

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

Escuela Superior de Física y Matemáticas

**“Estudio de Fluorescencia en Fullerenos y
Nanotubos de Carbono”**

T E S I S

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

CON ESPECIALIDAD EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

Presenta

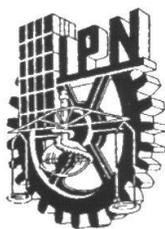
I.Q.I. PILAR PÉREZ MARTÍNEZ

Director de tesis

Dr . Jaime Ortiz López

México, D.F. Enero del 2010





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 21 del mes Enero del año 2010, el (la) que suscribe I.Q.I. Pilar Pérez Martínez alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias de los Materiales con número de registro A070040, adscrito a la Escuela Superior de Física y Matemáticas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Jaime Ortiz López y cede los derechos del trabajo intitulado Estudio de Fluorescencia en Fullerenos y Nanotubos de Carbono, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección pilypm73@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

I.Q.I. Pilar Pérez Martínez

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional, por darme cabida dentro de su programa de posgrado, así como por las becas Institucional y PIFI que me otorgó durante el lapso de estudio y posterior elaboración de la presente tesis.

A la Escuela Superior de Física y Matemáticas, por permitirme ser parte de su comunidad y por darme las facilidades para alcanzar con éxito un posgrado.

Agradezco profundamente al Dr. Jaime Ortiz López por dejarme ser un integrante de su grupo de investigación, así como por su enorme apoyo y guía desde que me presenté en la puerta de su oficina solicitándole trabajar en esta tesis.

Al Dr. Francisco Cruz Gandarilla, quien me ha enseñado que el único límite es uno mismo y que la base de todo éxito es el trabajo.

A la Dra. Gaby Rueda y al Dr. Gerardo Ortega, quienes me han apoyado no sólo con sus opiniones y consejos, sino con diversos recursos para el desarrollo de este trabajo y de mi persona...Gracias.

A Efren, Luis, Juan, Esteban, Benito, David, Rogelio, Héctor, Anita, Iraís y al resto de las personas del IPN que han participado en este proyecto a través de sus diversas enseñanzas.

A Merlín, mi cómplice y mi amigo con inmenso cariño

Resumen

En esta tesis se estudian propiedades de fluorescencia de fullerenos C_{60} y C_{70} y de nanotubos de carbono, que son de importancia tecnológica en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos en base a polímeros conjugados. Para estudiar sus propiedades ópticas y luminiscentes en condiciones semejantes a las usadas para estos dispositivos, en este trabajo se considera el estudio de soluciones diluidas para caracterizar el comportamiento de estas nanoestructuras de manera aislada en ausencia de interacción mutua. Para el C_{60} y C_{70} se prepararon soluciones en solventes de uso común en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, como el tolueno ($H_5C_6-CH_3$) y cloroformo ($CHCl_3$), en concentraciones del orden de 10^{-4} a 10^{-6} molar. Para los nanotubos de carbono se empleó una suspensión acuosa con un surfactante agregado para su dispersión. La absorción óptica (AO) y fluorescencia (FL) de las soluciones de C_{60} y C_{70} en tolueno presentan características que están en concordancia con resultados reportados. En el caso de las soluciones en cloroformo obtenemos resultados que no hemos encontrado reportados en la literatura. Como resultado de la diferente interacción solvente-soluto, los rasgos tanto de la AO como de la FL observados para soluciones de C_{60} y C_{70} en tolueno muestran una tendencia de desplazamiento hacia menores energías respecto de los observados en las soluciones en cloroformo. La AO de las soluciones estudiadas contiene señal débil pero notoria de los solventes en la región de infrarrojo cercano arriba de los 700 nm. En FL, sólo el cloroformo presenta señal notable abajo de 600 nm (para excitación de 520 nm). En mediciones de FL ambos solventes contribuyen con una notoria señal Raman. La señal AO de C_{70} se observa arriba de 700 nm mientras que para C_{60} ocurre arriba de 630 nm. Por otro lado, la FL de C_{70} se detecta en el rango de 600 a 750 nm bajo excitaciones en el rango de 300 a 650 nm; para C_{60} en cambio, la FL ocurre entre 550 y 800 nm para el mismo rango de excitaciones. La señal de AO cerca del canto de absorción, así como la señal FL de las soluciones estudiadas presentan estructura vibrónica (estructura vibracional asociada a transiciones electrónicas) que se analiza en detalle para las soluciones de C_{60} y C_{70} en tolueno. En ambos casos se encuentra que la regla de imagen especular entre AO y FL se cumple y se logra asignar los modos vibracionales que dan lugar a la estructura vibrónica, mostrando acuerdo con lo reportado en la literatura. En el caso específico de la solución de C_{60} en cloroformo, la regla de imagen especular no se cumple, lo cual, junto otras evidencias, interpretamos como una consecuencia de la formación de aductos de C_{60} con la molécula de cloroformo, para lo cual se proponen algunos mecanismos de formación. Con respecto a los nanotubos de carbono, la medición de FL de la suspensión estudiada arroja señales en el intervalo de 500 a 700 nm de excitación y 900 a 1200 nm de emisión. Usando el software Nanosizer, se determinó la quiralidad de los nanotubos de carbono de pared simple semiconductores asociados a los picos de FL observados, encontrándose concordancia con los valores esperados según la especificación comercial de la suspensión.

Abstract

At this work, the fluorescence properties of fullerenes C_{60} and C_{70} and carbon nanotubes are studied, because of their employment in the development of optoelectronic devices made with conjugated polymers. Similar conditions as those presented in such devices are obtained in diluted solutions; in consequence the optical and luminescent properties of the previous nanostructures isolated in absence of mutual interaction were characterized through of diluted solutions with concentrations in the range from 10^{-4} to 10^{-6} mol/L. Toluene ($H_5C_6-CH_3$) and chloroform ($CHCl_3$) were used as solvents because of their usage at the development of optoelectronic devices. An aqueous dispersion of carbon nanotubes was used in the measurements. The optical absorption (OA) and fluorescence (FL) obtained from C_{60} and C_{70} solutions made with toluene matched the results obtained with previous research. The chloroform solutions characterization showed results not published before. Due to the fullerene-solvent interaction, the OA and FL measurements of C_{60} and C_{70} solutions with toluene showed a tendency to shift to lower energies compared to chloroform solutions. The OA measurements of the solutions have weak signal of solvents on the near infrared region above 700 nm. Below 600 nm, only chloroform shows an outstanding signal at 520 nm excitations. Both solvents, toluene and chloroform have high Raman signal in FL measurements. C_{70} shows OA signal above 700 nm while C_{60} has OA signal above 630 nm. Additionally, FL signal of C_{70} is detected between 600 and 750 nm with excitations en the range of 300 to 650 nm; while FL signal of C_{60} occurs from 550 to 800 nm for the same excitation range as C_{70} . The OA signal near of the absorption edge and the FL signal of the characterized solutions have vibronic structure and a detailed study of those structures is made on C_{60} and C_{70} solutions with toluene. In those solutions the mirror image rule is carried out and the vibronic structures are assigned to vibrational modes in agreement to other publications. In the case of the C_{60} solution of chloroform, the mirror image rule is not carried out because of the adducts created between C_{60} and chloroform, some reaction mechanism are proposed for this behavior. In other topic, the carbon nanotubes dispersion showed FL signal from 500 to 700 nm of excitation range and emission range between 900 and 1200 nm. The FL peaks of carbon nanotube dispersion were analyzed through the software Nanosizer™ and it connected the FL signal with the quiralty of the semiconductor single-wall carbon nanotubes inside this dispersion, the results were according to the commercial specifications of dispersion.

Contenido

1	Introducción y Antecedentes	1
1.1	Nanoestructuras de carbono	1
1.1.1	Fullereno C ₆₀	2
1.1.2	Fullereno C ₇₀	6
1.1.3	Nanotubos de carbono	6
1.2	Absorción óptica y fluorescencia de fullerenos y nanotubos de carbono	8
1.2.1	Antecedentes de C ₆₀ y C ₇₀	8
1.2.2	Antecedentes de nanotubos de carbono (NTC)	10
1.3	Motivación y objetivos	10
2	Desarrollo Experimental	12
2.1	Equipo y material	12
2.1.1	Equipo de medición	12
2.1.2	Equipos auxiliares	16
2.1.3	Reactivos	16
2.2	Metodología de prueba	16
2.2.1	Soluciones y suspensión de nanoestructuras	16
2.2.2	Caracterización de muestras	17
3	Resultados y Discusión	20
3.1	Caracterización de los solventes tolueno y cloroformo	20
3.2	Caracterización del fullereno C ₇₀	23
3.3	Caracterización del fullereno C ₆₀	29
3.3.1	Formación de aductos en el fullereno C ₆₀	38
3.4	Caracterización de los nanotubos de carbono	39
4	Conclusión y Perspectivas	42
4.1	Conclusiones	42
4.2	Perspectivas a futuro	43
5	Apéndice A	44
5.1	Espectroscopia	44
5.1.1	Absorción óptica: UV-Visible	44

5.1.2	Fotoluminiscencia: Fluorescencia	45
5.1.3	Raman	47
6	Apéndice B	49
6.1	Absorción óptica, Raman y fotoluminiscencia en tolueno y cloroformo	49
6.1.1	Absorción óptica de tolueno y cloroformo en cercano infrarrojo (IR)	49
6.1.2	Espectroscopia Raman y de fotoluminiscencia de tolueno y cloroformo.	50
7	Referencias Bibliográfica	54

Índice de figuras

Figura 1-1: Fullerenos C_{60} . El enlace simple a_5 está localizado sobre los bordes de pentágonos, mientras que el doble enlace a_6 se localiza en la unión de dos hexágonos.	1
Figura 1-2: Fullerenos C_{70} . Presenta 5 sitios no equivalentes y 8 distintos enlaces.	2
Figura 1-3: Nanotubos de carbono de pared simple (monocapa) y multipared (multicapa).	2
Figura 1-4: Enlace sp^2 del carbono grafitico	4
Figura 1-5: a) Nanotubos de carbono tipo "Brazo de Sillón", b) Nanotubo de carbono tipo "Zig-Zag", c) Nanotubo de carbono tipo "Quiral"	7
Figura 1-6: Estructura del grafeno, ejemplificando los vectores unitarios a_1 y a_2 , así como el ángulo quiral ϑ y el vector quiral C_h de un nanotubo (4,2)	8
Figura 1-7: Espectro de fluorescencia (PL) de una solución de C_{60} en metilciclohexano a 6.6×10^{-5} M, usando longitudes de onda de 330 nm y 460 nm como excitación. El espectro de absorción óptica (OA) para la misma solución se encuentra a la derecha de la gráfica (1). La línea vertical intermitente indica la referencia usada para establecer la especularidad de las transiciones vibrónicas de fluorescencia (M_x) y absorción óptica (M_x).	9
Figura 2-1: Espectrofotómetro Lambda 35 UV-Vis	13
Figura 2-2: Diagrama óptico del espectrofotómetro Lambda 35 UV-Vis	13
Figura 2-3: Espectrofluorómetro NanoLog 3-22-TRIAX	14
Figura 2-4: Diagrama óptico del Espectrofluorómetro NanoLog 3-22-TRIAX	15
Figura 3-1: Absorción óptica y fotoluminiscencia de (a) tolueno y (b) cloroformo	20
Figura 3-2: Mapas de espectros de fotoluminiscencia de (a) tolueno y (b) cloroformo. En la parte inferior de cada mapa se muestran espectros que corresponden a cortes transversales del mapa para longitudes de onda seleccionadas	22
Figura 3-3: (a) Espectros de Absorción Óptica (AO) a temperatura ambiente de las soluciones C70CF5, C70CF6 y C70TO6. (b) Espectros normalizados de las soluciones C70TO6 y C70CF6 en el rango 400-1100 nm con la contribución de los solventes substraída. Comparación con el espectro reportado por Sibley et al en tolueno a 77K (11)	23
Figura 3-4: Mapas y espectros de fotoluminiscencia (FL) a temperatura ambiente de las soluciones (a1) C70TO6 y (b1) C70CF6 en escalas comunes con la señal de los solventes substraída. En (a2) se muestran los espectros extraídos del mapa (a1) a lo largo de las líneas horizontales punteadas	

correspondiendo a excitaciones de 460, 420, 380 y 320 nm. Lo mismo se hace en (b2) del mapa (b1). Las líneas verticales en los mapas FL indican la emisión para la cual se obtienen y analizan espectros de excitación. En (a2) se anexa para comparación el espectro reportado por Sibley et al en tolueno a 77K (11) 25

Figura 3-5: (a) Comparación entre el espectro de AO y el espectro de excitación a 665 nm de la solución C70TO6; (b) prueba de comparación de la regla de imagen especular entre FL y AO para la solución C70TO6 (c) señal de FL y de AO normalizadas de la solución C70TO6 y deconvolución de su estructura vibrónica en gaussianas. (para AO solo se muestra una selección de gaussianas). 27

Figura 3-6: (a) Espectros de Absorción Óptica (AO) a temperatura ambiente de las soluciones C60TO4, C60TO6, C60CF4 y C60CF5. (b) Espectros normalizados de las soluciones C60TO4 y C60CF4 en el rango 400-1100 nm con la contribución de los solventes sustraída. Comparación con el espectro reportado por Wang et al en C₆₀ disuelto en metil-ciclohexano (MCH) (33) 30

Figura 3-7: Mapas de emisión-excitación para las soluciones de C₆₀ estudiadas, graficadas en una misma escala. Las líneas punteadas horizontales representan excitaciones en que se seccionan los mapas para dar las curvas de FL que se muestran en la Figura 3-8. Las líneas verticales ubican picos de máxima intensidad de FL que seccionan a los mapas en los espectros de excitación que se muestran en la Figura 3-9. 32

Figura 3-8: Espectros de emisión de baja resolución de las soluciones de C₆₀ estudiadas, graficados en una misma escala. Estos espectros se obtienen seccionando horizontalmente los mapas de la Figura 3-7 en las excitaciones indicadas. En (b) se muestra para comparación el espectro de emisión reportado por Wang et al para C₆₀ disuelto en MCH a 77 K (33). En (c) aparece señal superpuesta del segundo armónico de la línea Rayleigh y en (d) señal Raman de cloroformo que no se logró abstraer por completo 33

Figura 3-9: Comparación entre espectros de AO y espectros de excitación FLE para las soluciones de C₆₀ estudiadas. Los FLE corresponden a secciones de los mapas de la Figura 3-7 a lo largo de las líneas verticales que ocurren en 695 nm para soluciones de tolueno y en 690 nm en soluciones de cloroformo. Los espectros son razonablemente comparables sólo en la región umbral de absorción 15,000-18,000 cm⁻¹ (670-550 nm) en las soluciones C60TO4 y C60CF4 34

Figura 3-10: (a) Prueba de comparación de la regla de imagen especular entre FL y AO para la solución C60TO4; (b) lo mismo para la solución C60CF4; (c) Señales normalizadas de FL y de AO de la solución C60TO4 y deconvolución de su estructura vibrónica en gaussianas. (para AO sólo se muestra una selección de gaussianas) 35

Figura 3-11: (a) Posición de los enlaces entre 3 radicales libres y electrones π , los electrones desapareados de los enlaces π se desplazan hacia el pentágono adyacente (36). (b) Posible estructura del C₆₀ con 6 átomos de Cl en una halogenación directa (36) 38

Figura 3-12: Señal de la FL detectada en el SNTPS medida con el fluorómetro NanoLog 3-22 Triax. Los números entre paréntesis son el (n,m) asignado posteriormente por el software NANOSIZER 39

Figura 3-13: Superficie de FL del SNTPS, las coordenadas de los picos representan las transiciones de las singularidades de van Hove para un nanotubo de carbono de pared simple semiconductor E_{11} y E_{22} (38)	40
Figura 3-14: Abundancia relativa de los diferentes nanotubos de carbono semiconductores encontrados en el SNTPS. El tamaño del círculo es proporcional a la cantidad del nanotubo respectivo.	41
Figura 5-1: Diagrama de Jablonski. Absorción de energía y diferentes mecanismos de relajación del estado excitado	46
Figura 5-2: Radiación Raman. a) Absorción y emisión de la muestra. b) Dispersión Rayleigh	47
Figura 6-1: Espectros de absorción de los solventes tolueno y cloroformo utilizados en este trabajo	50
Figura 6-2: Espectros Raman de los solventes tolueno y cloroformo utilizados en este trabajo	52

Índice de tablas

Tabla 1-1 <i>Propiedades de Fullerenos C₆₀ y C₇₀</i>	3
Tabla 1-2 <i>Solubilidad de Fullerenos</i>	5
Tabla 2-1: <i>Especificaciones del Espectrofotómetro Lambda 35 UV-Vis (19)</i>	12
Tabla 2-2: <i>Especificaciones del Espectrofluorómetro NanoLog 3-22-TRIAx (20) (21) (22)</i>	14
Tabla 2-3: <i>Descripción de los reactivos utilizados</i>	16
Tabla 2-4: <i>Soluciones y suspensión elaboradas con nanoestructuras de carbono para su posterior estudio</i>	17
Tabla 2-5: <i>Descripción de las técnicas y condiciones empleadas para la caracterización de las soluciones y suspensión de nanoestructuras</i>	18
Tabla 3-1: <i>Características de los espectros de absorción óptica medidos para C₇₀ en solución en tolueno y cloroformo. Picos (p), hombros (h). Los resultados se comparan con los reportados por Sun et al en tolueno a 300K (29)</i>	24
Tabla 3-2: <i>Deconvolución en gaussianas de los espectros FL y AO de la solución C70TO6. Posiciones (y anchuras FWHM) de las gaussianas obtenidas en este trabajo se comparan con resultados reportados por otros autores (29) (31). La banda en 15407 cm⁻¹ (1.90 eV) se asigna a la transición entre niveles vibrónicos 0-0' asociados a los estados electrónicos base S0 y primer estado excitado S1 singuletes (transición de fonón cero). Respecto de esta transición, las diferencias de energía (en cm⁻¹) de las otras bandas gaussianas se compara con la energía de modos vibracionales de la molécula C₇₀ en la cuarta columna (1).</i>	29
Tabla 3-3: <i>Características de los espectros de absorción óptica medidos para C₆₀ en solución en tolueno y cloroformo. Picos (p), hombros (h). Los resultados se comparan con los reportados por Hare et al (31) y Wang et al a 300K (33)</i>	31
Tabla 3-4: <i>Deconvolución en gaussianas de los espectros FL y AO de la solución C60TO4. Posiciones (y anchuras FWHM) de las gaussianas obtenidas en este trabajo se comparan con resultados reportados por otros autores (8) (33). La banda en 15571 cm⁻¹ (1.93 eV) se asigna a la transición de fonón cero de AO y la de 15531 cm⁻¹ (1.92 eV) a la transición de fonón cero de FL. Respecto de estas transiciones, las diferencias de energía (en cm⁻¹) de las otras bandas gaussianas se compara con la energía de modos vibracionales de la molécula C₆₀ en la cuarta columna (1)</i>	37
Tabla 3-5: <i>Picos encontrados a simple vista en el mapa de FL del SNTPS</i>	40
Tabla 3-6: <i>Picos caracterizados como señal de nanotubos de carbono de pared simple semiconductores. Asignación de vector (n,m), ángulo quiral θ y diámetro d_t</i>	41

Tabla 6-1: Picos de absorción óptica detectados para tolueno y cloroformo en la región del IR cercano. La asignación corresponde a sobretonos y modos vibracionales combinados de las moléculas correspondientes (25)(26). Para notación de modos asignados ver texto 51

Tabla 6-2: Posiciones de la señal debida a dispersión Raman en el espectro FL de los solventes 53

1 Introducción y Antecedentes

En esta sección son desarrollados los temas fundamentales que dan origen al presente trabajo, de tal forma que serán descritas las nanoestructuras de carbono estudiadas, así como las investigaciones previas de fluorescencia sobre estos materiales. Con base en lo anterior, se formula el objetivo de la tesis.

