralelo. Por su naturaleza, las medidas de resistividad dependen de las geometrías de la muestra y de los contactos. Además para muestras policristalinas dichas medidas son sensibles a las condiciones de las fronteras de grano.

A continuación se describen los métodos básicos para la medición de la resistividad eléctrica de un material.

METODO DIRECTO. La forma más común para medir la resistividad ρ (ohm-centímetro) de un material, es usar una muestra rectangular de dimensiones conocidas para medir la resistencia R y usar la relación $R = \rho L_j / A$. Donde L_j es la distancia entre los electrodos y A , es el área seccional de la muestra.

Una desventaja de este método es que el valor calculado de ρ , contendrá un término debido a la resistencia de contacto, el cual para semiconductores puede ser apreciable. El efecto se puede minimizar graficando las medidas de resistividad contra voltaje aplicado. Esta resistividad, en general, decrece al incrementarse el voltaje y finalmente llega a ser relativamente constante. Si la inyección de corriente desde los contactos no es excesiva, la resistividad aumentará en un porcentaje pequeño. Las dificultades en la inyección pueden surgir en materiales con largos tiempos de vida, aunque rara vez representan algún problema.

PRUEBA DE DOS PUNTOS. El efecto de la resistencia de contacto se puede eliminar por el uso de la prueba de dos puntos, como se muestra en la figura 2.2.9, siempre que el área seccional del espécimen sea relativamente uniforme.

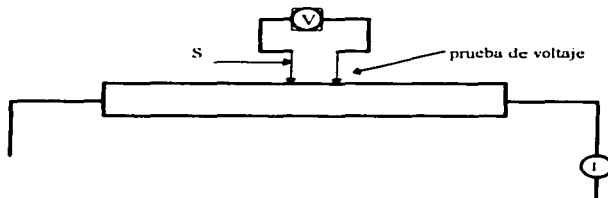


FIG. 2.2.9 PRUEBA DE DOS PUNTOS PARA LA MEDICION DE LA RESISTIVIDAD.

Las restricciones en la medida son que la corriente debe ser suficientemente baja para prevenir calentamiento de la muestra, el voltímetro debe tener una alta impedancia de entrada y las medidas deben ser hechas suficientemente lejos de los contactos, tal que cualquier portador de carga minoritario inyectado se recombine.

Los requerimientos para los contactos no son muy severos y varían de forma. Sin embargo, si el contacto es muy pobre las líneas equipotenciales se distorsionan cerca de los extremos. Para minimizar este efecto, las recomendaciones ASTM F43 indican que las dimensiones máximas del área seccional no debe ser mayor que un tercio de la longitud de la muestra, y asume que la medida será hecha en el punto medio de la muestra.

Si existen fluctuaciones abruptas en el área seccional o en la resistividad, las superficies equipotenciales pueden no ser perpendiculares al eje del cristal, lo que introduce a errores.

Para simplificar el contacto sobre la muestra y minimizar errores debidos a disturbios de las líneas equipotenciales, se pueden usar protuberancias a cada lado de la muestra, como se ilustra en la figura 2.2.10. Esta misma clase de configuración puede ser útil en pruebas para evaluar la resistividad de capas difundidas en estructuras.

Si se requiere realizar más de un grupo de medidas sobre una muestra dada, la reproducibilidad se mejora si se usa un posicionador, tal que todas las medidas que se comparen sean hechas sobre el mismo volumen de semiconductor. Sin embargo, el contacto eléctrico continuo en el mismo punto de la muestra, causará daño mecánico a la superficie y por tanto medidas erróneas. Se han desarrollado instrumentos para pruebas automáticas de dos puntos. Las ventajas de tales sistemas son rapidez de evaluación y una minimización de los errores humanos.

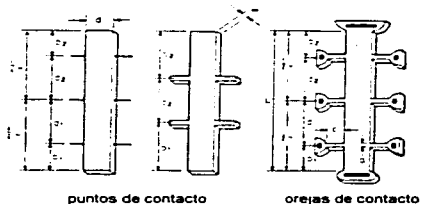


FIG. 2.2.10. CONFIGURACIONES DE BARRAS HALL DIMENSIONES SUGERIDAS POR ASTM F 76 [17].

PRUEBA LINEAL DE CUATRO PUNTOS. En la industria de los semiconductores la técnica más usada para la medida de resistividad es la prueba de cuatro puntos [18]. Este método normalmente es no destructivo. Sin embargo, los puntos de prueba pueden dañar ciertos materiales semiconductores cuando se aplica una presión excesiva. La prueba se hace en una línea sobre el material, usando iguales espacios entre puntos de prueba. La corriente pasa a través de las dos puntas exteriores y el potencial desarrollado se mide entre las dos puntas de pruebas interiores. Para pruebas sobre un medio semi-infinito (figura 2.2.11) la resistividad es [19]:

$$\rho = \frac{2\pi(V/I)}{[1_{s_1} + 1_{s_2} - 1_{(s_1, s_2)} - 1_{(s_2, s_1)}]} \quad (2.2.24)$$

Donde S es el espaciado entre las puntas de prueba expresado en centímetros. Cuando las puntas están igualmente espaciadas, $S_1=S_2=S_3$, la ecuación (2.2.24) se reduce a:

$$\rho = 2\pi S \frac{V}{I} \quad (2.2.25)$$

Para medidas precisas la corriente eléctrica es limitada, en general, a pequeñas fracciones de amperes. Además, a menudo es conveniente preservar la corriente a $2\pi S$ miliamperes o microamperes, de tal forma que la resistividad en ohm-centímetros será numéricamente igual al voltaje medido en milivolts o microvolts, respectivamente. Alternativamente, el espaciado entre

puntas de prueba puede ser 0.159 cm. (0.062 in) , tal que $2\pi S = l$, en tal caso ρ es numéricamente igual a V/I .

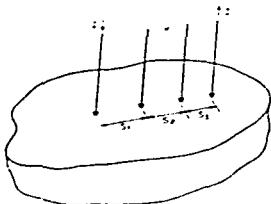


FIG.2.2.11. PRUEBA DE RESISTIVIDAD DE LOS CUATRO PUNTOS LINEAL.

d) MEDIDA DE I vs. V.

Las propiedades eléctricas medidas en las películas de semiconductores orgánicos fueron las características corriente-voltaje y la variación de la corriente eléctrica a través de la muestra como función de la temperatura. De las características I vs. V junto con factores geométricos de la muestra se puede calcular la conductividad eléctrica del material, mientras que de la gráfica de $\ln I$ vs. $1/k_B T$ se calcula la energía de activación de la conductividad eléctrica, además de que la forma de esta gráfica indica si el material tiene un comportamiento de semiconductor, o bien, un comportamiento metálico.

Las medidas de las características I vs V se llevarán a cabo en un sistema automatizado, dicho sistema consta de las componentes: fuente de voltaje Keithley mod.230 y un electrómetro Keithley mod. 619, ambos controlados por una PC con tarjeta de interface e impresora. El dispositivo experimental se muestra esquemáticamente en la figura 2.2.12

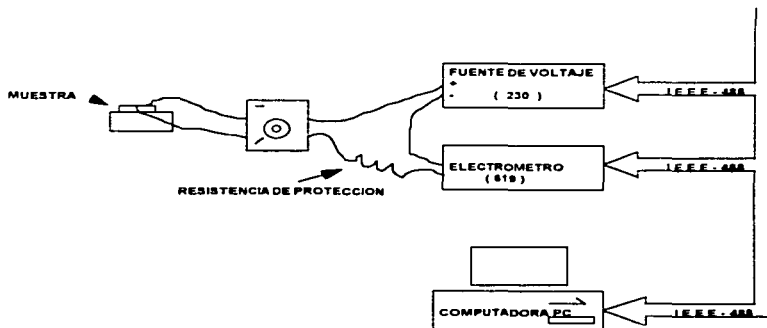


FIG.2.2.12. ARREGLO EXPERIMENTAL PARA HACER MEDIDAS I-V.

El sistema cuenta con programas en lenguaje Basic, lo que permite realizar de forma automatizada las mediciones de las características eléctricas de la película. Para las mediciones se puede establecer la aplicación de diversas rampas de voltaje, para cada voltaje aplicado se mide la corriente eléctrica, que pasa a través de la muestra, y se obtiene la gráfica característica de I vs. V .

PREPARACION DE LOS SUBSTRATOS. La medición de las características eléctricas de un material en película delgada, se puede realizar de dos formas:

- a) en dirección perpendicular al plano de la película.
- b) sobre el plano de la película.

La manera de realizar las mediciones dependerá de diferentes factores, como son: la magnitud de la conductividad eléctrica, la adsorción de moléculas del gas del ambiente sobre la superficie de la película, la característica óhmica o rectificadora de los electrodos, etc.

En el presente trabajo dado que, en general, los semiconductores orgánicos presentan resistividades eléctricas altas, se probaron ambas formas de medición.

En el primer caso los depósitos de sólidos moleculares se hicieron sobre sustratos de vidrio Corning 7059 previamente recubiertos con una película de plata de alta pureza depositada por evaporación térmica al vacío. Una vez depositada la película de sólido molecular se le depositaron, mediante evaporación térmica al vacío, electrodos de plata en forma de pequeños círculos, como se muestra en la figura 2.2.13.



FIG. 2.2.13. ESQUEMA DE LA DISTRIBUCION DE LOS ELECTRODOS DE PLATA SOBRE LA PIELICULA DE SOLIDO MOLECULAR.

Esta distribución se encontró no ser la apropiada, debido a que al depositar los electrodos de plata sobre la película del semiconductor orgánico, ésta se degrada, lo que se observa como un corto circuito al realizar las mediciones de I vs. V . Esto se explica si se considera que a una presión de 10^{-6} torr, la plata evapora a una temperatura de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, aproximadamente. Por otro lado, la temperatura de descomposición de los semiconductores orgánicos analizados en este trabajo es mucho menor ($\cong 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), por lo que se concluyó que al depositar los electrodos de plata se degrada la película en el área cubierta con plata dando como resultado la generación de corto circuitos. En el segundo caso, la disposición de los electrodos se hizo como se muestra en la figura 2.2.14.



FIG. 2.2.14. ESQUEMA DE LA DISTRIBUCION DE LOS ELECTRODOS DE PLATA DEBAJO DE LA PIELICULA DE SOLIDO MOLECULAR.

En este caso, primero se realizó el depósito de los electrodos de plata, por evaporación térmica al vacío, sobre los sustratos de vidrio Corning 7059. La separación entre los electrodos fue de 1mm, lo que se consigue al realizar la evaporación de plata a través de una mascarilla metálica. Después del depósito de los electrodos, sobre de ellos se deposita la película de semiconductor orgánico. Usando esta disposición fue posible realizar las mediciones de las características eléctricas de I-V. Cabe señalar que para la medición de la variación de la corriente eléctrica, a través de la muestra, como función de la temperatura, durante la medición, se usó la disposición de mayor número de electrodos como se muestra en la figura 2.2.15.



FIG. 2.2.15. ESQUEMA DE LA DISTRIBUCION FINAL DE ELECTRODOS DE PLATA Y PELICULA DE SOLIDO MOLECULAR PARA LAS MEDICIONES DE $\ln \sigma$ vs. T .

Por otro lado, se debe remarcar que se depositaron electrodos, en la presente disposición, de cuatro diferentes metales (plata, oro, cromo y aluminio), no encontrándose alguna diferencia en las características eléctricas medidas.

MEDICIONES DE I-V. Las medidas de I-V se hicieron de la siguiente forma:

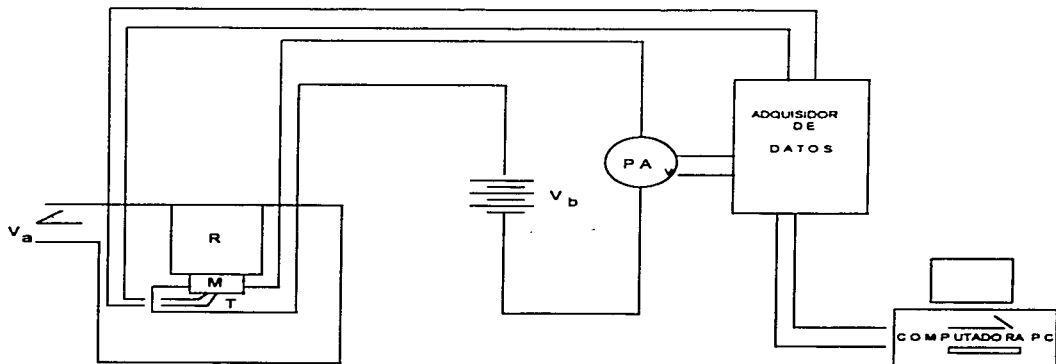
La película preparada como ya se describió, se coloca en el pedestal del sistema para mediciones eléctricas descrito en el inciso 2. Sobre los electrodos de la película se hace contacto eléctrico con dos puntas de prueba. Dichas puntas de prueba fueron agudizadas electroquímicamente en una solución de sosa (NaOH) al 10% y posteriormente recubiertas con una película de oro.

Todas las medidas de resistividad eléctrica de las películas de los sólidos moleculares se hicieron a temperatura ambiente y a una presión de 10^{-3} torr. Para una rampa de voltaje dada, la corriente eléctrica que pasa a través de la muestra fue medida con el electrómetro. Las señales de corriente eléctrica y de voltaje aplicado son enviados simultáneamente a la computadora, de donde se obtiene la gráfica de I-V.

e) **MEDICIONES DE $\ln \sigma$ vs T .** Para las mediciones de la variación de la corriente eléctrica como función de la temperatura, se usó un criostato, en el cual se puede hacer la medición en el intervalo de temperaturas desde 50 K hasta 500 K, que se mide con un termopar de chromel-alumel. En la figura 2.2.16 se muestra un diagrama esquemático del dispositivo experimental. El sustrato con la película se fija al dedo frío con pintura de plata. El proceso para las mediciones de $\ln I$ vs. $1/T$ es el siguiente:

La muestra se fija al dedo frío, se verifica que haya continuidad eléctrica en el circuito. Se introduce en la cámara y se evacúa hasta una presión de 10^{-3} torr. Se llena el dedo frío con nitrógeno y se espera hasta que alcance la temperatura mínima. Dado que las mediciones se realizan en forma automatizada, se aplica un voltaje constante y se procede a incrementar la temperatura. Conforme

umenta la temperatura se mide la corriente eléctrica con un pico-amperímetro logarítmico Keithley 260. Los datos de corriente y temperatura son adquiridos por la computadora, la que finalmente proporciona una gráfica de $\ln I$ vs. $1/k_B T$, escogiendo una serie de puntos en la región lineal de la gráfica se obtiene directamente la energía de activación de la conductividad.



M.- MUESTRA
T.- TERMOPAR
Va.- VACIO
Vb.- FUENTE DE VOLTAJE
R.- RECIPIENTE PARA NITROGENO LIQUIDO
PA v.- PICO-AMPERIMETRO LOGARITMICO KEITHLEY

FIG.2.2.16. ESQUEMA DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA LA MEDICION DE $\ln I$ vs. $1/k_B T$

REFERENCIAS

- [1] Buerger, M. J., Numerical structure factors tables. Geol. Soc. Am. Spec. Paper 33, (1941, reprinted 1953).
- [2] Berghuis, J., Ijbertha m. Haanapel, Potters, M., Loopstra, B. O., Caroline H. MacGillavry, and Venendaal, A. L.; New calculations of atomic scattering factors. *Acta Cryst.* **8**, (1955) 478-483.
- [3] Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry, Advances in Chemistry Series, vol. 72, Gould, R. F. (Ed.), American Chemical Society, Washington, D. C., 1968.
- [4] Budzikiewicz, Djerassi, C. and Williams, D. H. "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds" Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964.
- [5] Steven J. Pachuta, Cooks, R. G.; *Chem. Rev.* **87**, (1987) 647.
- [6] Benninghouen, a. In *Secondary Ion Mass Spectrometry*; Benninghouen, A., Okano, J., Shimizu, R., Werner, H. W., Eds; Spinger-Verlag Berlin, (1984) p. 342.
- [7] Magee, C. H., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **49**, (1983) 211.
- [8] Garrison, B. J., In *Desorption Mass Spectrometry: Are SIMS and*; American Chemical Society: Washington, D C (1985) 43.
- [9] Robert, C. Moschel, Anthony Dipple, Steven, R. Koepke., *Anal. Chem.*, **58**, (1986) 1316.
- [10] Anthony R. West, *Basic Solid State Chemistry* John Wiley and Sons, Cap. 4, (1988) p. 170.
- [11] Conley, R. T. en "Espectroscopia Infrarroja" (versión en español de: Calderón, J. C. y Ruiz, R. A.), Alhambra España.
- [12] Shalimova, K. V. en "Física de los Semiconductores. (versión en español. Grdian, A.), *MIR, Moscú*, Cap. 10, (1975).
- [13] Mann, C. K., Vickers, T. J. and Gullick, W. M., "Instrumental Analysis" Harper and Row Publ. 1973 p. 323.
- [14] Spainer, R. F., (Rudolph Research) in "Elipsometry: A century old new Technique". *Industrial Research*, september, (1975).
- [15] Hecht, E. and Zajaes, A., "OPTICA", Fondo Educativo Interamericano, E. U. A., (1977).
- [16] Runyan W. R. "Semiconductor Measurements and Instrumentation", Mc. Graw-Hill. (1975) p.163.
- [17] Francis L. Lummis and Richard L. Petritz, Noise, Time Constant, and Hall Studies on Lead Sulfide Photoconductive Films, *Phys. Rev.*, **105**: %02-508 (1957).
- [18] La prueba de los cuatro puntos fue utilizada en 1916 para medir la resistividad de la tierra y esta registrada en un texto de geofísica como "Wenner's method" [F. Wenner, A Method of Measuring Earth Resistivity, *Bulletin of the Bureau of Standards*, **12** (1916) 469-468
- [19] Valdes, L. B., Resistivity Measurements on Germanium for Transistors, *Proc. IRE*, **42**, (1954) 420-427.

CAPITULO III.

DESARROLLO EXPERIMENTAL PROCESO DE SINTESIS Y PREPARACION DE PELICULAS DELGADAS.

Para que los complejos de transferencia de carga (CTC) exhiban conductividad eléctrica casi metálica, es necesario que presenten transferencia de carga fraccionada. Sin ésta característica muchas de las estructuras no serán estables y, aún cuando pudieran ser preparadas, no exhibirían conductividad metálica.

Para que un complejo de transferencia de carga muestre conductividad eléctrica, se deben cumplir tres requisitos que influyen en su capacidad de conducción.

- 1.- Apilamiento
- 2.- Grado de transferencia de carga.
- 3.- Estequiometría

3.1 SINTESIS

a) APILAMIENTO

Las propiedades físicas de una sal que permite transferencia de carga dependen fuertemente del tipo de apilamiento adoptado por las moléculas en el complejo.

En primer lugar las moléculas deben estar próximas y con entornos cristalográficos y electrónicos similares. Esto se logra cuando las moléculas planas y conjugadas cristalizan en apilamientos segregados de donadores (D) y aceptores (A), como se ilustra en la figura 3.1.1. Sin embargo, el apilamiento mezclado que contiene la forma alternativa en cada apilamiento de moléculas donadoras (D) yceptoras (A) es, en general, el apilamiento más favorecido. Este se ilustra en la figura 3.1.2.

Apilamientos segregados: los donadores (D) y aceptores (A) forman apilamientos separados.

Apilamientos mezclados: los donadores (D) y aceptores (A) se apilan alternadamente cara a cara.

A--D
A--D
A--D
A--D

FIG.3.1.1. APILAMIENTO SEGREGADO.

A--D
D--A
A--D
D--A

FIG.3.1.2. APILAMIENTO MEZCLADO.

En apilamientos mezclados la interacción donador aceptor es mucho más fuerte que en apilamientos segregados, lo cual favorece su formación mostrando conductividad eléctrica menor, debido a la localización de los electrones en la especie aceptor [1].

Por otro lado, se ha observado que los compuestos que presentan transferencia de carga se forman por apilamientos segregados.

Otro requisito para lograr el estado metálico molecular, es que las moléculas deban transferir carga en estado fraccionado es decir, las moléculas deben tener la banda de valencia parcialmente ocupada (esto es semejante a lo que sucede con los metales), lo que corresponde a una transferencia electrónica parcial donador-aceptor.

La conductividad es altamente anisotrópica en los CTC, siendo mucho mayor a lo largo de la dirección de los apilamientos como se muestra en la figura 3.1.3. Por ejemplo, la conductividad del complejo TCNQ-TTF a lo largo de los tres ejes del cristal es diferente en una relación 500:5:1, de modo que se considera unidimensional.

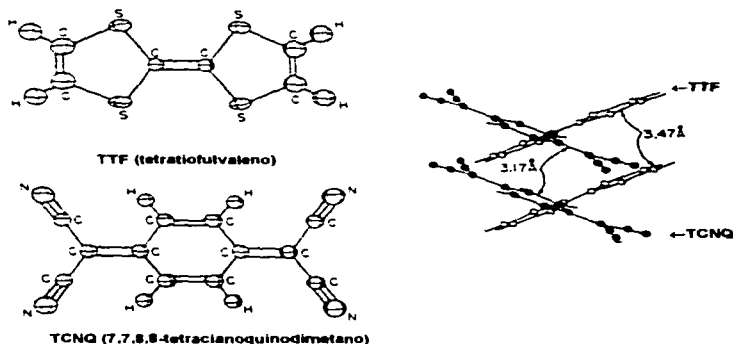


FIG.3.1.3 APILAMIENTO SEGREGADO DEL TTF-TCNQ.

b) GRADO DE TRANSFERENCIA DE CARGA

En la preparación de metales orgánicos es importante predecir el grado de transferencia de carga en el estado sólido. Es posible usar un control apropiado, o compuestos de referencia, para obtener la afinidad electrónica (A) del aceptor y el potencial de ionización (I) del donador.

Es posible utilizar datos electroquímicos para determinar el grado de transferencia de carga, se ha sugerido que existen muchas posibilidades de obtener un metal orgánico escogiendo un par DA, en donde la diferencia en el potencial de oxidación del donador y el potencial de reducción del aceptor no sea demasiado pequeño (de otro modo se forma una estructura de apilamiento mezclado), ni demasiado grande (donde para una transferencia de carga unitaria resulta un aislante Mott-Hubbart). Por ejemplo, Saito, y Ferraris [2] muestran que al graficar $E_{1/2}$ (D) aceptor contra $E_{1/2}$ (A) donador para ambos, semiconductores y metales, como se observa en la figura 3.1.4., las combinaciones que se ajusten al intervalo:

$$0.02 \leq |E_{1/2}(D) - E_{1/2}(A)| \leq 0.34 \quad (3.1.1)$$

tienen una alta probabilidad de ser metales orgánicos

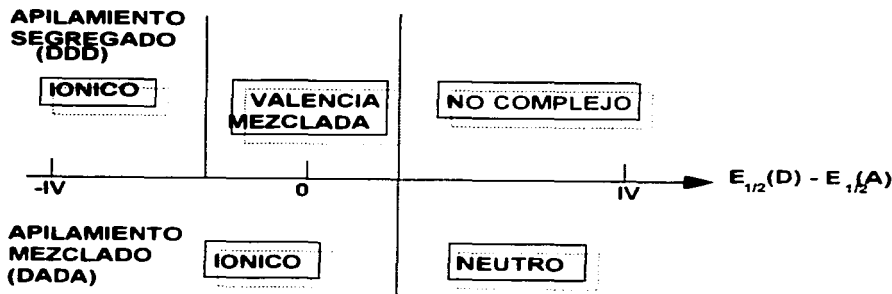


FIG 3.1.4 TRANSFERENCIA DE CARGA V S DIFERENCIA ENTRE EL POTENCIAL DE OXIDACION QUIMICA DEL DONADOR Y POTENCIAL DE REDUCCION DEL ACEPTOR

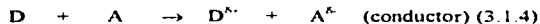
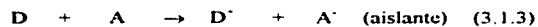
Los CTC se forman por la transferencia parcial (δ) de un electrón de una molécula donadora (D), de bajo potencial de ionización, a una molécula aceptora (A) de alta afinidad electrónica. Lo que se muestra en la siguiente reacción en términos de la transferencia de carga



La transferencia de carga completa implicaría la formación de radicales iónicos. De hecho, la combinación de moléculas fuertemente donadoras yceptoras no garantiza la formación del complejo, debido a que puede darse una transferencia total de carga formando especies que se comportan como sustancias iónicas aislantes (aislantes Mott-Hubbart).

Las sales como TTF-TCNQ han servido de modelo físico para explicar la importancia de la polarizabilidad, desorden, interacciones coulombicas y distorsiones, referidas a las sales que permiten transferencia de carga. En la figura 3.1.5 se muestra su conductividad eléctrica para las sales conocidas como TCNQ 1:1 (relación de composición de la molécula), en función del potencial de reducción química del catión (donador). En esta gráfica se observa que la transferencia de carga (δ) es el factor de mayor importancia para que las sales presenten alta conductividad. Además se observa que los metales orgánicos son altamente conductores porque son de valencia mezclada con transferencia de carga (δ) incompleta, entre los donadores y el TCNQ como aceptor. Así, los metales orgánicos tienen cationes cuyos potenciales de reducción están entre aquellos que favorecen la transferencia de carga completa y aquellos que no favorecen la transferencia de carga. En los compuestos orgánicos conductores, en los que ha sido evaluado el grado de transferencia de carga, se ha encontrado que $0 < \delta < 1$ como se observa en la figura 3.1.5.

Por consiguiente, dada esta condición en la siguiente reacción se observa el grado de transferencia de carga para obtener un aislante o un conductor



Además de obtenerse el grado fraccional de transferencia de carga en las sales, se tiene también que la carga debe estar deslocalizada a lo largo de los apilamientos. Cuanto más próximas se encuentren las moléculas en los apilamientos, mayor será el traslape entre sus orbitales, lográndose con esto la deslocalización de la carga. Para algunos casos estudiados esta distancia está en el intervalo de 0.32 a 0.35 nm.

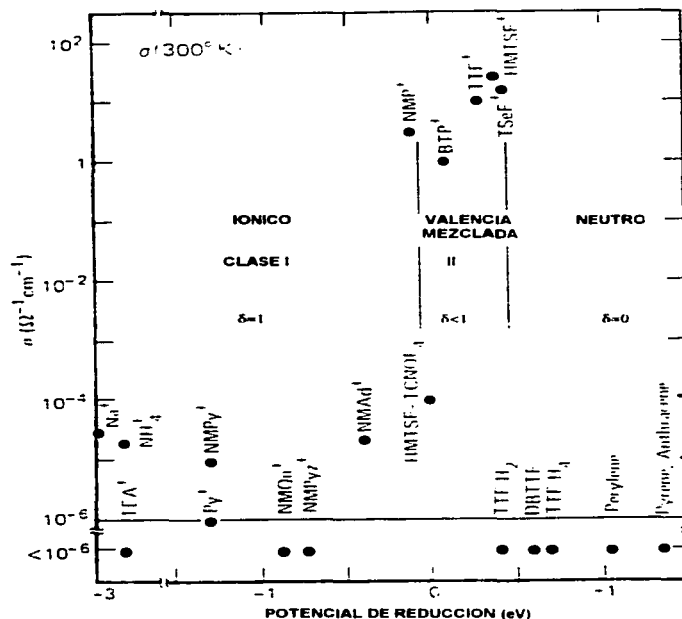


FIG 3.1.5. CONDUCTIVIDAD DE SALES DE TCNQ 1:1 VS. POTENCIAL DE REDUCCION DEL CATION [3].

c) ESTEQUIOMETRIA.

La estequiometria es una variable particularmente importante para determinar ciertas propiedades físicas de los CTC. En los primeros trabajos sobre sales de TCNQ se encontraron varios

casos donde sales con relación 1:2, son mejores conductores que las sales en la proporción 1:1, para la misma combinación aceptor-donador. La razón es que si la composición química no está en relación 1:1, uno de los apilamientos será de valencia mezclada. La misma variación de la conductividad se obtiene si la transferencia de carga es incompleta debido a la composición química.

Otra característica significativa es que las sales complejas (aquellas donde la composición química no es 1:1) generalmente forman apilamientos segregados, como se muestra en la figura 3.1.3. Así, las sales complejas son todas similares en la fase de valencia mezclada.

En la figura 3.1.3 se muestran las cuatro diferentes fases para complejos de transferencia de carga, con composición 1:1, en función de la transferencia de carga. En las sales de TCNQ con relación 1:2 se encuentran dos tipos de apilamiento segregados

1.-Apilamiento donde hay igual número de donadores y aceptores. Pero en el que la constante de red de apilamiento donador es dos veces mayor que la constante de red del apilamiento aceptor

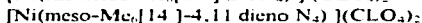
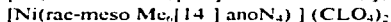
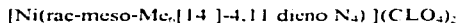
2.-Apilamiento donde las constantes de red son las mismas, pero hay el doble de apilamientos aceptores. Este tipo de estructura, tiende a mostrar la conductividad más alta. Aunque, el fenómeno no ha sido claramente entendido

Las propiedades conductoras de los materiales moleculares se ven fuertemente afectadas por las interacciones entre los sistemas electrónicos y las vibraciones de la red cristalina. Llegando, en el caso extremo, a bajas temperaturas (proximas al cero absoluto), a producirse una distorsión de la red (transición de Peierls, mencionada en el capítulo 1), acompañada de una transición en su comportamiento eléctrico de metálico a aislante. En este sentido los metales orgánicos tipo CTC muestran en general, una fuerte dependencia de la conductividad con la temperatura

d) MATERIALES FUENTE Y PROCESOS DE SINTESIS

Algunos de los complejos orgánicos que reúnen las características de estructura para la preparación de complejos orgánicos de baja dimensión (unidimensionales), son los ligandos 5, 7, 7, 12, 14, 14, 14-Hexametil, 1, 4, 8, 11 tetraazacyclotetradeca-4, 11-dieno o (Me,[14]-4, 11-dieno N₄) y el 5, 7, 7, 12, 12, 14-Hexametil-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradeca-4, 14-ano o (Me,[14]-4, 14-ano N₄), los cuales pertenecen a un grupo de macrociclos llamados de Curtis, quien discute la preparación de esta clase de complejos [4], mostrando la síntesis de una amplia variedad de macrociclos, que contienen sustituyentes variados y/o diferentes tamaños de los anillos del macrociclo

De ésta variedad de macrociclos para la obtención de los complejos orgánicos de baja dimensión, para el presente trabajo, se prepararon los siguientes complejos. Según se describe en [5][6].



Para el complejo [Ni L](ClO₄)₂, pueden existir las formas meso y racémica [7][8][9]. Esto se debe a la inversión restringida de las funciones aminas secundarias, y puede convertirse de la forma racémica a la meso en solución.

Con base en argumentos estéricos y de simetría, Curtis supone que el ligando meso es el que tiene mayor probabilidad de coordinación con sus cuatro átomos de nitrógeno arreglados en un solo

plano. Mientras que el ligando racémico se puede coordinar en cualquiera de las dos formas, la forma plana y la forma doblada. Esta última se muestra en la figura 3 1.6.

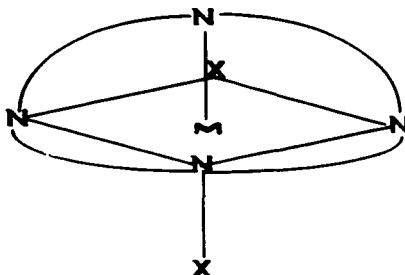


FIG 3.1 6 Forma Cis o forma doblada para el complejo $[Ni L_2](CLO_4)_2$:

Los isómeros racémicos se clasifican como α y β , son diastereoisómeros y están relacionados a través de las diferencias de configuración entre los nitrógenos de las aminas secundarias asimétricos coordinados [10][11]. El isómero α , en la forma plano cuadrada, tiene un par de aminas trans-secundarias e hidrógenos dirigidos hacia arriba, con el otro par trans de aminas secundarias bajo el plano de los átomos de nitrógeno. El isómero β , en la forma plana, tiene las cuatro aminas secundarias y los hidrógenos sobre el mismo plano del nitrógeno

SÍNTESIS DEL COMPLEJO

$\{[Ni(\text{meso-Me}_6[14]4,11\text{-dienoN}_4)(C_{12}H_8O_4).2H_2O] = \{(\text{meso-5,7,7,12,14,14-hexametil-4,11-dieno-1,4,8,11-tetraazaciclodecateradeca})Ni(II)\}2,6\text{-di-hidroxiantraquinonato-dihidro.}$

MATERIALES.

Se preparó la molécula tetraaza de Ni insaturada (mezcla racémica y forma meso) por el método de Curtis [6]. Los reactivos 2,6-dihidroxiantraquinona $C_{12}H_8O_4$, diacetato de Ni $Ni(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, hidróxido de sodio NaOH, tetrahidroboruro de sodio $NaBH_4$, perclorato de sodio $NaClO_4$, etilendiamina, ácido perclórico, se adquirieron de Aldrich Chemical Co y se utilizaron tal como se recibieron. Los solventes agua destilada, acetona, etanol, metanol se destilaron antes de usarse.

SÍNTESIS.

Método de obtención para el complejo $[Ni(\text{rac-meso-Me}_6[14]4,11\text{-dieno N}_4)](CLO_4)_2$ [6]:

En un matraz de 2L a 500 ml. de acetona anhidra se le adicionan (20g. 0.33mol.) de etilendiamina, la solución se agita, mientras en un periodo de 30min. se le agrega lentamente (55.7g 0.33mol.) de ácido perclórico al 60%. La solución llega a estar caliente y desarrolla un color

anaranjado, después de la adición del ácido, la solución se agita rápidamente y se enfía a temperatura ambiente. El sólido cristalino blanco producido de ligante 5,7,7,12,14,14-Me,₂[14]-4,11-dieno- N₂·2HClO₄ se remueve por filtración, se lava con acetona y se seca en vacío.

En un matraz con capacidad de 3L se disuelven (103g, 0.42 mol) de diacetato de níquel tetrahidratado y (180g, 0.37 mol) del ligante 5,7,7,12,14,14-Me,₂[14]-4,11-dieno- N₂·2HClO₄ con 1.5L de metanol. Un ligero exceso de acetato de níquel se utiliza para prevenir contaminación del producto con pequeñas cantidades de sal ligante que no reaccione

Método de obtención para el complejo [Ni(rac-meso Me,₂[14]-anoN₂)](ClO₄)₂ [6]

En un matraz de 2L a 500 ml de metanol se le agregan (100g, 0.21mol) del ligante 5,7,7,12,14,14-Me,₂[14]-4,11-dieno- N₂·2HClO₄. La solución se agita y (19g, 0.63mol) de tetrahidrobورو de sodio con (16.5g, 0.42mol) de hidróxido de sodio se adicionan en pequeñas porciones alternadas durante un periodo de 1 hora. La adición se debe hacer dentro de una campana de extracción bien ventilada (por la producción de hidrógeno) además se recomienda hacerlo en baño de agua fría para moderar la temperatura. Después de que la adición se completa, la solución se agita durante 1 hora a temperatura ambiente, y entonces se calienta a reflujo por 15 minutos. Después se enfía, y se le adiciona una solución de 50g de hidróxido de sodio en 1L de agua, agitando hasta que la precipitación del producto es completa (generalmente se consigue en 1 hora) y entonces se filtra. El producto de color blanco, de Me,₂[14]-4,11-ano- N₂·2H₂O Me,₂[14]-4,11-ano- N₂·2H₂O se lava con agua fría y se deja secar durante la noche.

Una solución de (6.8g, 0.03mol) de diacetato de níquel tetrahidratado en 125 ml de metanol se le adicionan (8.0g, 0.025mol) de Me,₂[14]-4,11-ano- N₂·2H₂O. La solución se calienta a 60°C y se agita durante 1 hora. La solución café rojiza que se forma se enfía a temperatura ambiente y se filtra. El filtrado se disuelve en metanol y (6.1g, 0.05mol) de perclorato de sodio se adicionan para producir un precipitado amarillo, la solución se agita durante 30min y se filtra. El sólido es lavado con metanol, éter dietílico y secado al vacío.

El procedimiento para obtener las moléculas planas del ligando de Ni es el siguiente: se obtiene primero la molécula tetraaza de Ni (mezcla racémica y forma meso) como se menciona anteriormente.

Para obtener solamente la forma meso, dado que es la de interés, se hace una suspensión del compuesto en agua destilada y se deja durante 29 días a temperatura ambiente, al cabo de este tiempo se filtra, y se secan los cristales obtenidos. Después se hace una solución a una cantidad de 1.3 mmol (0.70 g) del [Ni(meso-Me,₂[14]-4,11-dienoN₂)](ClO₄)₂ en 20 ml de agua y 30ml de etanol, a esta solución se le agrega en una proporción 2:1, el 2,6-dihidroxiantraquinona o ácido antraflavico (0.15g, 0.6mmol) disuelto en 25ml de etanol, el pH de la solución se ajusta a 7 con KOH disuelto en etanol. La mezcla se mantiene con agitación durante 12 horas a una temperatura de 60-65°C. Se retira del calentamiento, se le agregan 30ml de acetona y se enfía. Por filtración se obtienen cristales color rojo carmin, los cuales se lavan con una mezcla de acetona y Tetrahidrofuran (THF) y finalmente se secan.

ESTADO FISICO: sólido. **PUNTO DE FUSION:** 220-235°C; **SOLUBILIDAD:** metanol, COLOR: rojo carmin.

CARACTERIZACION QUIMICA DEL COMPUESTO.

Datos Espectroscópicos.

IR(KBr): ν max. (cm⁻¹): 3398 (OH), 3116-2800 (CH,CH₃), 1647,1541 (C=O), 1493,1221 (NO), 1475 (CH₂), 1449,1353 (CH₃), 13531(C-N), 1303,1076 (C-O), 734 (C-H).

ESPECTROMETRIA DE MASAS (método de introducción directa o por bombardeo rápido FAB).

M/z CALCULADO = 914

M/z ENCONTRADO = 914

SINTESIS DEL COMPLEJO

{[Ni(rac-Me₆[14]anoN₄·2H₂O)(C₁₄H₆O₄)] = [(racemico-5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8-tetraazacicloctetradecano)Ni(II)]2,6.-di-hidroxiantraquinonato-dihidro.

MATERIALES

Se preparó el isómero β de la molécula de tetraaza de Ni saturada por el método de Curtis [6][9]. La 2,6-dihidroxiantraquinona se adquirió de Aldrich Chemical Co y se utilizó como se recibió. Los solventes, agua, etanol, acetato de etilo y hexano se destilaron antes de usarse

SINTESIS.