1.1 Nanoestructuras de carbono

Derivado de estudios astrofísicos y con ayuda de la nueva técnica de evaporación laser, en la década de los 80's Kroto y Smalley estudiaron nuevas nanoestructuras del Carbono. En el conjunto de aglomerados en estado gaseoso con mayor número de átomos que encontraron predominó aquella que contenía 60 átomos de carbono (Figura 1-1), la cual presentó una estructura de jaula cerrada formada por 20 hexágonos y 12 pentágonos donde los átomos de carbono formaban los 60 vértices de un icosaedro regular truncado y lo denominaron Fullerenos debido a la similitud con el domo geodésico diseñado y construido por R. Buckminster Fuller. (1)

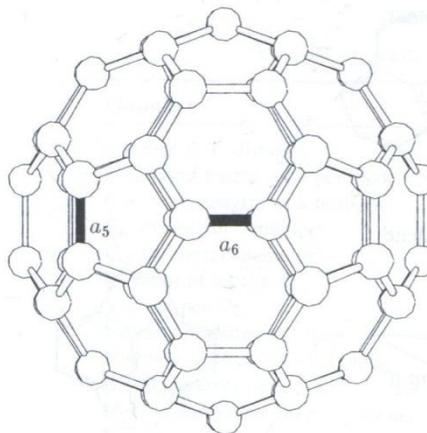


Figura 1-1: Fullerenos C₆₀. El enlace simple a₅ está localizado sobre los bordes de pentágonos, mientras que el doble enlace a₆ se localiza en la unión de dos hexágonos.

De manera genérica se designa como fullerenos a la familia de moléculas compuestas únicamente por Carbono, con estructura de jaula cerrada que presentan sólo caras hexagonales y pentagonales. Éstas contienen exactamente 12 pentágonos y un número arbitrario de hexágonos, combinados de tal manera que no tienen caras pentagonales adyacentes entre sí para evitar gran curvatura local y excesiva tensión (Regla del pentágono aislado) (2), (3). El menor de los fullerenos que satisface tal regla es el C₆₀; sin embargo ha sido posible obtener este tipo de estructuras con menor cantidad de átomos de Carbono estabilizándolos con Hidrógeno como en el caso del C₂₀H₂₀ (4).

En la síntesis del C₆₀ por el método de vaporización de grafito por descarga de arco eléctrico desarrollado por Krätschmer y Huffman en 1990, se encontró que después del C₆₀, el fullereno más abundante de mayor peso molecular era el C₇₀ (balón de rugby Figura 1-2). Tal abundancia es

asociada a la gran estabilidad que le confiere la alta energía de cohesión del C_{70} y a la regla del pentágono aislado que lo rige. Si bien es más estable el C_{70} , el C_{60} es más abundante en las síntesis debido a la cinética del proceso, ya que este último debe vencer menores barreras de potencial para su formación.

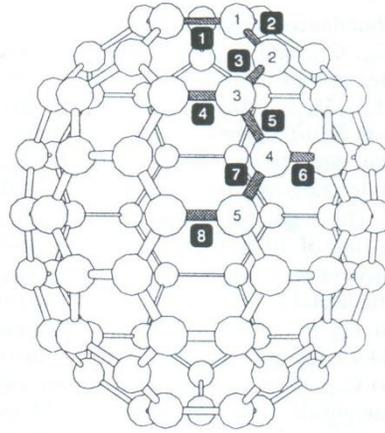


Figura 1-2: Fullereno C_{70} . Presenta 5 sitios no equivalentes y 8 distintos enlaces.

Por su parte, Iijima estudió en 1991 las cenizas obtenidas a partir del método de arco desarrollado por Krätschmer y Huffman utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión y al examinar el depósito formado alrededor del cátodo de grafito encontró nuevas formas “grafíticas”, siendo las más notables largas fibras huecas, muy finas y bien formadas que denominó *nanotubos de carbono* (5) (Figura 1-3).

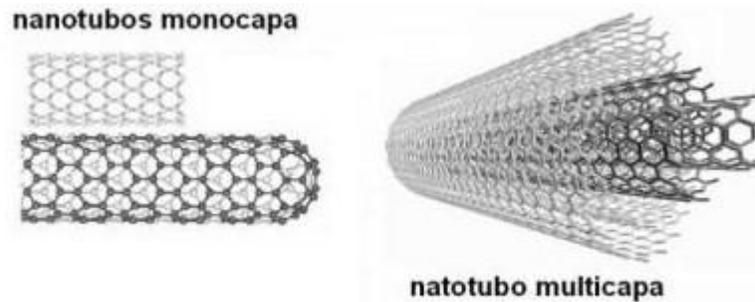


Figura 1-3: Nanotubos de carbono de pared simple (monocapa) y multipared (multicapa).

1.1.1 Fullereno C_{60}

En la molécula del C_{60} , el carbono tiene la configuración de enlace sp^2 (Figura 1-4) y todos los átomos dentro de este fullereno son equivalentes, sin embargo los tres enlaces de cada carbono no lo son: dos son enlaces simples pobres en electrones (sobre los bordes del pentágono α_5) y el tercero es un enlace doble rico en electrones (unión entre dos hexágonos α_6) ver Figura 1-1. La estructura de enlaces alternos que se localiza alrededor de los hexágonos del C_{60} se denomina de Kekulé y le confiere estabilidad.

Sus dos enlaces simples a_5 establecidos sobre los bordes de los pentágonos tienen una longitud de 1.46 Å, el tercer enlace doble a_6 asignado a la unión entre dos hexágonos, mide 1.40 Å y su diámetro es de 7.10 ± 0.07 Å (Tabla 1-1), tales magnitudes fueron medidas por resonancia magnética nuclear (1). A pesar de tener enlaces desiguales, el C_{60} conserva la simetría del icosaedro I_h .

Tabla 1-1 Propiedades de Fullerenos C_{60} y C_{70}

Propiedad	C_{60} (1)	C_{70} (1)
Distancia promedio C-C	1.44 Å	1.43 Å
Número de C-C distintos	2	8
Dimensión de Enlaces		
Enlace C-C simple	1.46 Å	
Enlace C-C doble	1.40 Å	
Enlace $C_1-C_1^{ab}$		1.460
Enlace C_1-C_2		1.382
Enlace C_2-C_3		1.449
Enlace C_3-C_3		1.396
Enlace C_3-C_4		1.464
Enlace C_4-C_4		1.420
Enlace C_4-C_5		1.415
Enlace C_5-C_5		1.477
Diámetro medio	7.10 Å	
Diámetro sobre el eje c		7.96 Å
Diámetro sobre los ejes a y b		7.12 Å
Número de sitios distintos	1	5
Energía de unión por átomo	7.40 eV	7.42 eV
Afinidad electrónica	2.65 ± 0.05 eV	2.72 ± 0.05 eV
Borde de absorción óptica	1.65 eV	1.6 eV
Energía del estado excitado S_1	2.00 eV	1.86 – 1.95 eV
Eficacia cuántica Φ_T	~1.0	~0.9
Índice de refracción n	1.96	
Constante dieléctrica estática ϵ	3.61	3.75
Volumen molar	4.29 cm ³ /mol	
Volumen por átomo		1.56×10^{-22} cm ⁻³
Parámetro de solubilidad de Hildebrand δ	9.8 cal ^{1/2} cm ^{-3/2}	
Calor molar de sublimación ΔH	41.4 kcal/mol	43.0 kcal/mol
Calor de formación		9.65 kcal/g C
Potencial de Ionización (1°)		7.61 eV

^a Notación de acuerdo a Figura 1-2

^b Datos experimentales obtenidos por medio de dispersión inelástica de neutrones (1)

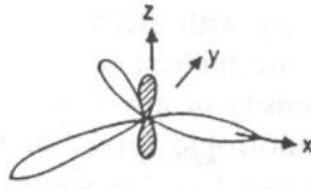


Figura 1-4: Enlace sp^2 del carbono gráfico

Otra característica importante es la solubilidad de C_{60} , que ha sido estudiada experimentalmente cerca de la temperatura ambiente en diferentes solventes orgánicos e inorgánicos (Tabla 1-2). En general la solubilidad de un soluto en un solvente aumenta cuando la polarizabilidad, volumen molar y densidad de energía cohesiva del solvente son iguales a los correspondientes parámetros para el soluto. Estos parámetros se definen como:

Polarizabilidad: se define como $\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)}$ donde n es el índice de refracción para una longitud de onda óptica de referencia, tal como 589 nm.

Volumen molar V : es la razón del peso molecular entre la densidad a una temperatura de referencia tal como 298 K.

Energía cohesiva: es una medida de la energía necesaria para convertir un mol del líquido a 298 K a un mol de gas no interactivo. Está relacionada con el parámetro de solubilidad de Hildebrand δ , donde

$$\delta = \left[\frac{(\Delta H - RT)}{V} \right]^{1/2} = \left[\frac{\Delta E}{V} \right]^{1/2}$$

ΔH es el calor de vaporización del solvente

T es la temperatura

V es el volumen molar

R es la constante de los gases [$R=8.31 \times 10^7$ erg/K mol]

Los valores específicos de los parámetros anteriores son reportados en la Tabla 1-1, obteniéndose un δ igual a $9.8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ para el C_{60} . De acuerdo a la Tabla 1-2 los solventes con valores de δ cercanos a esta cantidad suelen tener mayor solubilidad de dicho fullereno.

Tabla 1-2 Solubilidad de Fullerenos

Solvente	C ₆₀ (1)		C ₇₀
	Parámetro δ^c [(cal/cm ³) ^{1/2}]	Solubilidad [mg/ml]	Solubilidad ^d [mg/ml]
Alcanos			
n-hexano	7.3	0.043	0.046
Ciclohexano	8.2	0.036	0.054
Haloalcanos			
Cloroformo		0.5	0.5
Tetracloruro de carbono	8.6	0.32	0.4
Solventes polares			
Metanol	14.5	0.0	0.9
Aromáticos			
Benceno	9.2	1.7	1.8
Tolueno	8.9	2.8	3.2
Xilenos	8.8	5.2	
Clorobenceno	9.2	7.0	
Otros solventes			
Disulfuro de carbono	10.0	7.9	12
Tetrahidrofurano	9.1	0.0	0.037
Piridina	10.7	0.89	

A temperatura ambiente las moléculas de C₆₀ en estado sólido cristalizan en una pseudoestructura cúbica centrada en las caras (fcc) con una constante de red de 14.17 Å, teniendo una distancia entre vecinos más cercanos de 10.02 Å y una densidad de 1.72 g/cm³. Su grupo espacial es O_h^5 ó $Fm\bar{3}m$ en monocristales crecidos por sublimación, cuando los monocristales son obtenidos a partir de soluciones compuestas por solventes orgánicos, otras estructuras cristalinas pueden ser establecidas por la incorporación de moléculas de solvente en la estructura (1).

1.1.1.1 Respuesta óptica de moléculas aisladas de C₆₀

La respuesta óptica de los fullerenos en el rango de infrarrojo cercano y ultravioleta es usada para explorar la naturaleza de sus estados electrónicos.

Cerca del umbral de absorción óptica del C₆₀ (1.65 eV) las transiciones ópticas están prohibidas para los procesos de absorción dipolares, pero a mayores energías de fotón sí están permitidas.

El estado electrónico fundamental de una molécula de C₆₀ tiene simetría A_g, y las transiciones dipolares sólo son permitidas desde el estado fundamental hacia los estados excitados si presentan simetría T_{1u} (1).

^c Datos referidos a 295 K, si no se especifica otra temperatura

^d Solubilidad de la mezcla de fullerenos C₆₀ y C₇₀ (40)

1.1.2 Fullerenos C₇₀

El C₇₀ tiene 5 sitios no equivalentes de acuerdo a la Figura 1-2 y cuenta con 8 distintos enlaces. El enlace de mayor dimensión es de 1.47 nm tendiendo a permanecer en bordes pentagonales y el menor cuenta con 1.38 nm localizándose entre hexágonos anexos, las dimensiones de sus otros enlaces junto con otras propiedades se describen en la Tabla 1-1.

El denominado “balón de rugby” ó C₇₀ puede ser construido cortando una molécula de C₆₀ normal a un eje de rotación 5 y girando 36° uno de los hemisferios con respecto al otro, posteriormente se adiciona un anillo de 5 hexágonos alrededor del ecuador. La elongación de un icosaedro como el C₆₀ para generar al C₇₀, resulta en la disminución de la simetría de I_h a D_{5h}.

Para el C₇₀ sólido a altas temperaturas, la rápida rotación de las moléculas sobre su centro de masa promedia la anisotropía molecular a una forma esférica efectiva haciendo que el sólido cristalice como una pseudoestructura de empaquetamiento compacto. En esta fase pueden coexistir los cristales de red cúbica centrada en las caras fcc (Fm $\bar{3}$ m; a = 14.96 Å) y de red hexagonal compacta ideal hcp (P6₃/mmc; a = 10.60 Å; c/a = 1.63) dependiendo de las condiciones de preparación y tratamiento térmico que haya sufrido la muestra. Bajo enfriamiento, ambos tipos de cristales sufren transiciones de estructura a distintas temperaturas críticas. Para la estructura fcc con anisotropía promediada, la secuencia es fcc → romboedral → monoclinica, mientras que para la estructura hcp con anisotropía promediada es hcp → dhcp → monoclinica donde dhcp es una fase hexagonal deformada con c/a = 1.82 (la deformación se presenta por la rotación de C₇₀ sobre su eje mayor, de tal forma que con el movimiento de la molécula se originan esfuerzos mecánicos en la red). Debido a lo anterior, a temperatura ambiente en este fullereno pueden observarse las estructuras romboedral o hcp ideal en coexistencia, dependiendo de la preparación de la muestra y su historia térmica (6).

1.1.3 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono se asocian con hojas de grafeno donde el carbono se enlaza por medio de hibridación sp²; tales estructuras presentan pared simple o pared múltiple. Un nanotubo de carbono de pared simple (NCPS) es una sola hoja de grafeno enrollada, mientras que un nanotubo de carbono de pared múltiple (NCPM) es un grupo de NCPS coaxiales (7). Ver Figura 1-3

En analogía al C₆₀, se puede especificar un nanotubo de pared simple al dividir este fullereno en el ecuador y pegar los dos hemisferios resultantes con un tubo cilíndrico de una capa del mismo diámetro. Si el plano de la división es normal a un eje de rotación 5, se genera un tubo “brazo de sillón”, o bien si el plano de corte es normal a un eje de rotación 3 se obtiene un tubo “zig-zag” (Figura 1-5). Adicionalmente a estas dos estructuras, existen en gran número, nanotubos del tipo “quiral” caracterizados por su forma helicoidal a lo largo del eje del tubo y con una amplia variedad de terminaciones hemisféricas.

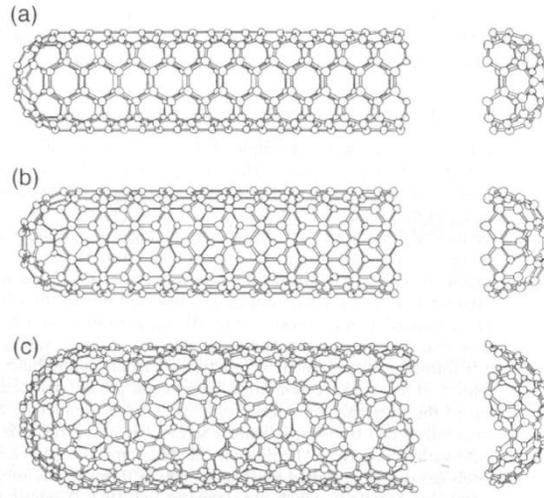


Figura 1-5: a) Nanotubos de carbono tipo “Brazo de Sillón”, b) Nanotubo de carbono tipo “Zig-Zag”, c) Nanotubo de carbono tipo “Quiral”

En términos generales, los nanotubos de carbono pueden ser especificados matemáticamente en términos del vector *quiral* C_h (Figura 1-6), definido como

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$$

Donde $n \geq m$ son números enteros positivos y \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 son los vectores unitarios de la estructura del grafeno. El diámetro del tubo está dado por

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}(m^2 + mn + n^2)^{1/2}}{\pi}$$

Donde a_{c-c} es la distancia C-C de vecinos más cercanos, C_h es la longitud del vector quiral y el ángulo quiral se determina por

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{(m + 2n)} \right]$$

En la Figura 1-6, el vector C_h conecta los dos sitios equivalentes O y A sobre una hoja de grafeno, donde un átomo de carbono se encuentra en cada vértice de la estructura de panal. En esta figura se muestra el ángulo quiral θ del nanotubo, medido con respecto a la dirección del vector unitario \mathbf{a}_1 , sobre la dirección de este vector se encuentra el vector C_h de los nanotubos tipo “zig-zag” ($\theta = 0^\circ$). A los tubos “brazo de sillón” les corresponde un ángulo quiral $\theta = 30^\circ$ sobre este plano. En la Figura 1-6, el cilindro se forma uniendo la línea AB’ a la línea paralela OB; perpendicularmente se encuentra el vector C_h que es la línea OA. De esta forma se obtiene un tubo “quiral” con n,m (4,2).

Cada par de enteros (n,m) define una forma diferente de enrollar la hoja de grafeno para formar un nanotubo de carbono: aquéllos del tipo (n,0) son identificados como tubos de tipo “zig-zag”, los pares (n,n) denotan el tipo “brazo de sillón” y el resto de los (n,m) conjuntos corresponden a tubos

“quirales”. Cabe mencionar que aumentando el valor de n aumenta el diámetro del tubo y cambia su ángulo quiral, modificándose también sus propiedades.

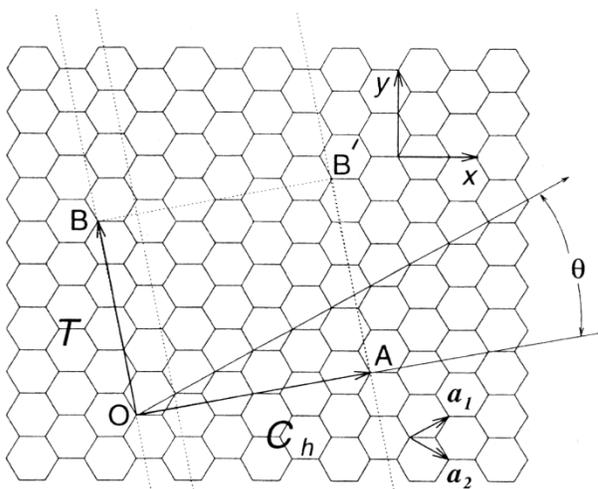


Figura 1-6: Estructura del grafeno, ejemplificando los vectores unitarios a_1 y a_2 , así como el ángulo quiral θ y el vector quiral C_h de un nanotubo (4,2)

1.2 Absorción óptica y fluorescencia de fullerenos y nanotubos de carbono

1.2.1 Antecedentes de C_{60} y C_{70}

Trabajos realizados por Leach et al (8) sobre la absorción óptica en la región UV-Vis del C_{60} disuelto en hexano, hablan de una débil absorción $\pi-\pi^*$ en el rango de longitud de onda comprendido entre 640 nm y 440 nm aproximadamente, que puede ser explicada en términos de mecanismos de acoplamiento vibrónicos Herzberg-Teller (H-T). En el mismo sentido, señala que abajo de 440 nm se encuentran tres bandas de absorción bien definidas, con sus máximos en las longitudes de onda 335 nm, 270 nm y 215 nm. Por su parte Abouaf et al (9) interpreta esos máximos como transiciones dipolares permitidas.

Por otra parte, tanto la fluorescencia como la fosforescencia han sido observadas en el fullereno C_{60} (1) con anterioridad. En la Figura 1-7 se muestra el espectro de fluorescencia de una solución de C_{60} en metilciclohexano a una concentración de 6.6×10^{-5} M y 77 K, usando longitudes de onda de 460 nm y 330 nm en la excitación; también se incluye la absorción óptica de la solución a temperatura ambiente. En esta gráfica el espectro de absorción óptica muestra ser una imagen especular de las transiciones vibrónicas del espectro de fluorescencia, involucrando el mismo modo vibracional activo H-T (1). Dentro de la Figura 1-7 así como en otras gráficas del presente trabajo, se usa cm^{-1} como unidad proporcional a la energía del fotón, ya que en las referencias citadas usan tal unidad para caracterizar las transiciones ópticas. El modelo empleado es

$$E = \frac{hc}{\lambda} 10^9 = h\nu 10^2$$

Donde E = energía del fotón (J), h = constante de Planck 6.6242×10^{-34} (J-s), c = velocidad de la luz 2.9977×10^8 (m/s), λ = longitud de onda (nm), ν = número de onda (cm^{-1}).

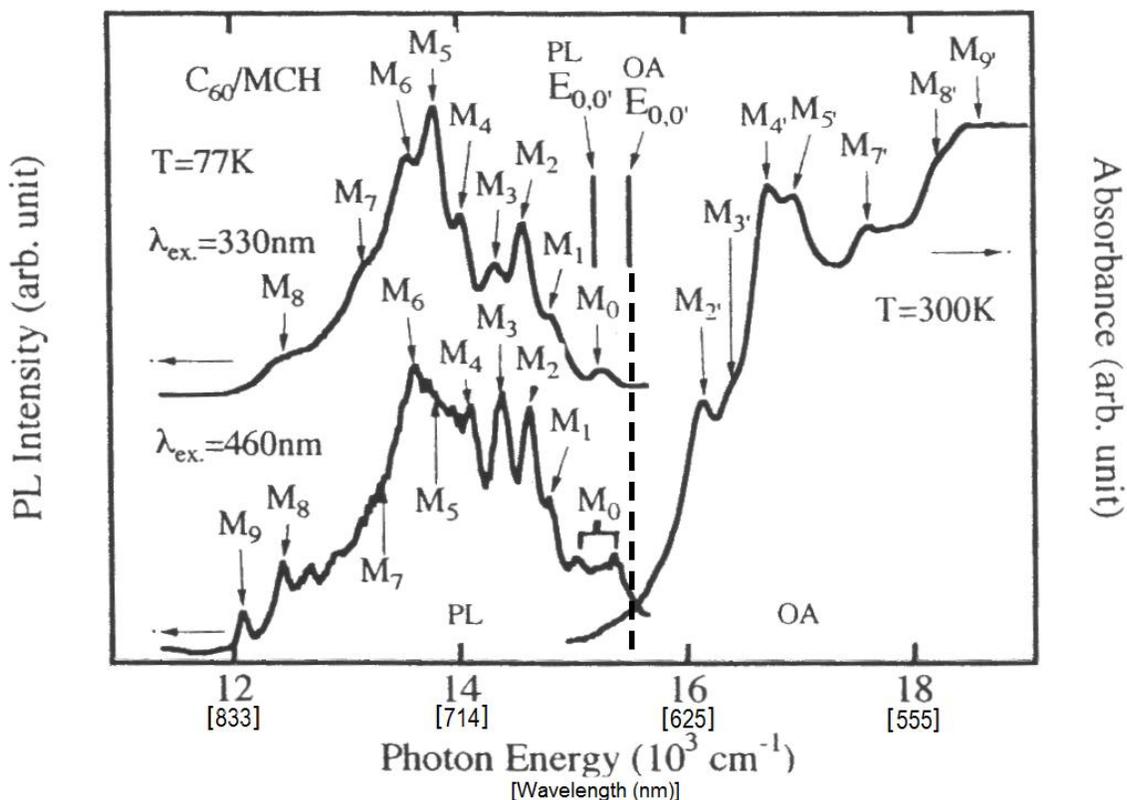


Figura 1-7: Espectro de fluorescencia (PL) de una solución de C_{60} en metilciclohexano a 6.6×10^{-5} M, usando longitudes de onda de 330 nm y 460 nm como excitación. El espectro de absorción óptica (OA) para la misma solución se encuentra a la derecha de la gráfica (1). La línea vertical intermitente indica la referencia usada para establecer la especularidad de las transiciones vibrónicas de fluorescencia (M_x) y absorción óptica (M_x').

Por su parte, Kim et al (10) presenta estudios de fluorescencia a temperatura ambiente de soluciones de C_{60} y C_{70} en tolueno a una concentración de 1×10^{-3} M, utilizando 525 nm como longitud de onda de excitación y reportando rangos de emisión de 640 a 840 nm para el C_{60} y de 600 a 800 nm para C_{70} . Sibley et al (11) escribe sobre su trabajo de fotoluminiscencia en soluciones de tolueno de esos dos fullerenos a 77 K, en concentraciones del orden de 10^{-4} M, utilizando como excitación el rango de 340 a 546 nm y encontrando fotoluminiscencia en el intervalo de 610 a 833 nm para C_{60} y 666 a 923 nm para C_{70} . Cheng et al (12) presenta investigaciones con C_{60} y C_{70} utilizando piridina como solvente a temperatura ambiente y usando el rango de 350 a 450 nm en la excitación; ellos reportan emisión de luminiscencia en el intervalo de 400 a 600 nm, sin embargo encuentran un cambio de coloración de las soluciones de violeta-rosado a café, atribuyéndose a la formación de aductos del fullereno C_{60} con la piridina, mencionado que el C_{70} reporta un comportamiento similar.

Refiriéndose a la interacción de los fullerenos con los solventes, Beck (13) habla sobre tres tipos de comportamientos, colocando en una primera clasificación a las sustancias que son inertes con C_{60} y C_{70} , en segundo término trata a los solventes como el tolueno que forman especies solvatadas o agregados y en tercer lugar escribe sobre el grupo de materiales como benceno, disulfuro de carbono, xileno, 1,2-diclorobenceno, que reaccionan y forman aductos con éstos. Sin embargo, Beck no incluye al cloroformo dentro del último grupo de solventes, en consecuencia el trabajo que se reporta aquí con respecto a tal solvente es inédito.

1.2.2 Antecedentes de nanotubos de carbono (NTC)

La estructura de nanotubos de carbono de pared simple (NTCS) ha sido estudiada por Bachilo et al (14), utilizando mediciones de fluorescencia sobre suspensiones acuosas de estos materiales y basándose en el band-gap (primera y segunda transición óptica de van Hove) de los NTCS semiconductores. En su trabajo reporta un rango de excitación de 300 a 930 nm y para la emisión de 810 a 1550 nm, encontrando diferentes tipos de nanotubos y asignándoles su diámetro y quiralidad.

En este mismo sentido, Lebedkin (15) muestra su trabajo con NTPS obtenidos a través de vaporización de laser pulsado (PLV) y utilizando dodecilsulfonato de sodio (SDS) y dodecibencensulfonato ácido de sodio (SDBS) como surfactantes en las suspensiones acuosas, utilizando de 250 a 1500 nm como rango de excitación y obtenido la emisión entre 1200 y 1700 nm; los nanotubos encontrados estudiados presentaron diámetros entre 1 y 1.4 nm.

Utilizando NTCPS sintetizados por la técnica de descomposición catalítica de alta presión de monóxido de carbono (HiPco), O'connell et al (16) reporta emisiones de fluorescencia encontradas en el rango de 900 a 1400nm, con las que asigna diámetros de 0.7 a 1.2 nm aproximadamente a tales estructuras.

1.3 Motivación y objetivos

La presente tesis está motivada por las aplicaciones de fullerenos y nanotubos de carbono en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos con base en polímeros conjugados (polímeros que contienen dobles o triples enlaces alternados con enlaces simples (17)). Diodos emisores de luz, así como celdas solares de película delgada de tipo heterounión de bulto (mezcla de materiales donores y aceptores cuyo contacto es de forma tridimensional (18)) empleando polímeros como el [poli(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno)] (MEH-PPV), incrementan su eficiencia electroluminiscente y fotovoltaica al mezclar el polímero con bajas concentraciones de C_{60} , C_{70} ó nanotubos de carbono. El mejoramiento de estas eficiencias se origina por la alta afinidad electrónica de fullerenos y nanotubos de carbono que participa eficazmente, ya sea en la recombinación radiativa electrón-hueco o, en la disociación de excitones fotogenerados (18). El método más usual para la fabricación de estos dispositivos es formando películas de las mezclas mediante la técnica de depósito por centrifugado (spin coating). Para este fin es necesario disolver tanto el polímero como los fullerenos en algún solvente común, para que la solución resultante origine la película deseada. Las propiedades ópticas finales de las películas dependen de detalles de su preparación y del solvente utilizado. Debido a que tanto los polímeros conjugados como los

fullerenos y nanotubos presentan propiedades fotoluminiscentes, es necesario estudiar las propiedades luminiscentes de fullerenos y nanotubos por separado. Para el C₆₀ existen varios reportes en la literatura, pero para el C₇₀ y los nanotubos que se sintetizan en la ESFM-IPN hay poca información.

En vista de lo anterior, los objetivos de la presente tesis son:

- Estudiar las propiedades ópticas y luminiscentes de fullerenos en soluciones diluidas en solventes comúnmente usados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos orgánicos como tolueno y cloroformo. En el caso de nanotubos de carbono, que no son solubles en esos solventes, emplear suspensiones acuosas dispersadas con el surfactante dodecilsulfonato ácido de sodio (SDBS).
- Analizar las soluciones anteriores mediante las técnicas de absorción óptica UV-VIS y de fluorescencia.
- Discutir los resultados obtenidos en función de las aplicaciones que motivan este trabajo.

2 Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen los equipos utilizados y su calibración así como también los materiales empleados; posteriormente se hace una descripción del software usado. El procedimiento experimental se reporta al final de la sección. En el **Apéndice A** se hace una breve descripción de las técnicas espectroscópicas empleadas.

2.1 Equipo y material

Los principales equipos empleados en este trabajo de tesis son el espectrofotómetro de Uv-Vis y el espectrofluorómetro con los que se hicieron las mediciones de absorción óptica UV-Vis y fluorescencia respectivamente. Como equipos auxiliares se utilizaron la balanza analítica y un equipo de ultrasonido. Con respecto a las nanoestructuras estudiadas, se utilizaron los fullerenos C₆₀ y C₇₀ en polvo así como una suspensión de nanotubos de carbono dispersos en solución acuosa.

El tolueno, cloroformo, dodecilsulfonato ácido de sodio (SDBS) y el agua desionizada son los reactivos empleados, mientras que los materiales necesarios fueron celdas de cuarzo, matraces volumétricos, pipetas y vasos de precipitados principalmente.

2.1.1 Equipo de medición

Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 UV-Vis (Figura 2-1, Figura 2-2)

Equipo de doble haz con ancho de banda variable, configurado para medir en líquidos, sólidos, pastas y polvos, sus especificaciones son descritas en la Tabla 2-1:

Tabla 2-1: Especificaciones del Espectrofotómetro Lambda 35 UV-Vis (19)

Característica	Descripción
Rango de longitud de onda	190 – 1100 nm
Ancho de banda	0.5, 1, 2, 4 nm variable
Exactitud de longitud de onda	± 0.1 nm
Reproducibilidad de longitud de onda	± 0.05 nm
Exactitud fotométrica	± 0.001 A (NIST 930D), ± 0.005 A (NIST 1930D), ± 0.010 A (Dicromato de Potasio)
Reproducibilidad fotométrica	< 0.001 A, máxima desviación de 10 mediciones a 1 A
Óptica	Doble haz sellado, espejos recubiertos de cuarzo, sistema libre de lentes para reducir aberraciones cromáticas
Monocromador	Seya Namioka
Rejilla de difracción	Holográfica, rejilla cóncava con 1053 líneas/mm
Fuente	Fuentes prealineadas de deuterio y tungsteno con cambio automático
Software	UV WinLab



Figura 2-1: Espectrofotómetro Lambda 35 UV-Vis

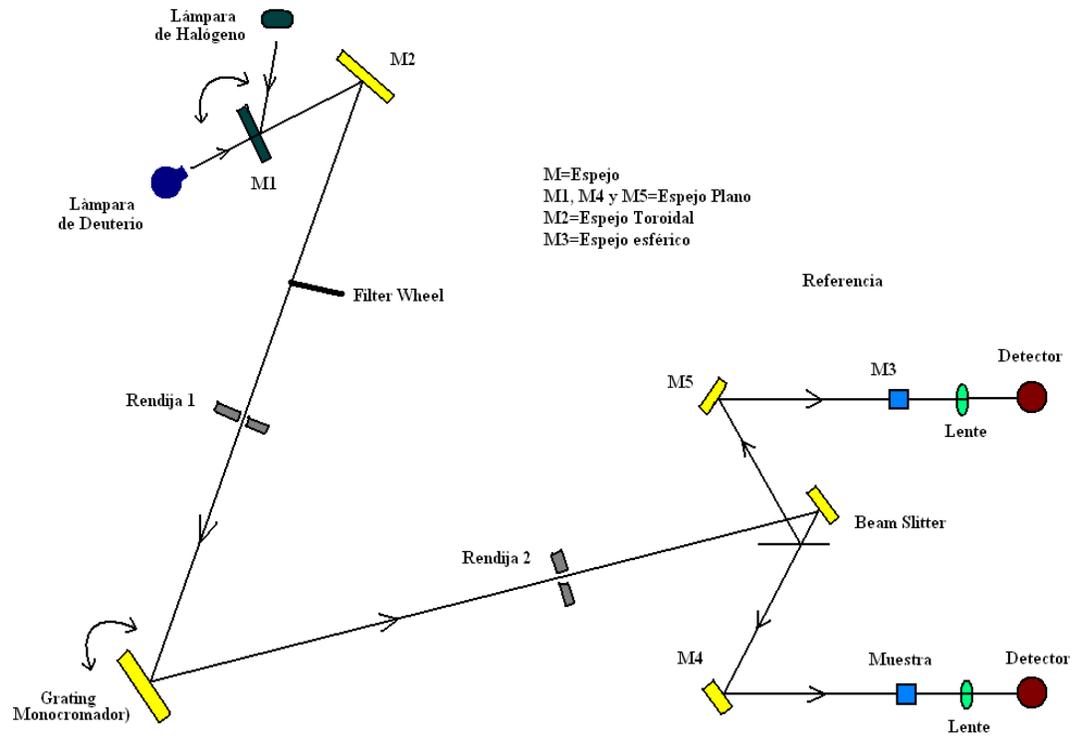


Figura 2-2: Diagrama óptico del espectrofotómetro Lambda 35 UV-Vis

Espectrofluorómetro Horiba Jobin Yvon Modelo NanoLog 3-22-TRIAX (Figura 2-3, Figura 2-4)

Este equipo es un instrumento modular configurado para el análisis de nanoestructuras. Se compone de doble monocromador en la excitación y emisión más un espectrógrafo de imagen. Dos tipos de detectores son usados: CCD para IR cercano y un Tubo Fotomultiplicador para la región Uv-Vis. Las especificaciones de cada una de estas partes se describen en la Tabla 2-2 a continuación.