1 g (1.852x10⁻³mol) de [Ni(rac-Me₆[14]anoN₄)(ClO₄)₂] se disuelve en 10 ml de agua y 15 ml de etanol. Para obtener una mezcla con relación 1:1, se disuelven 0.44g (1.852x10⁻³mol) de 2,6-dihidroxiantraquinona o ácido antraflávicico, en 50ml de etanol. Se mezclan las dos disoluciones y se ajusta el pH a 7.0 con solución etanólica de KOH. La mezcla se calienta con agitación entre los 60-65°C durante 12hs. Se debe cuidar que el pH se mantenga en 7.0 durante todo el proceso.

Por filtrado se obtiene un sólido color naranja, el cual se lava con una mezcla de acetato de etilo y hexano.

ESTADO FISICO: sólido **PUNTO DE FUSION:** 285-310°C **SOLUBILIDAD:** metanol

COLOR: rojo ladrillo.

CARACTERIZACION QUIMICA DEL COMPUESTO

Datos Espectroscópicos.

IR(KBr): ν max (cm⁻¹): 3427(OH), 3249,3192(NH), 2974,2883(CH₃), 1637,1545(C=O), 1477(CH₂), 1438,1331(CH₃), 1308,1080(C-O), 735(C-H), 626(CH=CH), 564(NiO)

ESPECTROMETRIA DE MASAS (metodo de introducción directa o por bombardeo rápido FAB).

M/z CALCULADO = 918

M/z DETERMINADO = 918

SINTESIS DEL COMPLEJO

{[Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11dienoN₄)(C₁₄H₆O₄)·2H₂O]} = [(racemico-meso-5,7,7,12,14,14-hexametil-4,11-dieno-1,4,8,11-tetraazacicloctetradeca)Ni(II)]2,6.-di-hidroxiantraquinonato-dihidro.

MATERIALES.

Se preparó la molécula de tetraaza de Ni insaturada por el método de Curtis [6], ésta se utilizó antes de añejarse. La 2,6-dihidroxiantraquinona o ácido antraflávicico se adquirió de Aldrich

Chemical Co. y se utilizó como se recibió. Los solventes: agua, etanol, acetato de etilo y hexano se destilaron antes de usarse

SINTESIS.

0.70 g (1.3mmol) de [Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11dieno N₄)(ClO₄)₂] se disuelve en una mezcla de 20ml de agua y 30ml de etanol. Para obtener una mezcla con relación 2:1. 0.15 g (0.6 mol) de 2,6-dihidroxiantraquinona o ácido antraflávic, se disuelve en 25ml de etanol. Se mezclan las dos disoluciones y se ajusta el pH a 7.0 con solución etanólica de KOH. La mezcla se calienta entre los 60 y 65°C y se mantiene con agitación durante 2hs. Durante este tiempo se debe cuidar que el pH se mantenga en 7.0.

Mediante filtrado se obtiene un sólido color naranja, el cual se lava con una mezcla de acetato de etilo y hexano

ESTADO FISICO: sólido **PUNTO DE FUSION** >350°C **SOLUBILIDAD** parcial en agua. **COLOR:** anaranjado.

CARACTERIZACION QUIMICA DEL COMPUESTO

Datos Espectroscópicos

IR(KBr): ν max (cm⁻¹): 3432(OH), 3000,2500(C-H,CH₃), 1336(C-N), 1682,1627(C=O), 1483-1229(N-O), 1440,1336(CH₃), 1086(C-O), 742(C-H), 695(CH=CH), 771(-(CH₂)_n-), 573(NiO).

ESPECTROMETRIA DE MASAS (método de introducción directa o por bombardeo rápido FAB) En la fig.4.1.20 se muestra el espectro de masas del [Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11dieno N₄)(C₁₄H₈O₄)₂·2H₂O

M/z CALCULADO = 918

M/z ENCONTRADO =918

SINTESIS DEL COMPLEJO

{FcCo(CN)(C₁₄H₈O₄)}=TETRABENZO-TETRAAZA-PORFIRINACIANO ANTRAFLAVATO.

MATERIALES.

La metaloflalcianina de cobalto fue preparada en el Instituto de Química de la U.N.A.M. La 2,6-dihidroxiantraquinona o ácido antraflávic se adquirió de Aldrich Chemical Co., se utilizó como se recibió. El solvente, etanol se destilo antes de usarse

SINTESIS.

A partir de la metaloflalcianina de cobalto II, se preparó el flalcianinato de cobalto III por el método de Metz [12], que se utilizó en la preparación del PcCo(CN)₂·5H₂O según [13][14], partiendo de este compuesto se preparó el PcCo(CN)₂ según [12]

En 100ml de etanol se disuelven 0.2 g (8.33x10⁻⁴ mol) de 2,6-dihidroxiantraquinona o ácido antraflávic, se ajusta el pH de la solución a 7.0. A esta solución se le agregó 0.1 g (1.6x10⁻⁴ mol) de PcCo(CN)₂. La mezcla así preparada se pone a reflujo a una temperatura de 50°C durante 12 días. Después de este tiempo la solución se filtra y el sólido resultante se lava con etanol hasta que éste resulta incoloro. El sólido obtenido es de color verde oscuro.

ESTADO FISICO: sólido **PUNTO DE FUSION:** >350°C. **SOLUBILIDAD:** parcial en Tetrahidrofurano. **COLOR:** verde oscuro.

CARACTERIZACION QUIMICA DEL COMPUESTO.

PcCo(CN)(C₁₄H₆O₄).

Datos Espectroscópicos.

IR(KBr): ν max.(cm⁻¹): 3423(C-H arom), 2630,2588,892(C=C), 2158(banda característica para grupos terminales C≡N enlazados a Co(III) [15]), 1683(C=N), 1629,1530(C=O) 1333(C-N), 1086(C-O), 761(C-H), 572(CH=CH)

ESPECTROMETRIA DE MASAS (método de introducción directa o por bombardeo rápido FAB). Para este complejo no fue posible obtener su espectro de masas por el método FAB debido a su baja solubilidad.

SINTESIS DEL COMPLEJO

{Ni(rac-Me₆[14]anoN₄)(C₂S₂O₂).2(CIO₄)} = [(racemico-5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8-tetraazaciclodeceno)Ni(II)]dioxalato, perclorato.

MATERIALES.

Se preparó la molécula de tetraaza de Ni saturada (mezcla racémica y meso) por el método de Curtis [6]. La sal dipotásica del ácido dioxálico se adquirió de Kodak Chemical Co se utilizó como se recibió. Los solventes se destilaron antes de usarse.

SINTESIS.

0.1 g (1.852x10⁻⁴ mol) de [Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)(CIO₄); se mezcla con 0.037 g (9.07x10⁻⁵ mol) de la sal dipotásica del ácido dioxálico K₂(C₂S₂O₂); para obtener una mezcla con relación de 2:1, a la mezcla se le agregan 25ml de etanol y se ajusta el pH a 7.5 con solución etanólica de KOH. La mezcla, manteniéndola con agitación, se calienta entre los 60- 65°C. La solución toma primero un color verde claro, el cual va cambiando poco a poco hasta un violeta tenue que va oscureciendo. Cuando se observa que no hay cambio de color en la solución la reacción termina.

Esto lleva, aproximadamente, un tiempo de 15 min. Después, la solución se mantiene en refrigeración durante 12hs. La solución se filtra, el producto sólido se suspende por un periodo de 1 hora en una mezcla caliente de acetato de etilo y THF. El producto en suspensión se vuelve a filtrar, las aguas madres de color morado obtenidas de este filtrado se evaporan hasta 1/3 de su volumen y se enfrían, se forma un precipitado rojo oscuro que se filtra y se lava con una mezcla de agua y etanol. (el rendimiento es muy bajo)

ESTADO FISICO: sólido. **PUNTO DE FUSION:** 265-280°C. **SOLUBILIDAD:** Dimetilsulfoxido. **COLOR:** rojo oscuro.

CARACTERIZACION QUIMICA DEL COMPUESTO.

[Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)(C₂S₂O₂)(CIO₄).

Datos Espectroscópicos

IR(KBr): ν max.(cm⁻¹): 3270,3190(NH), 3423(OH), 2967, 2876(CH₃), 1647,1577(CO), 1465,1375(CH₃), 1310(C=S), 1089-626(CIO₄⁻), 887(C-C).

ESPECTROMETRIA DE MASAS (método de introducción directa o por bombardeo rápido FAB). En la fig.4.1.21 se muestra el espectro de masas del [Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)(C₂S₂O₂).2(CIO₄).

M/z CALCULADO = 802

M/z ENCONTRADO = 802

3.2 PREPARACION DE PELICULAS DELGADAS POR EL PROCESO DE EVAPORACION TERMICA AL VACIO.

Existen varias técnicas de depósito físico de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) Dentro de éstas se tienen la evaporación térmica, el depósito por espurro, etc. Los procesos de PVD se usan para el depósito de películas y recubrimientos de diversos materiales. El espesor del depósito puede variar desde angstroms a milímetros. La aplicación de estas técnicas es con fines desde decorativos hasta tecnológicos, en ingeniería, química, microelectrónica e industrias relacionadas. Su uso se ha incrementado rápidamente debido a que las nuevas tecnologías demandan múltiples propiedades complejas en los materiales, como por ejemplo: resistencia al impacto a altas temperaturas, óptica específica, propiedades eléctricas y magnéticas, biocompatibilidad, bajo costo, etc.

Dado que la técnica usada para la preparación de las muestras en el presente trabajo es la de evaporación térmica al vacío, se analizarán las características básicas de dicho proceso.

a) EVAPORACION TERMICA PARA LA PREPARACION DE PELICULAS

En general, todos los procesos para depósitos PVD consisten de tres etapas.

Etapa 1.- Generación de las especies para depósito. Esto involucra la transición de fase condensada a fase vapor.

Etapa 2.- Transporte de las especies desde la fuente al sustrato, donde se pueden aplicar varios regímenes de flujo.

Etapa 3.- Crecimiento de la película sobre el sustrato.

El proceso que ocurre sobre el sustrato depende de la energía cinética de las especies que inciden sobre éste (la cual es del orden de 0.5 eV para evaporación) y de la temperatura del sustrato, ya que su variación afecta la estructura, composición y esfuerzos residuales en la película. Las diferentes etapas en la formación de una película, indican que la evaporación al vacío, involucra consideraciones termodinámicas, como por ejemplo, transiciones de fase. Con base en estas transiciones de fase, se puede obtener el equilibrio de la fase vapor de los materiales, así como los aspectos cinéticos de nucleación y crecimiento, los cuales son importantes en la evolución de la microestructura del depósito.

Un análisis de la teoría de la evaporación, indica que la rapidez de evaporación de la muestra, está dada por la ecuación de Hertz-Knudsen:

$$\left(\frac{dN_v}{A_s dt} = \alpha_v (2\pi M k_B T)^{-1/2} (p^* - p_s) \right) \quad (3.2.1)$$

Donde α_v es el coeficiente de evaporación, $dN_v/A_s dt$ es el número de moléculas que se evaporan desde una superficie de área A_s en un tiempo dt , p^* es la presión de vapor en equilibrio del evaporante en su superficie, p_s es la presión hidrostática actuando sobre la superficie, M es el peso molecular, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. α_v depende fuertemente de la limpieza de la superficie del evaporante y puede tener un valor igual a la unidad para superficies limpias. Para velocidades de depósito razonables (100-1000 nm/min), a una distancia de 20 cm desde la fuente al sustrato, la presión de vapor debe ser del orden de 10^{-2} torr. Por lo cual, la temperatura de la fuente se debe ajustar para obtener esta presión de vapor.

La direccionalidad de las moléculas del evaporante está dada por la ley de los cosenos de Knudsen. Holland [16] y Glang [17] han discutido la distribución teórica de vapor proveniente de un

punto, un alambre, una superficie pequeña, de fuentes tipo cilindro y tipo anillo. Para un caso ideal de depósito limpio de una fuente puntual emitiendo uniformemente hacia un sustrato plano, la velocidad de depósito varía como $\cos \theta_0 / r^2$ (ley de los cosenos de Knudsen), donde r es la distancia radial entre el sustrato y la fuente y θ_0 es ángulo entre el vector radial y la normal a la superficie del sustrato. Si s_0 y s son espesores de depósitos en el sustrato con una distancia perpendicular d_n desde la fuente de evaporación a una distancia horizontal x sobre la superficie del sustrato, entonces la distribución del depósito (suponiendo el mismo coeficiente de condensación) está dada por:

$$\frac{s}{s_0} = \frac{1}{\left[1 + (x/d_n)^2\right]^{3/2}} \quad (3.2.2)$$

Para evaporación desde una área pequeña, la velocidad de depósito sobre la superficie del sustrato, dispuesto paralelamente al área de evaporación, es proporcional a $\cos^2 \theta_0 / r^2$, y la distribución de espesores está dada por:

$$\frac{s}{s_0} = \frac{1}{\left[1 + (x/d_n)^2\right]^2} \quad (3.2.3)$$

En ambos casos, el espesor decrece casi un 10% para $x = d_n/4$. Cuando se consideran otros tipos de fuentes las expresiones para la distribución de espesores son más complejas. Por lo que, en el proceso de evaporación térmica, un aspecto que se debe tomar en consideración es ésta variación en el espesor de los depósitos. Algunas de las soluciones que se han dado a este problema, es mover el sustrato para lograr un flujo de vapor más uniforme o usar fuentes múltiples de formas especiales. Esto ha sido discutido con detalle en la literatura [16][17][18].

IMPLEMENTACION DE LOS PROCESOS DE EVAPORACION. Comúnmente los aparatos usados para evaporación consisten, en general, de una cámara de vacío para el depósito acoplada a un sistema de bombeo, fuente de potencia para evaporación, porta-sustratos, un dispositivo para calentar el sustrato, medidor de rapidez de depósito, etc.

CAMARA DE VACIO. La cámara de vacío puede ser de vidrio o de acero inoxidable. Cuando la cámara es de vidrio es importante proporcionar adecuada protección alrededor de la fuente de evaporación para evitar el calentamiento excesivo del vidrio de la cámara.

SISTEMAS DE BOMBEO. Para evitar la oxidación del material a depositar, en los procesos de evaporación térmica se requiere de bajas presiones. Por otro lado, la producción de gases durante la evaporación puede ser alta. Estos gases pueden ser resultado del propio proceso de evaporación, del calentamiento del sustrato, o bien, de la desorción desde las paredes de la cámara. La evacuación de esos gases se consigue mediante sistemas de bombeo. Los sistemas de bombeo se pueden formar

mediante diferentes combinaciones de los distintos tipos de bombas de vacío existentes, por ejemplo: bomba de difusión con bomba mecánica, bomba turbomolecular con bomba mecánica

PORTASUBSTRATOS Y CALENTADORES. El principal criterio de diseño del portasubstratos dentro de la cámara de evaporación, se basa en la uniformidad del espesor que se requiera del depósito, así como de la geometría de las partes que serán recubiertas. Para substratos planos el diseño puede ser muy simple. Además, se puede incorporar algún movimiento complejo para obtener una distribución de espesores uniforme, sobre un gran número de piezas pequeñas. El calentamiento del substrato se puede lograr mediante radiación, proveniente de alambres de metales refractarios o lámparas de cuarzo, los que actúan como fuentes de calor.

FUENTES DE EVAPORACION. En la clasificación de las fuentes de evaporación se considera el modo de calentamiento empleado para que el sólido o líquido evaporante pase a la fase vapor. Así, el calentamiento del evaporante puede ser por resistencia eléctrica, inducción, arco, haz de electrones o láser. El tipo de fuente de evaporación está determinado por el material que será evaporado, así como por la rapidez de depósito.

Para evitar contaminación y asegurar la pureza del depósito, es necesario fabricar los crisoles de evaporación con materiales cuya presión de vapor sea baja a la temperatura de operación. Además se debe evitar la posibilidad de la formación de aleaciones o de reacción química entre el material del crisol y el evaporante. Un fenómeno de calentamiento a menudo es acompañado por una reducción drástica del punto de fusión, y por lo tanto, lleva a la destrucción de la fuente. Las reacciones químicas involucran compuestos que, en general, producen contaminantes volátiles, que pueden ser incorporados en la película.

EVAPORACION DE COMPUESTOS, ALEACIONES Y MEZCLAS. Pocos compuestos inorgánicos, aleaciones o mezclas evaporan congruentemente, es decir sin separación de los elementos constituyentes.

Dichos elementos, que están presentes en el sólido o líquido, generalmente difieren en sus presiones de vapor. Consecuentemente la composición del vapor, y por lo tanto, la composición del condensado no es la misma que la del material fuente.

En principio los cambios composicionales asociados con la transición al estado gaseoso se pueden predecir de argumentos termodinámicos. En la práctica, sin embargo, los datos termoquímicos raramente son suficientes para describir cuantitativamente los procesos complejos que ocurren.

Entonces, la información empírica es la guía más confiable para determinar las condiciones experimentales adecuadas para producir las películas de composición deseada.

Este objetivo, no siempre se alcanza por evaporación directa, por lo cual se han desarrollado técnicas especiales, tales como: evaporación reactiva, evaporación desde dos fuentes, y evaporación súbita.

b) DEPOSITO DE COMPUESTOS COMO PELICULAS DELGADAS.

En la evaporación de metales, las especies predominantes en la fase gaseosa son los átomos aislados de metal, y solamente una pequeña fracción menor que el 0.1 % se asocia formando moléculas diatómicas. Aunque existen elementos como C, S, Se, Te, P, As y Sb, cuyos vapores consisten de moléculas poliatómicas. En la evaporación de compuestos, la transición a la fase gaseosa raramente ocurre sin cambios de las especies moleculares. Esto se ha establecido analizando, por espectroscopia de masas, los vapores de compuestos calentados en vacío. La evidencia muestra que la vaporización de los compuestos está acompañada por disociación o evaporación reactiva, o bien, sin disociación o evaporación directa, o ambos procesos.

Mientras que la evaporación directa no afecta la composición, la evaporación reactiva a menudo lo hace, si uno de los productos no es volátil. Este último caso representa descomposición térmica y hace impráctica la evaporación reactiva. Así, para el depósito de películas de algún compuesto desde una sola fuente de vapor, se requiere que el material entre a la fase vapor en forma de una molécula completa, o bien, si la disociación ocurre que los constituyentes sean igualmente volátiles. Si esta condición se satisface, entonces se tiene evaporación congruente.

EVAPORACION DIRECTA.

La transición más simple de un compuesto AB a la fase gaseosa se describe por la ecuación:



La energía libre de evaporación asociada con la evaporación de los elementos, es solamente una función de la temperatura y, por lo tanto, está dada por el valor normal $\Delta_r G^\circ(T)$, por lo que la presión de vapor del compuesto p_{AB} se expresa como

$$\log p_{AB}^* = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{4.575T} \quad p_{AB}^* \text{ m.atm} \quad (3.2.5)$$

Pocos compuestos evaporan de un modo simple, algunos ejemplos son: SiO, MgF₂, B₂O₃, GaF₃, y otros óxidos divalentes del grupo IV. Otro caso general que se presenta en la evaporación directa, es que el material pase al estado gaseoso con las moléculas fragmentadas, subsecuentemente los fragmentos se recombinan sobre el sustrato para reconstituir al compuesto. Entonces, la composición (relación de anión:cación) del depósito depende de varios factores, que incluyen a la velocidad de evaporación, la relación de los diferentes fragmentos moleculares en el vapor, la incidencia de moléculas de otros gases, presentes en el ambiente alrededor del sustrato, sobre la película, la movilidad de las especies adsorbidas en la superficie del sustrato (la cual depende de la energía cinética y la temperatura del sustrato), el tiempo de residencia de dichas especies sobre la superficie del sustrato, para reconstituir el compuesto, y las impurezas presentes sobre el sustrato. Por ejemplo, se ha determinado que la evaporación directa de Al₂O₃, resulta en un depósito deficiente en oxígeno con una composición Al₂O_{3-x}. Esta deficiencia de oxígeno se produce por la presencia de O₂ dentro de la cámara de evaporación.

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS PELICULAS EVAPORADAS.

Las propiedades físicas y químicas de las películas dependen fuertemente de su microestructura. La cual está determinada por las condiciones usadas en el proceso de depósito. En el caso de películas depositadas por evaporación térmica, las principales variables son:

- a) -La naturaleza del sustrato
- b) -La temperatura del sustrato durante el depósito
- c) -La velocidad del depósito
- d) -El espesor del depósito
- e) -El ángulo de incidencia del vapor sobre el sustrato

f).- La presión y naturaleza de los gases en el ambiente de la cámara de depósito durante el proceso de evaporación.

La influencia de los parámetros del proceso sobre el crecimiento de la película se entiende en términos de su efecto sobre la movilidad de las especies adsorbidas sobre la superficie del sustrato y densidad de nucleación. Así como por factores termodinámicos y cinéticos que determinan las diferentes reacciones químicas que ocurren en el sustrato, especialmente en el caso de depósito de películas de compuestos.

c) SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA FORMACION DE PELICULAS DELGADAS DE SOLIDOS MOLECULARES POR EVAPORACION TERMICA AL VACIO.

DESCRIPCION GENERAL DEL SISTEMA.

Un diagrama esquemático del sistema de evaporación térmica para el depósito de películas delgadas de diversos materiales, se muestra en la figura 3.2.1.

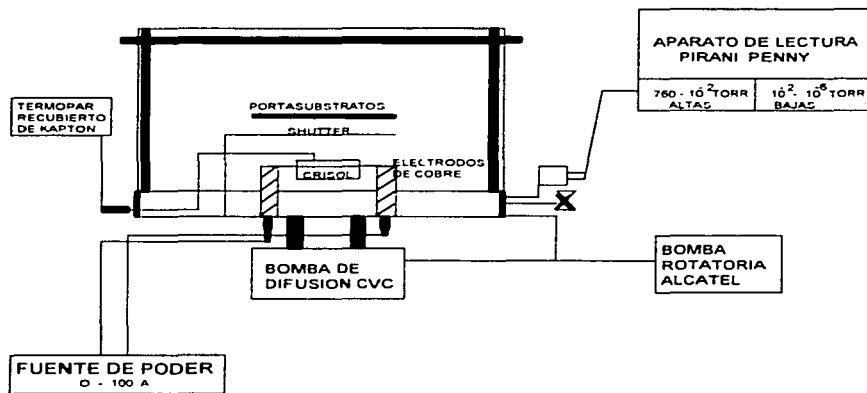


FIG. 3.2.1. SISTEMA DE EVAPORACION TERMICA PARA EL DEPOSITO DE PELICULAS DELGADAS.

Este sistema fue el que se utilizó para la preparación de las películas de sólidos moleculares, que son el objeto del presente trabajo. Un requisito indispensable en la preparación de dichas películas fue el de que los compuestos evaporados no deben de modificar su estructura y su composición química. Por lo cual, se tomaron en consideración los siguientes factores:

i) TIPO DE CRISOL UTILIZADO EN LA EVAPORACION.

Debido a que los materiales que se depositarían, estaban en forma de polvos, el crisol de molibdeno utilizado debía tener una geometría especial. Para evitar que granos de polvo fueran expulsados desde el crisol durante la evaporación, el crisol está formado por una caja, a la que se le coloca, como tapa, una lámina de molibdeno que tiene una serie de perforaciones pequeñas, después se tiene una segunda tapa del mismo material que tiene una sola perforación al centro de su superficie. Este conjunto permite obtener la evaporación del material en forma molecular. Las películas depositadas muestran espesores uniformes. Un esquema de este tipo de crisol se muestra en la figura 3.2.2.

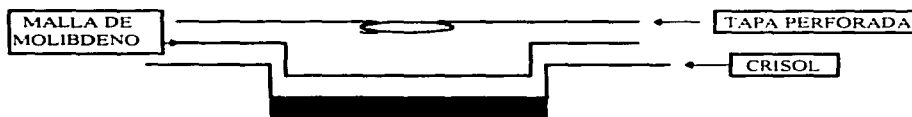


FIG 3.2.2. CRISOL PARA LA PREPARACION DE PELICULAS DELGADAS

ii) TAMAÑO DE PARTICULA DEL POLVO DE LA MUESTRA

Para obtener películas con espesor uniforme, fue necesario efectuar una molienda del material. En general, los materiales se obtienen de la síntesis en forma de granos, al intentar evaporar el material en esta forma se observó que se obstruían las perforaciones pequeñas de la lámina de molibdeno, lo que determinó la necesidad de la molienda de esos granos.

iii) RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO DE LA MUESTRA.

Otro de los factores importantes fue el control de la temperatura del crisol durante la evaporación. En pruebas preliminares se observó que una alta tasa de calentamiento del crisol producía la descomposición química del compuesto, además de que hacía difícil controlar la temperatura de evaporación adecuada. Es decir, una temperatura en la que se obtuviera evaporación, pero menor que aquella de descomposición determinada previamente mediante las mediciones de análisis termo-gravimétrico. Por lo cual, la temperatura del crisol se midió durante todo el proceso mediante un termopar de chromel-alumel recubierto con Kapton (material con punto de fusión de 400 °C, lo que evita la contaminación de las películas).

PREPARACION DE SUBSTRATOS

Las películas de sólidos moleculares se depositaron sobre varios sustratos para una evaporación dada. Los sustratos usados fueron vidrio Corning 7059 con los electrodos metálicos previamente depositados, vidrio Corning 7059 desnudo y obleas de silicio mono-cristalino. Las características de las obleas de silicio son: semiconductor tipo-n, con orientación (100), con

resistividad de $200 \Omega \cdot \text{cm}$, pulidas por una cara y de espesor $25 \mu\text{m}$. Los sustratos usados fueron de $1.25 \times 2.5 \text{ cm}$, en todos los casos. Antes del depósito de las películas, los sustratos de vidrio fueron sometidos a un régimen de limpieza, hecho en base a esquemas establecidos [19][20]. El proceso consiste en lo siguiente:

- a).- Desengrasado de los sustratos durante 5 minutos en tricloroetileno, con agitación ultrasónica a temperatura ambiente.
- b).- Agitación ultrasónica durante 5 minutos en metanol a temperatura ambiente
- c).- Agitación ultrasónica durante 5 minutos en acetona a temperatura ambiente.
- d).- Enjuague de los sustratos en metanol con agitación ultrasónica durante 5 minutos a temperatura ambiente
- e).- Secado de los sustratos sopleteados con N_2 ultrapuro

Las obleas de silicio mono-cristalino se limpiaron siguiendo el siguiente proceso

- 1.- Inmersión de 10-15 seg. en solución "P" (15 ml de HF al 49%, 10 ml de NH_4OH al 70% y 300 ml de H_2O) a temperatura ambiente
- 2.- Enjuague con agua deionizada ($18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$) circulante a temperatura ambiente
- 3.- Secado de las obleas sopleteadas con N_2 ultrapuro

El objetivo de la limpieza de los sustratos es que la superficie del vidrio Corning quede libre de grasa. Para el silicio monocristalino es dejarlo libre de grasa y contaminantes iónicos y metálicos, como el Na, además de remover el óxido nativo que se forma en la superficie del silicio. Para el crisol de molibdeno utilizado se aplica el siguiente tratamiento de limpieza

- 1.- Se sumerge en un baño de acetona a temperatura ambiente, durante 30 minutos con agitación ultrasónica.
- 2.- Enjuague en metanol con agitación ultrasónica durante 10 minutos a temperatura ambiente
- 3.- Secado del crisol sopleteado con N_2 ultrapuro.

OPERACION DEL SISTEMA DE DEPOSITO. El procedimiento de operación del sistema de evaporación para la obtención de las películas delgadas fue el siguiente

Se limpiaron previamente las paredes de la cámara de evaporación con acetona para evitar la contaminación de las películas. Los electrodos para evaporación se lavaron en HCl diluido, para evitar la incorporación de impurezas iónicas. Se coloca el polvo del compuesto en el crisol y se colocaron los sustratos en el portamuestras. La distancia entre el crisol y los sustratos fue de 10 cm, con el "shutter" puesto sobre el crisol a una distancia aproximada de 5 cm.

Se evacúa la cámara hasta que la presión sea del orden de 10^{-6} torr, se procede al calentamiento del crisol, registrando su temperatura (variable para cada sólido molecular) para evitar un sobrecalentamiento del material. Se observa un incremento en la presión de la cámara hasta 3×10^{-4} torr, en este momento se retira el shutter y se inicia el depósito sobre los sustratos, cuando la presión vuelve a decrecer termina el depósito

Mediante este proceso fue posible obtener películas de sólidos moleculares, los cuales no han sido reportados en la literatura. Cabe remarcar que se hicieron, al menos, tres evaporaciones de cada compuesto, para comprobar su reproducibilidad.

La caracterización estructural de las películas obtenidas se realizó mediante las siguientes técnicas: Elipsometría, Espectroscopia IR, Rayos x. La caracterización óptica mediante mediciones de Espectroscopia UV-Vis. La caracterización eléctrica se realizó mediante mediciones de I vs. V y $\ln I$ vs. $1/kT$.

REFERENCIAS

- [1] Torrance J.B. "Molecular Metals", H. Plenum, New York. (1979) p.p. 7-14.
- [2] (a) Saito G.; Ferraris J.P. Bull. Chem. Soc. Jap. **53** (1980) 2141. (b) Wheland R.C. J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 3926. (c) Torrance J.B. Acc. Chem. Res. **12** (1979) 79.
- [3] Diaz A.F., Kanazawa K., Castillo J.J., Logam J.A. In: Conductive Polymers (Ed. Seymour R.B.) Plenum Press New York (1981) p. 149
- [4] Curtis, N.F., Coord. Chem. Rev., **3** (1968) 3.
- [5] Curtis, N.F., J. Chem. Soc., (1960), 4409; N. F. Curtis and D.A. House, Chem Ind. (London), **42** (1961) 1708.
- [6] Curtis, N.F., Inorg. Synth., **18** (1978) 5
- [7] Curtis, N.F., Curtis, Y.M. and Powell, H. J. K., J. Chem. Soc. (A) (1966) 1013
- [8] Warner, L.G., Ross, N.J. and Busch, D.H., J. Am. Chem. Soc., **90** (1968) 6938., **89** (1967) 703.
- [9] Curtis, N.F. and Curtis, Y.M., J. Chem. Soc. (A) (1966) 1653
- [10] Warner, L. G. and Busch, D.H., J. Am. Chem. Soc., **91** (1969) 4092
- [11] Warner, L.G. and Busch, D.H., Coordination Chemistry, Papers Presented in Honor of Professor John C. Bailar, Jr., Plenum Press, New York, (1969)
- [12] Hanack, M. and Metz, J., J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 828
- [13] Weber J. H.; Busch, D.H. Inorg. Chem. **4** (1965) 472.
- [14] Taube, R.; Drews, H.; Ducl-Hiep, T.Z. Chem. **9** (1969) 115
- [15] (a) Crumbliss A. L.; Gaus, P. L. Inorg. Chem. **15** (1976) 757 (b) D.D.; Haim, A.; Wilmarth, W. K., J. Inorg. Nucl. Chem. **21** (1961). (c) Chadwick, B. M., Sharp, A.G. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **48** (1966).
- [16] Holland, L., "Vacuum Deposition of Thin Films," Chapman and Hall, London 1957.
- [17] Glang R., in "Handbook of Thin Film Technology" (L. Maissel and R. Glang, eds.) McGraw Hill, New York, (1970).
- [18] Ehrlich, H., J. Vac. Sci. Technol. **A6**(1) (1968) 134
- [19] Rosler, R. S., Solid State Technol., **20** (1977) 63.
- [20] Fountain, G.G., Rudder, R.A., Hattangady, S.V. and Markunas, R. J., J. Apply. Phys. **63**(9) (1988) 4744.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

En el capítulo II se describieron los principios de operación de las técnicas empleadas en esta investigación para la caracterización química, estructural y eléctrica de los sólidos moleculares obtenidos.

En esta sección se describe el procedimiento seguido para la caracterización química y estructural de los polvos resultantes de la síntesis, los resultados obtenidos de la caracterización y mediciones de conductividad eléctrica hecha a las películas de los sólidos moleculares, así como en pastillas de algnos de ellos

4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION QUIMICA.

a) IDENTIFICACION DE LOS MODOS DE VIBRACION DE GRUPOS FUNCIONALES EN LOS DIFERENTES SOLIDOS MOLECULARES

Considerando que el objetivo en esta investigación fue obtener moléculas planas unidas entre ellas por moléculas con capacidad de transferencia de carga fraccionada formando apilamientos ordenados, se consideró que el espectro IR de los compuestos obtenidos bajo estas condiciones deberían mantener ciertas bandas características de los grupos funcionales que forman las moléculas antes de reaccionar.

El análisis de los espectros en el infrarrojo permite confirmar la presencia o ausencia de enlaces esperados en los productos. Algunas absorciones de los reactivos se observan con pequeñas modificaciones en la magnitud de la frecuencia de vibración o en la forma y correlación de las bandas correspondientes. En ningún caso se obtiene simplemente la suma de los espectros que sería indicativo de una mezcla. Así que este análisis permite en una primera aproximación, determinar la presencia o ausencia de enlaces o grupos de enlaces esperados

Los espectros de todos los complejos estudiados se obtuvieron con un espectrofotómetro Nicolet Magna-IRsm 750, de la muestra sólida en pastilla sobre ventana de KBr. A continuación se dan los resultados obtenidos de la caracterización por IR.

{[Ni(meso-Me₆[14]-4,11-dienoN₄)(C₁₄H₆O₄).2H₂O]} = [(meso-5,7,7,12,14,14-hexametil-4,11-dieno-1,4,8,11-tetraazaciclootetradeca Ni(II))]2,6.-di-hidroxiantraquinonato-dihidro

En la figura 4.1.1 se muestra el espectro infrarrojo del [Ni(meso-Me₆[14]-4,11 dieno N₄)](ClO₄);

En la figura 4.1.2 se muestra el espectro infrarrojo del ácido antrafláxico C₁₄H₆O₄.

En la figura 4.1.3 se muestra el espectro infrarrojo del complejo

[Ni(meso-Me₆[14]-4,11-dienoN₄)(C₁₄H₆O₄).2H₂O].

Para la interpretación del espectro IR del complejo formado se compararon los diferentes espectros. Esta es como sigue:

La primera absorción que aparece en el rango (3000-2000 cm⁻¹) del espectro del complejo obtenido es una banda ancha que presenta varios hombros. Esta posición y esta forma corresponden a vibraciones de alargamiento ν(O-H) y ν(N-H) debidas a la presencia de aguas de cristalización, y a la coordinación de los nitrógenos que así adquieren un carácter tipo amonio. Las múltiples bandas que se presentan como absorciones débiles entre 3448 cm⁻¹ y 2875 cm⁻¹ son debidas a los alargamientos de los enlaces ν(C-H) y ν(CH₃) según referencia [1].

En la zona que comprende los 1700 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} , aparece una absorción doble de intensidad media en 1631 cm^{-1} y otra fuerte a 1558 cm^{-1} que se asignan a las absorciones por alargamiento del grupo carbonilo $\nu(\text{C}=\text{O})$ y al grupo imina coordinado $\nu(\text{C}=\text{N})$. Generalmente las quinonas muestran la absorción del carbonilo en una banda débil y una fuerte cerca a los 1675 cm^{-1} según referencia [2]. La posición y la forma de este conjunto de bandas es diferente al observado para cada uno de los componentes, es decir, deben de estar presentes enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{N}$ en ambientes ligeramente diferentes a los de los componentes iniciales. Más adelante se presentan absorciones difíciles de asignar, pero características de los enlaces esperados y relacionadas con los componentes iniciales. La banda de flexión de tijera para $\delta(\text{CH}_2)$ absorbe en 1498 cm^{-1} las bandas de flexión para $\delta(\text{CH}_2)$ aparecen en 1447 cm^{-1} la antisimétrica y a 1353 cm^{-1} la simétrica (posiblemente traslapada con la señal de $\nu(\text{C}-\text{N})$) con un ligero corrimiento con respecto al espectro de IR del $[\text{Ni}(\text{meso-Me}_2[14]-4,11\text{-dieno } \text{N}_4)](\text{ClO}_4)_2$, las bandas en 1306 cm^{-1} y 1078 cm^{-1} corresponden a la absorción por alargamiento de $\nu(\text{C}-\text{O})$ según referencia [2]. Por otro lado, la banda característica de alargamiento del ion perclorato $\nu(\text{ClO}_4^-)$ que está presente en el espectro IR del $[\text{Ni}(\text{meso-Me}_2[14]-4,11\text{-dieno } \text{N}_4)](\text{ClO}_4)_2$ a 1101 cm^{-1} y 623 cm^{-1} respectivamente, no se presenta en el complejo obtenido, como es de esperarse por la sustitución de este anión por el de la 2,6-dihidroxiantraquinona.

En la región entre los 1000 cm^{-1} y 500 cm^{-1} predominan las absorciones por flexión correspondientes al grupo $\delta(\text{CH})$ en 736 cm^{-1} según referencia [3].

De la interpretación del espectro IR del complejo formado, se puede concluir que en el complejo se presenta la 2,6 dihidroxiantraquinona y la tetraaza de Ni con ligeros cambios, además la ausencia de la señal del ion perclorato $\nu(\text{ClO}_4^-)$ en el espectro del complejo formado, confirma que la reacción entre el $[\text{Ni}(\text{meso-Me}_2[14]-4,11\text{-dieno } \text{N}_4)](\text{ClO}_4)_2$, y el ácido antraflavico, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, se lleva a cabo.

TABLA DE ASIGNACIONES:

TABLA 4.1.1 BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS EN EL
 $[\text{Ni}(\text{meso-Me}_2[14]-4,11\text{-dieno } \text{N}_4)](\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

CENTRO cm^{-1}	ASIGNACION
3448-3200	$\nu(\text{O-H})$ $\nu(\text{N-H})$ [6]
2875-3066	$\nu(\text{CH})$ $\nu(\text{CH}_2)$ [1]
1631,1558	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu(\text{C}=\text{N})$ [2]
1498	$\delta(\text{CH}_2)$ flexión de tijera [1]
1447,1353	$\delta(\text{CH}_2)$ deformación simétrica y antisimétrica [2]
1306,1078	$\nu(\text{C}-\text{O})$ [2]
736	$\delta(\text{CH})$ [3]

ν = alargamiento.

δ = deformación.

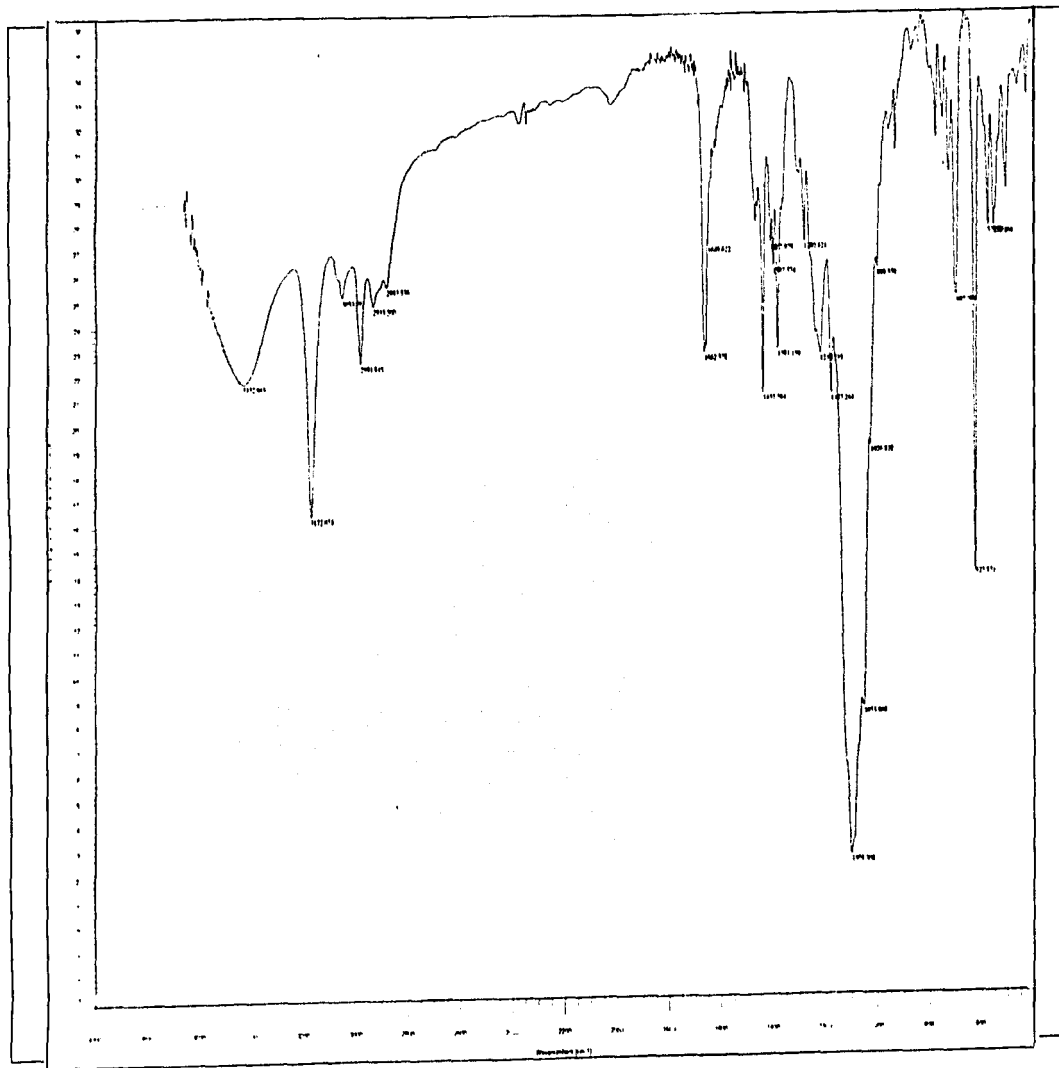


FIG 4 1 1 ESPECTRO en el IR DEL [N(meso-Me₂)¹⁴]-4,11 dieno N₂) (ClO₂)₂

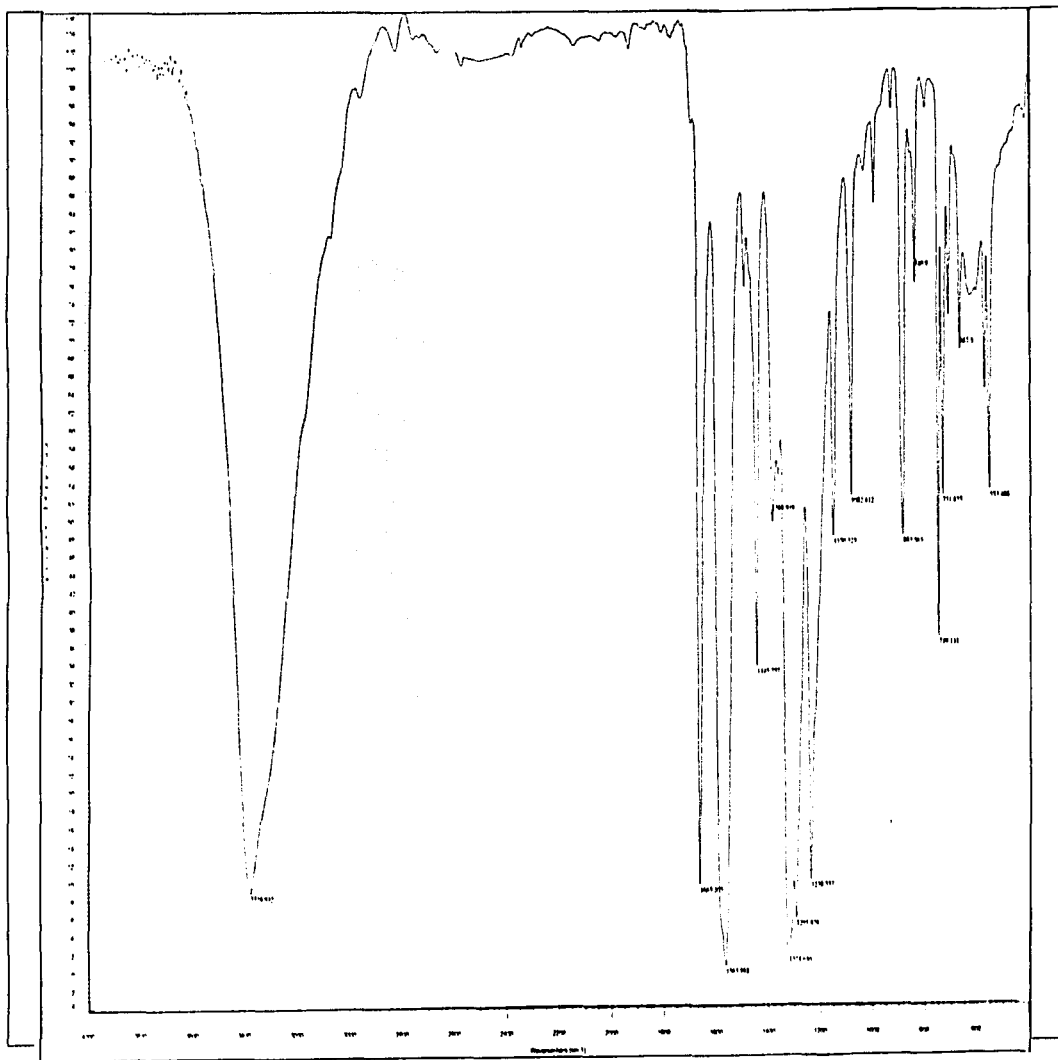


FIG 4 1 2 ESPECTRO en el IR DEL C₁₄H₁₀ (ácido antracénico)

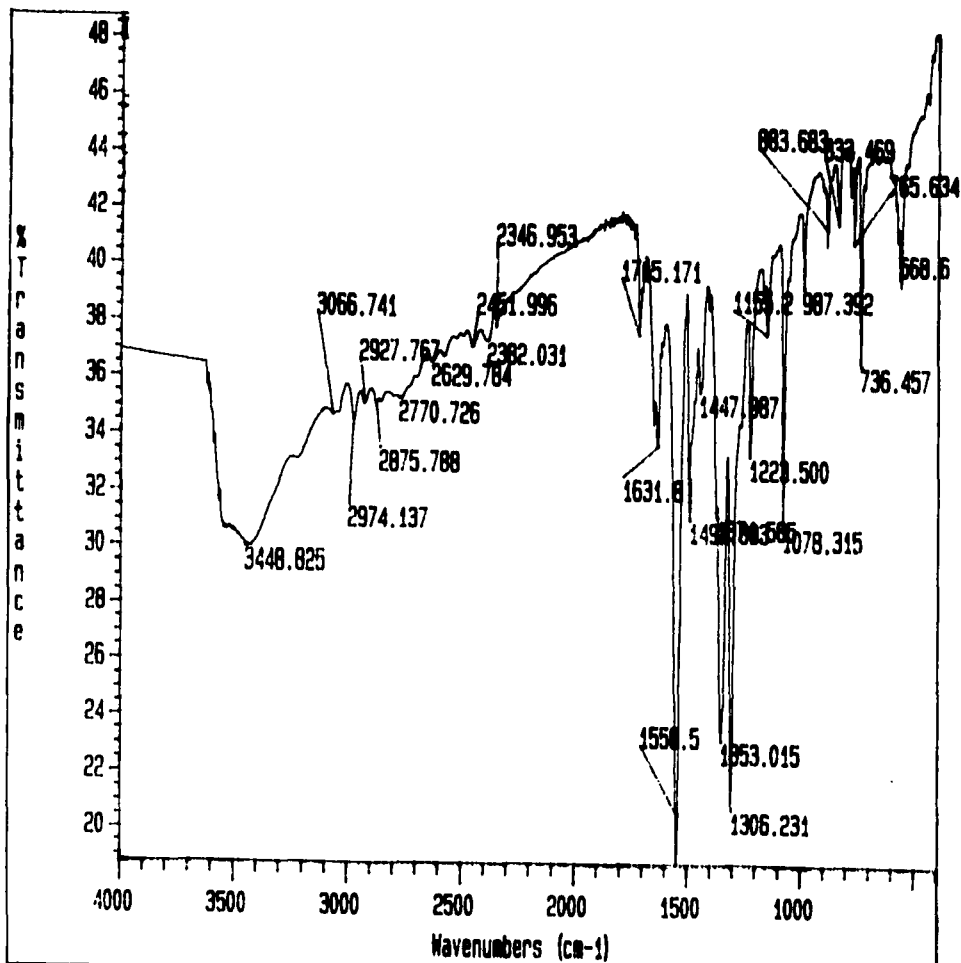


FIG 4 1 3 ESPECTRO en el IR DEL [Ni(meso-Me₄[14]-4-11-dieno N₄)(C₄H₈O)₂]·2H₂O

{[Ni(rac-Me₆[14] ano N₄.2H₂O)(C₁₄H₆O₄)] = [(racemico-5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8-tetraazacicotetradecano Ni(II))]2,6,-di-hidroxiantraquinonato dihidro.

En la figura 4.1.4 se muestra el espectro en el infrarrojo del [Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)](ClO₄)₂.

En la figura 4.1.2 se muestra el espectro en el infrarrojo del ácido antrafláxico C₁₄H₆O₄.

En la figura 4.1.5 se muestra el espectro en el infrarrojo del complejo formado [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄.2H₂O)(C₁₄H₆O₄).

Para la interpretación del espectro IR del complejo formado, se compararon los diferentes espectros. Esta es como sigue:

Las bandas en 3249 cm⁻¹ 3192 cm⁻¹ indican absorción por alargamiento de la función amina primaria ν(NH), ésta es característica del Ni(2)⁺ según referencia [4]; dos bandas en 2972 cm⁻¹ y 2883 cm⁻¹ son debidas a la vibración por alargamiento para el grupo metilo ν(CH₃), según referencia [1]. Esto significa la presencia de estos grupos en el complejo formado. En esta región también se observa que la fuerte absorción del alargamiento de ν(OH) presente en el espectro IR de la antraquinona en 3300 cm⁻¹, está ausente ya que los alargamientos para (OH) libres aparecen entre 3700 cm⁻¹ y los 3500 cm⁻¹, entonces para el espectro del complejo formado, se observa una absorción a 3427 cm⁻¹ que se le puede asignar al alargamiento del ν(OH) asociado por puentes de hidrógeno a otros OH según referencia [5], sin embargo, esta misma absorción también podría corresponder al alargamiento simétrico del agua según referencia [6], además la presencia de agua se confirmó del análisis elemental practicado al compuesto, sección 3.1d.

En la zona que comprende los 1600 cm⁻¹-500 cm⁻¹ aparece una absorción a 1637 cm⁻¹ y otra a 1545 cm⁻¹ que pueden ser asignadas a la absorción por alargamiento del grupo carbonilo ν(C=O), ya que generalmente las quinonas muestran la absorción del carbonilo cerca a los 1675 cm⁻¹ en una banda débil y una fuerte si hay dos carbonilos en un anillo según referencia [2], esto puede significar la presencia de la antraquinona como parte del complejo formado; las banda de flexión de tijera para δ(CH₂) aparece en 1477 cm⁻¹; las bandas de absorción por flexión para δ(CH₃) aparecen en 1438 cm⁻¹ la antisimétrica y a 1331 cm⁻¹ la simétrica, con un ligero corrimiento con respecto al espectro IR del [Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)](ClO₄)₂; las bandas en 1308 cm⁻¹ y 1080 cm⁻¹ corresponden a la absorción por alargamiento de ν(C-O) según referencia [2]. Para esta región también se observa la ausencia de la banda característica de alargamiento del ion perclorato ν(ClO₄⁻) que está presente en el espectro IR del [Ni(rac-Me₆[14]anoN₄)](ClO₄)₂ en 1093 cm⁻¹ y 624 cm⁻¹ respectivamente según referencia [4].

En la región entre los 1000 cm⁻¹ y 500 cm⁻¹ predominan las absorciones por flexión correspondientes al grupo δ(CH) en 735 cm⁻¹ y las absorciones por flexión del grupo δ(CH=CH) a 626 cm⁻¹, según referencia [3]. La absorción a 564 cm⁻¹ se puede asignar a la absorción por alargamiento ν(NiO) según referencia [6].

De la interpretación del espectro IR del complejo formado, se pudo concluir que en la estructura del complejo se presenta la antraquinona y la tetraaza de Ni con ligeros cambios además la ausencia de la señal del ion perclorato ν(ClO₄⁻) en el espectro del complejo formado, confirma que la reacción entre [Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)](ClO₄)₂ y la 2,6 hidroxiantraquinona (C₁₄H₆O₄) se llevó a cabo.



TABLA DE ASIGNACIONES:

**TABLA 4.1.2 BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS EN EL
[Ni(rac-Me₆[14] ano N₄.2H₂O)](C₁₄H₆O₄).**

BANDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN
3427	ν(OH) asociado por puentes de hidrógeno a otros OH [5],[6].
3249, 3192	ν(NH) [4].
2972,2883	ν(CH ₂) [1].
1637,1545	ν(C=O) [2].
1477	δ(CH ₂) flexión de tijera [1].
1438,1331	δ(CH ₂) deformación simétrica y antisimétrica [2].
1308,1080	ν(C-O) [2].
735	δ(CH) [3].
626	δ(CH=CH) [3].
564	ν(NiO) [6].

ν = alargamiento.

δ = deformación.

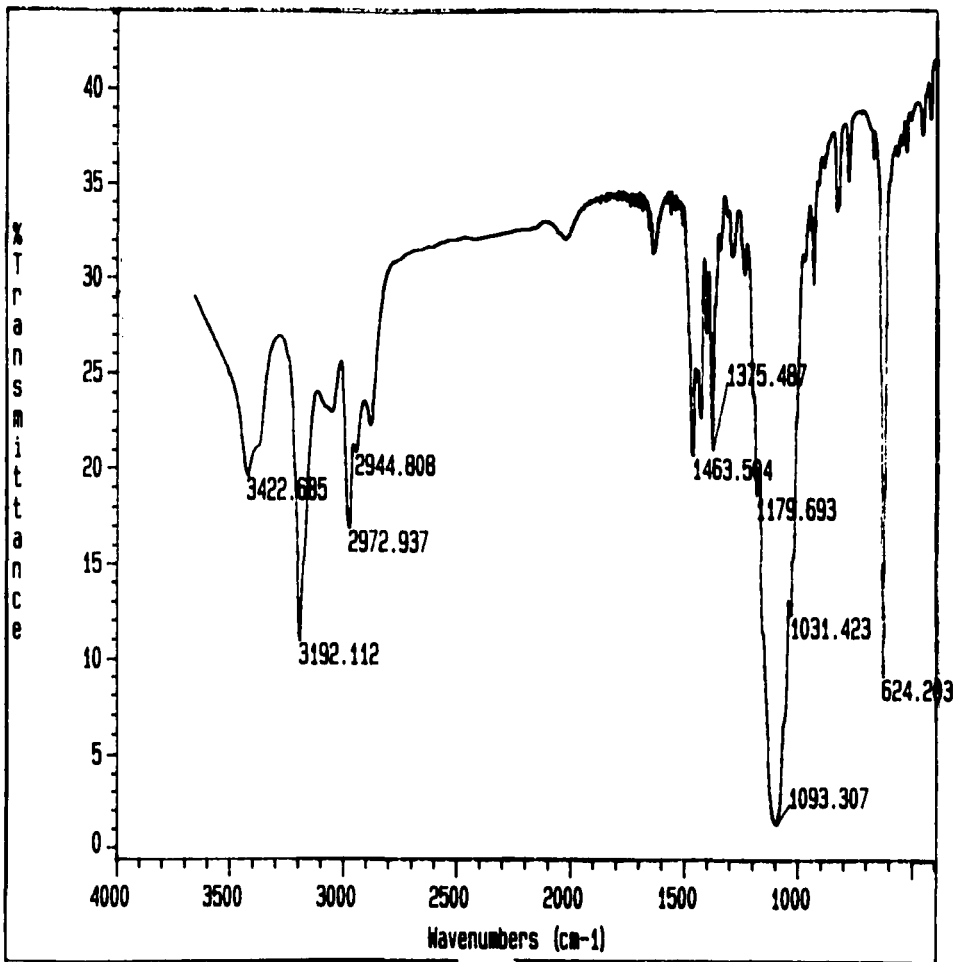


FIG 414 ESPECTRO en el IR DE [N(rac-Me₄ |14 |anoN₂)](ClO₄)₂

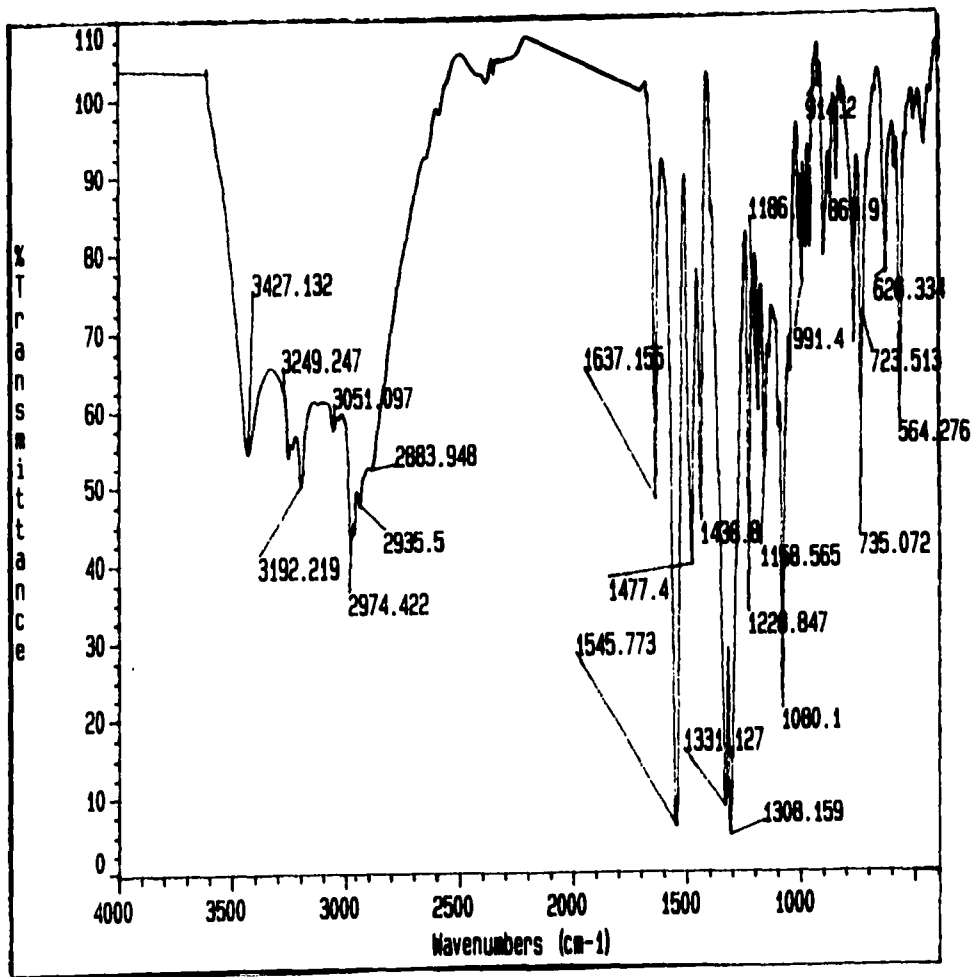


FIG 4 1 SEPECTRO en el IR DEL [N(rac-Me₄[14]) ano N, 2H₂O (C₁₁H₁₆O₄)

[Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11-dienoN₄)(C₁₄H₈O₄).2H₂O] = [(racémico-meso-5,7,7,12,14,14-hexametil-4,11-dieno-1,4,8,11-tetraazacicloitetradeca Ni(II))]2,6-di-hidroxiantraquinonato-dihidro.

En la figura 4.1.6 se muestra el espectro en el infrarrojo del Ni(rac-mesoMe₆[14]diene N₄)(ClO₄)₂.

En la figura 4.1.2 se muestra el espectro en el infrarrojo del ácido antrafláxico C₁₄H₈O₄.

En la figura 4.1.7 se muestra el espectro en el infrarrojo del complejo formado

[Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11-dieno N₄)(C₁₄H₈O₄).2H₂O].

Para la interpretación del espectro IR del complejo formado se compararon los diferentes espectros. Esta es como sigue:

A 3432 cm⁻¹ se presenta la absorción por alargamiento para el ν(OH), tal vez asociado por puentes de hidrógeno a otros OH según referencia [5], esta misma absorción también podría corresponder al alargamiento simétrico del OH del agua según referencia [6], en 3250 cm⁻¹ se presenta un hombro que puede estar asociado a ν(N-H) según referencia [2], entre 3000 cm⁻¹ y 2500 cm⁻¹ se observan múltiples y debiles absorciones que pueden corresponder a la absorción por alargamiento de los enlaces ν(C-H) y ν(CH₃) según referencia [1].

Dos absorciones una media en 1682 cm⁻¹ y otra mas fuerte a 1627 cm⁻¹ pueden ser asignadas a las absorciones por alargamiento del grupo carbonilo ν(C=O), según referencia [2]; en esta zona además se observa la ausencia de la banda característica de alargamiento del ion perclorato ν(ClO₄⁻) presente en el espectro IR del Ni(rac-mesoMe₆[14]diene N₄)(ClO₄)₂ en 1097 cm⁻¹ y 623 cm⁻¹ respectivamente según referencia [4]; las bandas por absorción por flexión para δ(CH₃) aparecen en 1440 cm⁻¹ la antisimétrica y a 1336 cm⁻¹ la simétrica con un ligero corrimiento con respecto al espectro del Ni(rac-mesoMe₆[14]diene N₄)(ClO₄)₂; la banda presente en 1086 cm⁻¹ podría corresponder a la absorción por alargamiento de ν(C-O) según referencia [2].

La banda en 742 cm⁻¹ corresponde a la absorción por flexión del enlace δ(CH); la banda en 771 cm⁻¹ es para los grupos metilenos δ(-(CH₂)_n-) en donde n=2, según referencia [1], la absorción a 573 cm⁻¹ se puede asignar a la absorción por alargamiento ν(NiO) según referencia [6].

De la interpretación del espectro IR del complejo formado, se pudo concluir que en la estructura del complejo se presenta la 2,6 hidroxiantraquinona y la tetraaza de Ni con ligeros cambios además la ausencia de la señal del ion perclorato ν(ClO₄⁻) en el espectro del complejo formado, confirma que la reacción entre [Ni(rac-mesoMe₆[14]diene N₄)(ClO₄)₂] y ácido antrafláxico C₁₄H₈O₄, se llevó a cabo.

TABLA DE ASIGNACIONES

TABLA 4.1.3. BANDAS CARACTERISTICAS OBTENIDAS EN EL

[Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11-dieno N₄)(C₁₄H₈O₄).2H₂O].

ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACION
3432	ν(OH) asociado por puentes de hidrógeno a otros OH [5],[6].
3250	ν(N-H) según referencia [2].
3000- 2500	ν(CH), ν(CH ₃) [1].
1682, 1627	ν(C=O) [2].
1440, 1336	δ(CH ₃) deformación simétrica y antisimétrica [2].
1086	ν(C-O) [2].
742	δ(CH) [1].
771	δ(-(CH ₂) _n -) donde n = 2 [1].
573	ν(NiO) [6].

ν = alargamiento.

δ = deformación.

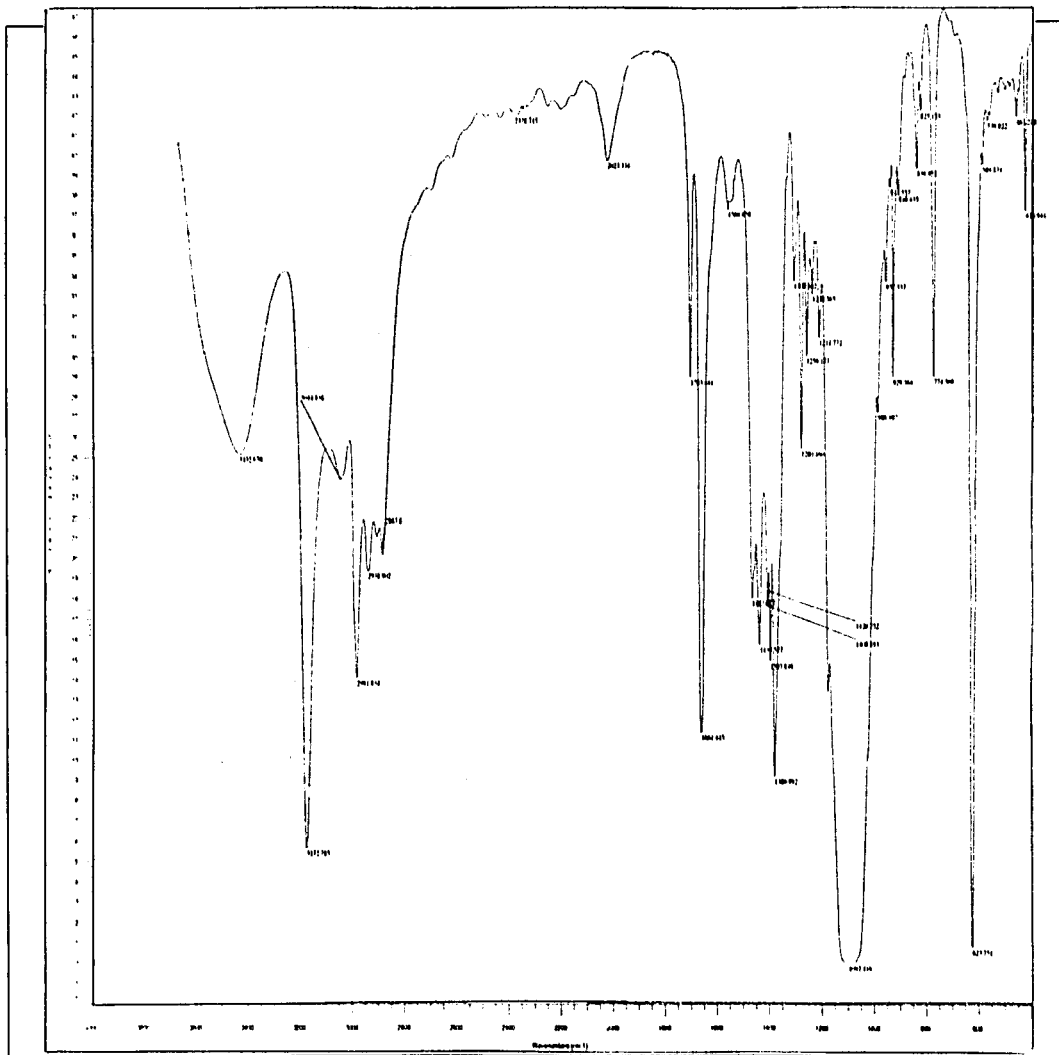


FIG 4 1 6 ESPECTRO en el IR DEL Ni((rac-meso Me₂[1,4]dieno N₂)) (CLO₂)₂;

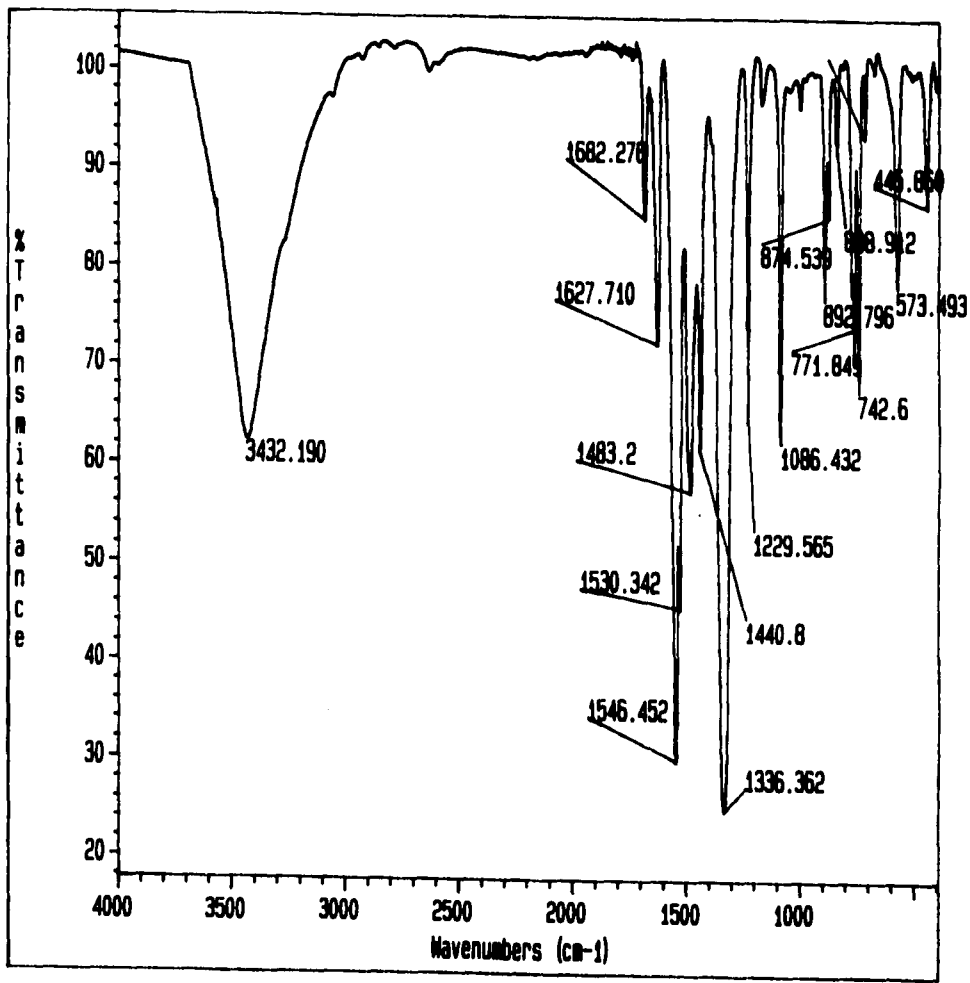


FIG 4 1 7. ESPECTRO en el IR DEL [Ni(rac-mesoMe₄)(14H,11dieno)N₂](C₁₀H₈O₂)₂H₂O.

{ FeCo(CN)(C₁₄H₆O₄)} = 1 TETRABENZO-TETRAAZA-PORFIRINA-CIANO ANTRAFLAVATO.

En la figura 4.1.8 se muestra el espectro en el infrarrojo de Ftalocianina de cobalto cianurada FtCoCN₂.

En la figura 4.1.2 se muestra el espectro en el infrarrojo del ácido antraflávic C₁₄H₆O₄.

En la figura 4.1.9 se muestra el espectro en el infrarrojo del complejo formado FtCo(CN)(C₁₄H₆O₄)

Para la interpretación del espectro del complejo formado se compararon los diferentes espectros. Esta es como sigue:

La banda ancha centrada a 3423 cm⁻¹ está relacionada con vibraciones ν(OH), según referencia [5], en este caso por su forma está relacionada con humedad. Las absorciones a 2630cm⁻¹ y 2588 cm⁻¹ corresponden a las absorciones por alargamiento del enlace ν(C-H) según referencia [7]; la banda de absorción por alargamiento en 2158 cm⁻¹ corresponde al grupo ν(C≡N) característica para grupos terminales CN enlazados a Co (III) según referencia [8] esto significa la presencia de este grupo como parte del complejo formado, la débil banda presente a 1683 cm⁻¹ podría corresponder a la absorción por alargamiento del grupo ν(C=N) según referencia [3]; la absorción a 1629 cm⁻¹ y 1530 cm⁻¹ pueden ser asignadas a la absorción por alargamiento del grupo carbonilo ν(C=O), ya que generalmente las quinonas muestran la absorción del carbonilo en una banda débil y una fuerte si hay dos carbonilos en un anillo cerca a los 1675 cm⁻¹ según referencia [2], esto significa la presencia de la antraquinona como parte del complejo formado; la banda de absorción por alargamiento para ν(C-N), está presente en el complejo formado en 1333 cm⁻¹ según referencia [2]. La banda en 1086 cm⁻¹ corresponde a la absorción por alargamiento de ν(C-O) según referencia [2].

La absorción por flexión fuera del plano para el grupo δ(CH) para anillos aromáticos se presenta entre 675 cm⁻¹ y 870 cm⁻¹, en el espectro del complejo formado está presente en 761 cm⁻¹ y las absorciones por flexión del grupo δ(CH=CH) a 572 cm⁻¹, según referencia [7].

El análisis del espectro IR del complejo formado sugiere que la reacción entre Ftalocianina de cobalto cianurada FtCoCN₂, y la 2,4 hidroxiantraquinona (C₁₄H₆O₄) se obtuvo, también se pudo concluir que en la estructura del complejo formado se presenta la 2,6 hidroxiantraquinona (C₁₄H₆O₄)²⁻ y la Ftalocianina de cobalto cianurada FtCoCN, como iones.

TABLA DE ASIGNACIONES

TABLA 4.1.4. BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS EN EL FtCo(CN)(C₁₄H₆O₄).

ONDA, cm ⁻¹	ASIGNACION
3423	ν(OH) asociado con agua [5].
2630, 2588	ν(C-H) [7].
2158	ν(C≡N) [8].
1683	ν(C=N) [3].
1629, 1530	ν(C=O) [2].
1333	ν (C-N) [2].
1086	ν(C-O) [2].
761	flexión fuera del plano δ(CH) [7].
572	δ(CH=CH) [7].

ν = alargamiento.

δ = deformación.

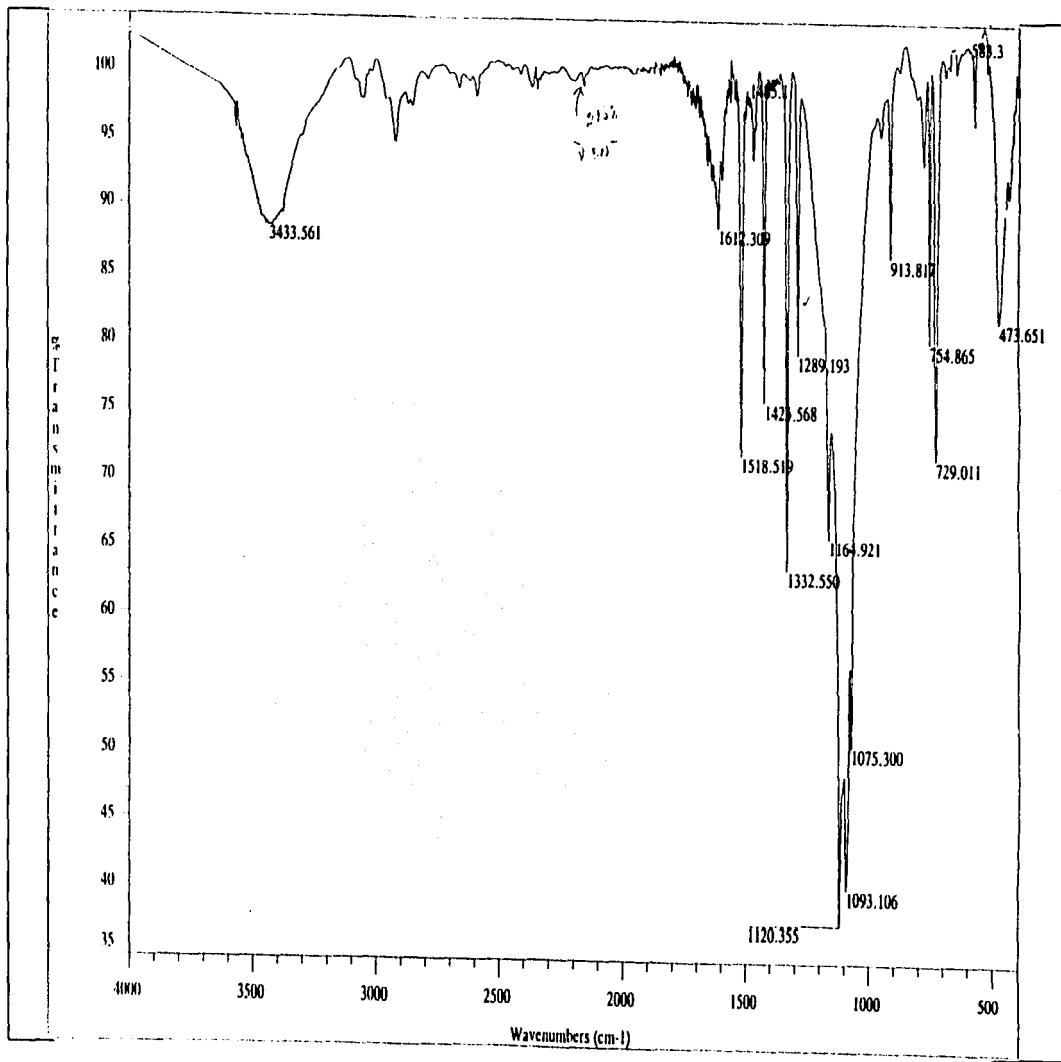


FIG 4 1 B ESPECTRO en el IR DEL FICo(CN)₂

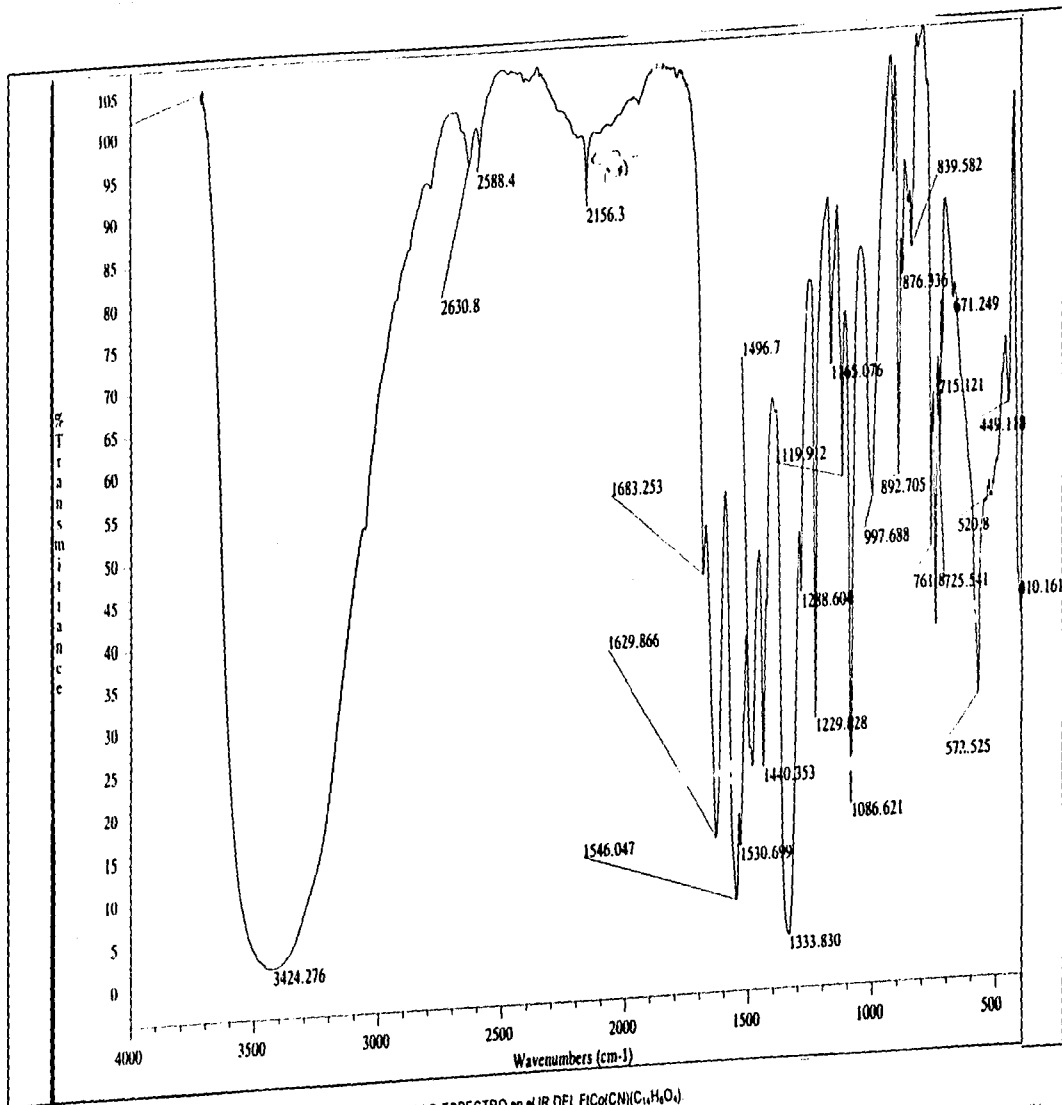


FIG 4.1.9 ESPECTRO en el IR DEL FICQ(CN)(C₁₂H₁₆O₄)

{Ni(rac-Me₆[14]anoN₄)(C₂S₂O₂).2(ClO₄)} = [(racemico-5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8-tetraazaciotetradecano Ni(II))ditióxalato, perclorato.