Tabla 2-2: Especificaciones del Espectrofluorómetro NanoLog 3-22-TRIAX (20) (21) (22)

Característica	Descripción
Fuente de excitación	Lámpara de arco-xenón 450 W de emisión continua. Rango de emisión: 220 nm – 1000 nm
Monocromador de excitación y emisión	Doble rejilla Czerny-Turner móvil con 1200 ranuras/mm cada una, resolución 0.2 nm, precisión 0.5 nm, velocidad 150 nm/s, dispersión 2.1 nm/mm, slit de 0 mm a 7 mm y bandpass de 0 nm a 14.7 nm.
Compartimento de muestra	Diseño en T para permitir un segundo canal de detección
Espectrógrafo de imagen de la emisión (23)	TRIAX IHR320 para adquisición multicanal, con torreta de para tres rejillas, rejilla monocromante de 150 ranuras/mm y 600 ranuras/mm, dispersión 18.8 nm/mm, resolución 4.2 nm, precisión 0.3 nm
Detector de corrección	Fotodiodo para corrección de la excitación de 240 nm a 100 nm
Detector CCD (24)	Detector multicanal, rango de detección de 800 nm a 1700 nm, temperatura de trabajo 140 K
Detector R928P	Detector monocanal de tubo fotomultiplicador, rango de detección 185 nm a 900 nm
Software	FluorEssence para la adquisición de datos y control del hardware. Nanosizer para tratamiento de datos de nanotubos de carbono
Sensibilidad	Para estado sólido obtiene una relación Señal/Ruido (S/N) de 4000:1 con respecto al pico Raman de agua a 397 nm con 5 nm de bandpass medido en un detector R928P



Figura 2-3: Espectrofluorómetro NanoLog 3-22-TRIAX

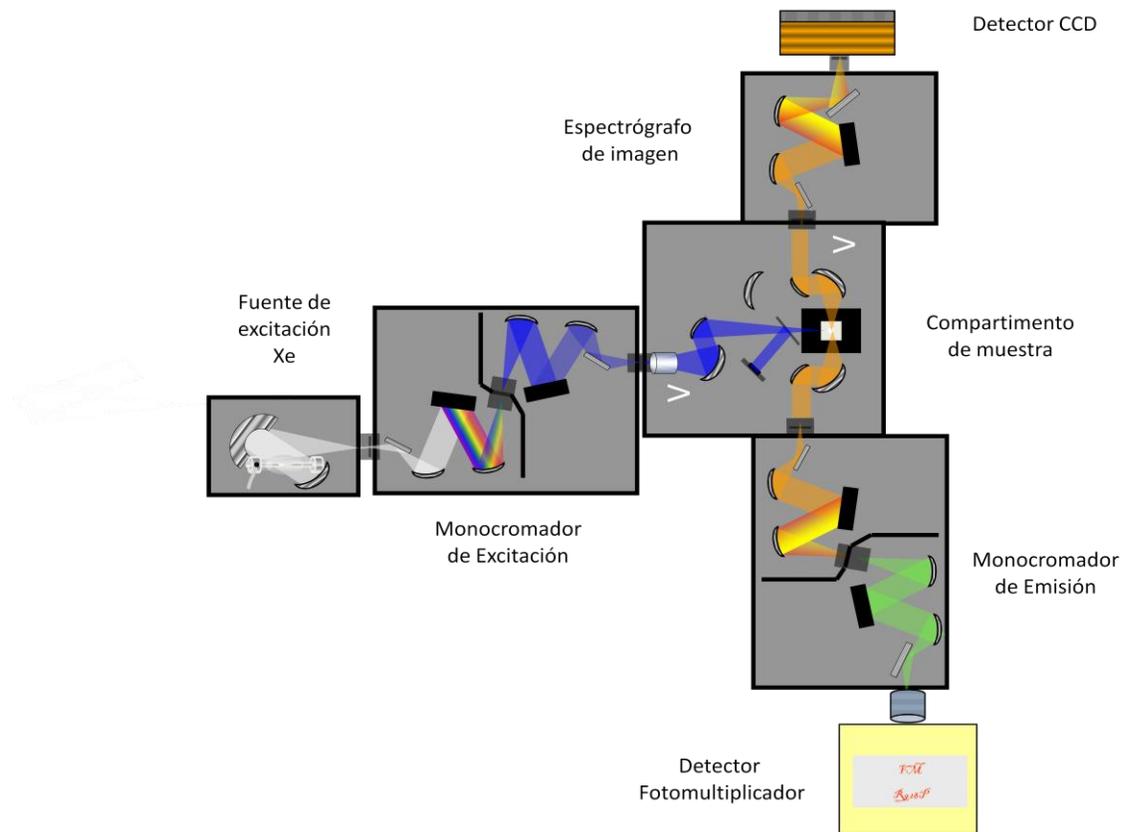


Figura 2-4: Diagrama óptico del Espectrofluorómetro NanoLog 3-22-TRIAx

Este espectrofluorómetro cuenta con diferentes modos de operación, pero principalmente maneja dos de ellos: Spectra y 3D

Spectra: este modo se emplea para obtener espectros simples de excitación y emisión, seleccionando un rango de excitación y sólo una longitud de onda para la emisión ó una longitud de onda de excitación y un rango de emisión respectivamente. Los espectros obtenidos son gráficas de intensidad de fluorescencia vs emisión (espectros de fotoluminiscencia FL) o intensidad de fluorescencia vs excitación (espectros de excitación FLE), pero en ellas aparece únicamente una señal de emisión. En la Figura 3-5(a) aparece un espectro individual de excitación FLE, medido con el modo Spectra, mientras que en la Figura 3-5(c) se muestra un espectro de FL.

3D: este modo se emplea para hacer mapas superficiales de fluorescencia, para su operación se selecciona un rango de excitación y un rango de emisión. En este modo de operación se mide secuencialmente espectros individuales de fluorescencia, de modo que cada uno de ellos forma una línea en la superficie final que se forma (ver Figura 3-13). Estas gráficas presentan tres ejes: en el eje X se representa la emisión, en el eje Y se describe la excitación y en el eje Z se registra la intensidad de la fluorescencia. A partir de las gráficas generadas en modo 3D se pueden hacer gráficas de superficies y curvas de nivel (ver Figura 3-2(a)).

2.1.2 Equipos auxiliares

Balanza analítica

Balanza analítica marca Ohaus modelo Galaxy 160 con capacidad para 260 g, lectura de hasta 0.1 mg, repetibilidad de 0.1 mg, linealidad ± 0.2 mg

Ultrasonido

Unidad de ultrasonido análoga marca ELMA modelo Transsonic T460/H de 2.75 L y cronómetro de 15 min, emite 35 kHz de frecuencia.

2.1.3 Reactivos

Tabla 2-3: Descripción de los reactivos utilizados

Reactivo	Marca	Características
Agua desionizada	HACH	Agua desionizada Exp. Nov-12
Cloroformo	Sigma-Aldrich	Anhidro, pureza $\geq 99\%$
Dodecilsulfonato de sodio (SDBS)	Aldrich	Grado técnico
Fullereno C ₆₀	MER Corporation	Pureza 99.95%
Fullereno C ₇₀	MER Corporation	Pureza 99%
Nanotubos de carbono	SWeNT	Nanotubos de carbón de pared simple, diámetro típico (0.8 ± 0.1 nm), >50% de tubos tienen quiralidad (6,5) y >90% de tubos son semiconductores. En suspensión en la solución del SDBS al 0.1% en D ₂ O
Tolueno	J.T. Baker	Reactivo Photrex grado espectrofotometría

2.2 Metodología de prueba

En esta sección, están descritas las diferentes soluciones preparadas con las nanoestructuras, así como la suspensión de referencia de nanotubos de carbono. Posteriormente se detalla la caracterización practicada a cada una de estas muestras.

2.2.1 Soluciones y suspensión de nanoestructuras

Las soluciones así como la suspensión de estudio fueron elaboradas con las nanoestructuras y los solventes reportados en la Tabla 2-4, donde también está documentada la concentración de cada una de ellas.

Tabla 2-4: Soluciones y suspensión elaboradas con nanoestructuras de carbono para su posterior estudio

Solución ó Suspensión	Nanoestructura	Solvente	Concentración Molar (mol/L)	Tiempo de Ultrasonido (min)
C70TO4	C ₇₀	Tolueno	2.42x10 ⁻⁴	30
C70TO6	C ₇₀	Tolueno	4.85x10 ⁻⁶	***** ^a
C70CF5	C ₇₀	Cloroformo	4.95x10 ⁻⁵	16
C70CF6	C ₇₀	Cloroformo	2.97x10 ⁻⁶	***** ^e
C60TO4	C ₆₀	Tolueno	2.91x10 ⁻⁴	3
C60TO6	C ₆₀	Tolueno	9.89x10 ⁻⁶	***** ^e
C60CF4	C ₆₀	Cloroformo	1.77x10 ⁻⁴	63
C60CF5	C ₆₀	Cloroformo	1.06x10 ⁻⁵	***** ^e
NTCSTD	Nanotubos de carbono	Suspensión acuosa	No Definida	60

2.2.2 Caracterización de muestras

Las preparaciones descritas en la Tabla 2-4, fueron caracterizadas a temperatura ambiente por medio de Absorción UV-Vis y Fluorescencia, conforme a la Tabla 2-5.

^a En este caso no se requirió aplicar ultrasonido, debido a que esta solución se obtuvo a partir de la solución con el mismo soluto y solvente pero de concentración mayor descrita anteriormente en la Tabla 2-4.

Tabla 2-5: Descripción de las técnicas y condiciones empleadas para la caracterización de las soluciones y suspensión de nanoestructuras

Solución o Suspensión	Técnica de Caracterización	
	Absorción Óptica UV-Vis	Fluorescencia
	Condiciones Experimentales	
C70TO4	No caracterizada	Rango de excitación: 334-640 nm Rango de emisión: 550-800 nm Slit: 5 nm, Incremento: 1 nm Tiempo de integración: 0.5 s Filtro: Longpass KV-550 Modo 3D: Rango de excitación: 300-800 nm Rango de emisión: 450-800 nm Slit: 5 nm, Incremento: 5 nm Tiempo de integración: 0.3 s Filtro: Longpass KV-399
C70TO6	Rango: 200-1100 nm Velocidad de barrido: 240 nm/min Ciclos: 1 Slit: 1 nm Modo: Absorbancia	Mismas condiciones que para la solución C70TO4 Modo 3D: Mismas condiciones que para la solución C70TO4
C70CF5	No caracterizada	Rango de excitación: 332-542 nm Rango de emisión: 550-800 nm Slit: 5 nm, Incremento: 1 nm Tiempo de integración: 2 s Filtro: Longpass KV-550 Modo 3D: Mismas condiciones que para la solución C70TO4
C70CF6	Mismas condiciones que para la solución C70TO6	Modo 3D: Mismas condiciones que para la solución C70TO4

Solución o Suspensión	Técnica de Caracterización	
	Absorción Óptica UV-Vis	Fluorescencia
	Condiciones Experimentales	
C60TO4	No caracterizada	Rango de excitación: 317-600 nm Rango de emisión: 332-800 nm Slit: 5 nm, Incremento: 1 nm Tiempo de integración: 0.8 s Filtro: Longpass KV-550 Modo 3D: Mismas condiciones que para la solución C70TO4
C60TO6	Mismas condiciones que para la solución C70TO6	Mismas condiciones que para la solución C60TO4, con excepción de: Tiempo de integración: 0.5 s Modo 3D: Mismas condiciones que para la solución C70TO4
C60CF4	No caracterizada	Rango de excitación: 330-600 nm Rango de emisión: 345-800 nm Slit: 5 nm, Incremento: 1 nm Tiempo de integración: 2 s Filtro: Longpass KV-550 Modo 3D: Mismas condiciones que para la solución C70TO4
C60CF5	Mismas condiciones que para la solución C70TO6	Modo 3D: Mismas condiciones que para la solución C70TO4
NTCSTD	No caracterizada	Modo 3D: Rango de excitación: 250-850 nm Rango de emisión: 800-1700 nm Slit: 7 nm, Incremento: 10 nm Tiempo de integración: 15 s Filtro: Longpass KV-830
Tolueno, Clororformo	Mismas condiciones que para las soluciones donde aparecen como solventes	

3 Resultados y Discusión

Este capítulo contiene los resultados experimentales agrupados para cada una de las nanoestructuras estudiadas: C₆₀, C₇₀ y Nanotubos de Carbono. Sin embargo, antes de presentar y discutir esos resultados es necesario describir la absorción óptica (AO) y fotoluminiscencia (FL) de los solventes tolueno y cloroformo, ya que éstas aparecerán contribuyendo como fondo en los espectros medidos en sus soluciones con C₆₀ y C₇₀.

3.1 Caracterización de los solventes tolueno y cloroformo

Para el tolueno en la Figura 3-1(a) mostramos su espectro de absorción óptica (AO), así como la señal de emisión obtenida al excitar con luz de algunas longitudes de onda seleccionadas (584, 532 y 317 nm). Los espectros de emisión están limitados a rangos que abarcan longitudes de onda mayores que la longitud de onda de excitación. Puede notarse que la AO del tolueno es

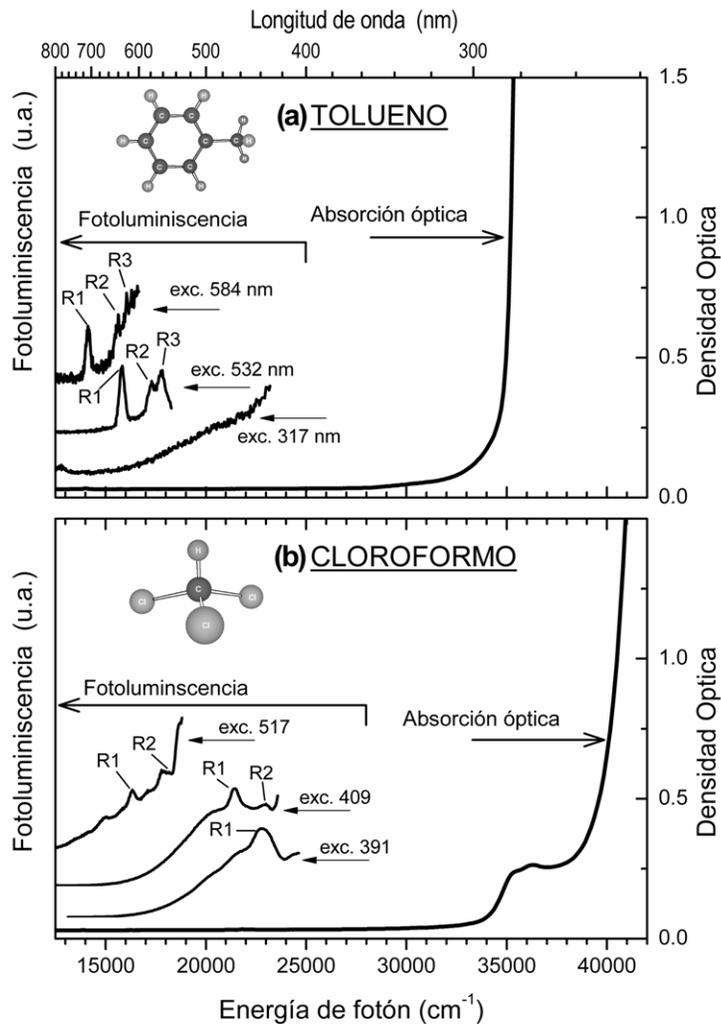


Figura 3-1: Absorción óptica y fotoluminiscencia de (a) tolueno y (b) cloroformo

despreciable en el intervalo 800-330 nm (12,500-30,000 cm⁻¹), lo cual implica que no se espera

una respuesta FL al excitar con luz de longitud de onda dentro de este rango. Sin embargo, se puede notar que en la emisión aparece un conjunto de pequeños picos (R1, R2, R3) que se desplazan hacia el azul (hacia menores longitudes de onda) a medida que se excita con menor longitud de onda. Para la excitación de 317 nm estos picos ya no se observan y la señal es débil y con una ligera pendiente. Las características anteriores son clave para atribuir los picos R1-R3 a la respuesta Raman del tolueno. Como mostramos en el Apéndice B, la molécula de tolueno tiene una respuesta Raman con modos vibracionales que dan alrededor de 14 picos prominentes. En la Figura 3-1(a), el pico R1 se puede identificar como la señal de los modos Raman que se encuentran alrededor de 3000 cm^{-1} , mientras que el pico R2 se debe a la superposición de los modos 1605 y 1380 cm^{-1} y el pico R3 a la superposición de los modos 1211 y 1003 cm^{-1} . Estas asignaciones se hicieron mediante la Ecuación-2 del Apéndice B y la posterior comparación de los modos vibracionales del Tolueno en la Tabla 6-2.

Para el cloroformo en la Figura 3-1(b) igualmente mostramos su espectro de absorción óptica (AO), así como la señal de emisión obtenida al excitar con luz de algunas longitudes de onda seleccionadas (517, 409 y 391 nm). En la AO del cloroformo puede notarse un pequeño hombro entre 300 y 260 nm y un rango espectral de transparencia más amplio que el del tolueno. Por la presencia de este hombro se espera que excitaciones menores de 300 nm den lugar a respuesta luminiscente en el cloroformo. La emisión para las excitaciones seleccionadas muestra una serie de pequeños picos (R1 y R2) sobre un fondo más intenso que el observado en tolueno. Los picos R1 y R2 se desplazan con la excitación aplicada, igual que como los observados en tolueno, por lo que los identificamos como picos Raman del cloroformo. En el Apéndice B mostramos que el cloroformo posee 9 modos vibracionales y un espectro Raman con 6 picos prominentes, de los cuales cuatro de ellos (3024 , 1225 , 768 y 673 cm^{-1}) al ser introducidos en la Ecuación-2, se manifiestan y superponen para formar los picos R1 y R2 de la Figura 3-1(b), (ver Tabla 6-2).

Como veremos más adelante, la FL de las moléculas C_{60} y C_{70} ocurre en la región 600-800 nm para excitaciones en el rango 300-700 nm. En vista de los resultados de la Figura 3-1, al considerar las soluciones de C_{60} y C_{70} en tolueno y en cloroformo, se espera que la señal de FL contenga un fondo débil para las soluciones de tolueno y más intenso para soluciones de cloroformo, acompañada en ambos casos de algunos pequeños picos Raman superpuestos que estarán presentes dependiendo de la excitación empleada. Esta señal de fondo de FL de los solventes debe substraherse de la señal medida para discriminar la respuesta debida sólo a las moléculas C_{60} y C_{70} . Por las mismas razones, a la AO de las soluciones de C_{60} y C_{70} se le debe descontar la AO de los solventes puros. Como se describe en el Apéndice B, los espectros de AO de tolueno y cloroformo presentan picos pequeños y angostos en la región de cercano infrarrojo 700-1100 nm ($14,500$ - $9,000\text{ cm}^{-1}$) debidos a sobretonos de los modos de estiramiento y doblamiento C-H y sus combinaciones con modos de C-H₃ y C-Cl (25) (26). Estos picos no son visibles en la escala mostrada en la Figura 3-1.

Las características FL de los solventes pueden visualizarse de manera más completa y conveniente a partir de espectros obtenidos usando el modo 3D de operación del fluorómetro Nanolog, ya que permite obtener gráficas tridimensionales en las que el eje X describe el rango espectral de la emisión luminiscente generada, el eje Y el rango espectral de la excitación aplicada y el eje Z la

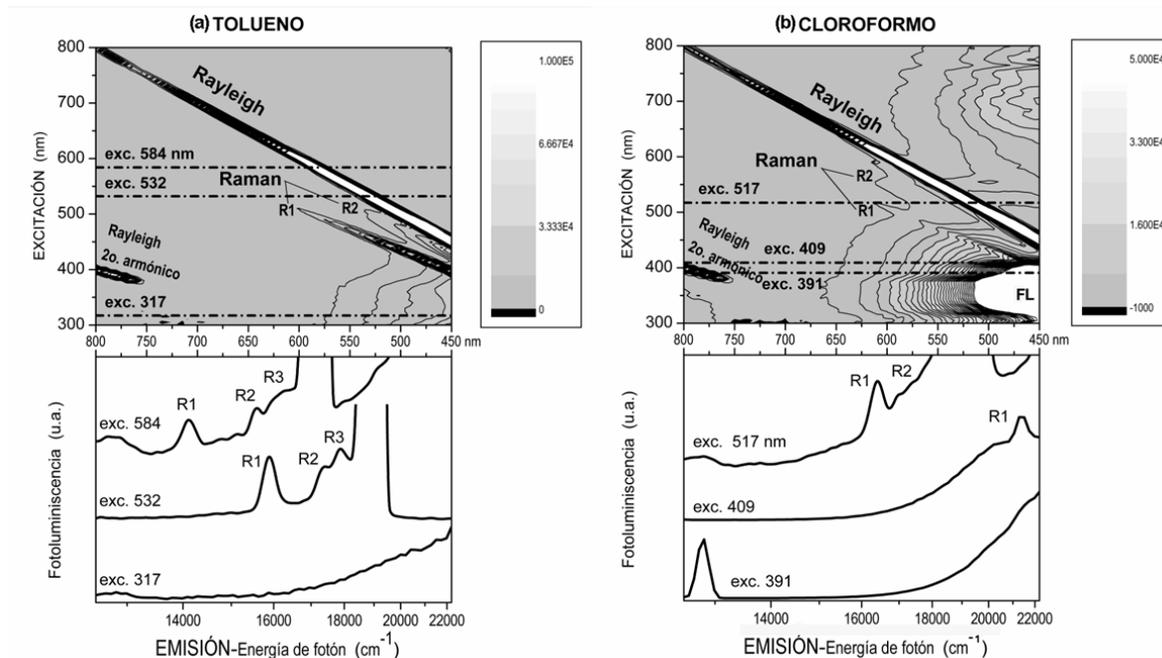


Figura 3-2: Mapas de espectros de fotoluminiscencia de (a) tolueno y (b) cloroformo. En la parte inferior de cada mapa se muestran espectros que corresponden a cortes transversales del mapa para longitudes de onda seleccionadas

intensidad de la emisión medida. Estas gráficas también pueden presentarse como mapas de curvas de nivel con valores Z codificados en color o tonos de gris. En la Figura 3-2 mostramos este último tipo de presentación de la FL del tolueno y cloroformo. En los mapas de la parte superior de esta Figura, para ambos solventes se distingue una línea intensa (marcada como Rayleigh) que atraviesa oblicuamente. Esta línea corresponde a la señal de la luz dispersada por los solventes que es de la misma longitud de onda que la excitación (dispersión Rayleigh) aplicada de forma continua en el modo de operación 3D del instrumento. En la parte inferior izquierda de los mapas para ambos solventes se logra ver la traza del segundo armónico de la línea Rayleigh.

Para el mapa de tolueno en la Figura 3-2(a), hemos marcado con R1 y R2 (hay una tercera R3 que no se distingue bien) las trazas de otras líneas más débiles que corren casi paralelas y por debajo de la línea Rayleigh (serían exactamente paralelas si se usara en escala lineal de energía). Estas líneas corresponden a la respuesta Raman (lado Stokes) de tolueno. Las líneas punteadas horizontales trazadas en 584, 532 y 317 nm, indican cortes transversales al mapa que arrojan los espectros individuales presentados en la parte inferior. Estos espectros individuales para las excitaciones 584 y 532 nm contienen la señal Rayleigh de la excitación, cuya intensidad se sale fuera de escala, mientras que para la excitación de 317 nm la línea queda fuera de rango espectral medido. Aparte de la aparición explícita de la señal Rayleigh, los espectros individuales de FL del tolueno en la Figura 3-2(a) son equivalentes a los presentados en la Figura 3-1(a).

Para el mapa del cloroformo en la Figura 3-2(b) puede notarse una zona de alta intensidad en la parte inferior derecha marcada como FL la cual es debida a emisión fluorescente de este solvente. El rango de excitación para esta zona del mapa queda dentro de la región espectral donde hay

absorción óptica, como ya lo indicamos en referencia al hombro observado en la zona 300-260 nm de la curva de AO de la Figura 3-1(b). Además de esto, las trazas marcadas con R1 y R2 son señales Raman (lado Stokes) del cloroformo que se ven relativamente débiles en comparación con la señal FL. Las líneas punteadas horizontales trazadas en 517, 409 y 391 nm, indican cortes transversales al mapa de cloroformo que arrojan los espectros individuales presentados en la parte inferior. En esta ocasión la señal Rayleigh de la excitación está presente con intensidad fuera de escala sólo para la excitación 517 nm, mientras que para 391 nm el pico R1 queda fuera del rango espectral medido y se logra observar el segundo armónico de la señal Rayleigh. Los espectros individuales para las excitaciones seleccionadas tienen contribución importante de la señal luminiscente ya descrita. Aparte de las anteriores peculiaridades, los espectros individuales de FL del cloroformo en la Figura 3-2(b) son equivalentes a los presentados en la Figura 3-1(b).

3.2 Caracterización del fullereno C₇₀

En la Figura 3-3(a) se presentan los espectros de AO a temperatura ambiente de las soluciones de C₇₀ graficados en una escala común. En estos espectros la señal de los solventes no se ha extraído

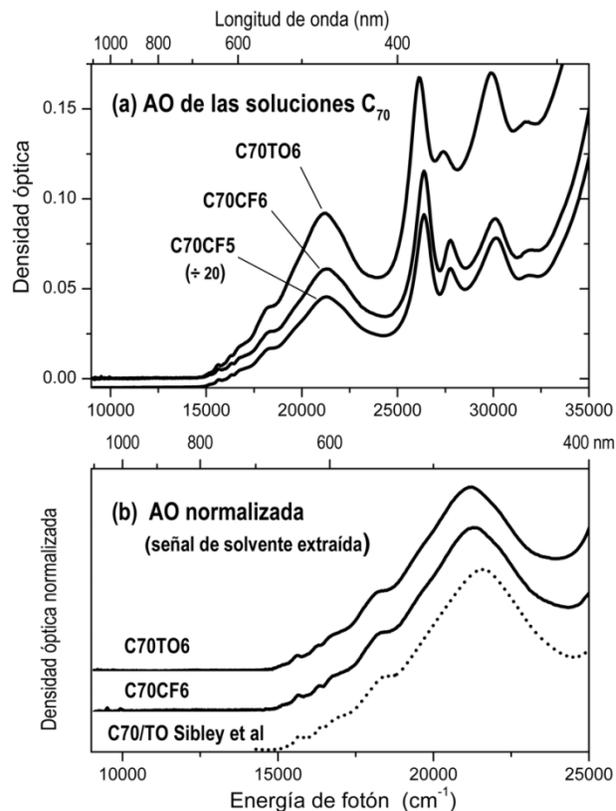


Figura 3-3: (a) Espectros de Absorción Óptica (AO) a temperatura ambiente de las soluciones C70CF5, C70CF6 y C70TO6. (b) Espectros normalizados de las soluciones C70TO6 y C70CF6 en el rango 400-1100 nm con la contribución de los solventes substraída. Comparación con el espectro reportado por Sibley et al en tolueno a 77K (11)

y está superpuesta a la de C₇₀. La escala de la AO de la solución más concentrada C70CF5 se ha reducido 20 veces para poder visualizar sus detalles junto con los espectros de las concentraciones más bajas C70TO6 y C70CF6. Refiriéndonos a las dos soluciones en cloroformo, la diferencia de

concentración no afecta en nada la forma general del espectro AO y los picos debidos a C₇₀ conservan su posición espectral. Al comparar entre soluciones de diferentes solventes encontramos que las curvas de AO contienen esencialmente los mismos picos de C₇₀, sin embargo, los picos de C₇₀ en tolueno muestran tendencia de corrimientos hacia menores energías respecto de la solución en cloroformo, como puede notarse en la Tabla 3-1. Aunque este desplazamiento en el espectro de AO se podría explicar por la interacción dipolar y diferentes polarizabilidades de las moléculas solventes que rodean al C₇₀ (27) (28), ya que la constante dieléctrica del cloroformo (4.8) es el doble que la del tolueno (2.4), se debe tomar en cuenta también que . Como comparación, en la Tabla 3-1 también enlistamos los picos y hombros reportados por Sun et al (29) en C₇₀ a 300 K disuelto en tolueno. Es importante hacer notar que los resultados que aquí se presentan para soluciones de C₇₀ en cloroformo son inéditos ya que no hemos encontrado ninguna publicación previa al respecto.

Tabla 3-1: Características de los espectros de absorción óptica medidos para C₇₀ en solución en tolueno y cloroformo. Picos (p), hombros (h). Los resultados se comparan con los reportados por Sun et al en tolueno a 300K (29)

Solución C70TO6		Soluciones C70CF5 y C70CF6		Sun et al (29) Tolueno 300K	
nm	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹
315 (p)	31,746	313 (p)	31,948	315 (p)	31,746
334 (p)	29,940	332 (p)	30,120	334 (p)	29,940
365 (p)	27,397	360 (p)	27,777	365 (p)	27,397
383 (p)	26,109	379 (p)	26,385	382 (p)	26,178
473 (p)	21,141	470 (p)	21,276	472 (p)	21,186
542 (h)	18,450	542 (h)	18,450	545 (h)	18,348
588 (h)	16,988	588 (h)	16,988	590 (h)	16,949
613 (h)	16,374	612 (p)	16,339	612 (h)	16,339
639 (p)	15,704	638 (p)	15,673	639 (h)	15,704
659 (h)	15,284	659 (h)	15,174	---	---

En la Figura 3-3(b) presentamos los espectros de AO normalizados para las soluciones C70TO6 y C70CF6 con el fondo de los solventes extraído y los comparamos con el espectro reportado por Sibley et al (11) de C₇₀ en tolueno a 77 K (tolueno solidificado en estado amorfo o vítreo). En esta ocasión se presenta un rango espectral más reducido porque, como veremos más adelante, el intervalo escogido contiene información que resulta importante para la comparación e interpretación de los espectros de fluorescencia de C₇₀. Los espectros a simple vista son muy

parecidos, salvo el débil corrimiento por efectos de interacción con los solventes que ya mencionamos.

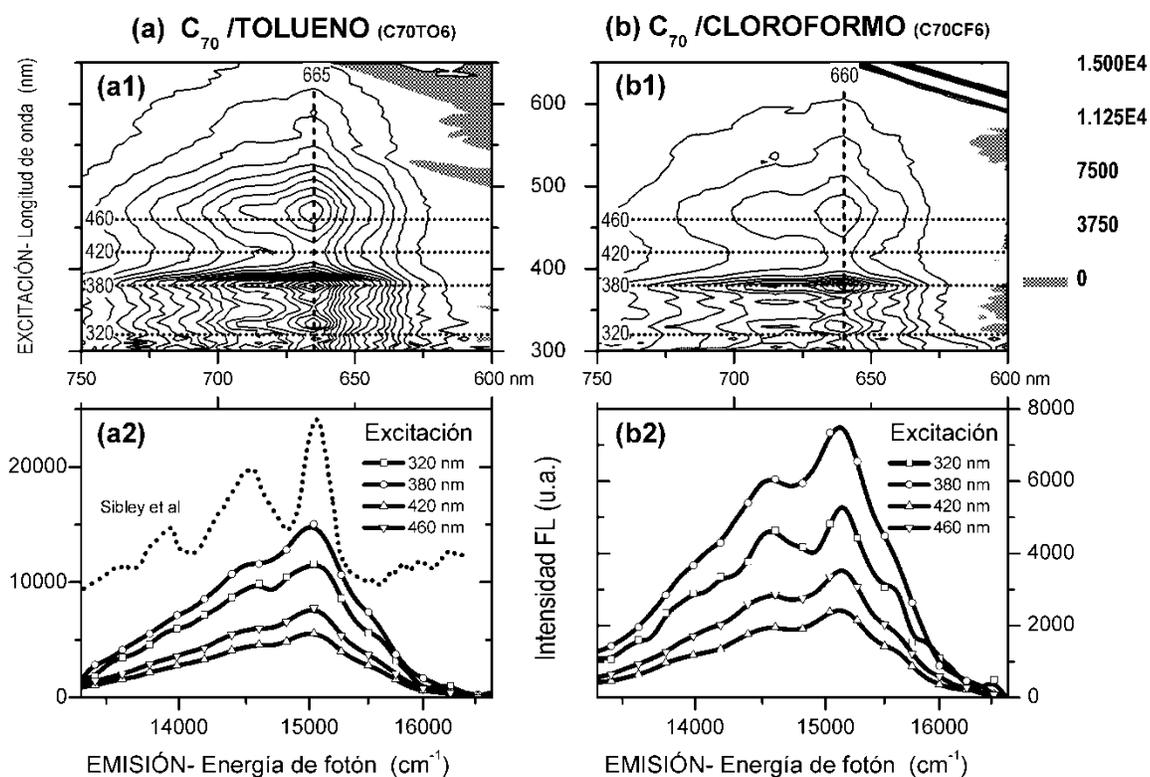


Figura 3-4: Mapas y espectros de fotoluminiscencia (FL) a temperatura ambiente de las soluciones (a1) C70TO6 y (b1) C70CF6 en escalas comunes con la señal de los solventes substraída. En (a2) se muestran los espectros extraídos del mapa (a1) a lo largo de las líneas horizontales punteadas correspondiendo a excitaciones de 460, 420, 380 y 320 nm. Lo mismo se hace en (b2) del mapa (b1). Las líneas verticales en los mapas FL indican la emisión para la cual se obtienen y analizan espectros de excitación. En (a2) se anexa para comparación el espectro reportado por Sibley et al en tolueno a 77K (11)

En la Figura 3-4 presentamos resultados que resumen mediciones de FL para las soluciones C70TO6 y C70CF6. En la parte superior mostramos los mapas FL restringidos a la región espectral excitación-emisión que contiene la respuesta *fluorescente* de C₇₀ (excitación 650-300 nm y emisión 750-600 nm). El C₇₀ también cuenta con emisión *fosforescente* ubicada en la región 10,000-13,000 cm⁻¹ (1000-770 nm) del infrarrojo cercano (11) que no abordaremos en este trabajo. Ambos mapas se presentan en una escala común de intensidades (tonos de gris) y con la respuesta de los solventes substraída. Los mapas resultan muy parecidos entre sí en lo general; las curvas de igual intensidad (curvas de nivel) tienen formas parecidas para las dos soluciones. Se pueden notar tres cúspides o zonas de intensidad máxima a lo largo de la línea vertical marcada con 665 nm en tolueno y 660 nm en cloroformo. La diferencia de 5 nm en estas posiciones espectrales indica, como en AO, un corrimiento de la emisión hacia el rojo en la solución de tolueno. A lo largo de estas líneas escogimos cuatro longitudes de onda de excitación (indicadas con línea horizontal punteada en la Figura 3-4) que se ubican en regiones distintivas del mapa FL. Para 380 y 460 nm

las intensidades locales son máximas, mientras que para 320 y 420 nm son mínimas, estando la de 420 nm situada en una zona que tiene forma de silla de montar. La intensidad integrada máxima absoluta ocurre para la excitación de 380 nm en cada una de las soluciones. En (a2) y (b2) de la Figura 3-4 mostramos espectros de emisión para esas longitudes de onda de excitación, extraídos del mapa FL correspondiente. Ambas graficas (a2) y (b2) se muestran a la misma escala, lo que hace notar que la emisión de C_{70} es más intensa en la solución en tolueno. La forma de las curvas de emisión es parecida para las dos soluciones, con una estructura semejante compuesta de la superposición de varias bandas. Esta estructura es de carácter vibrónico (vibracional + electrónico) y será analizada en detalle usando curvas de FL de mejor resolución espectral (obtenidas operando el fluorómetro en el modo de Spectra, ver sección 2.1.1) que las mostradas en (a2) y (b2) de la Figura 3-4. Para comparación, en (b2) ilustramos en recuadro la FL reportada por Sibley et al en C_{70} disuelto en tolueno a 77K (11). Se observa una buena correspondencia entre las bandas componentes de nuestras mediciones y la de estos autores. El ancho de las bandas componentes se reduce, por supuesto, a baja temperatura por lo que en nuestros espectros no se logran resolver bandas aisladas.