En la figura 4.1.4 se muestra el espectro en el infrarrojo del [Ni(rac-Me₆[14]anoN₄)(ClO₄)₂].

En la figura 4.1.10 se muestra el espectro en el infrarrojo de la sal Dipotásica del Acido Ditióxálico C₂S₂O₄K₂.

En la figura 4.1.11 se muestra el espectro en el infrarrojo del complejo formado

[Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)(C₂S₂O₂).2(ClO₄).

Para la interpretación del espectro del complejo formado se compararon los diferentes espectros. Esta es como sigue:

Dos bandas de absorción en 3270 cm⁻¹ y 3190 cm⁻¹ indican absorción por alargamiento de la función amina primaria ν(NH) esta es característica del complejo Ni(2)⁺ según referencia [4]; dos bandas presentes en 2967 cm⁻¹ y 2876 cm⁻¹ son debidas a la vibración por alargamiento para el grupo metilo ν(CH₃) según referencia [1], esto significa la presencia de estos grupos en el complejo formado, la banda presente en 3423 cm⁻¹ podría corresponder a la absorción por alargamiento para el ν(OH), asociado por puentes de hidrógeno a otros OH según referencia [5]; dos bandas en 1647 cm⁻¹ y 1577 cm⁻¹ se pueden asignar al grupo carbonilo ν(CO), atribuido a la presencia de la forma resonante del ion carboxilato debido a la ionización según referencia [1]; las bandas de absorción por flexión para δ(CH₃) aparecen en 1465 cm⁻¹ la antisimétrica y a 1375 cm⁻¹ la simétrica según referencia [2]; en 1310 cm⁻¹ aparece una débil señal correspondiente a la absorción por alargamiento del grupo ν(C=S), presente en el espectro IR de la sal dipotásica del ácido ditióxálico C₂S₂O₄K₂. Esto podría significar que la reacción química entre [Ni(rac-Me₆[14]anoN₄)(ClO₄)₂] y la sal dipotásica del ácido ditióxálico K₂C₂S₂O₄ se obtuvo, ya que en esta zona también se observa la banda de absorción por alargamiento característica de del ion perclorato ν(ClO₄⁻) que está presente en el [Ni(rac-Me₆[14]anoN₄)(ClO₄)₂] en 1093 cm⁻¹ y 624 cm⁻¹ respectivamente según referencia [4] y que en el complejo formado se presentan en 1089 cm⁻¹ y 626 cm⁻¹ respectivamente; la débil banda presente en 887 cm⁻¹ corresponde a la absorción por flexión del δ(C-C) referencia [1].

De la interpretación del espectro IR del complejo formado, se pudo concluir que en la estructura del complejo está presente el ion ditióxálico como puente entre dos complejos de Ni que aumentan su número de coordinación de 4 a 6 dando el color característico de esa coordinación y los iones perclorato restantes neutralizan las dos cargas aún no neutralizadas por el ditióxalato.

Ni(2)⁺ = [Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)]²⁺

TABLA DE ASIGNACIONES

TABLA 4.1.5 BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS EN EL

[Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)(C₂S₂O₂).2(ClO₄).

ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACION
3270, 3190	ν(NH) [4].
3423	ν(OH) asociado por puentes de hidrógeno a otros OH [5].
2967, 2876	ν(CH ₃) [1].
1647, 1577	δ(CO) [1].
1465, 1375	δ(CH ₃) deformación simétrica y antisimétrica [2].
1310	ν(C=S) [6].
1089, 626	ν(ClO ₄ ⁻) [4].
887	δ(C-C) [1].

ν = alargamiento.

δ = deformación.

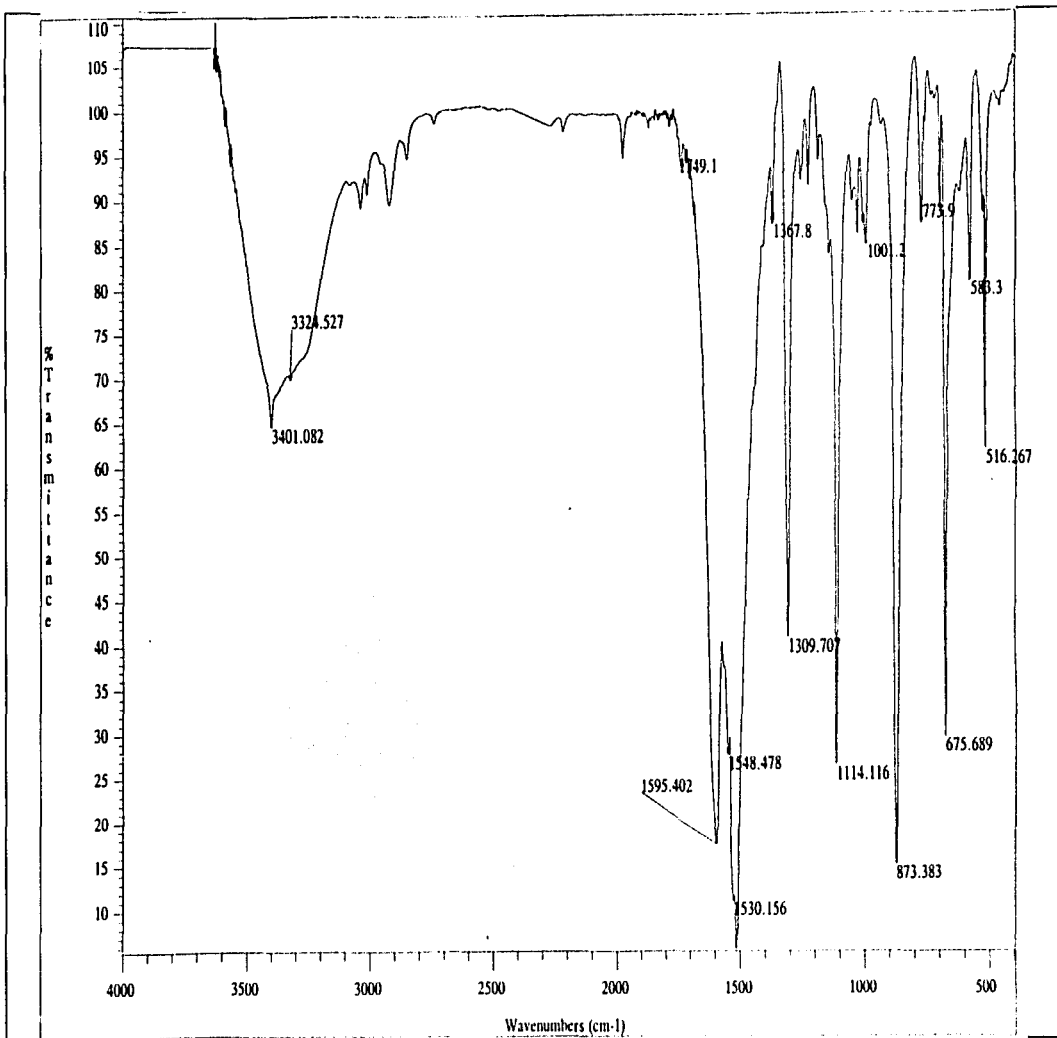


FIG 4.1.10 ESPECTRO en el IR DEL $C_3S_2O_6K_2$

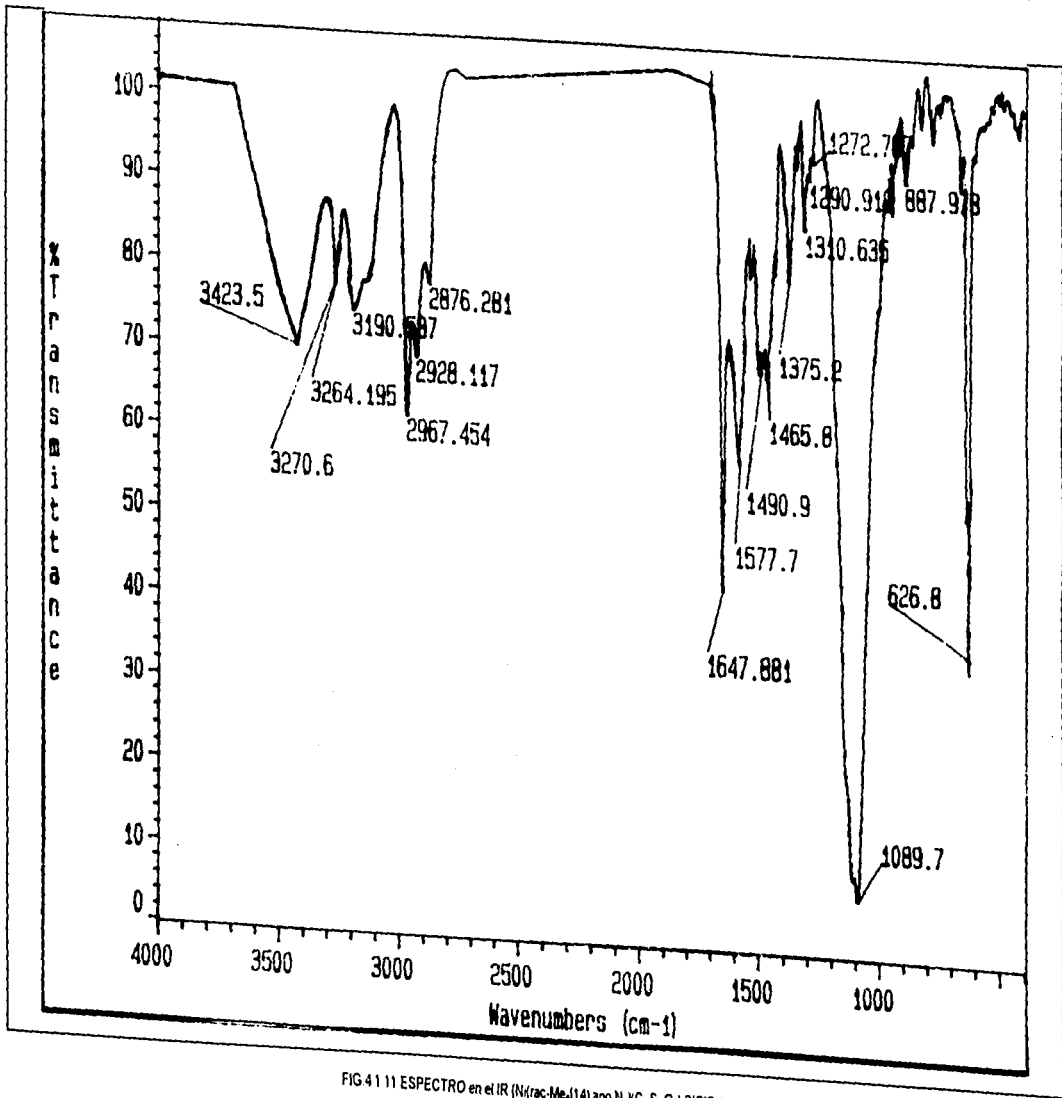


FIG.41 11 ESPECTRO en el IR (N-(rac-Me₄)14) ano N₄(C₇S₂O₂)₂(ClO₄)

b) ANALISIS DE LOS TERMOGRAMAS DE LOS DIFERENTES SOLIDOS MOLECULARES.

Las curvas termogravimétricas de todos los complejos estudiados se obtuvieron con un analizador termogravimétrico General V4.1C DuPont 2100. Las condiciones para todos ellos fueron como sigue: mg de masa de la muestra (variable para cada sólido molecular), en una atmósfera con un flujo de gas N₂ fueron calentados a una velocidad de 10°C/min.

COMPLEJO [Ni(meso-Mes₃[14] 4,11diene N₃)(C₁₄H₈O₄)₂H₂O.

Al sólido se le realizó un análisis termogravimétrico.

La figura 4.1.12 (termograma TGA) muestra que la pérdida de masa toma lugar en tres etapas, la primera pérdida de masa (3.11%) ocurre en el intervalo entre 102°C y 213.54°C, la que se debe a la liberación de 2 moléculas de H₂O (calculado 2.94%). La segunda pérdida en masa (12.54%) ocurre en el intervalo 213.54-315.47°C, debida a la pérdida de dos moléculas de CO y una molécula de agua (calculado 12.09%). La última pérdida de masa inicia aproximadamente en 482.77°C y se debe a la descomposición del compuesto.

El porcentaje restante (14.10%) presente aún a 725°C se debe, probablemente, al Ni como óxido NiO del compuesto, al que le correspondería un porcentaje calculado del (12.10%).

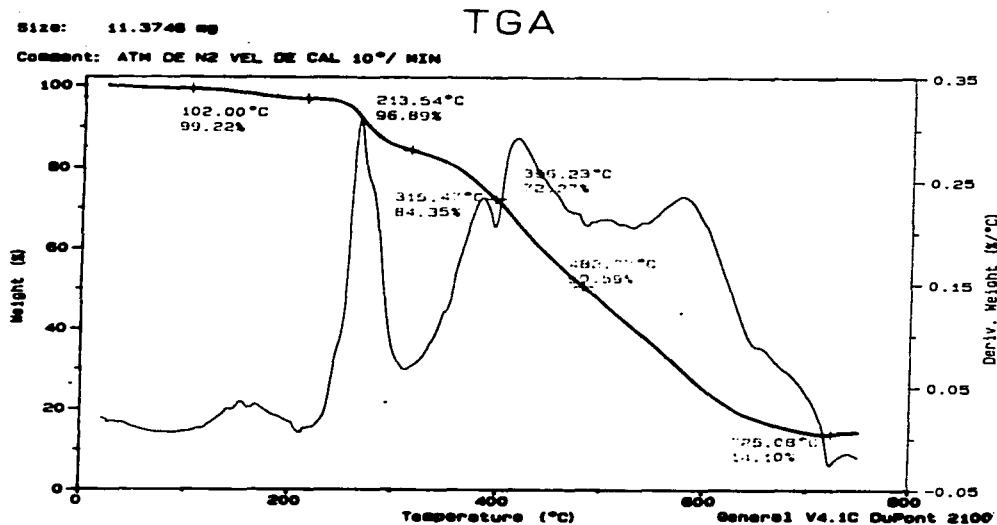


FIG. 4.1.12. TGA DEL [Ni(meso-Mes₃[14] 4,11diene N₃)(C₁₄H₈O₄)₂H₂O

COMPLEJO [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄.2H₂O)(C₁₁H₆O₂)

Al sólido se le realizó un análisis termogravimétrico.

La fig. 4.1.13 (termograma TGA) muestra que la pérdida de masa toma lugar en tres etapas, la primera pérdida de masa (10.52%) ocurre entre 65.97°C y 124.87 °C, la que se debe a la eliminación de 2 moléculas de monóxido de carbono (calculado 9.12%). La segunda pérdida de masa (14.7%) ocurre en el intervalo de 315-367 °C, debido a la eliminación de dos moléculas de agua y probablemente dos moléculas de N₂ (calc. 14.9%). La última pérdida de masa inicia aproximadamente en 367°C y se debe a la descomposición del complejo. El porcentaje restante (28.14%) presente aún a 606.12°C se debe, probablemente, al Ni del complejo y parte del residuo del ligante que no sufrió combustión total.

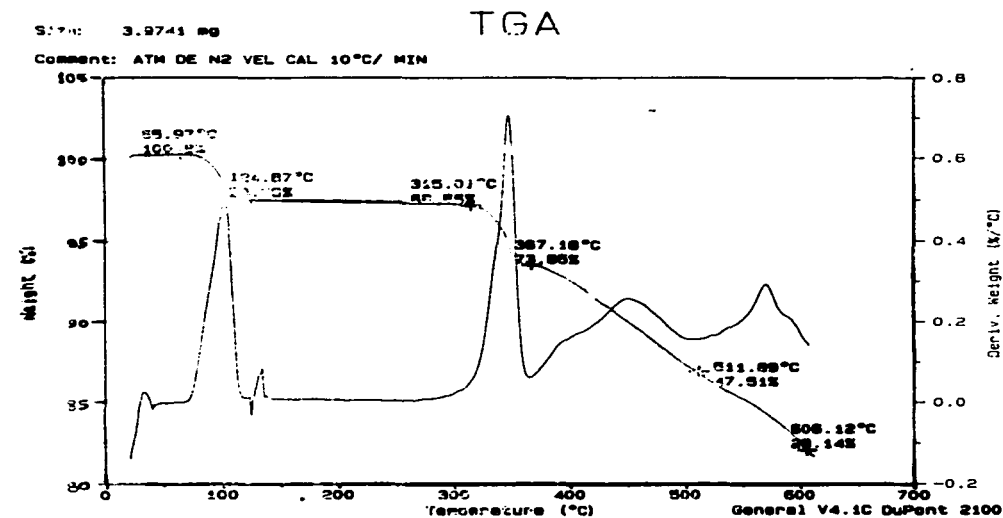


FIG. 4.1.13. TGA DEL [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄.2H₂O)(C₁₁H₆O₂).

COMPLEJO [Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11diene N₄)(C₁₁H₆O₄).2H₂O.

Al sólido se le realizó un análisis termogravimétrico.

La fig. 4.1.14 (espectro TGA) muestra que la pérdida de masa toma lugar en tres etapas, la primera pérdida de masa (2.27%) ocurre entre 27.57°C y 104.49°C esta se debe probablemente a la eliminación de una molécula de agua (calc.1.88%). La segunda pérdida de masa (11.74%) que ocurre en el intervalo de 104.49°C y 421.80°C, se debe a la eliminación de cuatro moléculas de monóxido de carbono (calc.11.74%). La última pérdida de masa que muestra el espectro inicia en 421.80°C, se debe a la etapa final de descomposición del complejo, pero no se puede identificar mas allá de 500° C, ya que esta temperatura fué el limite alcanzado y se observa que aún se mantiene el 83.91% de la masa.

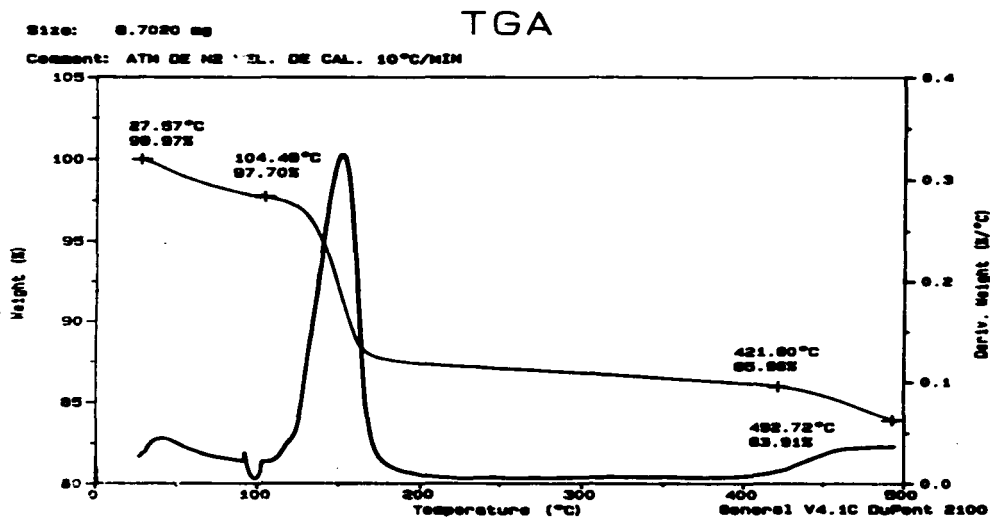


FIG. 4.1.14. TGA DEL [Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11diene N₄)(C₁₁H₆O₄).2H₂O.

COMPLEJO $\text{FeCo}(\text{CN})(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$.

Al sólido se le realizó un análisis termogravimétrico.

La fig. 4.1.15 (termograma TGA) muestra que la primera pérdida de masa (17.37%) ocurre en el intervalo de 29°C y 130°C , ésta es debida a la liberación de cuatro moléculas de CO (calculado 13.41%), en la segunda pérdida de masa que ocurre en el intervalo de 130°C y 421°C se libera el radical CN (calculado 3.11%) y se inicia la descomposición del complejo que continúa hasta temperaturas mayores a los 421.36°C debido a que a la temperatura de 503.5°C se observa en el espectro que aún se mantiene el 73.68% de la masa.

TGA

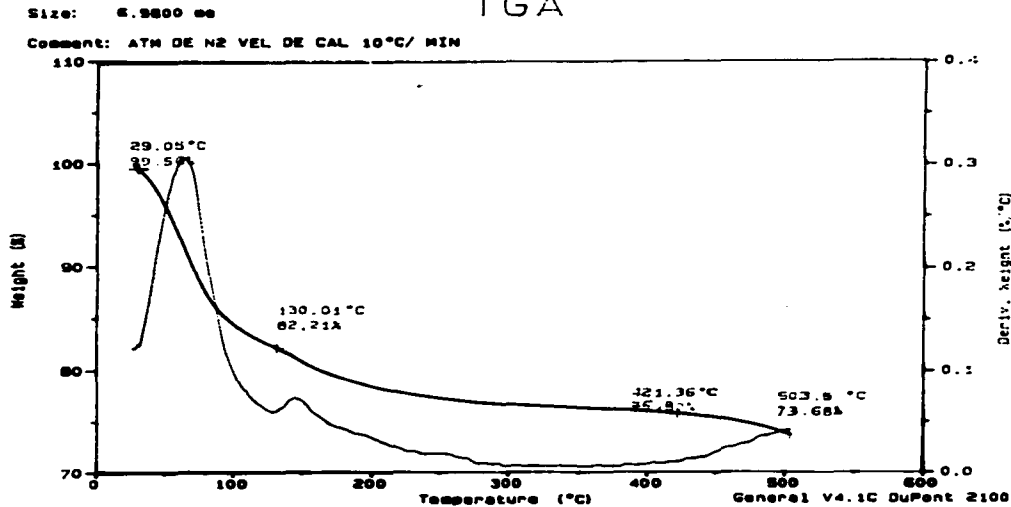


FIG. 4.1.15. TGA DEL $\text{FeCo}(\text{CN})(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)$.

COMPLEJO [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)](C₂S₂O₂).(2ClO₄).

Al sólido se le realizó un análisis termogravimétrico.

La fig. 4.1.16 (el termograma TGA) muestra que la pérdida de masa toma lugar en tres etapas, la primera pérdida de masa (16.66%) ocurre en el intervalo de 230.56°C - 299.56°C, debida a la pérdida de dos moléculas de óxido de azufre SO (calc.14.58%). La segunda pérdida de masa (14.71%) ocurre en el intervalo de 299.56°C - 353.64°C, se debe a la pérdida de tres moléculas de monóxido de carbono (calculado 12.76%), y la última pérdida de masa que inicia en 354°C se debe a la descomposición del complejo que continúa a temperaturas mayores a 401.24°C ya que a esta temperatura se observa en el termograma que aún se mantiene el 57.41% de la masa.

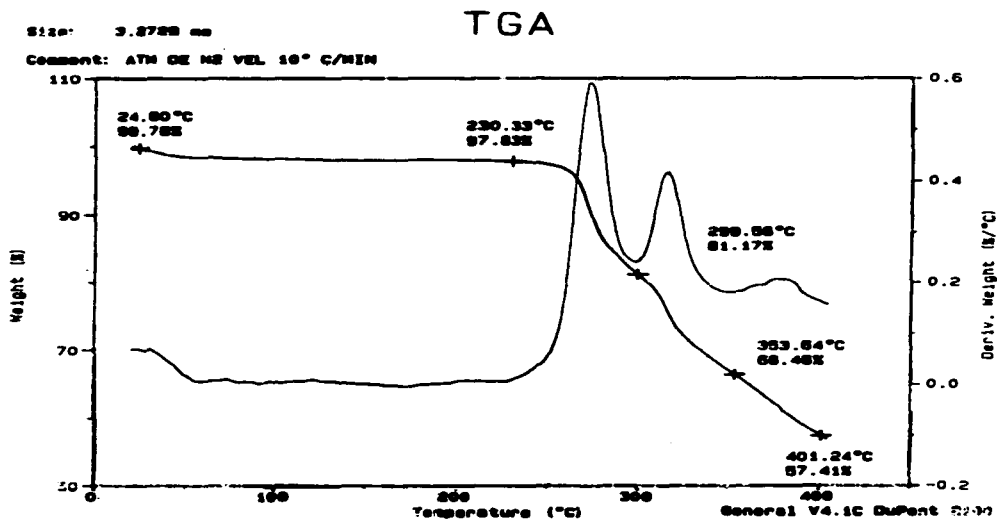


FIG. 4.1.16. TGA DEL [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)](C₂S₂O₂).(2ClO₄).

**c) RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS CRISTALOGRAFICOS.
DIFRACCION DE RAYOS X EN MONOCRISTAL.**

Para los complejos en donde fue posible preparar monocristales se escogió el mejor cristal. El monocristal se montó y se selló en un capilar de vidrio de paredes delgadas, se centró ópticamente sobre el goniómetro de un difractómetro Siemens P₄/P_c. Los parámetros experimentales usados para la colección de datos y el refinamiento de la estructura se presentan en la tabla 4.1.6. los compuestos. (1) [Ni(meso-Me₆[14] 4.11diene N₄)(C₁₄H₆O₄)₂.2H₂O. (2) [Ni(rac-Me₆[14]ano N₄.2H₂O)(C₁₄H₆O₄). (3) [Ni(meso-Me₆[14] 4.11diene N₄)(C₁₄H₆O₄).2H₂O. En las tablas 4.1.7, 4.1.8, y 4.1.9, se enlistan las cordenadas posicionales atómicas para los átomos diferentes al hidrógeno de los sólidos moleculares (1), (2), (3). Todas las estructuras se resolvieron por el método directo en un paquete SHELXTL PLUS (versión PC), programa de colección de datos XScans: versión 2.1b X-Ray Single Crystal Analysis System, Siemens 1994.

TABLA 4.1.6. DATOS CRISTALOGRAFICOS Y PARAMETROS EXPERIMENTALES PARA LA COLECCION DE DATOS DE LOS COMPUESTOS (1), (2), (3).

COMPLEJO			
Formula Molecular	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ Ni O ₄	C ₂₄ H ₁₆ N ₄ Ni O ₁₄	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ Ni O ₆
Peso Molecular	596.1	925.7	655.4
Sistema Cristalino	monoclinico	triclinico	monoclinico
Temp. K	293	298	293
Grupo Espacial	C2/c	P $\bar{1}$	P2/c
Constantes de Celdas			
a.(A) Å	10.131 (9)	9.708 (2)	8.787 (2)
b.(B) Å	16.979 (3)	9.798(1)	9.765 (2)
c.(C) Å	16.658 (6)	11.790(3)	20.797(4)
α .(°)		95.540 (0)	
β .(°)	91.94 (2)	92.080 (0)	91.22 (2)
γ .(°)		91.110 (0)	
F(000)	1257.6	490	688
Volumen de la celda Å ³	2864 (2)	1115.2 (4)	1724.1 (4)
Z	4	1	2
D _{calc} . gcm ⁻³	1.383	1.378	1.262
μ_{cal} mm ⁻¹	0.724	0.506	0.610
Tipo de Barrido	$\theta/2\theta$	ω	$\theta/2\theta$
Radiación	monocromador de	grafito Mo, K α	($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Máxima dimensión del cristal, mm.	0.02 x 0.18 x 0.26	0.66 x 0.16 x 0.08	0.40 x 0.10 x 0.08
Color: Hábito	rojo, irregular	rojo, agujas	rojo, irregular
2 θ max. (°)	50	45	50
Reflexiones observadas ^b	1152(F > 4.0 σ (F)).	1794(F > 3.0 σ (F)).	1301(F > 4.0 σ (F)).
R ^a	.1665	.0914	.2194
R _w ^a	.1023	.0663	.3656
Diferencia final.map.(max)(e/Å ³)	+ 0.79, - 0.52	+ 0.44, - 0.31	+ 0.95 - 0.92

$$R^a = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$$

^bCorrecciones: Polarización y absorción de Lorentz.

$$R_w = \left[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2 \right]^{1/2}$$

COMPLEJO (1) (C_{30.000} H₁₆N₄ Ni O₅):

Para la obtención de la estructura molecular y cristalina del complejo (1) se empleó un cristal con dimensiones 0.02 x 0.18 x 0.26 mm, se utilizó un difractómetro Siemens P₄/P_c con radiación de MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) monocromada con grafito cristalino altamente orientado. Los parámetros de la red se obtuvieron de 2720 reflexiones centradas con $3.0 < 2\theta < 50.0$, 2522 reflexiones independientes, el intervalo de los índices fue de $0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 20$, $-19 \leq l \leq 19$, la forma de barrido $\theta/2\theta$ con velocidad variable, de 4 a 30.00°/min en ω y amplitud 1.06°, tres reflexiones estándar detectadas cada 297 reflexiones.

El átomo de níquel fue localizado de un mapa de Patterson y el resto de los átomos diferentes al hidrógeno, desde un mapa de diferencias de Fourier (ΔF). Los átomos de hidrógeno metílico se forzaron a ser portados sobre sus átomos de carbono, los átomos de hidrógeno enlazados a heteroátomos (N.O) se localizaron sobre mapas de ΔF en ambientes avanzados, refinándose los parámetros de posición, y para los átomos de hidrógeno unidos a carbono con un factor de temperatura isotrópico fijo de $U_{iso} = 0.08 \text{ \AA}^2 10^3$.

R final = 0.1665 y $R_w = 0.1023$ para 1152 reflexiones con $F > 4.0\sigma(F)$. Los factores de dispersión se obtuvieron de las tablas internacionales de Cristalografía de Rayos x. en la tabla 4.1.7 se enlistan las coordenadas posicionales para el sólido molecular (1) de todos los átomos diferentes del hidrógeno.

TABLA 4.1.7. COORDENADAS ATÓMICAS ($\times 10^4$) X, Y, Z; COEFICIENTE ISOTRÓPICO DE DESPLAZAMIENTO ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) PARA EL SÓLIDO MOLECULAR (1).

Ni (1)	0	6798(1)	2500	22(1)
N (4)	1865(7)	6810(6)	2294(4)	29(3)
N (1)	474(7)	6875(6)	3607(4)	28(3)
C (7)	-238(10)	6859(8)	4211(6)	35(4)
C (3)	2590(9)	6630(7)	3068(6)	33(4)
C (6)	-1699(10)	6663(7)	4158(6)	32(4)
C (5)	2228(9)	6276(6)	1621(6)	28(4)
C(10)	1638(12)	5446(7)	1718(6)	44(4)
C(8)	239(12)	7052(7)	5053(6)	46(5)
C(15)	1343(11)	10002(7)	321(7)	32(4)
C(2)	1903(10)	7068(6)	3704(6)	32(4)
C(13)	477(11)	9435(7)	574(6)	33(4)
C(17)	3088(11)	9421(7)	1163(6)	37(4)
C(9)	3731(10)	6239(7)	1563(7)	45(4)
C(12)	876(12)	8871(7)	1159(7)	47(5)
C(16)	2654(11)	9982(7)	614(6)	39(4)
O(19)	1675(8)	11133(5)	-479(5)	56(3)
O(18)	2592(8)	8322(5)	1964(5)	72(4)
C(11)	2216(13)	8836(7)	1458(8)	51(5)
C(14)	939(11)	10600(7)	-262(7)	40(4)
O(1M)	84(26)	7085(12)	7215(11)	93(8)
C(1M)	412(62)	6726(43)	6909(32)	53(17)

El sólido molecular $C_{30.4000} H_{36} N_4 Ni O_5$ (1) pertenece al grupo espacial $C2/c$. Sistema cristalino monoclinico, red de bravais C (centrado unicamente en la cara definida por los ejes a y b); grupo puntual $2/m, C_{2h}$, el cual tiene como simetria minima además del elemento identidad E, un eje de rotación C_2 o σ como su elemento de simetria.

Una perspectiva del complejo (1) se muestra en la figura 4.1.17 en esta figura se observa que está presente el ligando "Ni(1,7-CT)" que ha sido caracterizado por cristalografía de Rayos X por Curtis [9] que supone que el ligando meso puede coordinarse con sus átomos donadores en un solo plano.

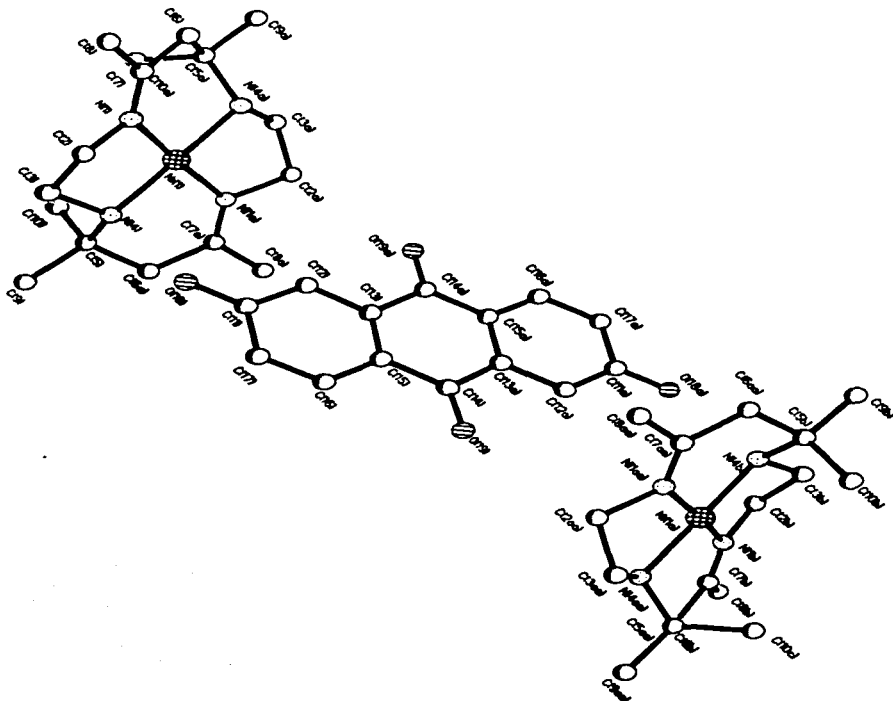


FIG. 4.1.17 PERSPECTIVA DE LA MOLECULA DEL COMPLEJO (1).

En la figura 4.1.17 que da una gráfica del catión y el anión que forman al sólido molecular (1). Se observa que el catión presenta la forma de bote-bote [4] y se observan los átomos de nitrógeno arreglados en un solo plano. En la figura 4.1.18 (a) y (b) se observa que el catión esta terminalmente interactuando por medio de un enlace no covalente con el anión a través de (Ni-N1...O18), (Ni-N4a...O18a) y al oxígeno de las moléculas de disolvente a través de (C14-O19...O) y (C14a-O19a...O) generándose una red en donde se observa que los aniones y cationes forman apilamientos mezclados (sección 3.1.a).

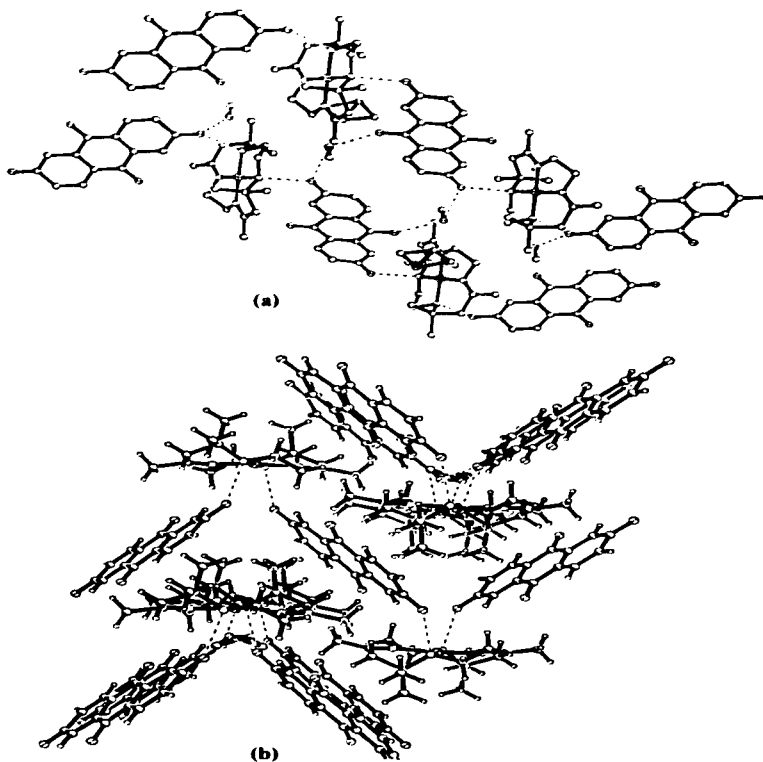


FIG. 4.1.18 (a) Y (b) DIFERENTES PERSPECTIVAS DE UNA PARTE DE LA RED QUE FORMA EL COMPLEJO (1).

En la figura 4.1.19 se observa el arreglo de la estructura cristalina del complejo (1).

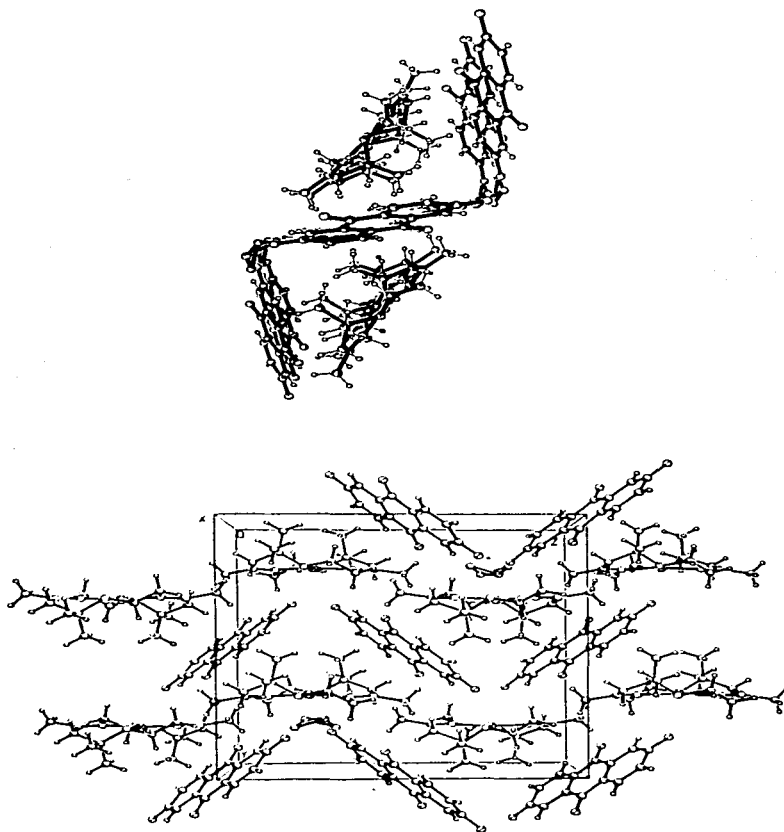


FIG. 4.1.19. CELDA UNITARIA DEL COMPLEJO (1) GRUPO ESPACIAL $C2/c$.

COMPLEJO (2)(C₂₄ H₃₈N₄ Ni O₁₄):

Para la obtención de la estructura molecular y cristalina del sólido molecular (2), se empleó un cristal con dimensiones 0.66 x 0.16 x 0.08 mm, se utilizó un difractómetro Siemens P₁/P₂ con radiación de MoK α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$), monocromada con grafito cristalino altamente orientado. Los parámetros de la red se obtuvieron de 3541 reflexiones centradas con $7.0 < 2\theta < 45.0^\circ$, 2918 reflexiones independientes, el intervalo del índice fue de $-1 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 10$, $-12 \leq l \leq 12$, la forma de barrido ω con velocidad variable, de 2 a 60.00°/min en ω y amplitud 0.39°, tres reflexiones estándar detectadas cada 197 reflexiones.

El átomo de níquel fue localizado de un mapa de Patterson y el resto de los átomos diferentes al hidrógeno, desde un mapa de diferencias de Fourier (ΔF). Los átomos de hidrógeno metílico se forzaron a ser portados sobre sus átomos de carbono, los átomos de hidrógeno enlazados a heteroátomos (N,O) se localizaron sobre mapas de ΔF en ambientes avanzados, refinándose los parámetros de posición, y para los átomos de hidrógeno unidos a carbono con un factor de temperatura isotrópico fijo de $U_{iso} = 0.08\text{\AA}^2 \cdot 10^3$.

R final = 0.0914 y $wR = 0.0663$. Los factores de dispersión se obtuvieron de las tablas internacionales de Cristalografía de Rayos x. En la tabla 4.1.8 se enlistan las coordenadas de posición para el sólido molecular (2) de todos los átomos diferentes del hidrógeno.

TABLA 4.1.8. COORDENADAS ATÓMICAS ($\times 10^4$) X, Y, Z; Y COEFICIENTE ISOTRÓPICO DE DESPLAZAMIENTO ($\text{Å}^2 \times 10^3$) PARA EL SÓLIDO MOLECULAR (2).

Ni(1)	0	5000	5000	40(1)
N(1)	1765(5)	4876(5)	4046(5)	48(2)
C(1)	2822(7)	4334(7)	4797(7)	66(3)
C(2)	2701(7)	4993(7)	5999(6)	62(3)
C(3)	1738(8)	4270(7)	2823(7)	63(3)
N(2)	1300(5)	4695(5)	6376(4)	47(2)
C(4)	-966(9)	4490(8)	2529(7)	63(3)
C(5)	482(9)	4855(7)	2220(6)	67(3)
O(1)	-444(6)	2814(5)	4820(5)	55(2)
C(6)	3048(9)	4727(7)	2248(7)	91(4)
C(7)	1654(8)	2697(7)	2684(6)	73(3)
C(8)	-2001(9)	4674(7)	1550(7)	96(4)
C(10)	-3364(7)	1447(6)	-4148(5)	43(3)
O(2)	-2799(4)	1371(4)	-5174(4)	54(2)
C(11)	-4735(7)	1745(6)	-4042(6)	54(3)
C(12)	-5286(7)	1863(6)	-2966(5)	50(3)
C(13)	-4496(6)	1663(5)	-1995(5)	35(2)
C(14)	-5116(6)	1819(6)	-883(5)	37(2)
O(3)	-6325(4)	2120(4)	-764(3)	53(2)
C(15)	-4240(6)	1594(5)	143(5)	33(2)
C(16)	-4807(7)	1734(5)	1204(5)	39(2)
C(17)	-3967(7)	1526(6)	2168(5)	45(3)
O(4)	-4530(4)	1728(4)	3184(4)	58(2)
C(18)	-2597(6)	1163(6)	2035(6)	45(3)
C(19)	-2058(7)	1017(6)	975(6)	48(3)
C(20)	-2851(6)	1226(6)	13(5)	38(2)
C(21)	-2249(7)	1096(6)	-1104(5)	44(3)
O(5)	-1017(5)	811(5)	-1201(4)	75(2)
C(22)	-3118(6)	1338(6)	-2114(5)	38(2)
C(23)	-2552(6)	1210(6)	-3192(5)	43(2)
O(6)	1207(5)	1937(5)	7835(4)	67(2)
O(7)	1474(6)	1183(5)	5608(5)	80(2)

El sólido molecular [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)(C₁₄H₆O₄)₂·2H₂O. (2) pertenece al grupo espacial P $\bar{1}$. Sistema triclinico, red de Bravais P (primitiva); grupo puntual $\bar{1}$ el cual tiene como simetría mínima además del elemento identidad E, un centro de inversión C, como su elemento de simetría.

En el complejo (2) se observa que está presente el ligando *Ni(1,7-CTH)²⁺ que ha sido caracterizado por cristalografía de Rayos X [10][11], estos estudios indican que los anillos quelato del ligando pueden tomar la forma de bote, forma twist 1, forma twist 2 y la forma de silla, además

de la posibilidad de que los átomos de nitrógeno del ligando estén arreglados en un solo plano para la forma racémica.

La figura 4.1.20 muestra una gráfica ORTEP del catión y el anión que forman al sólido molecular (2), se observa que el catión está compuesto por el ligando $^+Ni(1,7-CTH)^{2+}$ al cual están unidas dos moléculas de agua al átomo de Ni (II), el ligando presenta la forma de silla y se observan los átomos de nitrógeno arreglados en un solo plano. En la figura 4.1.16 se observa una parte de la red que forma el complejo en donde los apilamientos son del tipo segregado (sección 3.1.a).

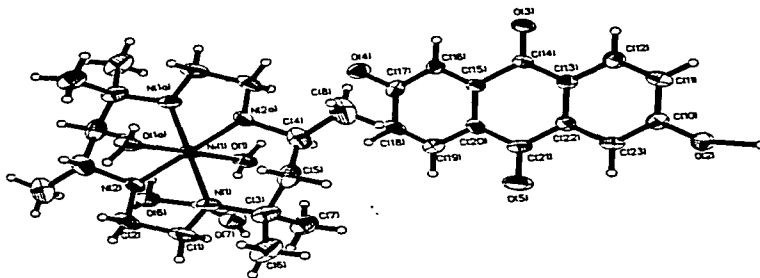


FIG. 4.1.20 PERSPECTIVA ORTEP DE LA MOLECULA DEL COMPLEJO (2).

En la figura 4.1.21 se observa una parte de la red que forma el complejo. En esta figura se observa que el catión se encuentra alrededor del centro de inversión cristalográfico. La unidad asimétrica la forman el catión y moléculas coordinadas de agua, los aniones forman un motif de cadena infinito (grupo de moléculas que están enlazadas por hidrógeno a otras por repetición de este tipo de enlaces de hidrógeno) a través de (O4...H-O2). Los aniones forman un motif con puentes de hidrógeno hacia el catión a través de las moléculas de agua coordinadas al Ni(II). En esta estructura se observa que las dos moléculas de agua coordinadas al Ni(II) juegan un papel importante al formar puentes hacia los cationes y esto sucede cuando los cationes son nominalmente débiles, de este modo, la estructura cumple claramente las reglas de enlaces de hidrógeno delineadas por Etter [12], los aniones y las moléculas de agua de disolvente se involucran en una red de enlaces de hidrógeno con el catión, de tal manera que cationes y aniones forman capas sucesivas a través de la estructura. Una de las moléculas del catión forma puente de hidrógeno con el anión a través de (O1a-H...O4); también se observa la presencia en la red de moléculas de agua de cristalización, que interaccionan con el anión formando enlaces de hidrógeno a través de (O1-H...O) y (O3...H-O), y con el catión (O1-H...O) y (C8a-H...O).

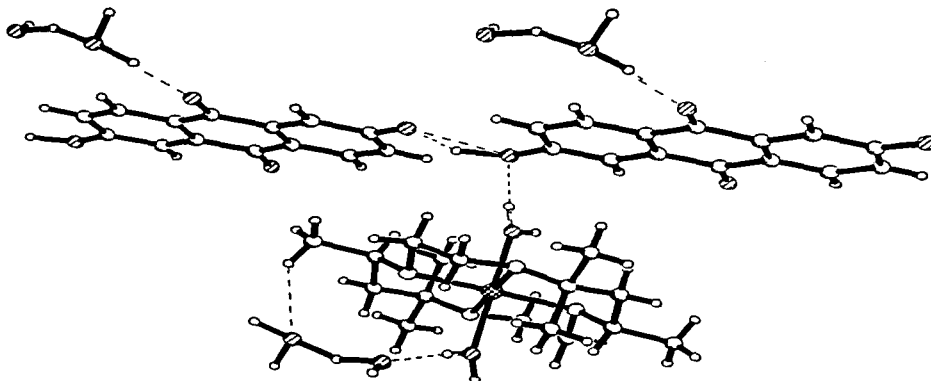


FIG. 4.1.21. PERSPECTIVA DE UNA PARTE DE LA RED QUE FORMA EL COMPLEJO (2).

En resumen se observa que el catión al tener en su estructura dos moléculas de agua coordinadas en las posiciones quinta y sexta de la esfera de coordinación, es decir, por arriba y por abajo del plano de los nitrógenos, se adapta a una estructura que facilita la formación de una red de enlaces de hidrógeno y estas interacciones intermoleculares son útiles para dirigir el ensamble molecular que exhibe el complejo.

En la figura 4.1.22 se observa el arreglo de la estructura cristalina del complejo (2).

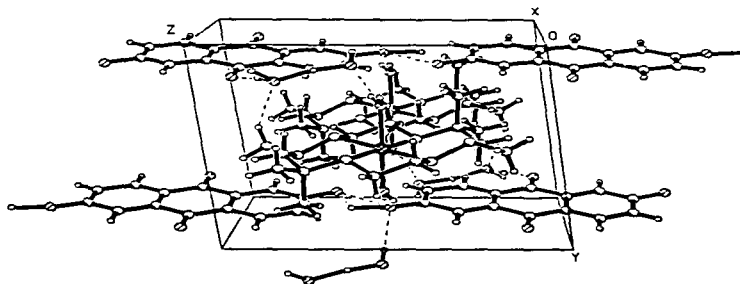


FIG. 4.1.22. CELDA UNITARIA DEL COMPLEJO (2) GRUPO ESPACIAL $P\bar{1}$.

COMPLEJO (3)(C₃₄H₃₆N₄ Ni O₈):

Para la obtención de la estructura molecular y cristalina del sólido molecular (3), se empleó un cristal con dimensiones 0.40 x 0.10 x 0.08 mm se utilizó un difractómetro Siemens P₄/P_c con radiación de MoK α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$), monocromada con grafito cristalino altamente orientado. Los parámetros de la red se obtuvieron de 3258 reflexiones centradas con $3.0 < 2\theta < 50.0^\circ$, 3046 reflexiones independientes, el intervalo del índice fue de $0 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 11$, $-23 \leq l \leq 23$, la forma de barrido ω con velocidad variable, de 4 a 30 00°/min en ω y amplitud 1.00°, tres reflexiones estandar detectadas cada 197 reflexiones

El átomo de níquel fue localizado de un mapa de Patterson y el resto de los átomos diferentes al hidrógeno, desde un mapa de diferencias de Fourier (ΔF). Los átomos de hidrógeno metílico se forzaron a ser portados sobre sus átomos de carbono, los átomos de hidrógeno enlazados a heteroátomos (N,O) se localizaron sobre mapas de ΔF en ambientes avanzados, refinándose los parámetros de posición, y para los átomos de hidrógeno unidos a carbono con un factor de temperatura isotrópico fijo de $U_{\text{iso}} = 0.08\text{\AA}^2 \cdot 10^{-3}$

R final = 0.2194 y wR = 0.3656. Los factores de dispersión se obtuvieron de las tablas internacionales de Cristalografía de Rayos X.

TABLA 4.1.9. COORDENADAS ATÓMICAS ($\times 10^4$) X, Y, Z; Y COEFICIENTE ISOTRÓPICO DE DESPLAZAMIENTO ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) PARA EL SÓLIDO MOLECULAR (3).

Ni	0	1589(3)	2500	34(1)
N(1)	412(14)	180(14)	1887(6)	48(5)
C(2)	886(17)	220(18)	1284(9)	49(7)
C(3)	1438(18)	1554(22)	991(8)	64(7)
C(4)	2015(24)	2675(20)	1521(11)	83(9)
N(5)	496(15)	2997(12)	1884(5)	46(5)
C(6)	700(19)	4321(16)	2281(7)	55(7)
C(7)	-107(19)	-1158(16)	2130(7)	56(7)
C(8)	979(26)	-961(21)	836(8)	94(9)
C(9)	2199(29)	3970(24)	1011(12)	137(13)
C(10)	3300(17)	2313(21)	1990(12)	104(10)
O(1)	1891(14)	3658(11)	3876(6)	80(5)
O(2)	6648(14)	1283(10)	5965(7)	76(5)
C(11)	4583(16)	2830(16)	5201(8)	43(6)
C(12)	3610(17)	3576(18)	4812(8)	54(6)
C(13)	2780(19)	2945(18)	4263(10)	60(7)
C(14)	2990(16)	1543(18)	4156(8)	54(6)
C(15)	3992(16)	792(15)	4595(7)	35(5)
C(16)	5837(17)	700(16)	5519(7)	40(6)
C(17)	4786(14)	1437(16)	5106(7)	36(5)
O(1B)	7847(32)	3697(32)	6553(14)	104(9)
C(1B)	8733(26)	3632(25)	6113(12)	108(7)
O(1A)	5000	1489(49)	7500	284(20)
C(1A)	5000	3434(73)	7500	267(29)
C(2A)	3596(66)	2612(60)	7110(30)	146(20)

El sólido molecular $C_{14}H_{16}N_4NiO_6$ (3) pertenece al grupo espacial $P2_1/c$. Sistema cristalino monoclinico, red de Bravais P (primitiva); grupo puntual $2/m$, C_{2h} el cual tiene como simetria minima además del elemento identidad E, un eje de rotación C_2 o σ como su elemento de simetria.

Una perspectiva del complejo (3) se muestra en la figura 4.1.23 en esta figura se observa que está presente el ligando $^*Ni(1,7-CT)^{2-}$ que ha sido caracterizado por cristalografía de Rayos X por Curtis [9] que supone que el ligando meso puede coordinarse con sus átomos donadores en un solo plano.

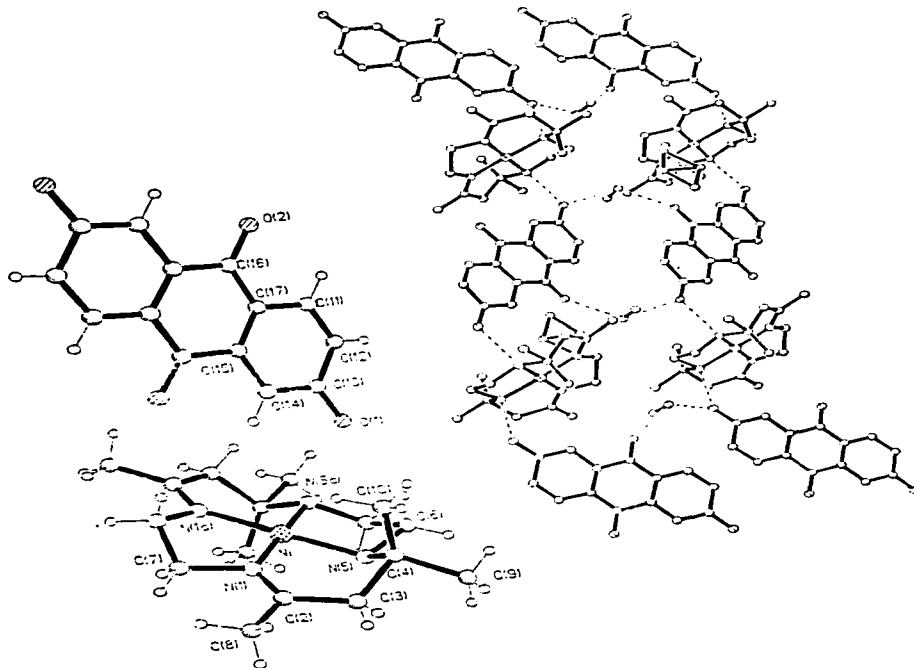


FIG. 4.1.23 PERSPECTIVA DE LA MOLECULA DEL COMPLEJO (3).

En la figura 4.1.23 que da una gráfica de el catión y el anión que forman al sólido molecular (3) se observa que el catión presenta la forma twist H [4], en donde los átomos de nitrógeno se encuentran arreglados en un solo plano. En la figura 4.1.24 (a) y (b) se proporcionan dos perspectivas de la red que forma el complejo (3) en esta se observa que el catión esta terminalmente unido por enlaces no covalentes, a través de (Ni-N5...O1), (C12a-O1a...N1), (O1...N5a) y la interacción con el oxígeno de las moléculas de disolvente a través de (C16-O2...O...O1a), generándose una red en donde se observa que los aniones y cationes forman apilamientos segregados (sección 3.1 a)

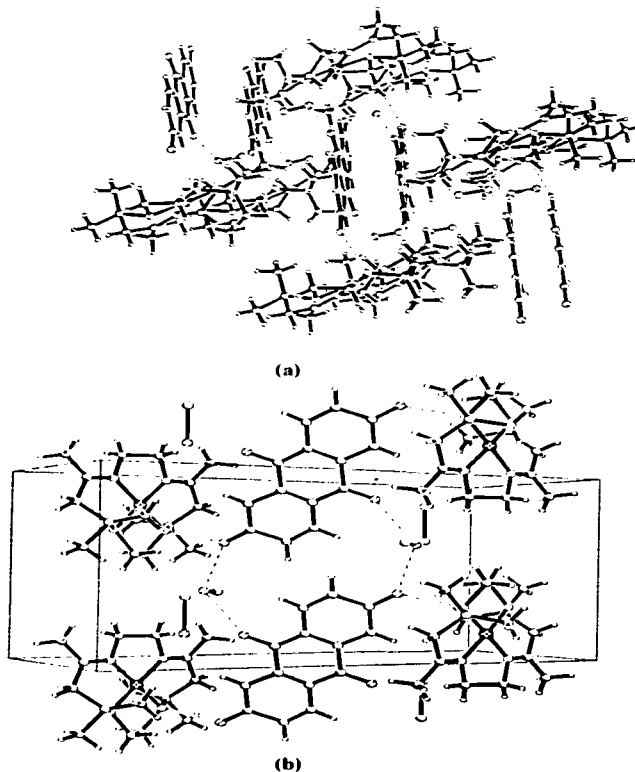


FIG. 4.1.24 (a) (b) DIFERENTES PERSPECTIVAS DE UNA PARTE DE LA RED QUE FORMA EL COMPLEJO (3).

En la figura 4.1.25 se observan dos perspectivas del arreglo de la estructura cristalina del complejo en estas se puede apreciar que los apilamientos son del tipo segregado, en la perspectiva (a) se observa una vista a lo largo (eje c) en donde se aprecia que los apilamientos de las moléculas se eclipsan entre si y que las moléculas del disolvente juegan un papel importante en la unión de las cadenas que forman las moléculas del complejo.

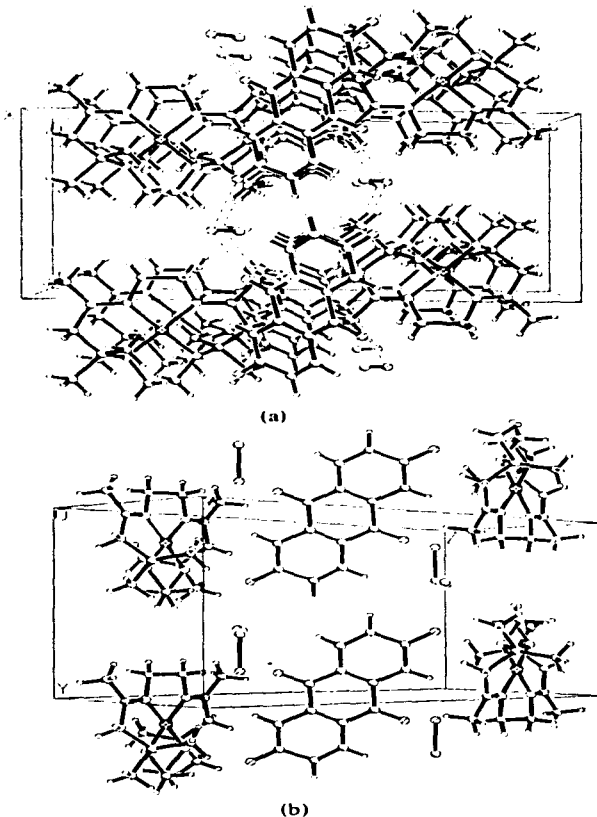


FIG. 4.1.25. RED CRISTALINA DEL COMPLEJO (3), GRUPO ESPACIAL P2/c EN (a) VISTA A LO LARGO DEL EJE Z. (b) VISTA DE LA CELDA UNITARIA DEL COMPLEJO (3).

De los estudios de Rayos X se encontró que los monocristales para el complejo (1) y (3) son dos fases distintas con diferente estequiometría, dependiendo del solvente utilizado para el crecimiento del monocristal. En las estructuras se observa la presencia en los cristales, de moléculas de solvente localizados entre los grupos de aniones, cada una de ellas mantenidas fuertemente dentro de estas posiciones por el enlace formado con su átomo de oxígeno y los nitrógenos del catión, la diferencia en orientación del huésped neutro (moléculas de solvente) da la diferencia entre las estructuras de los complejos (1) y (3).

La determinación de la estructura en el sistema monoclinico sugirió que las moléculas de solvente en el cristal se encuentran tan severamente desordenadas que la proporción real de solvente en la formulación del complejo no se pudo determinar en forma precisa lo que resulta en una estructura pobremente resuelta ya que los datos de refinamiento son $R = .1665$ y $R = .2194$ para los complejos (1) y (3) respectivamente.

d) ESPECTROMETRIA DE MASAS. (METODO DE INTRODUCCION DIRECTA O POR BOMBARDEO ATOMICO RAPIDO FAB).

Las medidas FAB de todos los complejos estudiados se obtuvieron en un espectrómetro de masas JEOL SX102 operado con un voltaje de aceleración de 10kV. Las muestras fueron desorbidas de una matriz de alcohol nitrobenzílico con átomos de Xe con una energía de 6keV. Las medidas de masa en FAB se realizaron con una resolución de 3000 utilizando campos magnéticos y iones de la matriz como material de referencia.

Durante el estudio de síntesis y caracterización de los sólidos moleculares obtenidos en esta investigación, se encontró útil obtener los espectros de masas de estos compuestos para el análisis y discusión de los modelos de fragmentación, con el objetivo de asignar la posible estructura y el peso molecular para cada uno de los compuestos.

En cada espectro los picos con átomos metálicos fueron identificados por medio del patrón isotópico correspondiente. En esta sección se muestran los probables patrones de fragmentación, con su abundancia relativa (a r) y una discusión para cada uno de los sólidos moleculares.

PARA EL COMPLEJO [Ni(meso-Me₆[14]-4,11diene N₂)](C₁₄H₆O₄).2H₂O.

En la figura 4.1.26 se observa el espectro de masas para el complejo [Ni(meso-Me₆[14]-4,11diene N₂)](C₁₄H₆O₄).2H₂O. La interpretación del espectro se resume en la tabla 4.1.10 donde se presentan los fragmentos más importantes del complejo presentes en el espectro de masas, con su abundancia relativa (a r) y los valores de la relación masa/carga (M/z), los cuales corresponden a los calculados para los isótopos más abundantes. Además se dan esquemas que muestran los posibles patrones generales de fragmentación. La asignación de los fragmentos que contienen metal se basaron en el correspondiente patrón isotópico

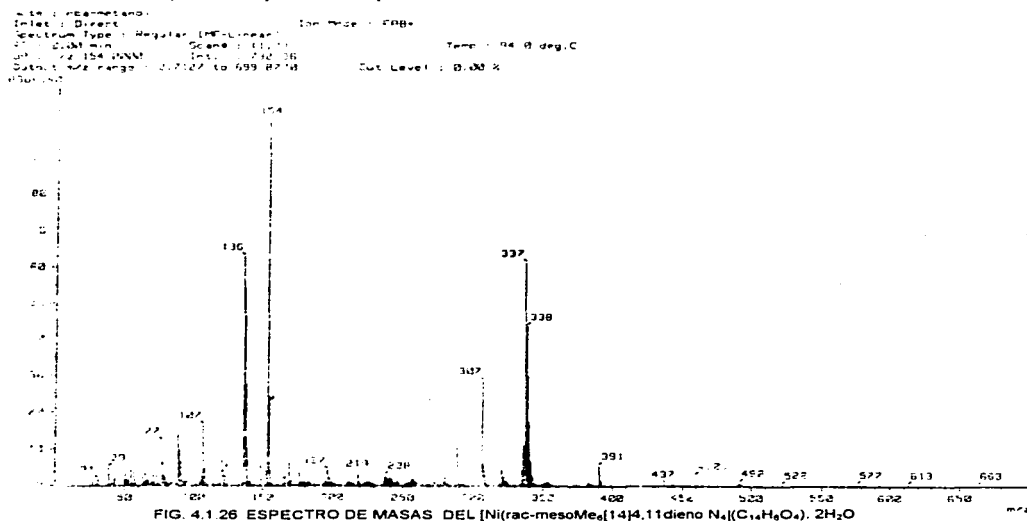


TABLA 4.1.10 FRAGMENTOS IMPORTANTES CON SU ABUNDANCIA RELATIVA Y LAS ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA LOS IONES DEL:

[Ni(meso-Me₂[14] 4,11dieno N₂)(C₁₂H₆O₂)₂H₂O

FRAGMENTO	ESTRUCTURA PROPUESTA	M/z	Abundancia (%)
M+H	M	1	915
M-252	B	2	663
M-338	C	6,5	577
M-393	D	5	522
M-423	E	12	492
M-455	F	43	460
M-470	G	2	445
M-486	H	2	430
M-576	A'	30	339
M-578	B'	63	337
M-608	C'	29	307
M-623	D'	1	292
M-636	E'	1,5	280
M-678	a	5	238
M-760	b	5	198
M-816	c	5	170
M-809	d	5	106

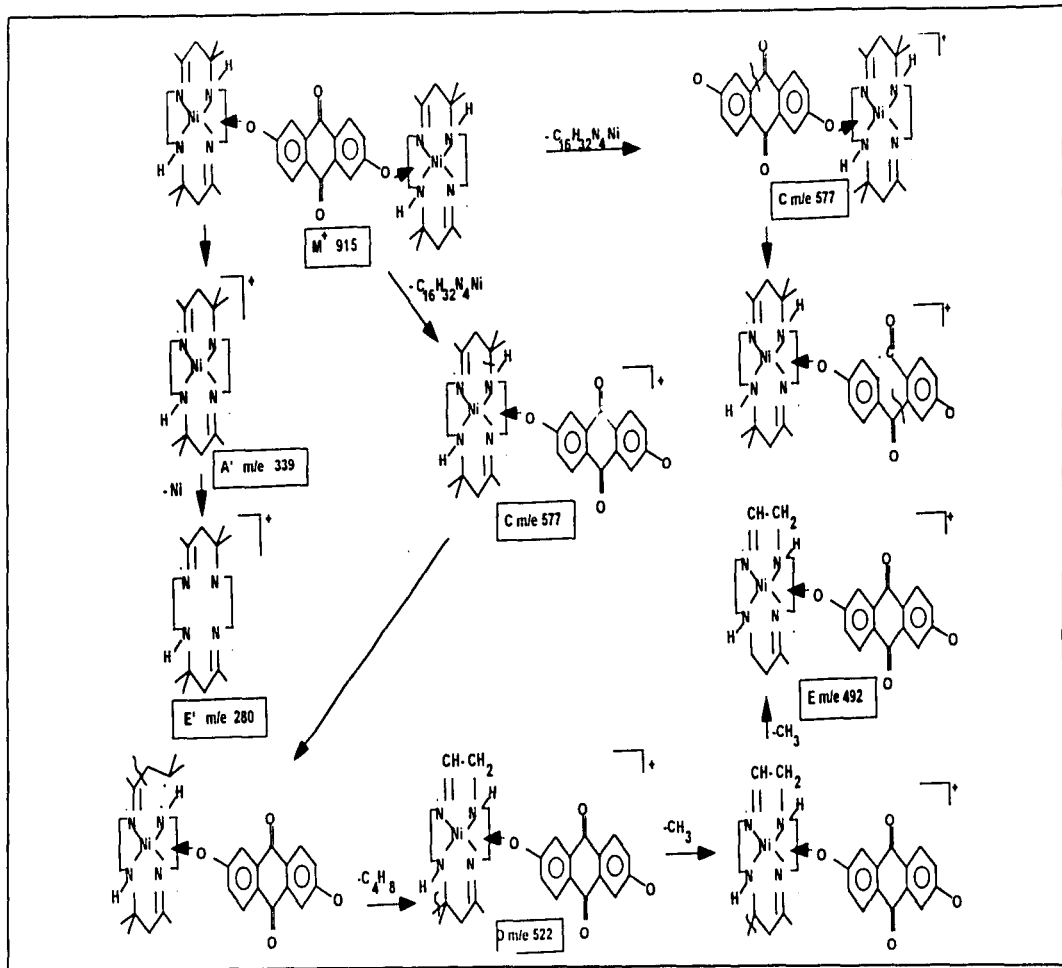
INFORMACION DE LA FRAGMENTACION Y PESO MOLECULAR.

La fig.4.1.26 muestra el espectro de masa ion positivo FAB del complejo sobre el cual aparecen espectros de la ionización química, incluyendo especies de iones moleculares formados por protonación. Este espectro muestra la distribución de iones moleculares predichas de la fórmula empírica propuesta para este compuesto, es importante señalar que el espectro no muestra el ion padre (M+H) con una relación M/z 915 predichas de la fórmula empírica sin embargo se observa un ion molecular verdadero M' a M/z 577 esto es característico de algunos sistemas conteniendo metales [13].

En general en el espectro FAB se observan especies de iones moleculares estables formados por pérdida de grupos funcionales o la adición o pérdida de un protón, esto es observado generalmente en moléculas orgánicas ionizadas por este método [14].

En el espectro se observa fragmentación incoherente (picos a cada masa) que resultan de la constancia temporal del nivel de fragmentación incoherente, y picos prominentes resultantes de la misma matriz, los cuales son características comunes que se presentan en los espectros FAB [14].

En éste, además, se observa que está dominado por un grupo de picos de fragmentación coherente obtenidos de los iones de la fragmentación de las moléculas que componen al complejo, los cuales proporcionan información valiosa acerca de la estructura y el peso molecular del complejo. Esta información se encuentra resumida en la tabla 4.1.10, la cual se utilizó para el desarrollo de los patrones generales de fragmentación presentados en la figura 4.1.27 (a), 4.1.27 (b).



(a)

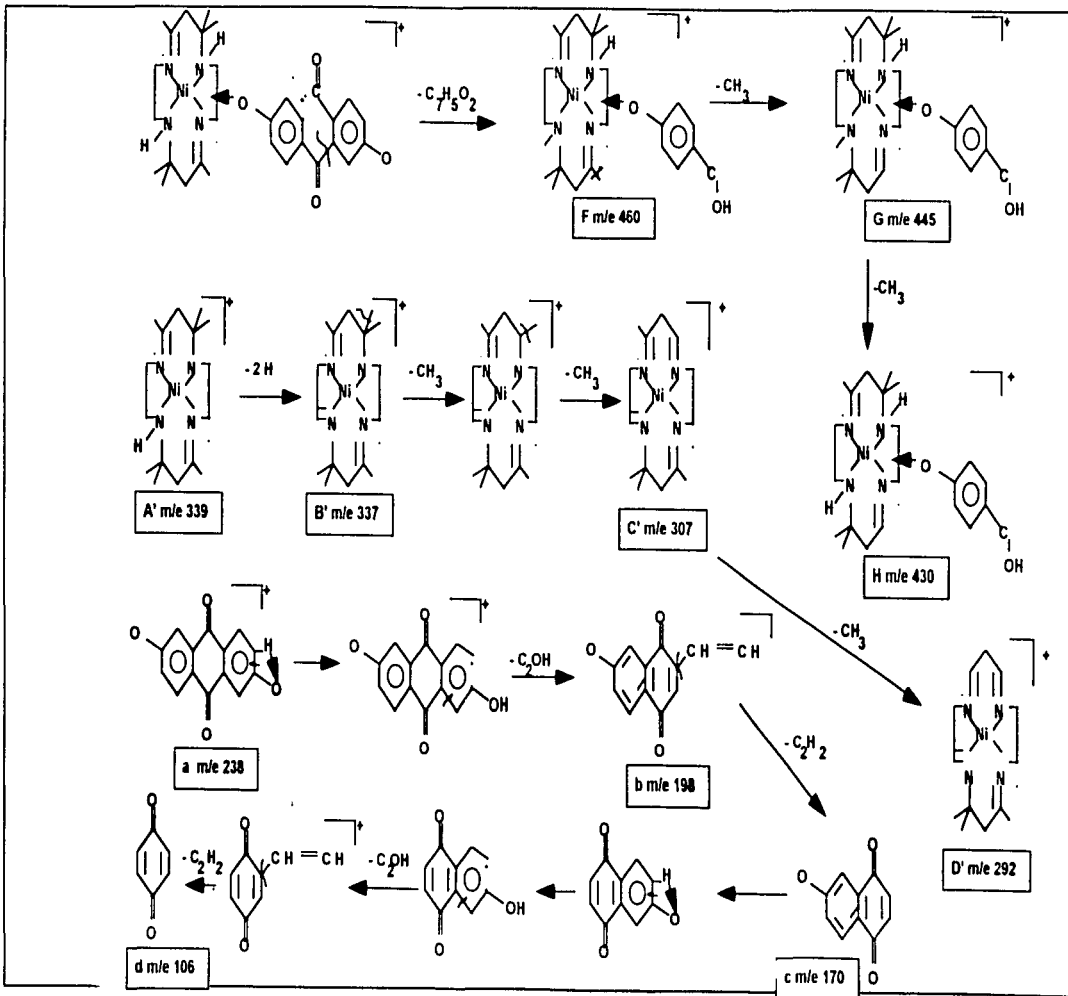


FIG 4 1 27 (a) (b) PATRONES GENERALES DE FRAGMENTACION PARA EL COMPLEJO
 [Ni(meso-Me₃[14]4.11dino N₄)(C₁₀H₈O₂) 2H₂O

(b)

PARA EL COMPLEJO [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄.2H₂O)(C₁₄H₈O₄)

En la figura 4.1.28 se observa el espectro de masas para el complejo [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)(C₁₄H₈O₄).2H₂O. La interpretación del espectro se resume en la tabla 4.1.11 donde se presentan los fragmentos del complejo, con su abundancia relativa (a.r) y los valores de la relación masa/carga (M/z), los cuales corresponden a los calculados para los isótopos más abundantes. Además se dan esquemas que muestran los posibles patrones generales de fragmentación. La asignación de los fragmentos que contienen metal se basaron en el correspondiente patrón isotópico.