En la Figura 3-5 se hace la comparación y contraste entre las mediciones de FL y de AO de la solución C70TO6. En (a), el espectro de excitación (espectro FLE) a 665 nm se extrae del corte transversal vertical indicado por la línea vertical punteada en el mapa de la Figura 3-4(a1). Un espectro de excitación FLE describe la intensidad de la emisión monitoreada a una longitud de onda fija (en este caso 665 nm) en función de la longitud de onda de excitación. Al comparar este espectro con el de AO para la misma solución en la Figura 3-5(a) notamos un parecido extraordinario entre las dos curvas. Para las otras soluciones de C_{70} estudiadas ocurre lo mismo. Esto no es tan sorprendente si se considera que la intensidad de fotoluminiscencia debe ser proporcional a la absorción, siempre y cuando no existan de por medio cambios químicos en la sustancia o molécula. Un espectro FLE es idéntico al espectro de absorción si el rendimiento cuántico de FL es independiente de la longitud de onda de excitación (30). El rendimiento cuántico Φ_f de una sustancia se define como el cociente entre el número de fotones emitidos por FL entre el número de fotones absorbidos que producen la FL. Para el C_{70} en tolueno, el Φ_f es del orden de 5.9×10^{-4} y es cercanamente independiente de la longitud de onda de excitación dentro del rango 300-600 nm (31). Eso se refleja en que nuestros espectros de AO y de excitación a 665 nm en la Figura 3-5(a) sean prácticamente idénticos, salvo ligeras diferencias alrededor de 360 nm que pueden deberse a que nuestros espectros no están corregidos para compensar variaciones en la intensidad espectral de la lámpara de Xe que emplea el fluorómetro Nanolog. En la parte superior de la Figura 3-5(a) hemos puesto marcas en las longitudes de onda 460, 420, 380 y 320 nm que se correlacionan con las líneas de excitación horizontales ya descritas en el mapa de la Figura 3-4(a1). Claramente vemos que en la Figura 3-5(a) las longitudes de onda 460 y 380 nm se ubican en zonas de máximos de intensidad en el espectro FLE mientras que 420 y 320 nm están en zonas de mínimos.

En la Figura 3-5(b) hacemos una prueba grafica para verificar el cumplimiento de la llamada “regla de imagen especular” entre las estructuras vibrónicas de FL y AO del C₇₀ en solución. Como se puede observar, la imagen especular de FL mostrada con línea punteada casi coincide con el canto de AO que se define en la región umbral de absorción del C₇₀. La mencionada regla se cumple si el

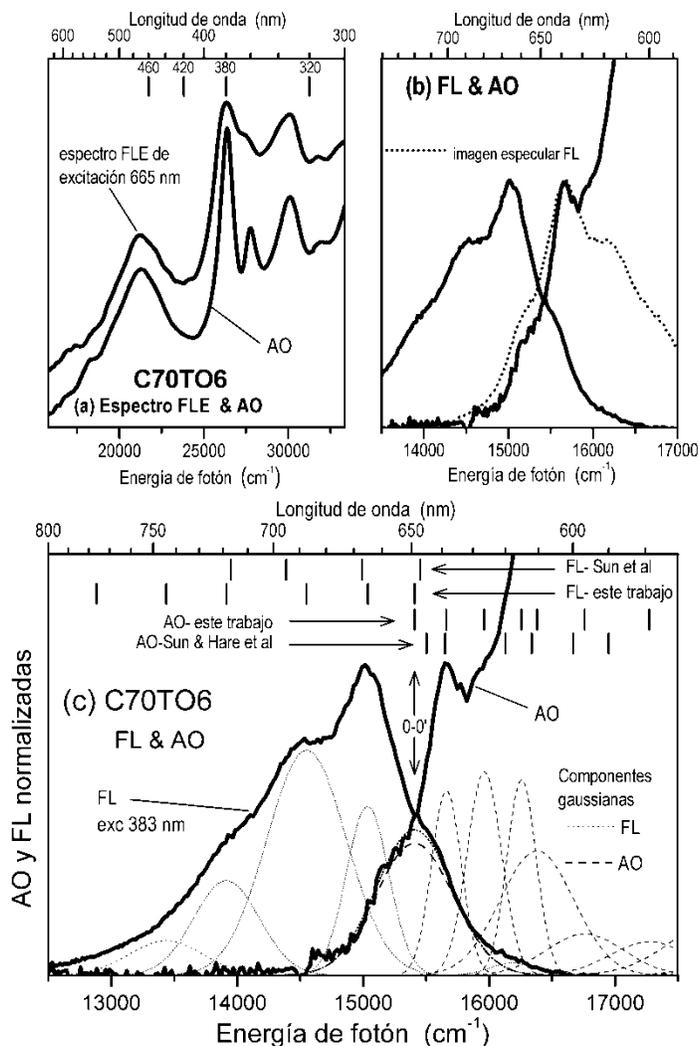


Figura 3-5: (a) Comparación entre el espectro de AO y el espectro de excitación a 665 nm de la solución C₇₀TO6; (b) prueba de comparación de la regla de imagen especular entre FL y AO para la solución C₇₀TO6 (c) señal de FL y de AO normalizadas de la solución C₇₀TO6 y deconvolución de su estructura vibrónica en gaussianas. (para AO solo se muestra una selección de gaussianas).

espaciamiento de energía vibracional del estado base electrónico singulete S₀ es el mismo que en el estado excitado electrónico singulete S₁ (ver 5.1.2). Nuestros resultados indican que esto ocurre aproximadamente con ciertas limitaciones en el C₇₀. Una prueba más estricta requeriría de mediciones de FL a bajas temperaturas ya que las anchuras de las bandas componentes se reducen y se definen mejor sus posiciones y energías de transición. Para evaluar cuantitativamente hasta qué punto se cumple la regla, en la Figura 3-5(c) presentamos la FL normalizada de la solución C₇₀TO6 (medida con mayor resolución que las del mapa de la Figura

3-4(a2)) bajo excitación de 383 nm, seleccionada así por ser la condición de excitación que maximiza la intensidad emitida. Esta señal FL se contrasta en la misma gráfica con la región umbral de la AO que inicia desde 700 nm (1.7 eV), la cual se ha normalizado con respecto al pico ubicado alrededor de 639 nm. Esta forma de presentación permite analizar la estructura vibracional de los niveles electrónicos (estructura vibrónica) que intervienen en la absorción y luminiscencia de las moléculas C_{70} . Con ese propósito hemos realizado una deconvolución de las señales FL y AO en curvas gaussianas (para AO solo mostramos una selección de ellas). Las posiciones y anchuras de estas gaussianas se enlistan en la Tabla 3-2 y además, su ubicación espectral se ha marcado con segmentos de recta verticales en la parte superior de la Figura 3-5(c) para comparación gráfica con resultados reportados por otros autores (29) (31). De la Figura 3-5(c) puede notarse que en la región de intersección entre los espectros FL y AO alrededor de 15407 cm^{-1} (649 nm, 1.90 eV), dos de las curvas gaussianas de la deconvolución de cada espectro coinciden en energía o posición espectral. Esta coincidencia solo puede darse si la transición electrónica singulete de absorción $S_0 \rightarrow S_1$ ocurre entre estados base vibracionales de cada nivel electrónico (correspondiendo a números cuánticos vibracionales $v = 0$ y $v' = 0$, abreviado 0-0'), y si también la transición inversa de fluorescencia $S_1 \rightarrow S_0$ ocurre entre los mismos estados vibracionales (ver Figura 5-1 en 5.1.2). Como mencionamos más adelante, en el caso de C_{60} la transición dipolar 0-0' está prohibida por la simetría icosaedral I_h de la molécula, que es centro-simétrica, es decir, posee centro de inversión (1). En el caso de C_{70} , la simetría es menor, D_{5h} , y se pierde el centro de inversión. Lo anterior hace que la transición 0-0' en C_{70} no esté prohibida y que pueda entonces observarse experimentalmente.

Bajo esta asignación, en la Tabla 3-2 hemos tomado esta transición 0-0' como referencia para calcular la energía de los modos vibracionales asociados a niveles electrónicos S_0 y S_1 que dan origen a las otras bandas observadas. Las columnas denotadas como *Diferencia* representan la diferencia de energía entre las posiciones de las otras bandas respecto de la transición 0-0' de referencia: esta diferencia debe corresponder a la energía de alguno de los modos vibracionales de C_{70} . Como puede verse en el caso de nuestros resultados (tercera columna, sombreada en gris), las energías obtenidas se comparan muy favorablemente con valores tomados de la literatura (1) enlistados en la cuarta columna (también sombreada en gris), reafirmando así que nuestra asignación es correcta. Una asignación más rigurosa y menos cuestionable podría lograrse si las bandas de emisión fueran más angostas, realizando mediciones a bajas temperaturas, ya que en ese caso las anchuras FWHM se reducen hasta cerca de 80 cm^{-1} a 10 K (32), que son bastante menores que las anchuras de las gaussianas ajustadas, las cuales caen en el rango $250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$. Al comparar los valores de energía de los modos vibracionales participantes en AO y FL vemos que estos son aproximadamente simétricos respecto de la transición 0-0', de manera que dentro del error experimental, la llamada "regla de imagen especular" entre AO y FL se cumple razonablemente bien en C_{70} disuelto en tolueno.

Tabla 3-2: Deconvolución en gaussianas de los espectros FL y AO de la solución C70TO6. Posiciones (y anchuras FWHM) de las gaussianas obtenidas en este trabajo se comparan con resultados reportados por otros autores (29) (31). La banda en 15407 cm^{-1} (1.90 eV) se asigna a la transición entre niveles vibrónicos 0-0' asociados a los estados electrónicos base S0 y primer estado excitado S1 singletes (transición de fonón cero). Respecto de esta transición, las diferencias de energía (en cm^{-1}) de las otras bandas gaussianas se compara con la energía de modos vibracionales de la molécula C₇₀ en la cuarta columna (1).

	Este trabajo C70TO6 exc 383 nm			C ₇₀ Raman & IR (1)	Otros trabajos (a) Hare et al (31) (b) Sun et al (29)		
	Posición (FWHM)		Diferencia	cm ⁻¹ Asignación (1)	Posición		Diferencia
	nm	cm ⁻¹	cm ⁻¹		nm	cm ⁻¹	cm ⁻¹
ABSORCIÓN ÓPTICA	559 (29)	17874 (945)	2467	2454 2ν ₁₅ (E ^g ₂)	550 (a)	18181	2678
	579 (24)	17273 (742)	1866	1910 2ν ₁₀ (E ^g ₁)	---	---	---
	596 (25)	16760 (727)	1353	1348 ν ₁₇ (E ^g ₂)	590 (b)	16949	1540
	610 (25)	16380 (690)	973	980 ν ₁₂ (E ^g ₂)	600 (a)	16666	1163
	615 (10)	16257 (272)	850	850 ν ₁₀ (E ^g ₂)	612 (b)	16339	836
	626 (12)	15961 (321)	554	563 ν ₂ (A ^g ₂)	620 (a)	16129	626
	638 (11)	15660 (278)	253	260 ν ₁ (E ^g ₂)	639 (b)	15649	146
	649 (30)	15407= E ^{AO} _{00'} (723)	0	---	645 (a)	15503= E ^{AO} _{00'}	0
FOTOLUMINISCENCIA	649 (29)	15407= E ^{FL} _{00'} (710)	0	---	647 (b)	15455= E ^{FL} _{00'}	0
	665 (17)	15036 (395)	371	389 ν ₁ (E ^g ₁)	667 (b)	14992	463
	687 (35)	14551 (744)	856	850 ν ₁₀ (E ^g ₂)	695 (b)	14388	1067
	718 (31)	13914 (613)	1493	1508 ν ₉ (A ^g ₂)	717 (b)	13947	1508
	744 (38)	13436 (696)	1971	2092 2ν ₆ (A ^g ₁)	---	---	---
	776 (54)	12882 (896)	2525	2602 2ν ₇ (A ^g ₁)	---	---	---

3.3 Caracterización del fullereno C₆₀

En la Figura 3-6(a) se presentan los espectros de AO a temperatura ambiente de las soluciones de C₆₀ graficados en escala común. La señal de los solventes no se ha extraído y está superpuesta a la de C₆₀. Debajo de $12,500\text{ cm}^{-1}$ (arriba de 800 nm) pueden notarse unos pequeños picos que son característicos de los solventes como se describe en el Apéndice B. El umbral de absorción en C₆₀ se da a partir de $15,000\text{ cm}^{-1}$ (abajo de 700 nm), y no llega a distinguirse en las soluciones C60TO6

y C60CF5 en la escala mostrada. Para las soluciones del mismo solvente y diferente concentración, la forma general del espectro AO no cambia y los picos observados conservan su posición espectral. Sin embargo, de manera parecida al caso de las soluciones de C₇₀, para diferentes solventes hay un leve desplazamiento de los picos, de forma que los máximos de la solución en tolueno están corridos hacia el rojo respecto de la solución en cloroformo, como puede notarse en la Tabla 3-3. Como comparación, en la Tabla 3-3 también enlistamos los picos y hombros de C₆₀ reportados por Hare et al en hexano y benceno (31) y por Wang et al (33) en tolueno, ambos a 300K. Al igual que para C₇₀, los resultados que aquí se presentan para soluciones de C₆₀ en cloroformo son inéditos ya que no hemos encontrado ninguna publicación previa al respecto.

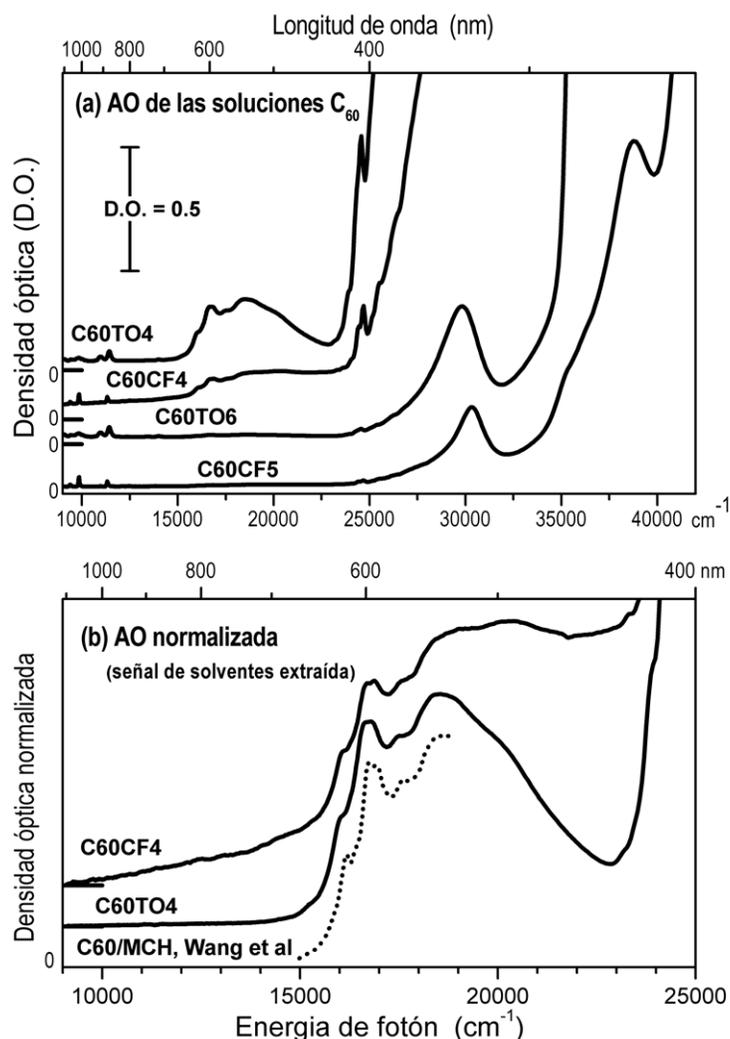


Figura 3-6: (a) Espectros de Absorción Óptica (AO) a temperatura ambiente de las soluciones C60TO4, C60TO6, C60CF4 y C60CF5. (b) Espectros normalizados de las soluciones C60TO4 y C60CF4 en el rango 400-1100 nm con la contribución de los solventes sustraída. Comparación con el espectro reportado por Wang et al en C₆₀ disuelto en metil-ciclohexano (MCH) (33)

En la Figura 3-6(b) presentamos los espectros de AO normalizados solo para las soluciones C60TO4 y C60CF4 cerca del umbral de absorción, con el fondo de los solventes sustraído, y los

comparamos con el espectro reportado por Wang et al (33) de C_{60} en tolueno a 300 K. Los espectros a simple vista son muy parecidos en su estructura, salvo que existe una notoria diferencia de absorción entre ambas soluciones en el rango de $24,000-18,300\text{ cm}^{-1}$ (415-545 nm aproximadamente), ya que la absorción de la solución C60TO4 es bastante menor en ese rango. Este efecto se manifiesta experimentalmente en una coloración diferente de las soluciones de C_{60} en tolueno y cloroformo. A simple vista, la primera es de color morado o púrpura, mientras que la segunda es de color café rojizo, lo cual es consistente con el comportamiento de la AO de la Figura 3-6(b).