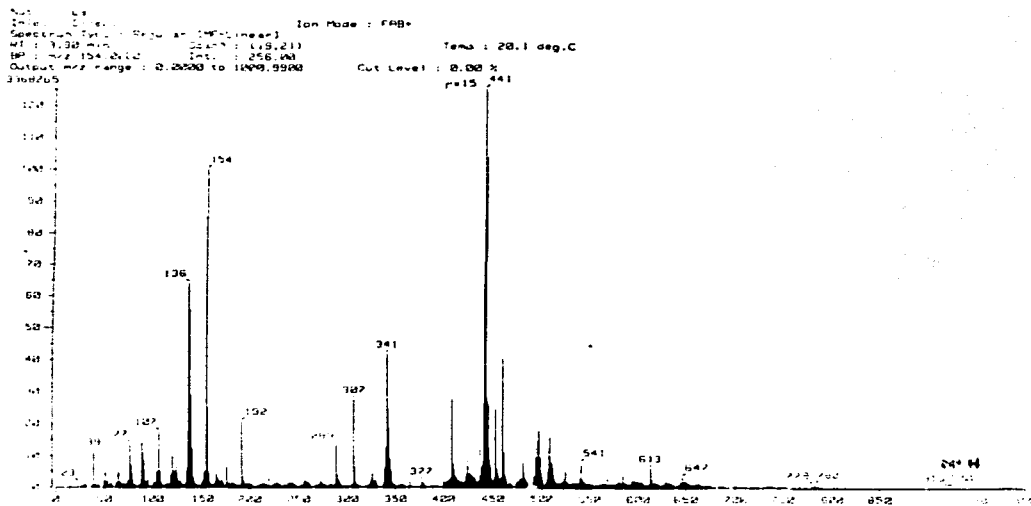


FIG. 4.1.28 ESPECTRO DE MASAS DEL [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄.2H₂O)(C₁₄H₈O₄).

M/z

TABLA 4.1.11 FRAGMENTOS IMPORTANTES CON SU ABUNDANCIA RELATIVA Y LAS ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA LOS IONES DEL:

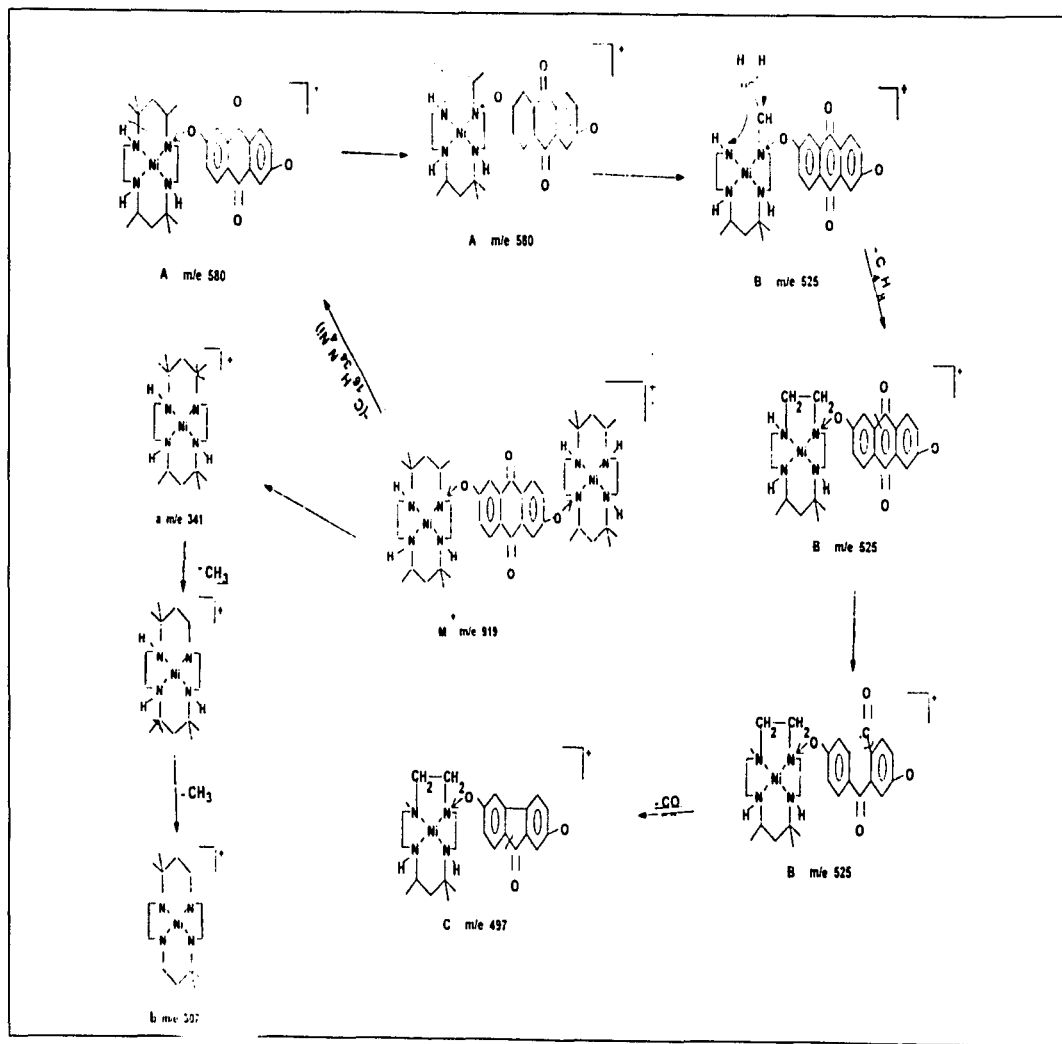
[Ni(rac-Me₆[14]ano N₄·2H₂O)(C₁₄H₈O₄)

FRAGMENTO	ESTRUCTURA PROPUESTA	REL. INT.	M/Z
M+H	M	1	919
M-339	A	1	580
M-394	B	4	525
M-422	C	15	497
M-466	D	17	453
M-478	A'	96	441
M-510	B'	30	409
M-578	a	44	341
M-612	b	29	307

INFORMACION DE LA FRAGMENTACION Y PESO MOLECULAR.

La fig. 4.1.28 muestra el espectro de masa ion positivo FAB del complejo sobre el cual aparecen espectros de la ionización química, incluyendo especies de iones moleculares formados por protonación. Este espectro muestra la distribución de iones moleculares predichas de la fórmula empírica propuesta para este compuesto, además muestra el ion padre (M+H) con una relación m/e 919 con una intensidad muy baja. En general, en el espectro se observan especies de iones moleculares abundantes, obtenidos de la fragmentación de las moléculas que componen al complejo como grupos de picos de fragmentación coherente. En el espectro también se observa fragmentación incoherente (picos a cada masa) que resultan de la constancia temporal del nivel de fragmentación incoherente, y picos prominentes resultantes de la misma matriz, los cuales son características comunes que se presentan en los espectros FAB [14].

El espectro de la fig. 4.1.28 se observa que está dominado por uno de los principales mecanismos de fragmentación que es el rompimiento de enlaces carbono, adyacentes a los átomos de N (rompimiento α) con la pérdida de radicales alquilo, también se observa el fragmento A con una relación M/z 580 (tabla 4.1.11), que probablemente resulte al haberse perdido una de las moléculas del complejo tetraaza, los iones (B,C,D,A') se producen probablemente de la fragmentación de A con la pérdida de CO de la hidroxiantraquinona de acuerdo a la referencia [15]. De este mecanismo de fragmentación es probable que se produzca el pico base A' M/z 441. Estos rompimientos se proponen en los patrones generales de fragmentación que se presentan en la figura 4.1.29 (a)(b).



(a)

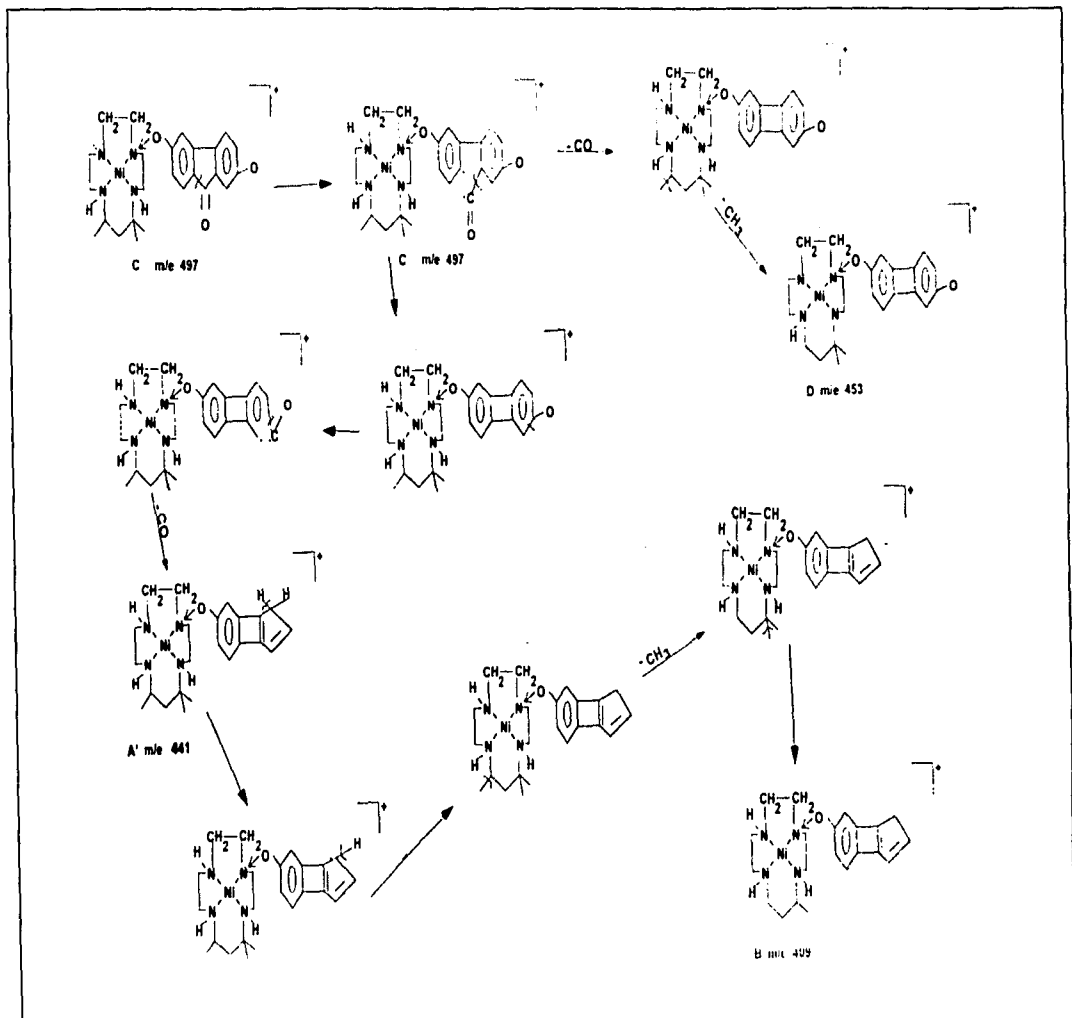


FIG 4 1.29 (a) (b) PATRONES GENERALES DE FRAGMENTACION PARA COMPLEJO
 $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_2[14]) \text{ and } \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]$

(b)

PARA EL COMPLEJO [Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11dieno N₄)(C₁₁H₆O₄)₂·2H₂O.

En la figura 4.1.30 se observa el espectro de masas para el complejo [Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11dieno N₄)(C₁₁H₆O₄)₂·2H₂O. La interpretación del espectro se resume en la tabla 4.1.12 donde se dan los fragmentos del complejo, con su abundancia relativa (a.r) y los valores de la relación masa/carga (m/e), los cuales corresponden a los calculados para los isótopos más abundantes. Además se dan esquemas que muestran los posibles patrones generales de fragmentación. La asignación de los fragmentos que contienen metal se basaron en el correspondiente patrón isotópico.

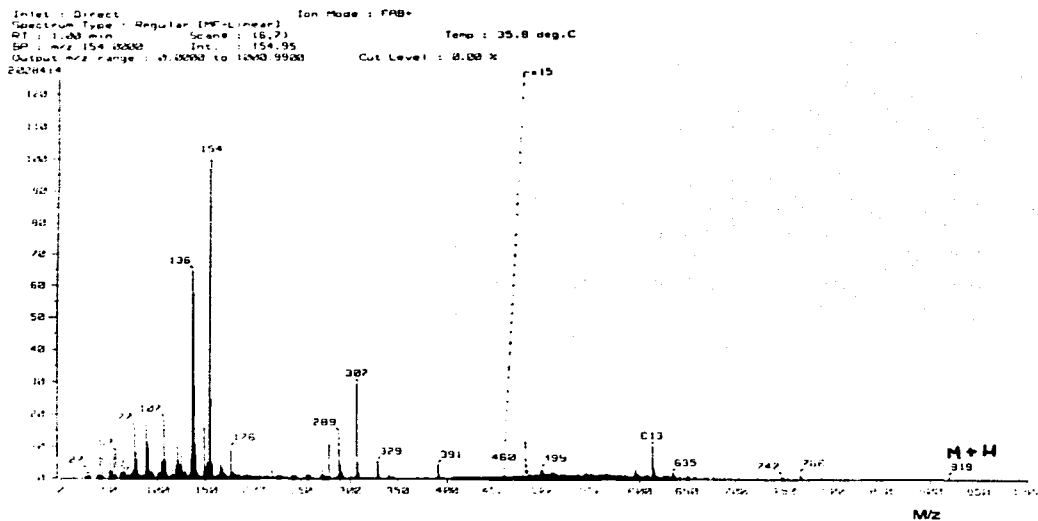


FIG. 4.1.30 ESPECTRO DE MASAS DEL [Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11dieno N₄)(C₁₁H₆O₄)₂·2H₂O.

TABLA 4.1.12 FRAGMENTOS IMPORTANTES CON SU ABUNDANCIA RELATIVA Y LAS ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA LOS IONES DEL: [Ni(rac-mesoMe₂(14)4,11 dieno N₂)(C₁₀H₈O₂)₂H₂O.

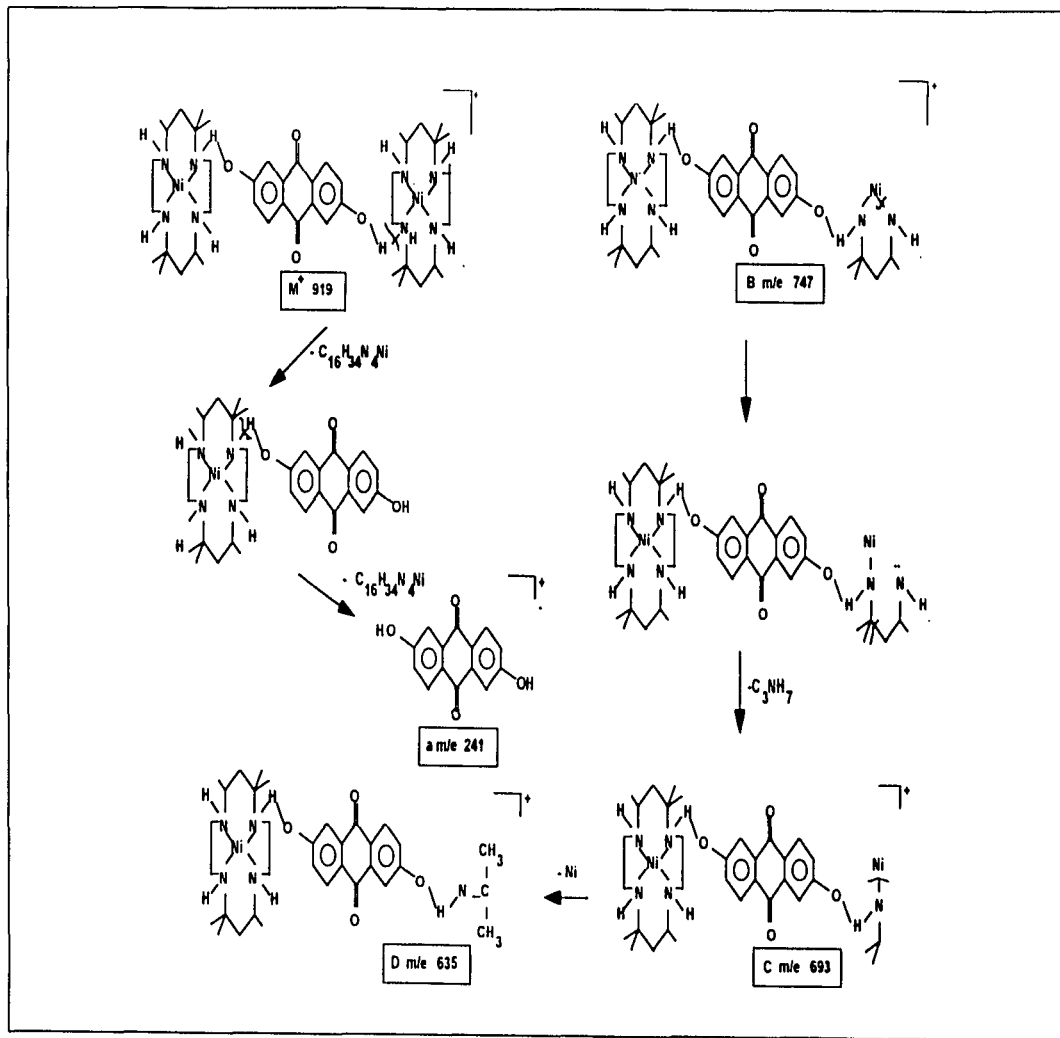
FRAGMENTO	ESTRUCTURA PROPUESTA	abundancia	M
M+H	M	1	919
M-171	B	1	748
M-226	C	1	693
M-284	D	3	635
M-340	E	2	579
M-396	F	3	523
M-578	I	1	341
M-612	J	30	307
M-630	K	15	289
M-678	a	2	241
M-700	b	3	219
M-714	c	5	205
M-743	d	10	176
M-765	e	95	154
M-812	f	15	107

INFORMACION DE LA FRAGMENTACION Y PESO MOLECULAR.

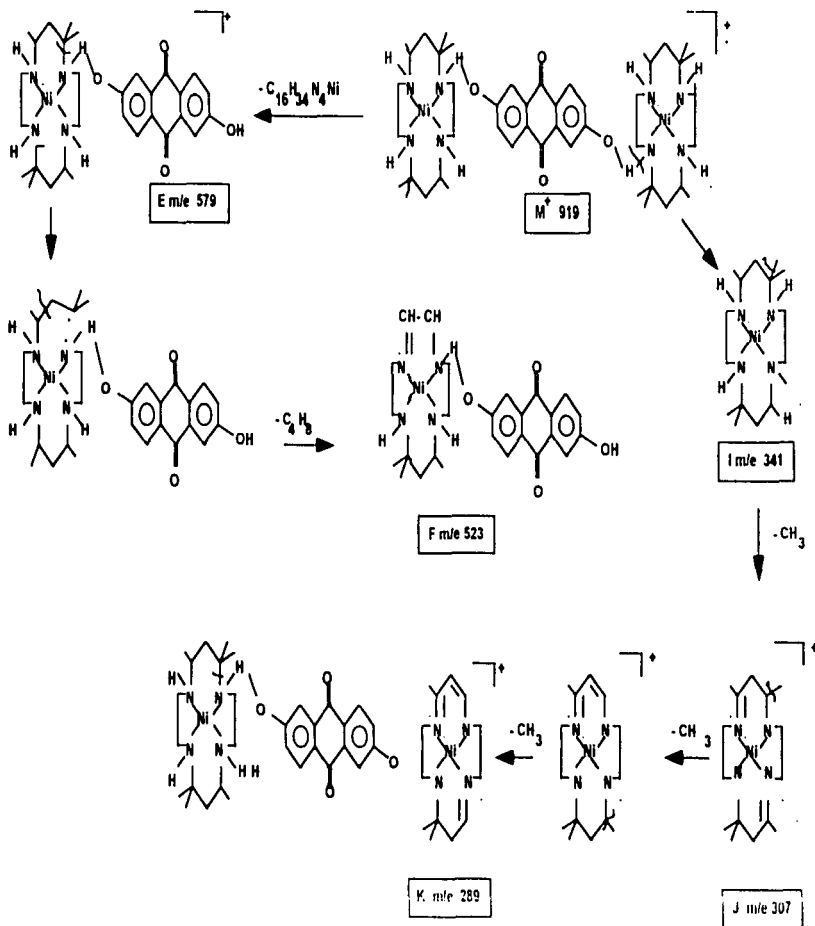
La fig.4.1.30 muestra el espectro de masa ion positivo FAB. En este se observa el ion padre (M+H) con una relación M/z 919 con una intensidad muy baja, además este espectro muestra la distribución de iones moleculares formados por protonación o por pérdida de radicales que proporcionan información para la determinación del peso molecular y la posible estructura del complejo.

En el espectro se observa fragmentación incoherente (picos a cada masa) que resultan de la constancia temporal del nivel de fragmentación incoherente, y picos prominentes resultantes de la misma matriz, los cuales son características comunes que se presentan en los espectros FAB [14].

En el espectro de la fig. 4.1.30 además se observan grupos de picos de fragmentación coherente obtenidos de los iones obtenidos de la fragmentación de las moléculas que componen al complejo, estos se utilizaron para el desarrollo de los patrones generales de fragmentación que se presentan en la figura 4.1.31 (a)(b)(c).



(a)



(b)

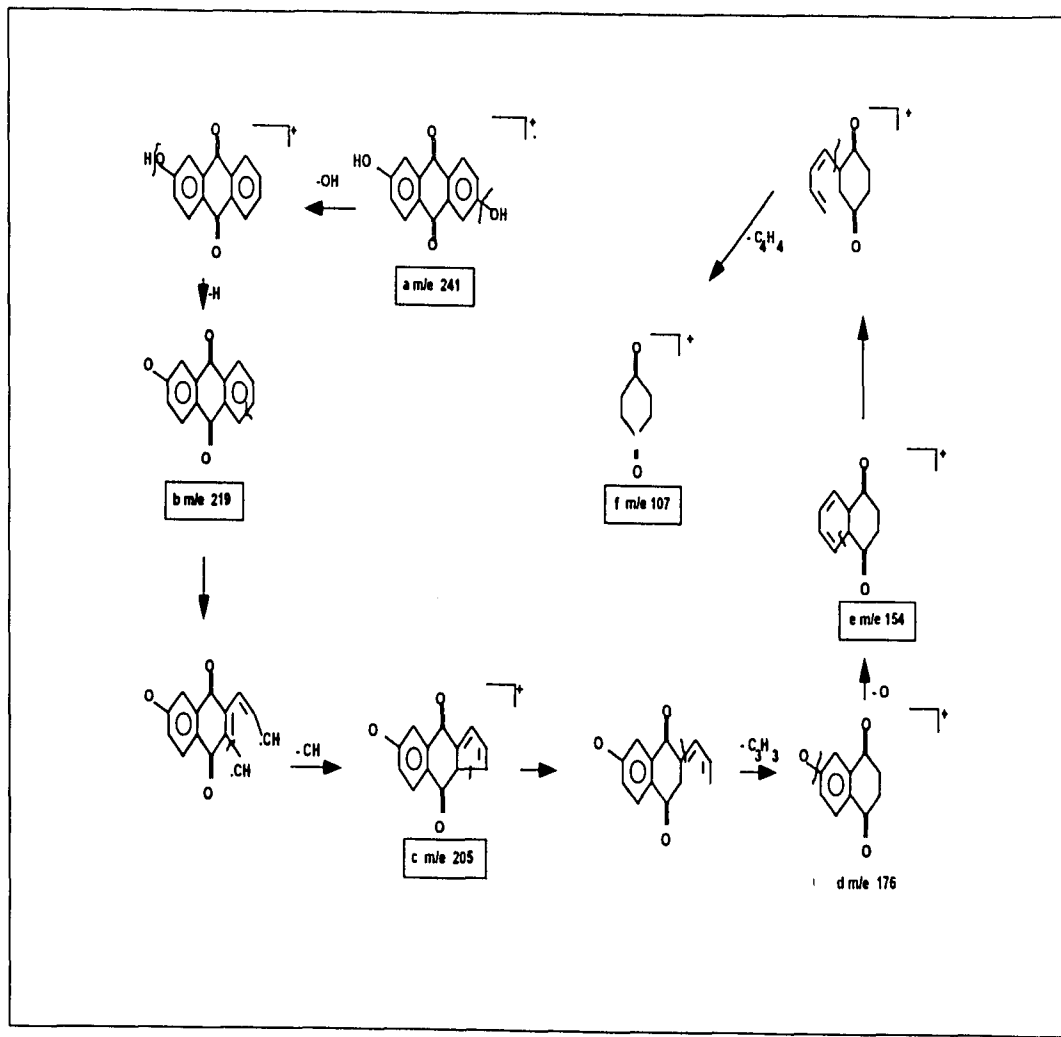


FIG 4.1.31 (a)(b)(c) PATRONES GENERALES DE FRAGMENTACION PARA COMPLEJO
 [(rac-mesoMe₄[14]4,11dieno N₄C₁₁H₄O₂)₂H₂O

(c)

PARA EL COMPLEJO;Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)(C₂S₂O₂).2(ClO₄).

En la figura 4.1.32 se observa el espectro de masas para el complejo [Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11dieno N₄)(C₁₂H₈O₄).2H₂O. La interpretación del espectro se resume en la tabla 4.1.12 donde se dan los fragmentos del complejo, con su abundancia relativa (a.r) y los valores de la relación masa/carga (M/z), los cuales corresponden a los calculados para los isótopos más abundantes. Además se dan esquemas que muestran los posibles patrones generales de fragmentación. La asignación de los fragmentos que contienen metal se basaron en el correspondiente patrón isotópico.

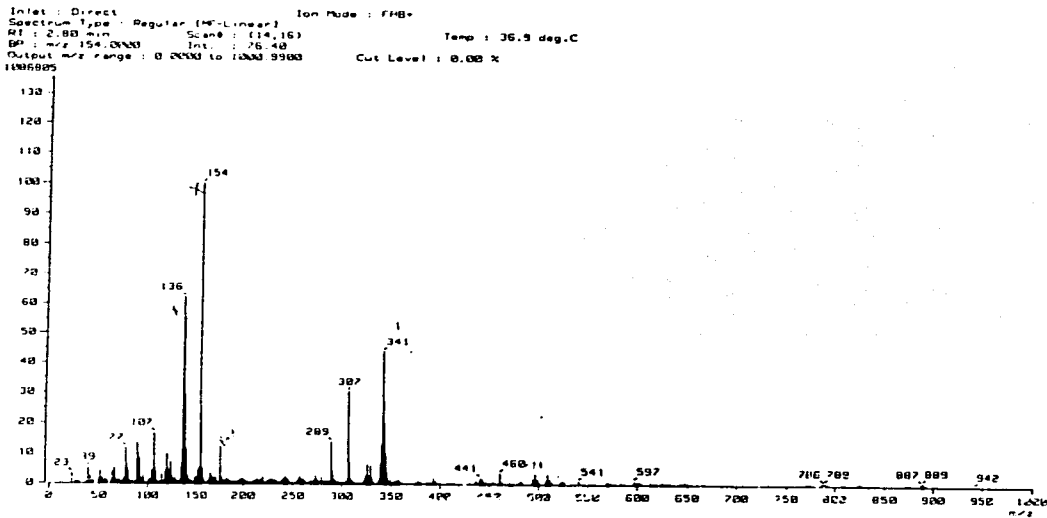


FIG. 4.1.32 ESPECTRO DE MASAS DEL [Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)(C₂S₂O₂).2(ClO₄).

TABLA 4.1.13 FRAGMENTOS IMPORTANTES CON SU ABUNDANCIA RELATIVA Y LAS ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA LOS IONES DEL:

[Ni(rac-Me₂[14] ano N₄)(C, S, O)₂(ClO₄)₂]

FRAGMENTO	ESTRUCTURA PROPUESTA	Abundancia	M/z
M	M	37	460
M-119	A	44	341
M-153	B	30	307
M-220	C	4	240
M-261	D	4	199
M-340	a	8	120
M-372	b	13	89

INFORMACION DE LA FRAGMENTACION Y PESO MOLECULAR.

La fig.4.1.32 muestra el espectro de masa ion positivo FAB del complejo sobre el cual aparecen espectros de la ionización química incluyendo especies de iones moleculares formados por protonación y pérdida de radicales. en este espectro se muestra la distribución de iones moleculares predichas de la fórmula empírica propuesta para este compuesto, pero no se muestra la señal del ion padre (M+H) M/z 560 debido a la pérdida del ion (ClO₄) del complejo. En el espectro sin embargo se observa que están presentes grupos de picos de fragmentación coherente obtenidos de la fragmentación de las moléculas que componen al complejo, que dan la información para obtener la posible estructura y peso molecular del complejo. Esta información también se utilizó para el desarrollo de los patrones generales de fragmentación que se presentan en la figura 4.1.33.

Como en los espectros presentados anteriormente también se presenta fragmentación incoherente, y picos prominentes resultantes de la matriz, características comunes en los espectros FAB [14].

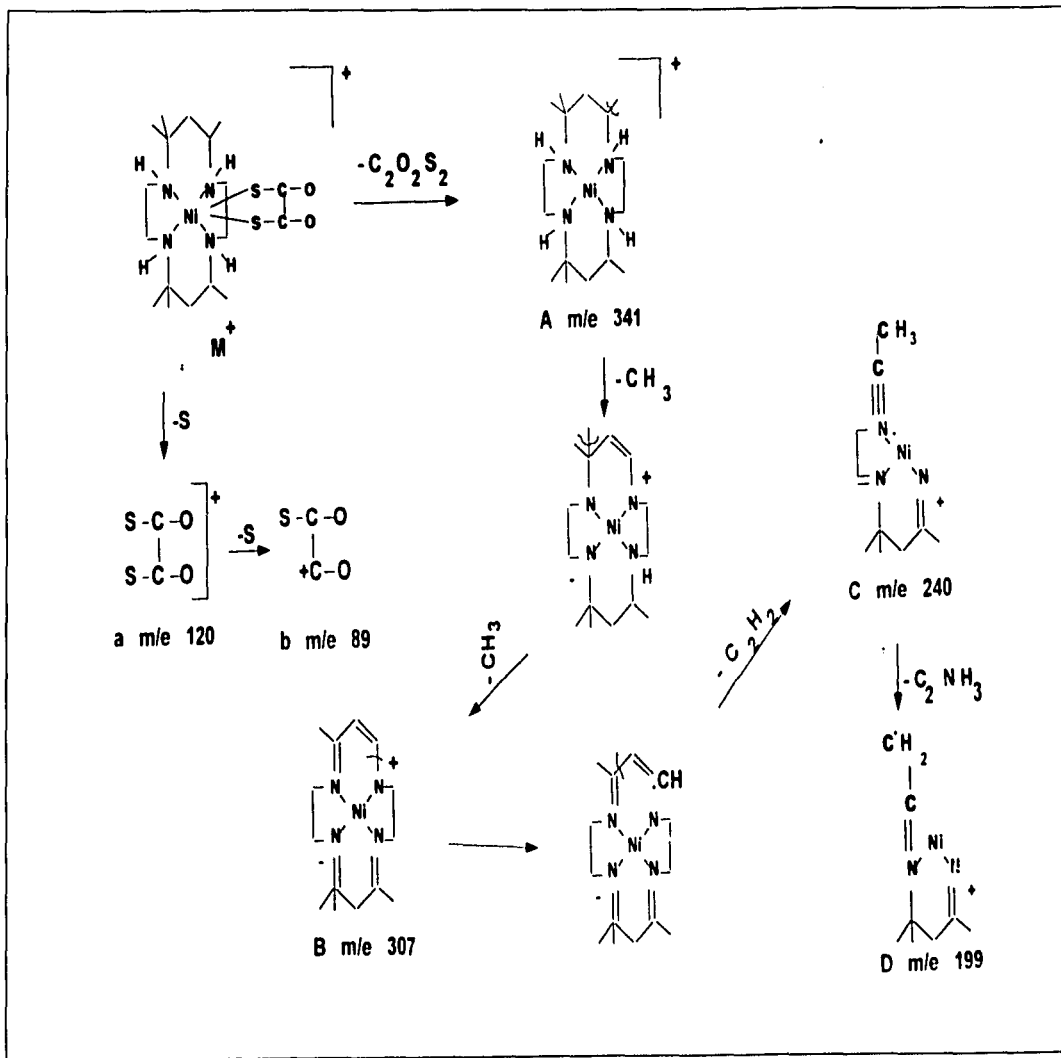


FIG 4 1.33 PATRONES GENERALES DE FRAGMENTACION DEL COMPLEJO $[Ni(rac-Me)_4]^{2+}$ ano $N_4(C;S;O)_2(C_{10})_2$

En general los espectros de masa ion positivo FAB de cada uno de los complejos estudiados proporcionaron la información necesaria para determinar el peso molecular para cada complejo el cual está en concordancia con los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones a las que fueron sometidos cada uno de los complejos sintetizados en este trabajo, además esta información fue útil en la asignación de la posible estructura molecular del complejo. Con excepción del complejo $\text{FeCo(CN)(C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)$ que debido a la baja solubilidad que presenta en solventes convencionales no fue posible obtener su espectro de masas ion positivo FAB.

e) RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS RAMAN.

Para la obtención de los espectros Raman se utilizó un espectrómetro FT-IR (Nicolet 800), en geometría backscattering, usando un infrarrojo Nd-YAG laser ($\lambda=1.604\mu\text{m}$) a 4cm^{-1} de resolución.

En los últimos tiempos la espectroscopia Raman resulta ser una herramienta útil para el estudio del grado de transferencia de carga δ (sección 3.b) entre una molécula donadora y una aceptora [16][17].

Los sólidos obtenidos de la síntesis en la primera parte de esta investigación se analizaron con espectroscopia Raman con el objetivo de conocer su grado de transferencia de carga δ . Debido a que en el proceso de transferencia de carga, la distribución electrónica en el complejo es alterada cambiando ligeramente la constante de fuerza de los modos vibracionales en la estructura del cristal, como consecuencia algunas de las bandas IR o Raman pueden cambiar.

En efecto en modos totalmente simétricos el acoplamiento ζ entre los electrones en la banda de conducción y los fonones intramoleculares es proporcional a la ocupabilidad n de la banda de valencia a las amplitud u del fonón a lo largo de la coordenada normal y a la derivada con respecto a u de la energía del orbital molecular en el cual la banda de valencia está basada [18]

$$\zeta = m \left(\frac{d\epsilon}{du} \right)_u$$

La determinación de δ por espectroscopia Raman está basado en una relación lineal entre δ y el cambio Raman de alguna banda estiramiento de cada complejo con respecto al donador neutro y a la sal de este completamente oxidada [17], si se conoce el cambio de frecuencia la determinación de δ es directa utilizando la siguiente ecuación [19]

$$\delta = (2\Delta\nu/\nu_0)[1 - \nu_1^2/\nu_0^2]^{-1/2}$$

En donde ν_0 es la frecuencia del ion radical de la molécula donadora, ν_1 la frecuencia de la molécula donadora pura. En este trabajo se reportan los resultados obtenidos de una serie de complejos seleccionados en tal forma que la esfera de coordinación del elemento central metálico está insaturado, dejando dos espacios (uno abajo y otro arriba del plano de la molécula) permitiendo la interacción con aniones de alta densidad electrónica que transfieren carga parcial con la molécula original, dando propiedades de conducción o semiconducción al complejo.

Los resultados obtenidos se refieren a los siguientes casos

TABLA 4.1.14

REACTIVOS	COMPLEJO
S_1	ácido antraflávic
$S_2 \rightarrow S_1 + R_a$	$[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14] \text{ ano N}_4)(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$S_3 \rightarrow S_1 + R_b$	$[\text{Ni}(\text{meso-Me}_6[14] \text{ -}4,11\text{-dieno N}_4)(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$S_4 \rightarrow S_1 + R_c$	$[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{-dieno N}_4)(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$S_1 \rightarrow \text{Sal iónica}$	antraflaviato de sodio
R_a	$[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14] \text{ ano N}_4)(\text{ClO}_4)_2$
R_b	$[\text{Ni}(\text{meso-Me}_6[14] \text{ -}4,11\text{-dieno N}_4)(\text{ClO}_4)_2$
R_c	$[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{-dieno N}_4)(\text{ClO}_4)_2$

La notación utilizada en la tabla 4.1.14 como S_n se refiere a los productos de la muestra obtenidos de la reacción S_1 con R_a , R_b o R_c . Para el primer reactivo se usó S en lugar de R porque todos los cambios Raman son medidos con respecto a esta muestra. Los espectros Raman de los reactivos y los productos se muestran en las figs. 4.1.34, 4.1.35, 4.1.36, en estos espectros no solo se muestra que reacciones toman lugar sino que también caracterizan cada uno de los compuestos.

Se debe señalar que el ruido que se observa en los espectros es que los complejos presentan coloraciones oscuras.

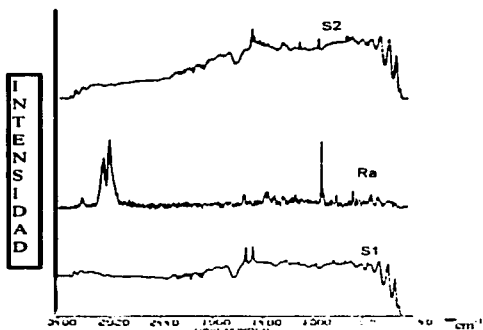


FIG. 4.1.34. ESPECTRO RAMAN DE S1, Ra y S2

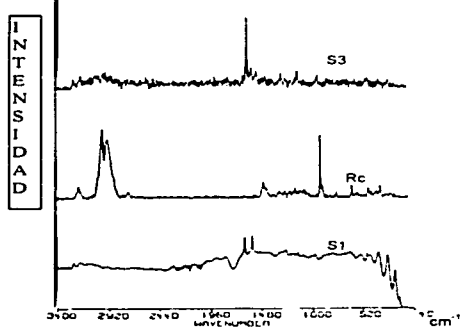


FIG. 4.1.35. ESPECTRO RAMAN DE S1, Rc y S3

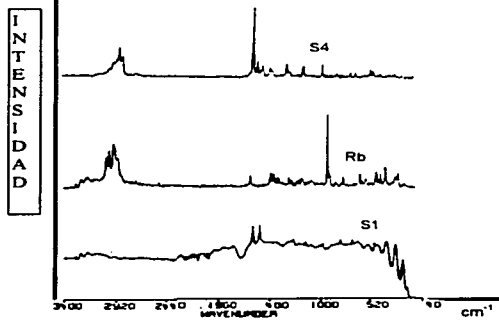


FIG. 4.1.36. ESPECTRO RAMAN DE S1, Rb y S4

La figura 4.1.37 presenta una gráfica expandida (entre 1700 y 1195 cm^{-1}) para los espectros RAMAN de la molécula donadora neutra (ácido antraflávic) (S_1), los tres complejos (S_2 , S_3 , S_4) y la sal iónica del ácido antraflávic (S_5). En la figura se observa que la banda de estiramiento ν_1 (1637.9 cm^{-1}) del donador presenta un cambio a ν_0 (1598.6 cm^{-1}) cuando la molécula donadora cambia a sal iónica, confirmandose que la transferencia de carga ha ocurrido.

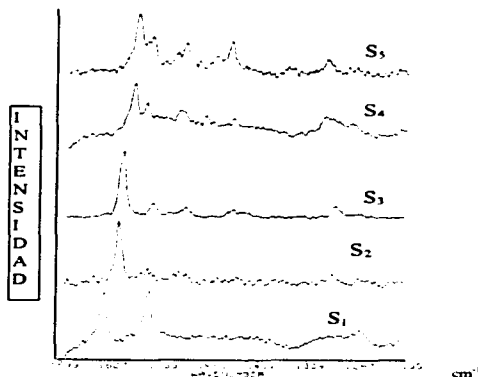


FIG. 4.1.37 GRÁFICA EXPANDIDA PARA LOS ESPECTROS RAMAN DE LA MOLÉCULA DONADORA NEUTRA (ÁCIDO ANTRAFLÁVIC) (S_1), LOS TRES COMPLEJOS (S_2 , S_3 , S_4) Y LA SAL IÓNICA DEL ÁCIDO ANTRAFLÁVIC (S_5)

En la figura 4.1.38 el grado de transferencia de carga se determina suponiendo la validez de la relación lineal mencionada antes entre δ y el cambio Raman.

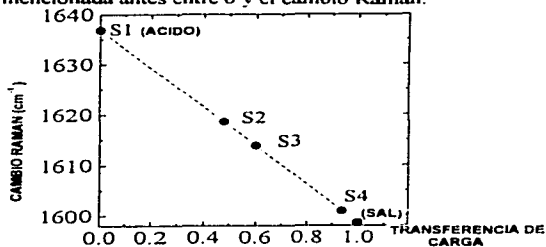


FIG. 4.1.38. CAMBIOS EN RAMAN VS TRANSFERENCIA DE CARGA.

Los cambios que se observan están relacionados al grado de transferencia de carga δ entre estas moléculas, lo cual indica que en estos compuestos se da transferencia de carga fraccionaria lo que según la gráfica de la fig 3.1.5 sección 3.b los colocaría como compuestos de transferencia de carga lo que daría la posibilidad de ser materiales conductores (semiconductores o como metales), aunque en el desarrollo de este trabajo se midió la conductividad de estos compuestos en películas delgadas obtenidas por el método de evaporación térmica, no se puede de estos resultados confirmar si estos compuestos son conductores en las condiciones que resultan de la síntesis, para confirmar esto deben hacerse mediciones de conductividad eléctrica en bulto en el compuesto.

4.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION FISICA.

Los sólidos moleculares obtenidos en la primera etapa de esta investigación, se depositaron en forma de películas delgadas las cuales se caracterizaron por rayos X, espectroscopia IR, elipsometría, espectroscopia UV-Vis..

a) IDENTIFICACION DE CRISTALINIDAD EN LAS PELICULAS OBTENIDAS POR EL METODO DE EVAPORACION TERMICA DE LOS DIFERENTES SOLIDOS MOLECULARES.

Las películas de los sólidos se depositaron sobre un sustrato de vidrio Corning 7059 y sobre vidrio Corning 7059 recubierto con plata de alta pureza. Los espectros de rayos x se obtuvieron con un sistema Siemens D-500.

Los espectros de rayos x obtenidos para cada uno de los compuestos depositados sobre los diferentes sustratos no mostraron señales de cristalinidad antes y después de recibir un tratamiento térmico (calentamiento de las películas en horno con temperatura controlada por periodos prolongados). Cabe aclarar que el espesor de las películas entre 300nm y 400nm eran lo suficientemente grande como para observar alguna señal (pico), en el caso en el que las películas depositadas fueran cristalinas. Este resultado se puede explicar considerando que aunque estos sólidos muestran cristalinidad antes de la evaporación, durante la evaporación los enlaces del tipo Van der Waals (puentes de hidrógeno para los complejos [Ni(rac-Me₆[14]anoN₄.2H₂O)] (C₁₄H₆O₄) y [Ni(meso-Me₆[14] 4.1.1dieno N₄)(C₁₄H₆O₄).2H₂O) los cuales se confirmaron en la determinación de la estructura en monocristal por rayos x) que mantienen unidas a las moléculas se rompen. Cuando las moléculas llegan al sustrato, el cual se encuentra a temperatura ambiente, no tienen la suficiente energía cinética para tener una alta movilidad superficial, tal que no se logra el orden de largo alcance característico de los cristales. Como resultado se obtienen películas de naturaleza amorfa.

b) IDENTIFICACION DE LOS MODOS DE VIBRACION DE GRUPOS FUNCIONALES EN LAS PELICULAS OBTENIDAS POR EL METODO DE EVAPORACION TERMICA DE LOS DIFERENTES SOLIDOS MOLECULARES.

Las medidas de transmitancia IR se llevaron a cabo con un espectrofotómetro de transformada de Fourier (FT-IR) marca Nicolet modelo 5-MX, que opera en el intervalo de números de onda de 400 a 4600 cm⁻¹, con un límite de detección ± 0.1 % T del nivel de ruido en la región espectral de interés. La resolución en número de onda es 4 cm⁻¹. La velocidad de barrido del espejo móvil del interferómetro de Michelson es de 0.032 cm/seg y el sistema toma 60 barridos por minuto.

Todos los espectros de transmisión de las películas se obtuvieron con referencia a una oblea de silicio monocristalino semejante a aquellas usadas como sustratos. Por lo que, al obtener el espectro del sistema película sustrato se hace la sustracción del espectro de transmisión del silicio sin película, de este modo se corrige por la absorción del sustrato. Antes de tomar los espectros de transmisión en infrarrojo de las películas, se calibró el equipo tomando los espectros de transmisión de una película patrón que proporciona el fabricante para este fin.

El objetivo de la identificación de los modos de vibración de grupos funcionales en las películas obtenidas por el método de evaporación térmica de los diferentes sólidos moleculares, fue, la de conocer su composición química, y así poder determinar si durante la evaporación térmica se produjeron cambios químicos en los complejos, los resultados son los siguientes:

PELICULA DE Ni(meso-Me₂[14]-4,11- dieno N₄)(C₁₁H₈O₄).

En la figura 4.2.1, se dan los espectros IR del complejo antes de la evaporación y después de haberlo depositado como película delgada, en la Tabla 4.2.1 se dan las asignaciones correspondientes para los picos característicos que se presentan en el espectro IR del complejo como película. Las asignaciones de los picos característicos presentes en el espectro IR del complejo antes de la evaporación se mostraron en la Tabla 4.1.1.

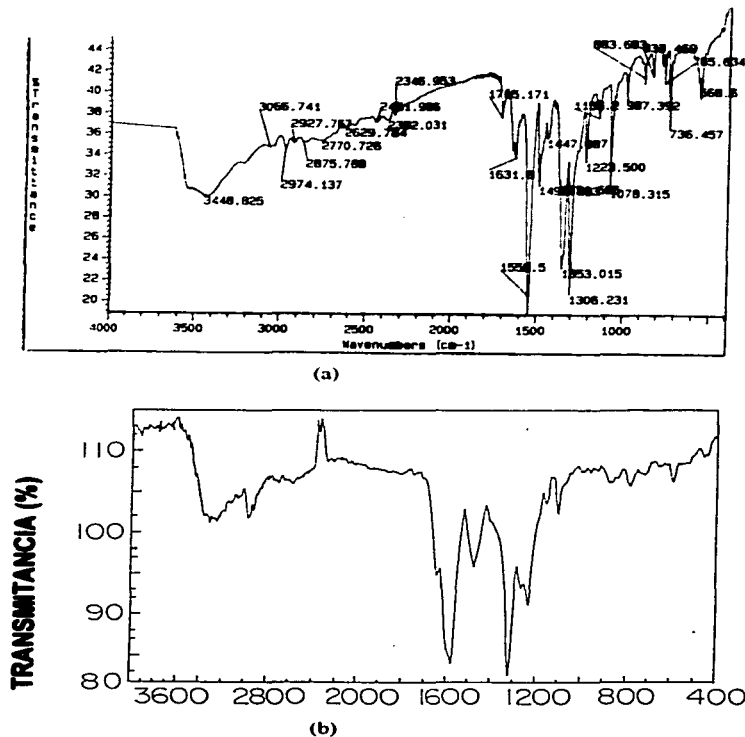


FIG. 4.2.1. (a) ESPECTRO IR. DEL [Ni(meso-Me₂[14]-4,11- dieno N₄)(C₁₁H₈O₄).2H₂O COMO POLVO. (b) ESPECTRO IR. DEL [Ni(meso-Me₂[14]-4,11- dieno N₄)(C₁₁H₈O₄) COMO PELICULA.

TABLA DE ASIGNACIONES:

TABLA 4.2.1 BANDAS CARACTERISTICAS OBTENIDAS EN LA PELICULA DE Ni(meso-Me₆[14]-4,11-dieno N₂)(C₁₂H₈O₄).

CANDA (cm ⁻¹)	ASIGNACION
2850-2950	v(CH) v(CH ₂) [1].
1650,1590	v(C=O) [2].
1475	δ(CH ₂) flexión de tijera [1].
1440, 1352	δ(CH ₂) deformación simétrica y antisimétrica [2].
1320	v(CN) [2].
1250,1100	v(C-O) [2].
790	δ(CH) [3].

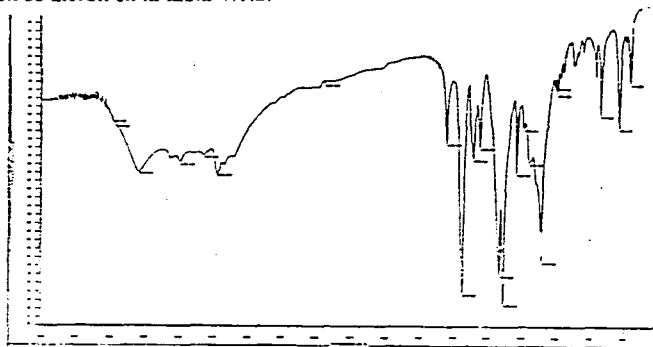
v = alargamiento.

δ = deformación.

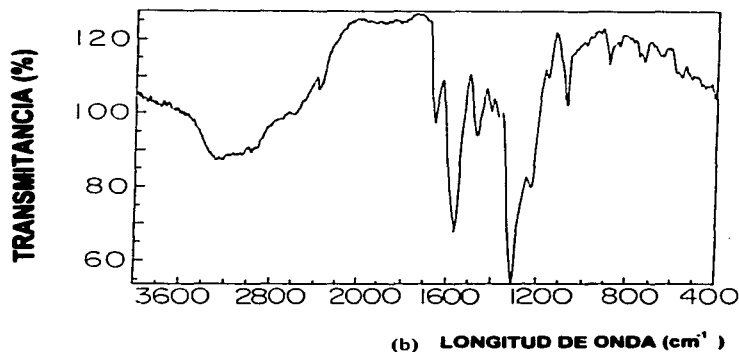
De la comparación de los espectros se observa la ausencia de la absorción por alargamiento correspondiente al v(OH), esto se puede interpretar como la pérdida de las moléculas de agua de cristalización durante la evaporación térmica. Sin embargo en el espectro IR de la película se confirma la presencia de las absorciones más importantes presentes en el complejo antes de la evaporación, aunque ligeramente desplazados.

PELICULA DE [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)(C₁₁H₆O₄).

En la figura 4.2.2, se dan los espectros del complejo antes de la evaporación y después de haberlo depositado como película delgada, en la tabla 4.2.2 se dan las asignaciones correspondientes para los picos característicos que se presentan en el espectro IR del complejo como película, la tabla de asignaciones de los picos característicos presentes en el espectro IR del complejo antes de la evaporación se dieron en la tabla 4.1.2.



(a)



(b) LONGITUD DE ONDA (cm⁻¹)

FIG. 4.2.2. (a) ESPECTRO IR DEL [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)(C₁₁H₆O₄) COMO POLVO.
(b) ESPECTRO IR DEL [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)(C₁₁H₆O₄) COMO PELICULA.

TABLA DE ASIGNACIONES:

TABLA 4.2.2 BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS EN LA PELÍCULA DE [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)(C₁₄H₆O₄).

ONDA (cm⁻¹)	ASIGNACIÓN
3050, 3000	$\nu(\text{NH})$ [4].
2950, 2850	$\nu(\text{CH}_2)$ [1].
1650, 1560	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [2].
1460	$\delta(\text{CH}_2)$ flexión de tijera [1].
1420, 1325	$\delta(\text{CH}_2)$ deformación simétrica y antisimétrica [2].
1260, 1070	$\nu(\text{C}-\text{O})$ [2].
725	$\delta(\text{CH})$ [2].
626	$\delta(\text{CH}=\text{CH})$ [3].
550	$\nu(\text{NiO})$ [6].

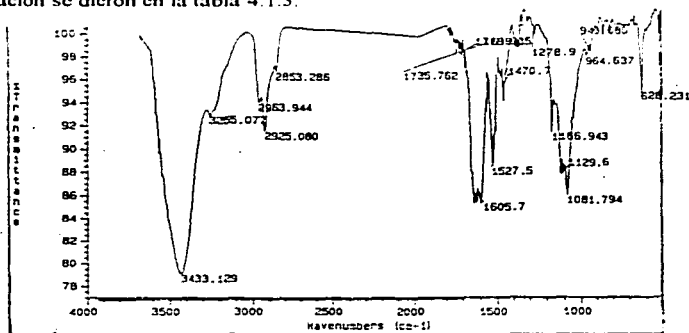
ν = alargamiento.

δ = deformación.

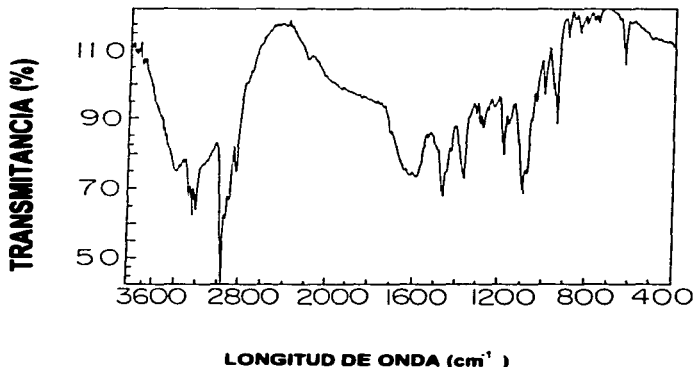
De la comparación de los espectros se observa la ausencia de la absorción por alargamiento correspondiente al $\nu(\text{OH})$. Sin embargo se confirma la presencia de las absorciones más importantes presentes en el complejo antes de la evaporación en el espectro IR de la película, con ligeros desplazamientos.

PELICULA DE [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)(C₂S₂O₂).2(CIO₄).

En la figura 4.2.3, se dan los espectros del complejo antes de la evaporación y después de haberlo depositado como película delgada, en la tabla 4.2.3 se dan las asignaciones correspondientes para los picos característicos que se presentan en el espectro IR del complejo como película, la tabla de asignaciones de los picos característicos presentes en el espectro IR del complejo antes de la evaporación se dieron en la tabla 4.1.3.



(a)



(b)

FIG. 4.2.3. (a) ESPECTRO IR DEL [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)(C₂S₂O₂).2(CIO₄), COMO POLVO.
(b) ESPECTRO IR DEL [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)(C₂S₂O₂) COMO PELICULA.

TABLA DE ASIGNACIONES:

TABLA 4.2.3 BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS EN LA PELICULA DE $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14] \text{ ano N}_4)(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_2(\text{ClO}_4)_2$.

ONDA cm^{-1}	ASIGNACION
3250, 3000	$\nu(\text{NH})$ [4].
3400	$\nu(\text{OH})$ [5].
2980, 2800	$\nu(\text{CH}_2)$ [1].
1600, 1550	$\delta(\text{CO})$ [1].
1440, 1390	$\delta(\text{CH}_2)$ deformación simétrica y antisimétrica [2].
1290	$\nu(\text{C}=\text{S})$ [6].
1100, 640	$\nu(\text{ClO}_4^-)$ [4].
900	$\delta(\text{C}-\text{C})$ [1].

ν = alargamiento.

δ = deformación.

De la comparación de los espectros se confirma la presencia de las absorciones más importantes presentes en el complejo antes de la evaporación en el espectro IR de la película ligeramente desplazados.

Del estudio IR para las películas se encontró, que las diferencias que se observan en la localización de los picos de absorción de los espectros de IR correspondientes a las películas respecto de aquéllas observadas en los espectros para polvos, se pueden explicar considerando que, en general, en películas delgadas depositadas por cualquier método se generan esfuerzos internos lo cual afecta los ángulos y la energía del enlace intramolecular, entonces los modos de vibración normales de los enlaces atómicos muestran ligeros cambios en su localización en los espectros IR.

Un ejemplo típico de este hecho se observa en SiO_2 preparado en película delgada por un proceso de depósito de vapor químico asistido por plasma remoto [20][21]. En ese caso, la localización de los modos de vibración del enlace Si-O, de estiramiento, de doblamiento y de balanceo, cambian su localización hacia números de onda menores a medida que se incrementan los esfuerzos internos en la película.

La presencia de las absorciones más importantes presentes en los espectros IR de las películas indica que: a la temperatura a la cual se evaporan los complejos, los enlaces no covalentes (puentes de hidrógeno y puentes de oxígeno que mantienen unidas a las moléculas) se rompen, pero no así los enlaces intramoleculares. Entonces es probable que las moléculas del complejo se matienen completas durante la evaporación llegando al sustrato en forma azarosa, impidiendo así la formación de la estructura cristalina (capítulo 4 sección 4.1.c) que presenta el complejo antes de la evaporación (confirmado por análisis de rayos X practicados a las películas del complejo).

De los resultados anteriores se puede concluir que el proceso de evaporación térmica es un proceso molecular que no afecta los enlaces intramoleculares, debido a que la temperatura a la cuál se realizó la evaporación de cada uno de los compuestos fue de, aproximadamente, $\frac{1}{2}$ Tm. Basándonos en el análisis termogravimétrico de cada uno de los compuestos suponemos que esta temperatura no es suficientemente alta para lograr la descomposición molecular.

REPRODUCIBILIDAD DE LAS PELICULAS:

Para observar la reproducibilidad de las películas se hicieron varios depósitos para cada uno de los diferentes compuestos, reportados en las figuras 4.2.4, 4.2.5 se observan los espectros IR para dos de estos compuestos el [Ni(meso-Me₂[14]-4.11- dieno N₂)(C₁₂H₆O₄)] y [Ni(rac-Me₂[14]ano N₂)(C₁₂H₆O₄)]. En estos espectros se observa que se logra la reproducibilidad para cada compuesto.

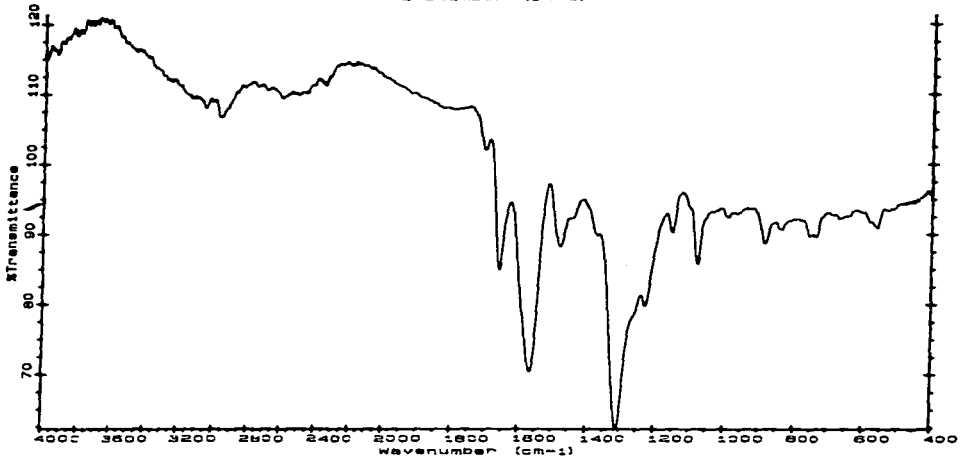
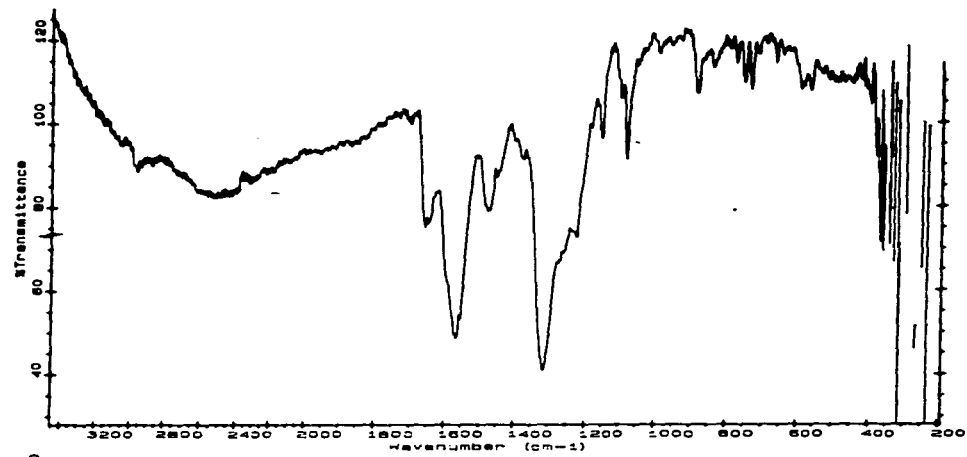


FIG. 4.2.4. ESPECTROS IR DEL $\text{Ni}(\text{meso-Me}_2[4,11\text{-dieno N}_2])(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)$ COMO PELICULA OBTENIDOS EN DIFERENTES DEPOSITOS.

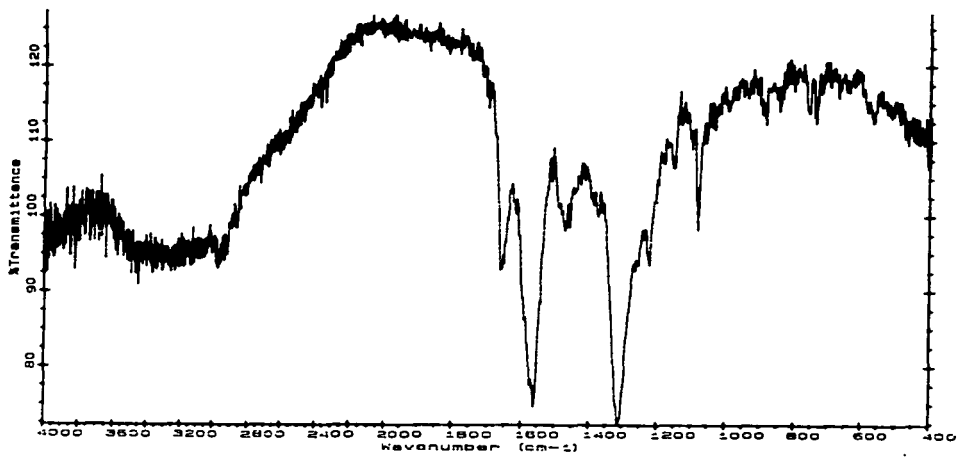
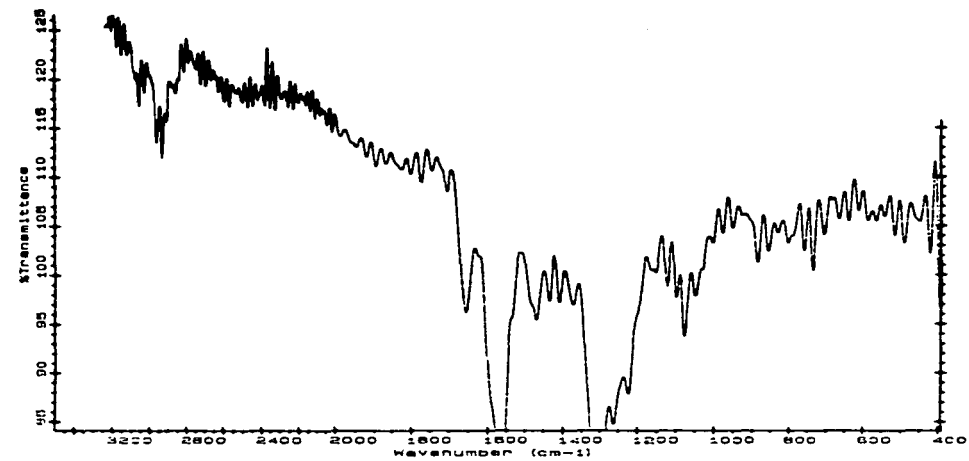


FIG. 4.2.5. ESPECTRO IR. DEL $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_2\text{[14]ano N}_5)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4)]$ COMO PELICULA. OBTENIDOS EN DIFERENTES DEPOSITOS

c) RESULTADOS DE LA ELIPSOMETRIA.

El índice de refracción, y el espesor de las películas obtenidas se determinaron por la técnica de elipsometría, descrita en la sección 2.2.(b).

En este caso se utilizó un elipsómetro manual de ángulo variable marca Gaertner modelo L117, que utiliza como fuente de luz un láser de helio-neón, con un haz de 1 mm. de diámetro y longitud de onda de 632.8 nm, a una potencia de aproximadamente de 1 mWatt. Los tambores que permiten rotar el analizador y el polarizador de este elipsómetro están graduados para medir ángulos desde 0° hasta 360° con intervalos de 1° y, además, tienen una escala vernier que permite medir hasta décimas de grado. El ángulo de incidencia utilizado fue de 70° . Los valores tanto del índice de refracción, como del espesor de las películas fueron calculados tomando lecturas de ángulos para el analizador y el polarizador, iniciales y finales (B_1, P_1, B_2, P_2 , respectivamente), para los cuales ocurre extinción del haz reflejado. Estos datos se introducen al programa establecido por el fabricante. Este programa calcula los ángulos ψ y Δ , en base a las ecuaciones descritas por la teoría, y calcula el espesor y el índice de refracción de las películas.

La precisión especificada por Gaertner en la medida de espesores mediante este elipsómetro es de 25nm hasta 100nm sobre el rango total de medidas [22].

Para el índice de refracción la precisión varía por factores tales como: medidas en regiones diferentes en la película, además del grado de humedad y variación de la temperatura en la película. Sin embargo, se menciona que la precisión y reproducibilidad son excelentes cuando la muestra no se mueve y no se altera el instrumento.

De las medidas elipsométricas se obtuvieron el índice de refracción y el espesor de las películas para una longitud de onda de (λ) de 632.8 nm. Este valor para la longitud de onda es grande comparado con el valor de λ en el borde de absorción en los espectros de transmisión óptica. Por lo cual, con los índices de refracción determinados se puede calcular la reflectancia óptica de las películas a esa longitud de onda [23]. En la Tabla 4.2.1 se muestran los resultados del espesor s_n (nm), índice de refracción (\bar{n}) y la reflectancia estimada (en %) para las películas de los sólidos moleculares estudiados.

d) RESULTADOS DE LA ESPECTROSCOPIA UV-Vis.

Las medidas de transmitancia UV-Vis. fueron hechas con un espectrofotómetro marca Shimadzu, mod.UV-Vis -260 de doble haz, que opera en la región de longitudes de onda de 190 a 900 nm, con límite de detección de 0.1% T_n , en la región espectral de interés, y una resolución de 0.1nm. Se obtuvieron los espectros de las películas depositadas sobre los substratos de vidrio con referencia al aire. También se obtuvo un espectro para un substrato desnudo.

El interés que se tiene para el análisis de las propiedades ópticas es debido a la posibilidad de calcular una cierta energía de activación óptica. Para esto, considérese que:

En un material cristalino, se tiene la existencia de bandas de energías permitidas (valencia y conducción) separadas por una banda de energías prohibidas. Las funciones de onda asociadas con electrones de conducción están extendidas a través del material. Los electrones dentro de esta banda tienen alta movilidad, éstos pueden moverse a través del material y experimentar dispersiones (lo cual da lugar a la resistencia eléctrica) si hay desviaciones en la periodicidad de la red. En los semiconductores, la presencia de ciertas impurezas introduce estados donadores y estados aceptores, dentro de la brecha prohibida, los electrones en esos estados tienen funciones de onda localizadas.

Por otro lado, en los materiales amorfos no existe un potencial periódico, por lo cual, sólo existe orden a corto alcance, aunque se siguen teniendo bandas de energías prohibidas y permitidas. Sin embargo, la ausencia de orden a largo alcance tiene el efecto de extender los límites de las bandas formando colas que se introducen dentro de la banda prohibida.

Los estados electrónicos dentro de la banda de conducción tienen asociadas funciones de onda extendidas. Las funciones de onda correspondientes a esos estados se traslapan permitiendo que un electrón se traslade de un sitio a otro y así tomar parte en el transporte de carga. Mientras que los estados electrónicos de las colas de las bandas tienen asociadas funciones de onda localizadas y, el traslape entre las funciones de onda correspondientes a dos estados contiguos es despreciable, anulándose su contribución a la conductividad. Los electrones en estos estados localizados pueden contribuir a la conductividad, pero esto es controlado por mecanismos Hopping (sección 1.b), por lo cual la conductividad eléctrica es muy pequeña y el material llega a ser aislante. La energía de Fermi cae justamente por encima de la frontera entre los estados extendidos y los estados localizados por un incremento del desorden. Las transiciones donde E_f cruza la frontera entre estados extendidos y localizados, algunas veces son llamadas transiciones de Anderson.

Las energías a las cuales ocurre el cambio de estados extendidos a estados localizados son E_A y E_B "los límites de movilidad" de la cola de cada banda. Puesto que la movilidad de los electrones en los estados localizados es nula, E_c y E_v se refieren a los bordes de la brecha de movilidad. fig.4.2.6.

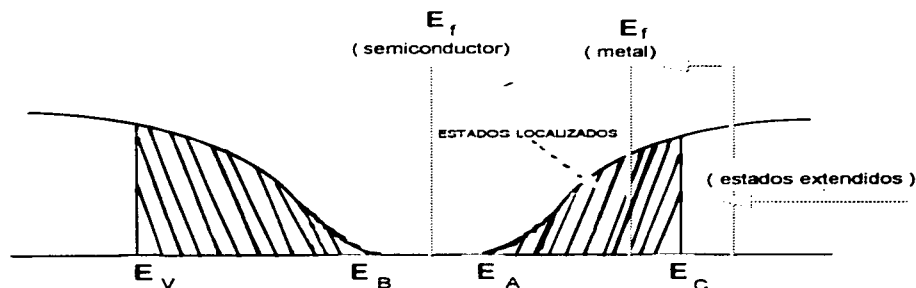


FIG.4.2.6. ESTADOS ELECTRONICOS PARA MATERIALES AMORFOS. (ref.24)

De los resultados obtenidos de espectroscopia IR, que indican que la composición química de las películas es fundamentalmente la misma que la de los compuestos sintetizados, y de los resultados de difracción de rayos X, que indican la naturaleza amorfa de las películas, se puede asumir que, para los sólidos amorfos que componen las películas, las funciones de onda electrónicas asociadas a los estados electrónicos dentro de las colas de las bandas de valencia y de conducción son localizadas. Esto permitió suponer que las propiedades ópticas de estas películas fueran analizadas por el modelo de Tauc [25], el cual fue desarrollado para el estudio de las propiedades ópticas de semiconductores amorfos, en especial el silicio amorfo hidrogenado. El modelo es una guía para la interpretación de la dependencia de la energía del espectro de absorción para semiconductores amorfos, esto permite asociar el límite de absorción con características fundamentales en los semiconductores amorfos. La importancia del modelo está en los parámetros introducidos particularmente la brecha óptica E_g la cual exhibe similitudes a las brechas ópticas de semiconductores cristalinos.

En el modelo Tauc se considera un cristal virtual sin orden posicional, se supone además, que el semiconductor amorfo y su imagen virtual son descritos por la banda de valencia y la banda de conducción separadas por una brecha de energía con una baja densidad de estados. También se

supone que en transiciones electrónicas entre estados de la banda de valencia y la banda de conducción no hay conservación del momento electrónico. Estas transiciones son llamadas no directas.

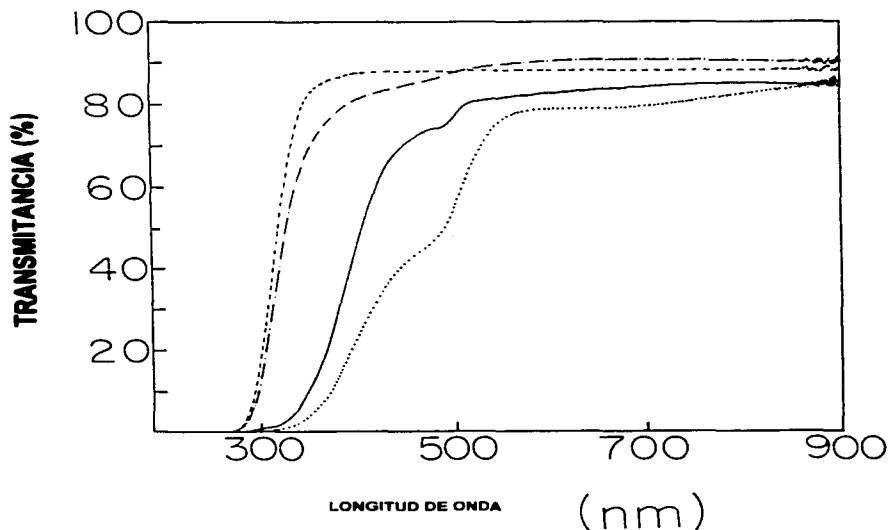


FIG. 4.2.7 ESPECTRO DE TRANSMISION OPTICA DEL : (...) [Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)(C₁₂H₆O₄), (-) [Ni(meso-Me₆[14]-4,11-dieno N₄)(C₁₂H₆O₄)] [Ni(rac-Me₆[14]ano N₄)(C₂S₂O₂), (- - -) MUESTRA EL ESPECTRO DE TRANSMISION OPTICA PARA EL SUSTRATO DESNUDO.

En semiconductores amorfos, los valores de la brecha óptica obtenidos de medidas de transmisión óptica usando este modelo están en acuerdo con aquellos valores determinados por otro tipo de mediciones, como fotoconductividad [26]. La figura 4.2.7 muestra los espectros de transmisión óptica de las películas obtenidas para los diferentes compuestos. La figura 4.2.8 (a) muestra la dependencia del coeficiente de absorción α (cm⁻¹), calculado con los datos de transmisión óptica, como una función de la energía del fotón E, para la película del complejo [Ni(meso-Me₆[14]-4,11-dieno N₄)(C₁₂H₆O₄)]. Se puede observar que la forma general de esta curva exhibe el comportamiento de los semiconductores amorfos descritos por Tauc, es similar a la obtenida para silicio amorfo hidrogenado fig. 4.2.8 (b) preparado por diferentes técnicas [26]. En la Tabla 4.2.1 se muestran los valores de la brecha óptica (E_{op}) calculados para las películas estudiadas.

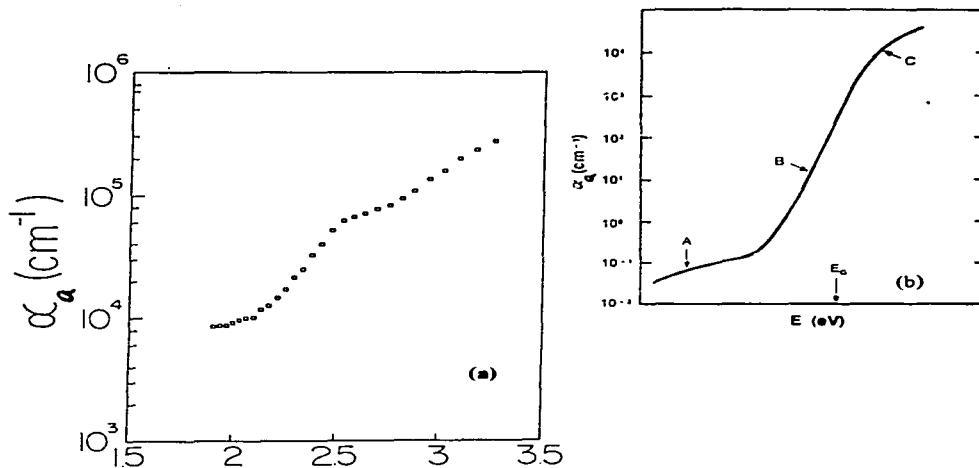


FIG. 4.2.8 (A)DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE ABSORCION COMO UNA FUNCION DE LA ENERGIA DEL FOTON PARA LA PELICULA DEL $[\text{Ni}(\text{meso-Me}_6[14]-4,11\text{-dieno N}_4)(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)]$. (b) DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE ABSORCION COMO UNA FUNCION DE LA ENERGIA DEL FOTON TAUC (1970).

e) RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION ELECTRICA:

En las secciones (2.2.d.) y (2.2.e.) se describieron las características de los dispositivos experimentales utilizados para las mediciones de corriente contra voltaje (I-V) y de la variación de la corriente eléctrica a través de la muestra como función de la temperatura durante la medición.

Las medidas de I vs. V se realizaron a temperatura ambiente y a una presión del orden de 10^{-3} torr. Las características eléctricas muestran un comportamiento óhmico en todos los compuestos estudiados para todos los metales usados como electrodos. Dadas las magnitudes de voltaje usadas para cada muestra las pendientes de las curvas $\log I$ vs. $\log V$ son aproximadamente igual a 1 como se muestra en las figuras 4.2.9, 4.2.10 y 4.2.11, para los compuestos $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14] \text{ano N}_4)(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)]$, $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14] \text{ano N}_4)(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)]$ y $[\text{Ni}(\text{meso-Me}_6[14]-4,11\text{-dieno N}_4)(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)]$.

Un comportamiento semejante se observa en los compuestos:

$[\text{Ni}(\text{rac-mesoMe}_6[14]4,11\text{dienoN}_2)(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4).2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{PcCo}(\text{CN})(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)$, materiales que no fueron depositados en película y las medidas se hicieron sobre una pastilla del material.

Aunque las mediciones de I-V se hicieron a una presión de 10^{-3} torr, es importante señalar que se observó que la conductividad eléctrica de las películas varía cuando la medida se realiza a presión atmosférica, mostrando cambios como función del tiempo de exposición. Este hecho indica la posibilidad de que estas películas pudieran tener aplicaciones como sensores de gases en forma similar a las falocianinas de tetracumilfenoxi de cobre [27].

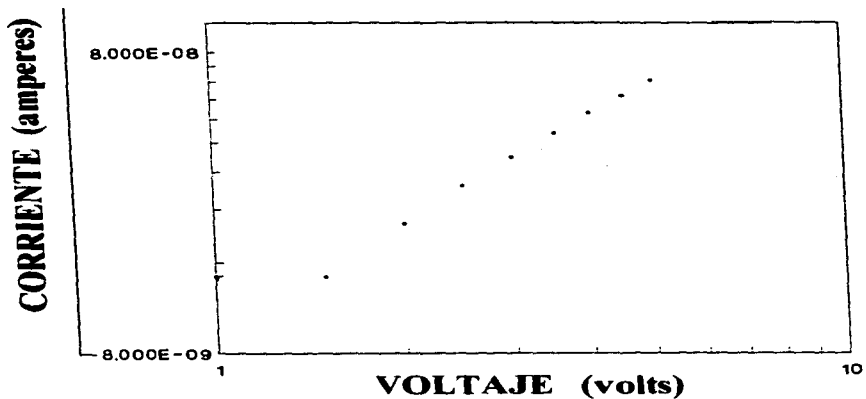


FIG. 4.2.9 CARACTERISTICA I-V DE $\text{Ni}(\text{meso-Me}_5[14]-4,11\text{-dieno N}_3)(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)$ EN PELICULA, UTILIZANDO ELECTRODOS DE PLATA.