Tabla 3-3: Características de los espectros de absorción óptica medidos para C_{60} en solución en tolueno y cloroformo. Picos (p), hombros (h). Los resultados se comparan con los reportados por Hare et al (31) y Wang et al a 300K (33)

Soluciones C60TO4 y C60TO6		Soluciones C60CF4 y C60CF5		(a) Hare et al et al (31) (b) Wang et al (33)	
nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}
---	---	259 (p)	38,610	257 (a)	38,910
336 (p)	29,762	330 (p)	30,303	329 (a)	30,395
407 (p)	24,570	405 (p)	24,691	404 (a)	24,752
539 (p)	18,552	538(h)	18,587	542 (b)	18,430
571 (h)	17,513	565 (h)	17,699	568 (b)	17,600
596 (p)	16,778	593 (p)	16,863	598 (b)	16,720
600 (p)	16,666	599 (h)	16,694	600 (a)	16,666
622 (h)	16,077	620 (h)	16,129	620 (b)	16,124

En la Figura 3-7 mostramos mapas de emisión-excitación para las soluciones C60TO4, C60TO6, C60CF4 y C60CF5, todas graficadas en una misma escala y con la respuesta de los solventes substraída. Los mapas muestran entre sí diferencias muy notorias. La señal de la solución C60TO4 en (a) guarda cierto parecido con las de C_{70} ya mostradas en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** en el sentido que aparecen dos zonas de máximos a lo largo de la dirección vertical en 695 nm ($14,388\text{ cm}^{-1}$), dando lugar a una región intermedia con forma de silla de montar. Sin embargo, esto no ocurre para la solución C60CF4 en (c), ya que en este caso se observa un solo máximo en la posición alrededor de 380 nm de excitación y 690 de emisión. En ninguna de las soluciones más diluidas C60TO6 en (b) y C60CF5 en (d), se observa emisión importante para excitaciones arriba de 400 nm. Inspección más detallada de los datos para ese rango de excitaciones indica que la señal de emisión para C60TO6 y C60CF5 está a nivel de ruido. Esto resulta contrastante con el caso de C_{70} donde la emisión es importante para concentraciones

del mismo orden (10^{-6}). Adjudicamos este contraste a un efecto de disminución ('quenching') de la emisión del C_{60} por interacción con los solventes aunado a que su rendimiento cuántico Φ_F es de 2.2×10^{-4} , casi la tercera parte del de C_{70} (34). Además, debe notarse también que la emisión de C_{60} (intensidad máxima de emisión en 690-695 nm) se ubica 30 nm corrida hacia el rojo respecto de la emisión de C_{70} (660-665 nm, ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.).

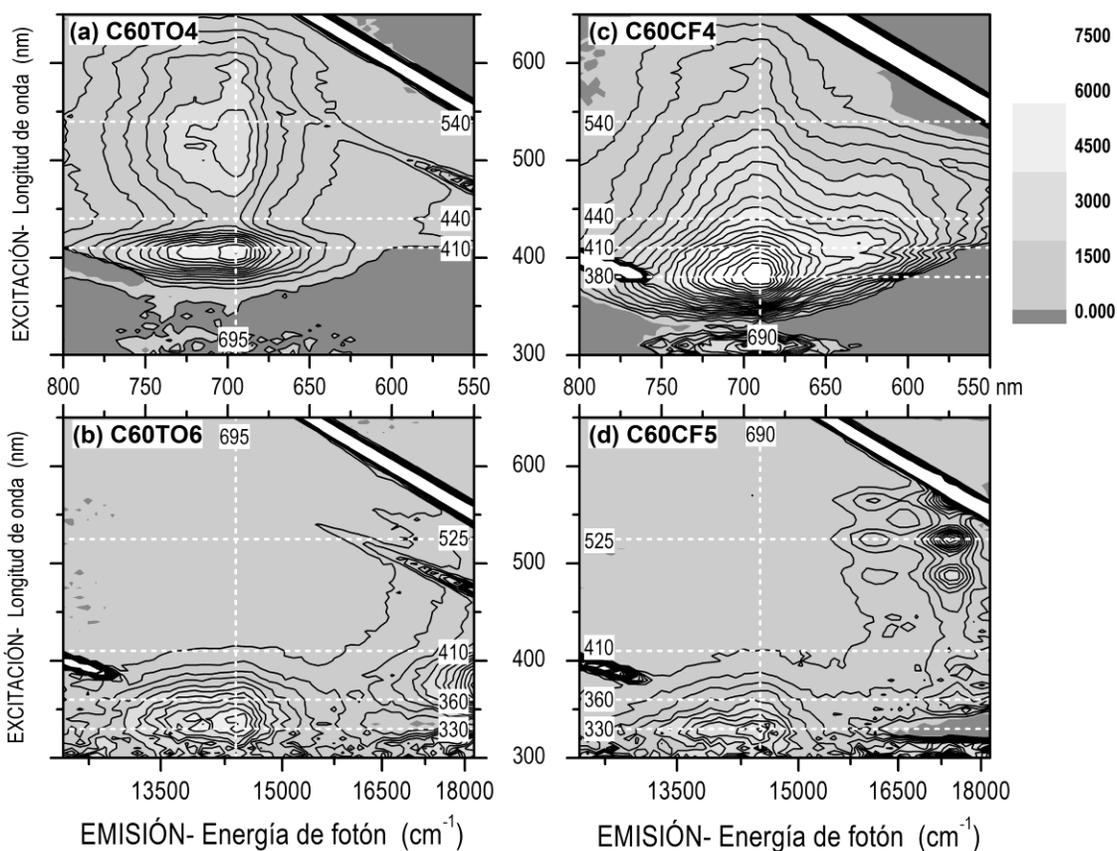


Figura 3-7: Mapas de emisión-excitación para las soluciones de C_{60} estudiadas, graficadas en una misma escala. Las líneas punteadas horizontales representan excitaciones en que se seccionan los mapas para dar las curvas de FL que se muestran en la Figura 3-8. Las líneas verticales ubican picos de máxima intensidad de FL que seccionan a los mapas en los espectros de excitación que se muestran en la Figura 3-9.

Las líneas punteadas horizontales en la Figura 3-7 representan excitaciones en que se seccionan los mapas para dar las curvas de FL que se muestran en la Figura 3-8. Las líneas verticales en la Figura 3-7 ubican picos de máxima intensidad de FL que seccionan a los mapas en los espectros de excitación FLE que se muestran en la Figura 3-9.

Los espectros de baja resolución de la Figura 3-8 se grafican en una escala común. La mayor intensidad de emisión se da en la solución $C_{60}CF_4$ y luego en la $C_{60}TO_4$. Para comparación, en (b) se ha insertado el espectro de emisión de C_{60} disuelto en metil-ciclohexano (MCH) bajo excitación de 330 nm medido a 77 K por Wang et al (33). En los espectros (c) y (d) no se logra substrair completamente la señal del cloroformo ya que en (c) aparece el 2° armónico de la dispersión

Rayleigh con un gran pico alrededor de 775 nm, mientras que en (d), la señal Raman del cloroformo aparece en el rango 625-550 nm ($16,000-18,000 \text{ cm}^{-1}$). La forma de las curvas de emisión en (a) y (b) guardan semejanza entre sí y ciertos rasgos comunes con el espectro de Wang

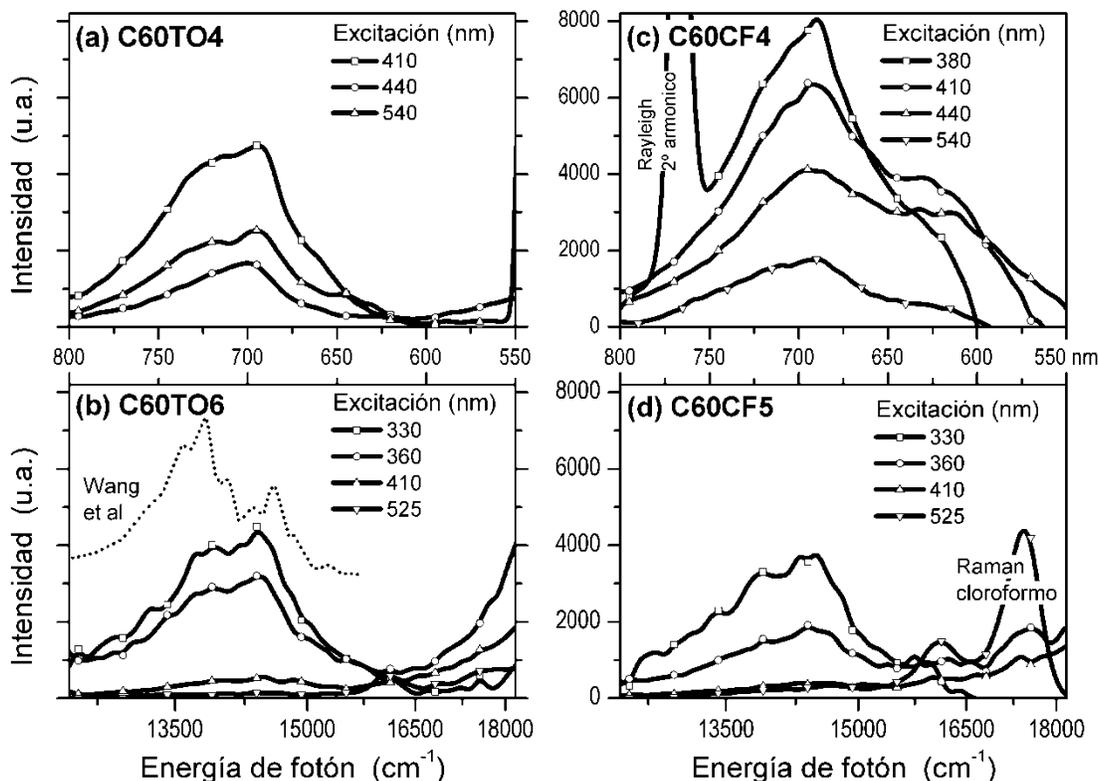


Figura 3-8: Espectros de emisión de baja resolución de las soluciones de C_{60} estudiadas, graficados en una misma escala. Estos espectros se obtienen seccionando horizontalmente los mapas de la Figura 3-7 en las excitaciones indicadas. En (b) se muestra para comparación el espectro de emisión reportado por Wang et al para C_{60} disuelto en MCH a 77 K (33). En (c) aparece señal superpuesta del segundo armónico de la línea Rayleigh y en (d) señal Raman de cloroformo que no se logró substraer por completo

et al. Sin embargo, la forma de las curvas de emisión para la solución de C60CF4 en (c) difiere bastante de las otras, sobre todo por la presencia de un hombro ancho a la derecha del pico principal ubicado alrededor de 600 nm que resulta más visible en la curva de emisión para la excitación a 410 nm.

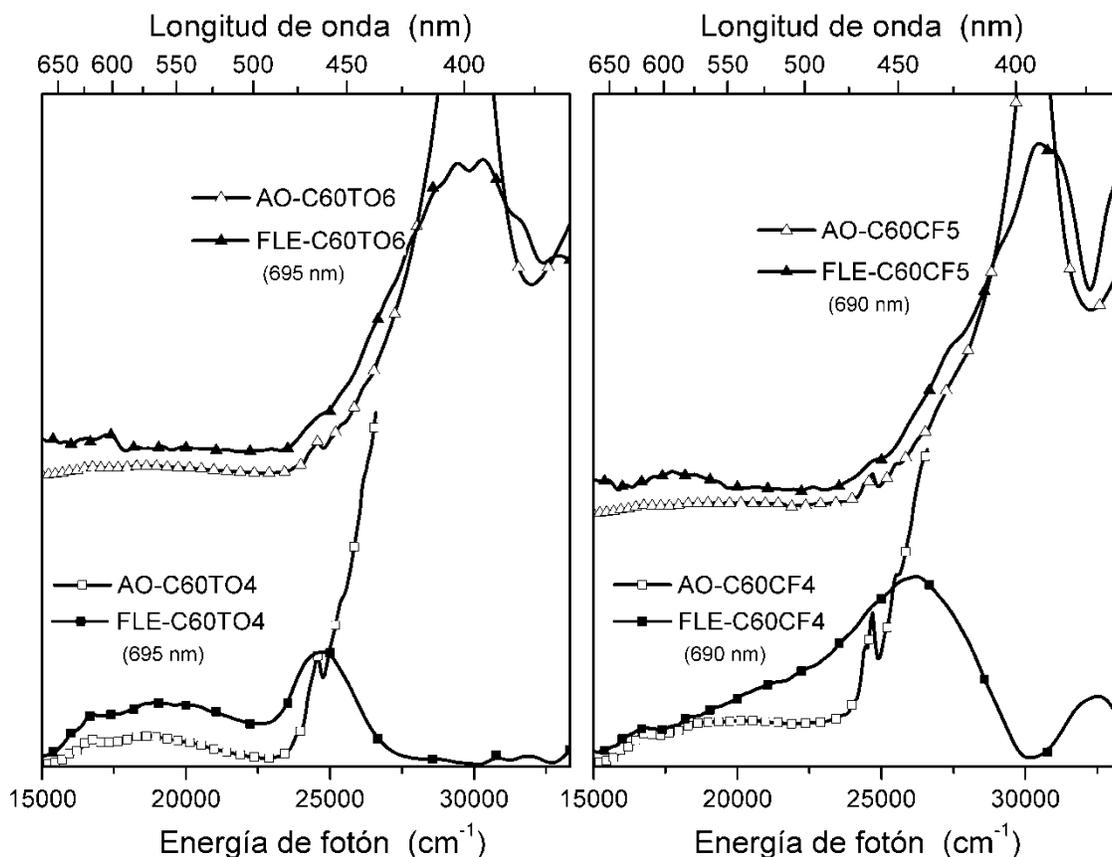


Figura 3-9: Comparación entre espectros de AO y espectros de excitación FLE para las soluciones de C_{60} estudiadas. Los FLE corresponden a secciones de los mapas de la Figura 3-7 a lo largo de las líneas verticales que ocurren en 695 nm para soluciones de tolueno y en 690 nm en soluciones de cloroformo. Los espectros son razonablemente comparables sólo en la región umbral de absorción $15,000-18,000 \text{ cm}^{-1}$ (670-550 nm) en las soluciones C60TO4 y C60CF4

La Figura 3-9 compara los espectros de AO con los espectros de excitación (FLE, cortes verticales a los mapas a 695 nm para tolueno y 690 nm para cloroformo en la Figura 3-7) en las cuatro soluciones estudiadas. En ninguno de los casos se observa una coincidencia tan cercana entre ambos tipos de espectros como la ya observada para C_{70} en la Figura 3-5(a). Solo algunos grandes rasgos de la AO se reproducen en los espectros FLE, como el gran pico alrededor de 400 nm en las soluciones C60TO6 y C60CF5. Para la solución C60TO4 por otro lado, el espectro FLE reproduce muy bien el canto de AO entre $15,000$ y $22,500 \text{ cm}^{-1}$, sin embargo esto no ocurre para C60CF4. La curva de FLE en este último caso se incrementa monótonamente hasta llegar a un máximo alrededor de $25,000 \text{ cm}^{-1}$ sin reproducir el mínimo local en AO que se observa alrededor de $22,500 \text{ cm}^{-1}$. Es posible que este desacuerdo entre los espectros de excitación y de AO se deba al hecho de que para C_{60} en solución el rendimiento cuántico Φ_F depende (débilmente) de la longitud de onda, como lo demuestran Sun et al (34), así como al hecho ya mencionado de que nuestros espectros no están corregidos para compensar la variación espectral de intensidad de la lámpara de Xe del espectrofluorómetro. Sin embargo, una explicación más categórica es que ocurren cambios químicos en la molécula C_{60} como resultado de su interacción con el solvente,

especialmente con el cloroformo. Abundando en el comentario hecho en relación con la Figura 3-6(b), la diferente coloración al preparar las soluciones de C_{60} en cloroformo ocurre de manera gradual empezando desde un color morado o púrpura hasta un color café rojizo final, mientras que las soluciones de tolueno permanecen siempre de color morado. La escala de tiempo en que ocurre este cambio de color es de algunas horas, de manera que en un principio no nos habíamos percatado de esto al preparar las soluciones. La medición de AO fue realizada antes de FL e involucra exposición a luz UV-VIS que se sabe puede inducir reacciones fotoquímicas en C_{60} (1), de tal forma que esto puede explicar la discrepancia entre los espectros FLE y de AO de la Figura 3-9. Lo anterior nos lleva a concluir que el C_{60} reacciona con el cloroformo formando una molécula de C_{60} modificada o aducto. Efectos semejantes se han reportado en soluciones de C_{60} en piridina (12). En vista de lo anterior, a continuación nos concentramos en el análisis de la solución C60TO4 que es la que presenta mejor autoconsistencia de sus espectros AO y FL en la región de interés. Más adelante discutimos la formación de aductos de C_{60} con cloroformo.

En la (a) y (b) presentamos de manera gráfica la prueba para verificar el cumplimiento de la regla

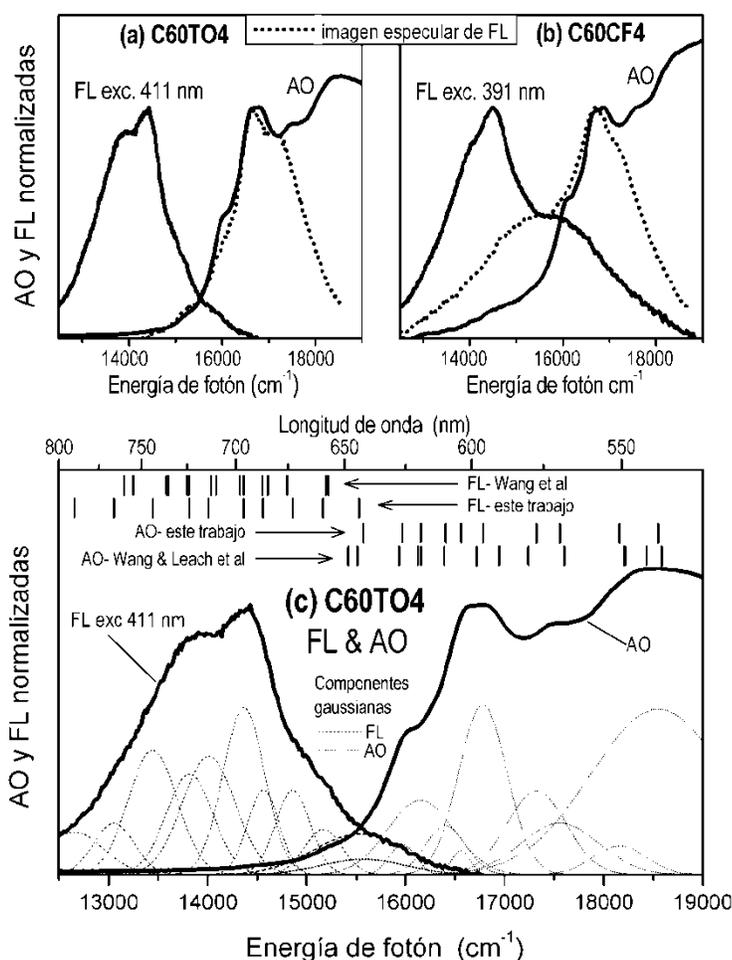


Figura 3-10: (a) Prueba de comparación de la regla de imagen especular entre FL y AO para la solución C60TO4; (b) lo mismo para la solución C60CF4; (c) Señales normalizadas de FL y de AO de la solución C60TO4 y deconvolución de su estructura vibrónica en gaussianas. (para AO sólo se muestra una selección de gaussianas)

de imagen especular entre FL y AO para las soluciones C60TO4 y C60CF4, respectivamente. Usamos espectros FL (bajo excitaciones de 411 y 391 nm que maximizan la intensidad de emisión) de mayor resolución que los presentados en la Figura 3-8. Queda claro a partir de las (a) y (b) que la regla se cumple razonablemente para C60TO4 y que para C60CF4 eso no ocurre. En este último caso, el ancho hombro de FL centrado en $16,000\text{ cm}^{-1}$ no tiene correspondencia con el comportamiento medido en la AO, lo cual fortalece nuestra argumentación sobre la formación de aductos de C_{60} con cloroformo. En la (c) nos enfocamos al análisis de la estructura vibrónica de la FL y AO de la solución C60TO4, usando el mismo procedimiento empleado para el caso de C_{70} (ver Figura 3-5(c)). La deconvolución de los espectros FL y AO en gaussianas se describe en detalle en la Tabla 3-4 donde se enlistan sus posiciones y anchuras.