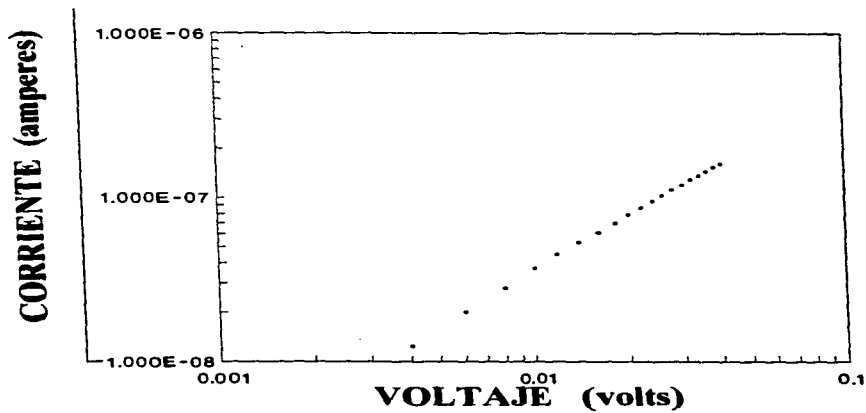


FIG. 4.2.10 CARACTERISTICA I-V DE $\text{Ni}(\text{rac-Me}_5[14]\text{ano N}_3)(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)$ EN PELICULA, UTILIZANDO ELECTRODOS DE PLATA.

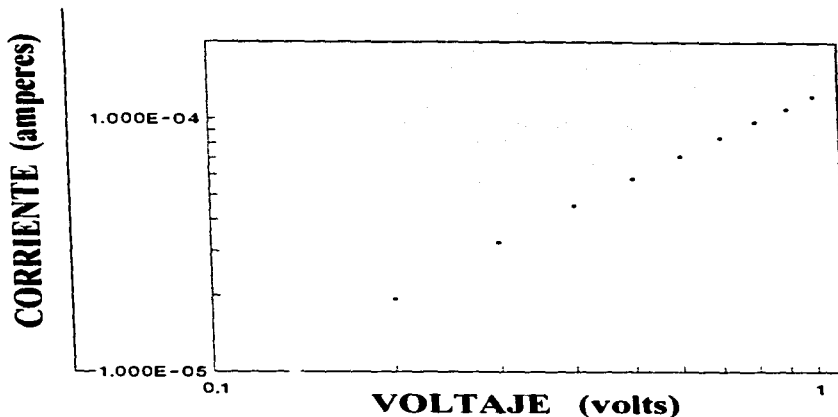


FIG. 4.2.11. CARACTERÍSTICA I-V DE $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]) \text{ano N}_4(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)]$ EN PELÍCULA. UTILIZANDO ELECTRODOS DE PLATA.

En las figs. 4.2.13, 4.2.14 y 4.2.15 se muestran curvas típicas de la dependencia de la corriente eléctrica a través de la película con la temperatura durante la medición, para un voltaje constante aplicado en el régimen óhmico, para películas de los materiales estudiados. Las figuras 4.2.16 y 4.2.17, corresponden a los sólidos moleculares $[\text{Ni}(\text{rac-mesoMe}_6[14]) \text{dieno N}_4](\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4)$ y $\text{PcCo}(\text{CN})(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4)$ a los que se les midió la conductividad eléctrica como pastilla. Estos compuestos no se obtuvieron como película debido a los altos puntos de fusión que presentaron ($>350^\circ\text{C}$), así como para el complejo $\text{PcCo}(\text{CN})(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4)$ la posibilidad de la generación de radicales cianuro. El comportamiento observado de la conductividad eléctrica como función de la temperatura, en general, se puede asociar con los materiales semiconductores. Considerando cuatro mecanismos que relacionan las teorías de migración de cargas por mecanismos de hopping y de tunelaje a través de estados localizados y estados extendidos (Ver figura 4.2.6).

1.- A altas temperaturas, la energía térmica es suficiente para excitar los electrones hacia los estados extendidos en la banda de conducción (esto sucede para Ge y Si a temperatura ambiente) más allá de E_c . La conductividad tiene la forma,

$$\sigma = \sigma_n \exp \left\{ - (E_c - E_f / k_B T) \right\} \quad (4.2.1)$$

Donde σ_n es una función de la movilidad y la densidad de estados.

2.- A bajas temperaturas, la excitación puede ocurrir solamente en los estados localizados, entre E_s y E_c . Los electrones en estos estados sólo pueden contribuir a la conductividad siempre que adquieran

suficiente energía ΔW_1 y salten de un sitio localizado a otro. Entonces, la energía mínima de activación será $E_s + \Delta W_1$ y la conductividad será de la forma.

$$\sigma = \sigma_1 \exp\{-(E_s + \Delta W_1 - E_f / k_B T)\} \quad (4.2.2)$$

Donde σ_1 será mucho menor que σ_0 y dependerá de las fluctuaciones en el movimiento del electrón, debido a dispersiones con fonones y a la rapidez con la que salte el electrón desde un sitio localizado a otro. Este proceso es llamado hopping asistido térmicamente.

3.- Para temperaturas aún menores otros procesos de hopping son posibles. Dado que una banda de estados localizados existe alrededor de E_f (fig.4.2.6), el salto (hopping) asistido térmicamente a sitios vecinos puede ocurrir, aún desde estados que están próximos a E_f . Esto dará una conductividad de la forma.

$$\sigma = \sigma_2 \exp\{-(\Delta W_2 - E_f / k_B T)\} \quad (4.2.3)$$

Donde ΔW_2 es la diferencia de la energía promedio entre sitios, la cuál será, aproximadamente, la mitad del ancho de la banda de energía alrededor de E_f , σ_2 dependerá, como σ_1 , de la frecuencia de salto del electrón.

4.- A temperaturas aún más bajas, donde $k_B T \ll \Delta W_2$, la rapidez del salto asistido térmicamente, a estados vecinos, será muy pequeña y será más probable que un electrón encuentre un estado de energía semejante por tunelaje, más allá de sus vecinos más cercanos, a sitios cada vez más distantes puesto que tendrá un número mayor de energías posibles. Esto es llamado salto (hopping) de rango variable y, en ese caso, la conductividad depende con la temperatura de la forma $\exp(-B_h / T^{1/4})$, por lo cuál la conductividad toma la forma.

$$\sigma = \sigma_3 \exp\left(-\frac{B_h}{T^{1/4}}\right) \quad (4.2.4)$$

Donde $B_h = 2.75\alpha^3 / [\pi G(E_f)k]^{1/4}$. Valores experimentales de B_h son de aproximadamente 2 [28].

Considerando que todos los mecanismos descritos se manifestaran en las curvas de $\ln \sigma$ vs. T^{-1} , para los materiales estudiados. Entonces, éstas deberían mostrar cuatro distintas regiones, si todos los procesos (de 1 a 4) fueran operativos. Los primeros tres procesos descritos resultarían en líneas rectas con pendientes proporcionales a $(E_c - E_f)$, $(E_s + \Delta W_1 - E_f)$, y ΔW_2 , respectivamente. Gráficas reportadas de $\ln \sigma$ vs. T^{-1} para $(As_2Se_3)_{0.95}Tl_{0.05}$ amorfo [29], se muestran en la fig. 4.2.12. en donde aparecen tres mecanismos que controlan la conductividad, se observa que son semejantes a las obtenidas en el presente trabajo, para los diferentes compuestos estudiados.

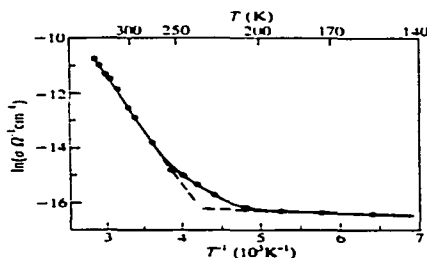


FIG. 4.2.12. DATOS EXPERIMENTALES PARA $(As_2S_3)_{100-x}(Tl_2O)_x$ AMORFO MOSTRANDO LAS TRES DISTINTAS REGIONES DE COMPORTAMIENTO DE CONDUCTIVIDAD [29].

Aunque, hasta la fecha el comportamiento de la conductividad eléctrica de estos materiales no está completamente entendido, la consideración de la existencia de un límite de movilidad, significaría que la conducción eléctrica se daría por la excitación de los electrones desde los estados localizados, a través del límite de movilidad, por lo cual la conductividad se comportaría como $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_m / KT)$, donde ΔE_m es la energía de activación para deslocalizar a los portadores de carga.

Otra forma de visualizarlo sería, en general, utilizando la ecuación de la conductividad eléctrica dependiente de la temperatura para materiales orgánicos. Para los cuáles toma la forma.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_m / 2k_B T) \quad (4.2.5)$$

Donde ΔE_m sería alguna energía de activación de naturaleza no especificada. Si el modelo de bandas, se considera, entonces esta energía de activación está asociada con la diferencia entre el límite de la banda de valencia y el límite de la banda de conducción. Sin embargo, la ΔE_m representa la suma de varios procesos elementales, esto es, la energía necesaria para generar portadores de carga más la energía necesaria, como ΔE_m , para deslocalizarlos. Ambas mezcladas en un solo término.

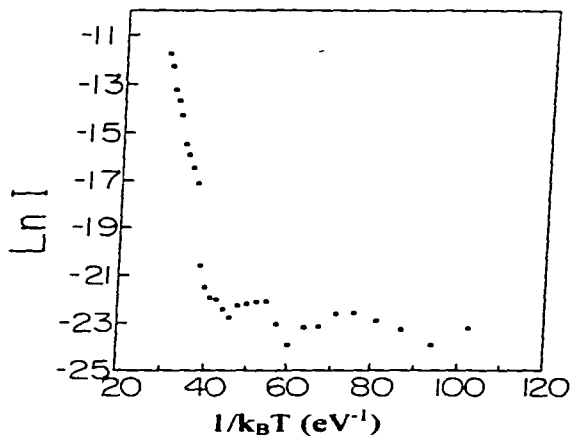


FIG. 4.2.13. CORRIENTE ELECTRICA COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA EL [Ni(meso-Me₄[14]-4,11-dieno N₆)](C₁₀H₈O₂) COMO PELICULA.

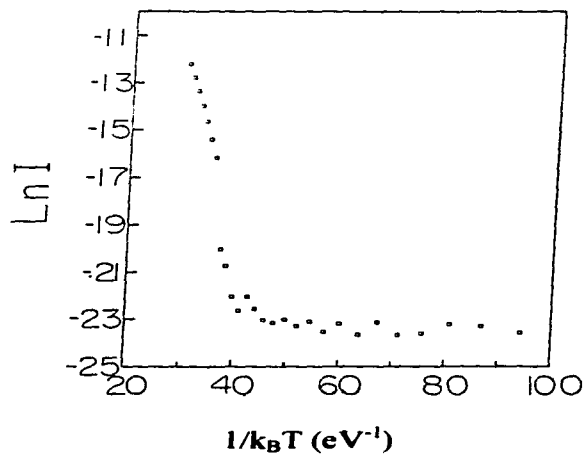


FIG. 4.2.14. CORRIENTE ELECTRICA COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA EL [Ni(rac-Me₄[14]ano N₆)](C₁₀H₈O₂) COMO PELICULA.

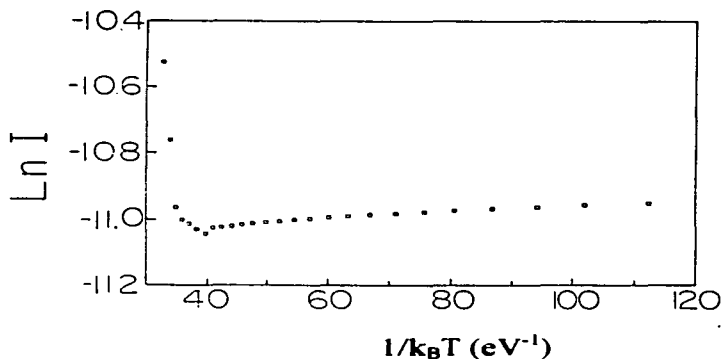


FIG. 4.2.15. CORRIENTE ELECTRICA COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA EL [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)(C₂S₂O₂) COMO PELICULA

TABLA 4.2.1

MEDIDAS TÍPICAS Y PARAMETROS CALCULADOS PARA LAS PELICULAS DEPOSITADAS DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

	s _h (nm)	n	R(%)	E _{op} (eV)	σ (Ωcm) ⁻¹	E _{ac} (eV)
[Ni(rac-Me ₆ [14] ano N ₄)(C ₁₄ H ₆ O ₄)	390	1.704	7	1.88	1.5x10 ⁻⁴	1.85
[Ni(meso-Me ₆ [14]-4,11-dieno N ₄)(C ₁₄ H ₆ O ₄)	387	2.481	18	1.96	3.3x10 ⁻⁶	2.01
[Ni(rac-Me ₆ [14] ano N ₄)(C ₂ S ₂ O ₂)	419	2.323	16	2.19	8.5x10 ⁻²	0.22

La linearización de las curvas en las figuras 4.2.13, 4.2.14 y 4.2.15, a altas temperaturas, permite el cálculo de la energía de activación. Dichos valores de ΔE_a se muestran en la tabla 4.2.1. Cabe observar que estos valores son semejantes a aquellos calculados, a través del modelo Tauc, usando las medidas de transmisión óptica para el [Ni(rac-Me₆[14]anoN₄)(C₂S₂O₂), [Ni(rac-Me₆[14] ano N₄)(C₁₄H₆O₄) [Ni(meso-Me₆[14]-4,11-dieno N₄)(C₁₄H₆O₄).

Este hecho parece indicar que un alto porcentaje de energía de activación se necesita para generar portadores de carga, suponiendo que los niveles dominantes son las banda de valencia y de conducción. Estos resultados podrían indicar que las propiedades ópticas de estos materiales

moleculares pueden ser analizados utilizando el modelo Tauc, desarrollado para semiconductores inorgánicos amorfos, aunque es necesario trabajar más para aclarar esta posibilidad.

RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE PROPIEDADES ELECTRICAS COMO POLVO EN PASTILLA.

Los complejos Ni(rac-mesoMe₆[14]3,11dienoN₄)(C₁₄H₈O₄)·2H₂O y PcCo(CN)(C₁₄H₈O₄). Debido a sus altos puntos de fusión >350°C no fueron preparados como película, por lo tanto la caracterización eléctrica se hizo sobre pastillas preparadas de los polvos de cada complejo, a continuación se presentan los resultados obtenidos de esta caracterización.

En la figura 4.2.16 se muestra para el PcCo(CN)(C₁₄H₈O₄) como pastilla, la curva típica de la dependencia de la corriente eléctrica con la temperatura para un voltaje constante aplicado en el régimen óhmico. De la variación de la I vs.T se encontró que el PcCo(CN)(C₁₄H₈O₄) tiene comportamiento metálico y la conductividad que presenta a temperatura ambiente de 1.2×10^{-2} lo sitúa, según la tabla 1.1.1 presentada en el capítulo 1, en el rango de conductividades de los semiconductores. Para este complejo se puede comparar su conductividad con la conductividad que presenta el monómero correspondiente PcCo(CN) a temperatura ambiente la cual es de 2×10^{-2} [30]. Entonces se observa que la introducción de la molécula de ácido antrafláxico al monómero produce un decremento en la conductividad eléctrica, este decremento se podría explicar como la posibilidad que se produzca un fuerte acoplamiento entre la falocianina y la molécula de ácido antrafláxico (C₁₄H₈O₄) lo que estaría disminuyendo la densidad electrónica intermolecular estos solo se supone. Aunque se tendría que hacer más trabajo para aclarar este comportamiento.

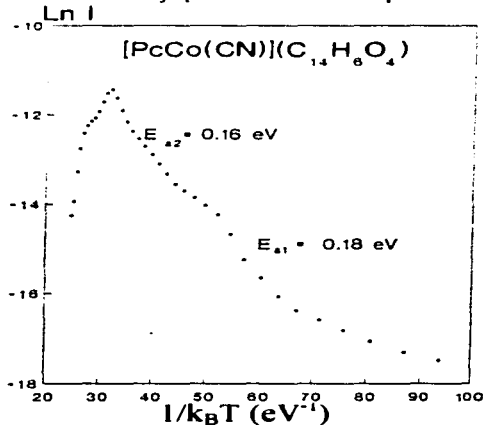


FIG. 4.2.16. CORRIENTE ELECTRICA COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA EL PcCo(CN)(C₁₄H₈O₄) COMO POLVO EN PASTILLA..

En la figura 4.2.17 se muestra la curva típica de la dependencia de la corriente eléctrica a través de la pastilla con la temperatura durante la medición, para un voltaje constante aplicado en el régimen óhmico. De la variación de la I vs.T se encontró que el Ni(rac-

mesoMe₆[14]4,11dieneNi₄(C₁₄H₈O₄).2H₂O tiene comportamiento como semiconductor y la conductividad que presenta a temperatura ambiente de 8.3×10^{-3} lo sitúa según la tabla 1.1.1 presentada en el capítulo I en el rango de conductividades de los semiconductores de este complejo se puede decir que se requiere más trabajo para poder determinar el tipo de apilamiento que se obtiene para ello, es importante lograr un monocristal de este complejo.

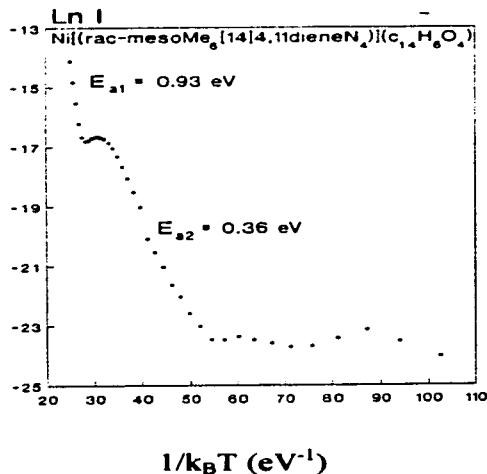


FIG. 4.2.17. CORRIENTE ELECTRICA COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA EL $Ni[(rac-mesoMe_6[14]4,11dieneNi_4)(C_{14}H_8O_4)].2H_2O$ COMO POLVO EN PASTILLA.

REFERENCIAS

- [1] Ternay, A. L. Jr. "Contemporary Organic Chemistry ", 2a. Ed. W.B. Saunders Company (1979), pags. 1188-1194.
- [2] Cheronis, N. D. and Entrikin, J. B. "Identification of Organic Compounds" 3a. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York. (1963), pags. 173-189.
- [3] Dominguez, X. A. "Química Orgánica Experimental" 2a. Ed. Limusa Noriega, México. (1990), pags. 539-550.
- [4] Warner, L. G. and Busch, D. H. J. Am. Chem. Soc., **91** (1969) 4092.
- [5] Nakanishi, K. "Infrared absorption spectroscopy practical", 2a. Ed. Holden Day, San Francisco (1975)
- [6] Nakamoto, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 3a. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York. (1978), pags. 25,26,237,227.
- [7] Thornton, R. "Química Orgánica " 2a. Ed. Fondo Educativo Interamericano New York University. (1985), pags. 679-688.
- [8] (a) Crumbliss A. L.; Gaus, P. L. Inorg. Chem. **15** (1976)737. (b) D.D.: Haim, A.; Wilmarth, W. K. J. Inorg. Nucl. Chem. **21** (1961) (c) Chadwick B, M.; Sharp, A.G. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. (1966), pag. 48
- [9] Curtis, N. F. Coord. Chem. Rev., **3** (1968) 3.
- [10] Curtis, N. F. J. Chem. Soc., 2644 (1964).
- [11] Curtis, N. F., *ibid.*, C, 1979 (1967).
- [12] Etter, M. C. Acc. Chem Res. **23** (1990) 120.
- [13] Barber, M., Bordoli, R. S., Sedgwick, R. D. a.n. tyler, and e.t.whalley Biomed. Mass Spectrom., **8** (1981) 337.
- [14] Fanselau C.,Cotter, R.J. Chem. Rev., **87** (1987) 501.
- [15] Budzikiewicz, Djerassi, C. and Williams, D. H." Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds" Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964.
- [16] Ridaura, R., Gómez, R., Marquina, V., Aburto, S., Marquina, M. L., Jiménez, M., Robles, J. G. Martínez and Salmerón-Valverde, A., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **38** (1994) 295.
- [17] Van Duyn, R. P., Cape, T.W., Suchansky, M. R. and Siedle, R. A., J. Phys. Chem., **90** (1986) 739
- [18] Chappell, J. S., Bloch, A. N., Bryden, W. A., Maxfield, M., Poelher, T. O. and Cowan, D. O. J. Am. Chem. Soc., **103** (1981) 2442.
- [19] Kampar, E. and Neilands, O. Russian Chemical Reviews, **55** (1986) 334.
- [20] Alonso, J. C., Ramirez, S. J., Garcia, M. and Ortiz, A., J. Vac. Sci. Technol. **A13** (1995) 1.
- [21] Silinsh, E. A. and Capek, V. "Organic Molecular Crystals". American Institute of Physics Press, New York, 1994.
- [22] Gaertner Scientific Corporation, "L₁₁₇ Manual Ellipsometer" (1990).
- [23] Bube, R. H. "Electronic Properties of Crystalline Solids" Academic Press, New York, 1974.
- [24] Rosenberg, H. M. in "The Solid State" Oxford University Press, New York, (1988) p.283 16.-
- [25] Ziman, J. M. "Models of Disorder" Cambridge Univ. Press. London and New York 1979.
- [26] Cody, G. D. In "Hydrogenated Amorphous Silicon" Part B. Optical Properties Semiconductors and Semimetals. De. Pankove, J. Y. Academic Press, Orlando, **21** (1984).
- [27] Perez, H. and Barraud, A. Synthetic Metals **61** (1993) 23.
- [28] Mott, N. F. and Davis, E. A.; Electronic processes in non- crystalline solid, Claredon press, Oxford (1979)
- [29] Kotkata, El-Fouly, Fayec and El-Hakim, Semicond. Sci. Technol. **1** (1986) 315.

[30] Hanack M. and Hirsch A., "Synthesis of Bridged Mixed Valence Macrocyclic Metal Compounds, *Synthetic Metals*," 29 (1989) 289.

CONCLUSIONES

El proceso para la obtención de películas delgadas de sólidos moleculares con propiedades conductoras se dividió en dos etapas:

a) Síntesis de los sólidos moleculares.

b) Obtención de películas delgadas por el método de evaporación térmica de los sólidos moleculares.

Las conclusiones igualmente serán divididas en dos etapas.

a) Síntesis de los sólidos moleculares.

En la síntesis de los complejos se plantearon dos problemas fundamentales:

Lograr el enlace de las moléculas a través de sitios sin la descomposición química y obtener complejos con propiedades eléctricas aceptables.

Para realizar la síntesis se escogieron por su condición de planaridad moléculas metaloorgánicas y para los sistemas que tendrían la función de actuar como puentes entre estas, se escogieron moléculas considerando la posibilidad de ser donadoras de electrones como el ácido antraflavico ($C_{14}H_8O_4$).

Los sistemas escogidos fueron los ligandos 5, 7, 7, 12, 14, 14, 14-Hexametil, 1, 4, 8, 11 tetraazacyclotetradeca-4, 11-dieno o ($Me_6[14]-4, 11$ -dieno N_4) y el 5, 7, 7, 12, 12, 14- Hexametil-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradeca-4, 14-ano o ($N'e_6[14]-4, 14$ -ano N_4), los cuales pertenecen a un grupo de macrociclos llamados de Curtis.

De ésta variedad de macrociclos para la obtención de los complejos orgánicos de baja dimensión, para el presente trabajo, se prepararon los siguientes complejos:

$[Ni(\text{rac-meso-Me}_6[14]-4,11 \text{ dieno } N_4)](ClO_4)_2$

$[Ni(\text{rac-meso Me}_6[14] \text{ ano}N_4)](ClO_4)_2$

$[Ni(\text{meso-Me}_6[14]-4,11 \text{ dieno } N_4)](ClO_4)_2$

los cuales se sometieron a diferentes condiciones de reacción, al variar los siguientes parámetros:

Relación estequiométrica, disolvente, pH, presión y temperatura. De los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

De la relación estequiométrica se encontró que la relación mol a mol para las moléculas reactivas favorecen los apilamientos deseados para observar el fenómeno de conductividad. En la selección de los disolventes se consideró que la reacción para el enlace de las moléculas reactivas a través de sitios específicos, debería ocurrir sin la descomposición de las moléculas reactivas. De los resultados obtenidos se concluye que el uso de disolventes como etanol, metanol resultaron ser los más apropiados en esta investigación.

Como se consideró que se debía evitar la descomposición química y obtener los apilamientos deseados entre las moléculas reactivas, se encontró que el pH que más favoreció estas condiciones estuvo entre valores 7 y 8. Para valores mayores o menores se observó la descomposición química de las moléculas reactivas.

La temperatura para todos los sistemas estudiados se mantuvo entre 30°C y 60 °C, ya que a temperaturas mayores se observó la descomposición química de las moléculas reactivas.

La presión utilizada en la síntesis de todos los sistemas estudiados se hizo a la presión atmosférica, excepto para el complejo derivado de la Ftalocianina de Co, que se obtuvo bajo condiciones controladas de presión.

Tomando en consideración los resultados preliminares de la caracterización química, por espectroscopia IR, los complejos seleccionados fueron:

$\{[Ni(\text{meso-Me}_6[14]4,11\text{-dieno}N_4)](C_{14}H_8O_4)_2 \cdot 2H_2O\} = [Ni(\text{meso-5,7,7,12,14,14-hexametil-4,11-dieno-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca})]2,6\text{-di-hidroxi-antraquinonato-dihidro.}$

{[Ni(rac-Me₆[14] ano N₄.2H₂O)(C₁₄H₆O₄)] = [Ni(racemico-5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8-tetraazaciclotetradecano)]2,6,-di-hidroxiantraquinonato-dihidro.

{[Ni(rac-mesoMe₆[14]4,11-dienoN₄)(C₁₄H₆O₄).2H₂O.] = [Ni(racémico-meso-5,7,7,12,14,14-hexametil-4,11-dieno-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca)]2,6,-di-hidroxiantraquinonato-dihidro.

{FcCo(CN)(C₁₄H₆O₄)}=TETRABENZO-TETRAAZA-PORFIRINACIANO ANTRAFLAVATO.

{[Ni(rac-Me₆[14]anoN₄)(C₂S₂O₂).2(ClO₄)] = [Ni(racemico-5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8-tetraazaciclotetradecano)]ditioxalato, perclorato.

De la caracterización química de estos complejos, realizada mediante la aplicación de diferentes técnicas (espectroscopia IR, espectrometría de masas FAB (Fast Atom Bombardment), análisis termogravimétrico TGA, rayos x en monocristal y espectroscopia RAMAN), se obtuvo la siguiente información: Peso molecular, tipo de enlace desarrollado, punto de fusión, temperatura de descomposición y estructura cristalina.

Estos resultados permitieron observar si los comp. estos obtenidos de la primera etapa de esta investigación reunían las condiciones de estructura planteadas, como condición para que el complejo tuviera la probabilidad de exhibir buenas propiedades eléctricas. Así se descartaron los sistemas que no resultaron de interés para la presente investigación y se escogieron los complejos que se reportan en este trabajo.

Las conclusiones de los resultados de la caracterización química de estos complejos, son las siguientes:

Las mediciones de transmitancia en el infrarrojo para los complejos obtenidos confirman la presencia de enlaces esperados en los productos. Algunas absorciones de los reactivos se observan con ligeras modificaciones en la magnitud de la frecuencia de vibración en la forma y correlación de las bandas correspondientes. Cabe aclarar que en ningún caso se obtuvo simplemente la suma de los espectros que serían indicativo de una mezcla.

De los resultados de espectrometría de masas FAB, se confirmó para cada uno de cuatro de los complejos estudiados el peso molecular y la posible estructura molecular. Aunque para el complejo $\text{FtCo}(\text{CN})(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)$, se aplicó la técnica FAB debido a que el compuesto presenta baja solubilidad en la mayoría de disolventes comunes, por lo que para este complejo no se determinó el peso molecular.

Análisis termogravimétrico TGA. De los resultados obtenidos se concluyó que todos los complejos presentan estabilidad térmica a temperatura ambiente, deshidratación a temperaturas no muy elevadas y puntos de fusión con descomposición química. También de los resultados obtenidos de la aplicación de esta técnica permitieron establecer la temperatura a la cual se puede evaporar cada complejo, para su depósito como películas delgadas, sin experimentar descomposición química.

De los cinco complejos obtenidos en esta investigación solo dos de los complejos sintetizados pudieron ser creados como monocristal, estos son:

$[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14] \text{ ano N}_4.2\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)]$.

$[\text{Ni}(\text{meso-Me}_6[14]-4,11\text{-dienoN}_4)(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4).2\text{H}_2\text{O}.$

Los resultados obtenidos de la técnica de difracción de rayos X en monocristal, indican que los apilamientos de las moléculas que componen al cristal son del tipo segregado. Lo que es similar al complejo de transferencia de carga TTF-TCNQ, que es un material típico de transferencia de carga fraccionada y que presenta una alta conductividad eléctrica. Las formas cristalinas para el complejo $[\text{Ni}(\text{meso-Me}_6[14]-4,11\text{-dienoN}_4)(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4).2\text{H}_2\text{O}$ muestran dos diferentes relaciones

estequiométricas. En estas estructuras se observa la presencia, en los cristales, de moléculas de disolvente, localizadas entre los grupos de aniones, cada una de ellas enlazadas fuertemente, debido al enlace formado con su átomo de oxígeno y los nitrógenos del catión. La diferencia en orientación del huésped neutro (moléculas de disolvente) determina la diferencia entre las estructuras de los dos complejos obtenidos.

De estos resultados se concluye que estos sistemas son fuertemente afectados por el disolvente utilizado en su preparación y en el crecimiento cristalino, y que las moléculas de disolvente son un factor importante en la obtención de la estructura del complejo.

d) Espectroscopia RAMAN. En el presente caso, los resultados de la caracterización por esta técnica permiten concluir que los complejos sintetizados de los tipo Complejo de Transferencia de Carga, de lo que se puede establecer que estos complejos pudieran presentar, en bulto, conductividades eléctricas tan altas como la que presenta el TTF-TCNQ

Aunque para estos complejos, específicamente, no se hicieron mediciones de conductividad eléctrica en bulto, debido a que uno de los objetivos principales fue lograr el depósito de películas delgadas, sin embargo el interés por conocer la conductividad eléctrica en bulto prevalece para un trabajo futuro. Esto podría aclarar si los resultados de la técnica RAMAN, pueden ser por sí solos, suficientes para conocer, en estudios preliminares, las posibles moléculas reactivas con las que se puedan obtener sistemas con propiedades eléctricas aceptables. Para lo cual se debe hacer más trabajo con los complejos obtenidos de esta investigación, y con otros sistemas, además para entender más como se logra la transferencia de carga fraccionada entre las moléculas del complejo, con lo que se podrá entonces establecer si la aplicación de la técnica RAMAN es definitiva para la investigación de los complejos CTC.

Del trabajo de síntesis y caracterización química desarrollado, entonces se concluye que el apilamiento de las moléculas en forma deseada, se puede lograr a través de reacciones de sustitución, con moléculas que posean grupos reactivos en sitios en los cuales puedan ser reemplazables, permitiendo la introducción controlada de otra molécula. Por lo que las condiciones de reacción resultan de especial cuidado para lograr la introducción de las moléculas sin su descomposición química.

b) Obtención de películas delgadas por el método de evaporación térmica de los sólidos moleculares sintetizados.

El haber logrado la obtención de películas delgadas de estos complejos, en la segunda etapa de esta investigación, resultó fundamental para cumplir los objetivos planteados. Se debe señalar que es la primera vez que se depositan películas delgadas de este tipo de materiales por este método.

La caracterización física de las películas delgadas obtenidas de los complejos sintetizados, se hizo mediante mediciones de: Difracción de rayos-x, Transmancia en el IR, Espectroscopia UV-Visible, Elipsometría y Mediciones de la Conductividad eléctrica.

Para la evaporación térmica de los compuestos fue necesario encontrar las condiciones adecuadas de presión y temperatura y tasa de evaporación, con las cuales se obtuvieran películas delgadas homogéneas. Cuando se prepararon películas usando temperaturas de evaporación mayores al punto de fusión, del complejo como polvo, y con alta rapidez de calentamiento, las películas resultaron con textura granulosa y heterogéneas en sus propiedades. Cuando se utilizaron temperaturas de evaporación menores al punto de fusión del polvo y con baja rapidez de calentamiento, las películas resultaron con textura lisa y homogéneas en sus propiedades, lo cual podría ser indicativo de que las moléculas, a bajas tasas de calentamiento del polvo, puedan llegar al sustrato sin experimentar descomposición química durante el proceso de evaporación y que el número de moléculas que se adsorbe sobre el sustrato se debe mantener por debajo de un cierto valor, tal que permita el acomodamiento de las mismas. Por lo que se concluye que la evaporación térmica es una buena opción para el depósito de películas delgadas de sólidos moleculares con bajos puntos de fusión porque la composición química de los complejos se mantiene.

a) **Mediciones de Trasmittancia en el IR.** Los resultados obtenidos indican que la composición química del compuesto no se alteró fuertemente durante el proceso de evaporación. Aunque los picos de absorción muestran ligeros corrimientos en su localización esto se puede asociar con la presencia de esfuerzos internos. Es importante mencionar que la rapidez de calentamiento del evaporante debe ser controlada para evitar la descomposición química del complejo. La temperatura del sustrato parece ser un factor importante para la obtención de películas cristalinas, se debe desarrollar más trabajo en esta dirección para aclarar la influencia de la temperatura del sustrato sobre la cristalinidad de los complejos como películas delgadas.

b) **Difracción de rayos-x.** De los resultados obtenidos, se puede concluir que es posible depositar películas de los sólidos moleculares a temperaturas de sustrato bajas, aunque sin obtenerse la estructura cristalina que presentan los complejos antes de la evaporación. En el presente caso, con el sustrato mantenido a temperatura ambiente, las películas son amorfas.

c) **Evaluación de las propiedades ópticas y eléctricas:** Los resultados del comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura y de la transmisión óptica, muestran que estos materiales presentan características de semiconductores amorfos, donde los niveles dominantes son las bandas de valencia y de conducción.

Aunque los resultados de la caracterización de difracción de rayos-x en monocristal que indican que el $[\text{Ni}(\text{meso-Me}_6[14]4,11\text{-dienoN}_2)](\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es un complejo del tipo CTC, por el apilamiento que presenta, y de que los resultados de espectroscopia Raman que indican la misma característica, es decir debe presentar alta conductividad eléctrica. Las películas depositadas no exhiben altas conductividades eléctricas esto permite concluir que el apilamiento y el orden que presentan es un factor determinante de las propiedades eléctricas.

Entonces, para lograr que estos complejos depositados en película delgada exhiban altas conductividades eléctricas, se requiere más trabajo para determinar las condiciones de presión, temperatura y tasas de evaporación y de depósito que resulten en el depósito del complejo en forma cristalina, con los apilamientos que favorezcan la mayor conductividad eléctrica.

De los materiales sintetizados, los complejos:

$\text{PcCo}(\text{CN})(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)$ y $[\text{Ni}(\text{rac-mesoMe}_6[14]4,11\text{-dienoN}_2)](\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)$, que presentan puntos de fusión mayores a 350°C con descomposición, no se depositaron películas debido a que se descomponen químicamente durante la evaporación, y solo, se hicieron mediciones en bulto para la conductividad eléctrica. De estas mediciones se obtiene que el $\text{PcCo}(\text{CN})(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)$, presenta comportamiento metálico en la variación de la conductividad con la temperatura. Mientras que para el $[\text{Ni}(\text{rac-mesoMe}_6[14]4,11\text{-dieno N}_2)](\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)$, su comportamiento con la temperatura es de semiconductor.

En resumen, con el desarrollo de este trabajo se ha demostrado la factibilidad de la síntesis de sólidos moleculares con propiedades eléctricas conductoras utilizando técnicas de selección y sustitución, y la preparación de películas delgadas a partir de estos complejos usando la técnica de evaporación.

PROYECCIONES PARA EL FUTURO.

Con el desarrollo de este trabajo se ha demostrado la posibilidad de obtener la síntesis de sólidos moleculares con propiedades eléctricas conductoras y la producción de películas delgadas, también se demuestra que los complejos obtenidos no muestran propiedades eléctricas excepcionales, esto abre la posibilidad de seguir investigándolos para poder conocerlos mejor, y así lograr cada vez mejores condiciones para su síntesis y obtener la posibilidad de mejorar sus propiedades eléctricas.

Además estos sistemas ofrecen un gran número con posibilidades de ser estudiados por esta razón, un enorme potencial de aplicaciones tecnológicas y prácticas, que van más allá del

interés científico, lo que justifica la investigación y el estudio de estos nuevos materiales.

Para la continuación de este trabajo se plantea desarrollar las siguientes actividades de investigación. Para la síntesis de nuevos compuestos con propiedades eléctricas conductoras, se propone seguir trabajando con moléculas capaces de transferir carga fraccionada, mediante la selección de moléculas reactivas pares DA (donadoras-aceptoras) y predecir su capacidad de transferencia de carga al tomar en consideración la diferencia de sus potenciales de oxidación, y así obtener las afinidades electrónicas de las moléculas aceptoras y el potencial de ionización de las moléculas donadoras como se señala en el capítulo 3 sección 3.1.b. También, para la determinación de esta propiedad se propone someter a las moléculas escogidas a estudios RAMAN, como se señala en el capítulo 4 sección 4.1.a, para determinar su capacidad de transferencia de carga.

Investigar, mediante el estudio teórico de orbitales atómicos, las semejanzas de comportamiento presentes en las moléculas DA.

Desarrollar técnicas para el crecimiento de monocristales y analizarla forma como el disolvente afecta la estructura cristalina de estos complejos, ya que a partir de estos monocristales se pueden medir las propiedades ópticas, magnéticas, y eléctricas del complejo.

Encontrar las disolventes ideales para su utilización como matriz, y aplicar la técnica de espectrometría de masas, por el método FAB, para determinar el peso molecular y la posible estructura de complejos que resulten de baja solubilidad.

En la producción de las películas de estos complejos, seguir investigando sobre las condiciones de evaporación: temperatura de sustrato, presiones de trabajo, tasas de evaporación y de depósito, para poder obtener depósitos de películas cristalinas.