La posición espectral de estas gaussianas se ha marcado con segmentos de recta verticales en la parte superior de la (c) para comparación gráfica con resultados reportados por otros autores (8) (33). En la intersección entre los espectros FL y AO alrededor de $15,500\text{ cm}^{-1}$ (645 nm, 1.92 eV), dos de las curvas gaussianas de la deconvolución de cada espectro coinciden en energía o posición espectral. Esto debe corresponder a la transición de fonón cero 0-0' como se describió para el caso de C_{70} . Sin embargo, como ya lo habíamos adelantado, la simetría I_h centrosimétrica de C_{60} prohíbe la transición dipolar 0-0'. Sin embargo, esta regla de selección puede relajarse por la interacción con el solvente e impurezas (1) (33) y dar lugar a bandas de relativamente baja intensidad integrada, como se observa en la (c). En la Tabla 3-4 hemos tomado esta transición 0-0' como 15571 para AO y 15531 para FL y con estas referencias calculamos la energía de los modos vibracionales asociados a niveles electrónicos S0 y S1 que dan origen a la estructura vibrónica. Siguiendo a Wang et al (33), el hecho de que estas energías no sean exactamente iguales es consecuencia de los efectos de interacción que el solvente e impurezas tienen sobre excitones en C_{60} . Además, estando establecido que el nivel base S0 y el primer estado excitado excitónico singulete S1 son de simetría definida (1A_g y $^1F_{1g}$, respectivamente), las transiciones vibrónicas S1 \rightarrow S0 ocurren con reglas de selección donde intervienen sólo algunos estados vibracionales IR activos (simetrías A_u , F_{1u} y H_u) (1) (33).

Con base a esto, en la Tabla 3-4 se han hecho asignaciones a los modos vibracionales de las transiciones vibrónicas detectadas en FL y AO. Como puede verse en el caso de nuestros resultados (tercera columna, sombreada en gris), las energías obtenidas se comparan muy favorablemente con valores tomados de la literatura (1) enlistados en la cuarta columna (también sombreada en gris), reafirmando así que nuestra asignación está bien fundamentada. Al comparar los valores de energía de los modos vibracionales participantes en AO y FL vemos que estos son aproximadamente simétricos respecto de la transición 0-0', de manera que dentro del error experimental, la llamada "regla de imagen especular" entre AO y FL se cumple razonablemente bien en C_{60} disuelto en tolueno.

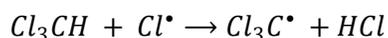
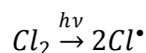
Tabla 3-4: Deconvolución en gaussianas de los espectros FL y AO de la solución C60TO4. Posiciones (y anchuras FWHM) de las gaussianas obtenidas en este trabajo se comparan con resultados reportados por otros autores (8) (33). La banda en 15571 cm^{-1} (1.93 eV) se asigna a la transición de fonón cero de AO y la de 15531 cm^{-1} (1.92 eV) a la transición de fonón cero de FL. Respecto de estas transiciones, las diferencias de energía (en cm^{-1}) de las otras bandas gaussianas se compara con la energía de modos vibracionales de la molécula C_{60} en la cuarta columna (1)

	Este trabajo C60TO4 exc 411 nm			C_{60} Raman & IR (1)	Otros trabajos (a) Wang e al (33) (b) Leach et al (8)			
	Posición (FWHM)		Diferencia cm^{-1}		cm^{-1} Asignación (1)	Posición		Diferencia cm^{-1}
	nm	cm^{-1}				nm	cm^{-1}	
ABSORCIÓN ÓPTICA	539 (46)	18550 (1602)	2979	2988 $\nu_4(\text{F}_{1u}) + \nu_7(\text{H}_u)$	538 (a)	18587	3077	
	550 (19)	18159 (634)	2588	2572 $\nu_1(\text{A}_u) + \nu_4(\text{F}_{1u})$	---	---	---	
	569 (30)	17557 (924)	1986	2125 $\nu_4(\text{F}_{1u}) + \nu_3(\text{H}_u)$	568 (a)	17600	2090	
	577 (23)	17322 (703)	1751	1718 $\nu_1(\text{A}_u) + \nu_2(\text{F}_{1u})$	---	---	---	
	---	---	---	1429 $\nu_4(\text{F}_{1u})$	590 (a)	16949	1439	
	595 (20)	16779 (572)	1208	1183, 1117 $\nu_3(\text{F}_{1u}) + \nu_5(\text{H}_u)$	598 (a)	16717	1207	
	603 (8)	16559 (216)	988	918 $\nu_2(\text{F}_{1u}) + \nu_1(\text{H}_u)$	---	---	---	
	609 (17)	16405 (472)	834	840 $\nu_1(\text{H}_u) + \nu_1(\text{A}_g)$	610 (a)	16390	880	
	619 (30)	16151 (785)	580	696 $\nu_3(\text{H}_u)$	619 (a)	16155	645	
	626 (12)	15968 (310)	397	397 $\nu_1(\text{H}_u)$	627 (b)	15935	425	
	642 (41)	$15571 = E_{00'}^{AO}$ (996)	0 (AO)	---	644 (a)	$15510 = E_{00'}^{AO}$	0	
FOTOLUMINISCENCIA	643 (45)	$15531 = E_{00'}^{FL}$ (1086)	0 (FL)	---	657 (a)	$15200 = E_{00'}^{FL}$	0	
	659 (19)	15168 (441)	363	343 $\nu_1(\text{H}_u)$	675 (a)	14804	396	
	672 (18)	14861 (414)	670	696 $\nu_3(\text{H}_u)$	687 (a)	14556	644	
	---	---	---	840 $\nu_1(\text{H}_u) + \nu_1(\text{A}_g)$	698 (a)	14327	873	
	686 (17)	14562 (374)	969	918 $\nu_2(\text{F}_{1u}) + \nu_1(\text{H}_u)$	---	---	---	
	696 (24)	14366 (497)	1165	1183, 1117 $\nu_3(\text{F}_{1u}) + \nu_5(\text{H}_u)$	710 (a)	14035	1165	
	---	---	---	1429 $\nu_4(\text{F}_{1u})$	725 (a)	13793	1407	
	713 (32)	14011 (628)	1520	1559 $\nu_7(\text{H}_u)$	735 (a)	13587	1613	
	723 (29)	13817 (555)	1714	1718 $\nu_1(\text{A}_u) + \nu_2(\text{F}_{1u})$	---	---	---	
	743 (32)	13445 (579)	2086	2125 $\nu_4(\text{F}_{1u}) + \nu_3(\text{H}_u)$	759 (a)	13158	2042	
	766 (28)	13053 (480)	2478	2572 $\nu_1(\text{A}_u) + \nu_4(\text{F}_{1u})$	---	---	---	
790 (44)	12653 (704)	2878	2858 $2\nu_4(\text{F}_{1u})$	802 (a)	12455	2745		

3.3.1 Formación de aductos en el fullereno C₆₀

Como mencionamos anteriormente, las soluciones elaboradas con C₆₀ y cloroformo sufrieron cambios en el color apreciado a simple vista, a partir de ese cambio físico supusimos un cambio químico que posteriormente fue apoyado por los resultados encontrados en la comparación de los espectros de AO y de FLE (Figura 3-9).

Al considerar la reactividad de las sustancias involucradas en la solución, encontramos por una parte que el cloroformo (CHCl₃) empleado en las soluciones contiene cloro libre (Cl₂) (35), molécula que al recibir energía en forma de luz UV presenta una disociación homolítica y genera radicales libres Cl[•] y Cl₃C[•] (moléculas que presentan un electrón desapareado) de acuerdo al siguiente mecanismo (17):



Este mecanismo genera una reacción en cadena debido a la gran reactividad de los radicales libres que intervienen en él, de tal modo que tanto Cl[•] como Cl₃C[•] están disponibles para formar nuevos enlaces. Por otra parte, el fullereno C₆₀ conforme a la interacción encontrada en la literatura, reacciona rápidamente con radicales libres debido a su carácter electrofílico de acuerdo al siguiente modelo (1):



Donde R[•] es un radical libre. Taylor et al (36) ha reportado que el radical libre Cl₃C[•] se encuentra dentro de este grupo de moléculas. Los sitios más reactivos del C₆₀ son los ocupados por los dobles enlaces, es decir en la unión de dos hexágonos y de acuerdo a Taylor et al, el radical libre CCl₃[•]

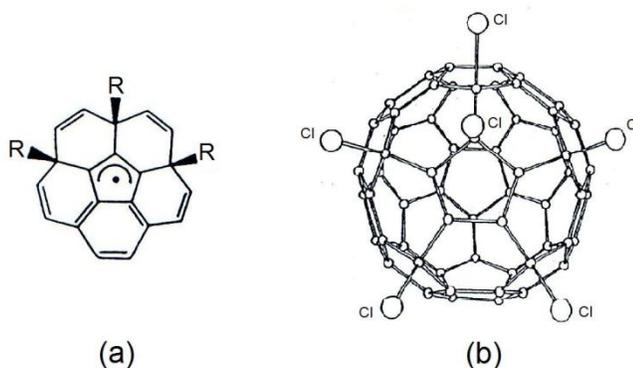


Figura 3-11: (a) Posición de los enlaces entre 3 radicales libres y electrones π, los electrones desapareados de los enlaces π se desplazan hacia el pentágono adyacente (36). (b) Posible estructura del C₆₀ con 6 átomos de Cl en una halogenación directa (36)

puede atraer un electrón π del doble enlace para formar otro enlace covalente y desplazar al electrón desapareado del anterior doble enlace hacia el centro del pentágono adyacente, Figura 3-11(a) (36). La cantidad de Cl₃C[•] que el C₆₀ puede aceptar depende entre otros parámetros de la geometría de este radical libre (1).

Otra posible interacción del C_{60} en la solución con $CHCl_3$ es la halogenación directa: se ha reportado que al irradiar a ese fullereno con luz ultravioleta en presencia de Cl con solventes clorados como el $CHCl_3$, se lleva a cabo la cloración (halogenación) en condiciones sencillas, encontrándose mezclas de productos de la forma $C_{60}Cl_n$ (37). En la Figura 3-11 se pueden ver una estructura probable de la reacción entre C_{60} y moléculas de cloro.

3.4 Caracterización de los nanotubos de carbono

En esta sección se presentamos los resultados de la medición de fluorescencia aplicada a una suspensión de referencia de nanotubos de carbono de pared simple (SNTPS) comercial (Tabla 2-3), así como también mostramos los datos arrojados del análisis matemático practicado a la FL encontrada, con la finalidad de caracterizar experimentalmente el SNTPS y contrastar las especificaciones de la referencia.

La Figura 3-12 representa la FL encontrada en el SNTPS de acuerdo a las condiciones establecidas en la Tabla 2-5. En esta imagen 3D del espectrofluorómetro tenemos en el eje Y la longitud de onda de la energía de excitación de la muestra en el intervalo de 500 a 700 nm, mientras que en el eje X leemos la longitud de onda a la que se presenta la emisión entre 900 y 1200 nm. El eje Z

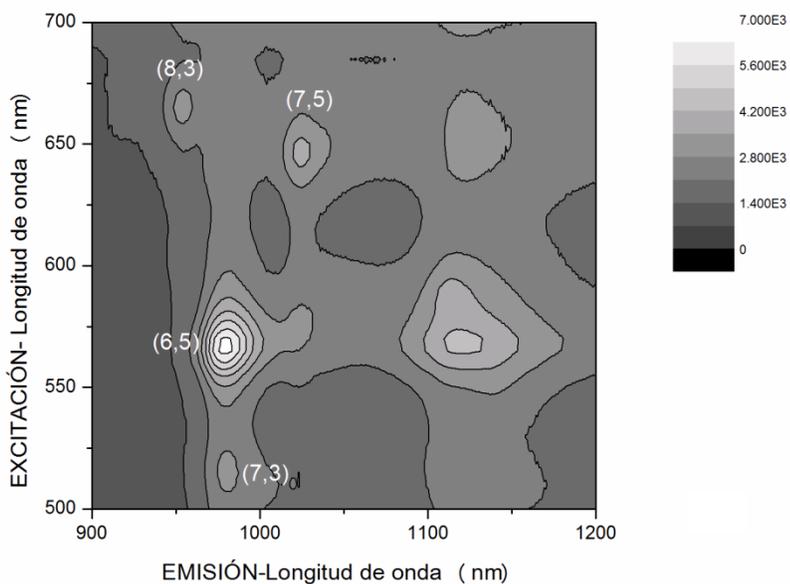


Figura 3-12: Señal de la FL detectada en el SNTPS medida con el fluorómetro NanoLog 3-22 Triax. Los números entre paréntesis son el (n,m) asignado posteriormente por el software NANOSIZER

perpendicular al plano nos proporciona la intensidad de la FL en forma de curvas de niveles que se encuentran en el rango de 0-7000 ua. Observamos en la Figura 3-12 que se destacan a simple vista seis zonas donde se presentan máximos de FL de los que reportamos la posición aproximada en la Tabla 3-5.

Tabla 3-5: Picos encontrados a simple vista en el mapa de FL del SNTPS

No. Pico	Excitación (nm)	Emisión (nm)
1	515	981
2	565	978
3	570	1122
4	645	1026
5	655	1125
6	665	952

El modo 3D del fluorómetro genera una matriz de datos que usamos para el tratamiento matemático mediante el software comercial denominado NANOSIZER™. Este software simula por medio de superficies gaussianas los picos de FL del SNTPS (Figura 3-13) y con ello determina los parámetros de estos máximos. Al encontrar las coordenadas de cada pico, absorción y emisión,

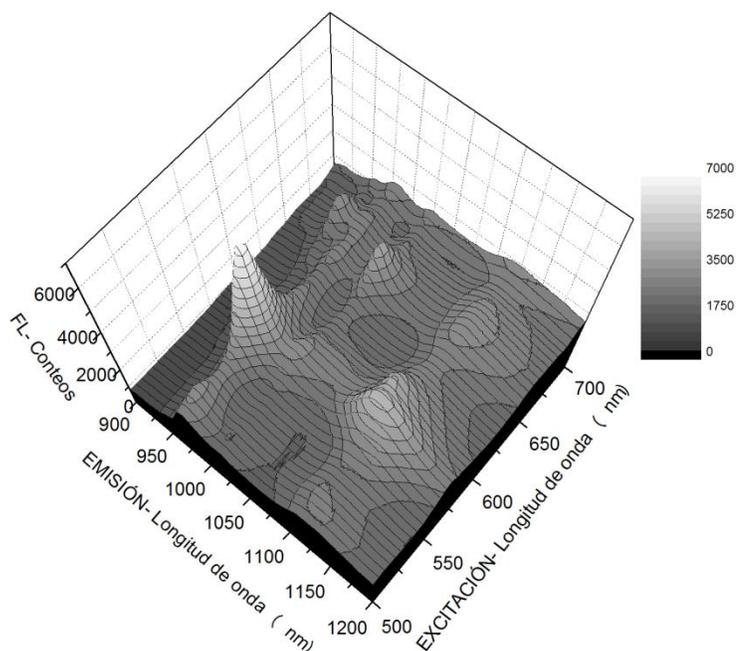


Figura 3-13: Superficie de FL del SNTPS, las coordenadas de los picos representan las transiciones de las singularidades de van Hove para un nanotubo de carbono de pared simple semiconductor E_{11} y E_{22} (38)

obtenemos los valores de las energías de las transiciones E_{22} y E_{11} de las singularidades de van Hove para el SNTPS de tipo semiconductor (38). Nanosizer emplea el modelo del *tight-binding* para calcular E_{11} y E_{22} de tal forma que correlaciona las E_{11} y E_{22} experimentales con las calculadas para asignar el diámetro d_v , el ángulo quiral θ y su vector quiral (n,m) a los picos de FL. En la Tabla 3-6 enlistamos los picos de FL que NANOSIZER caracterizó como señal de nanotubos de carbono de pared simple semiconductores encontrados y la asignación de quiralidad a cada uno de ellos. La Figura 3-14 muestra la distribución relativa de cada nanotubo de carbono, ya que el tamaño de los

círculos es directamente proporcional a la abundancia del nanotubo respectivo con base al total encontrado. Dentro de la Figura 3-12 etiquetamos los picos con el n,m asignado por el software.

Tabla 3-6: Picos caracterizados como señal de nanotubos de carbono de pared simple semiconductores. Asignación de vector (n,m), ángulo quiral θ y diámetro d_t

No. Pico	Centro Excitación (nm)	Centro Emisión (nm)	(n,m)	$\theta(^{\circ})$	d_t (nm)
1	513.36	981.55	7,3	17.00	0.71
2	565.66	978.13	6,5	27.00	0.76
3	566.82	979.29	6,5	27.00	0.76
4	646.04	1026.14	7,5	24.50	0.83
5	663.80	952.81	8,3	15.30	0.78

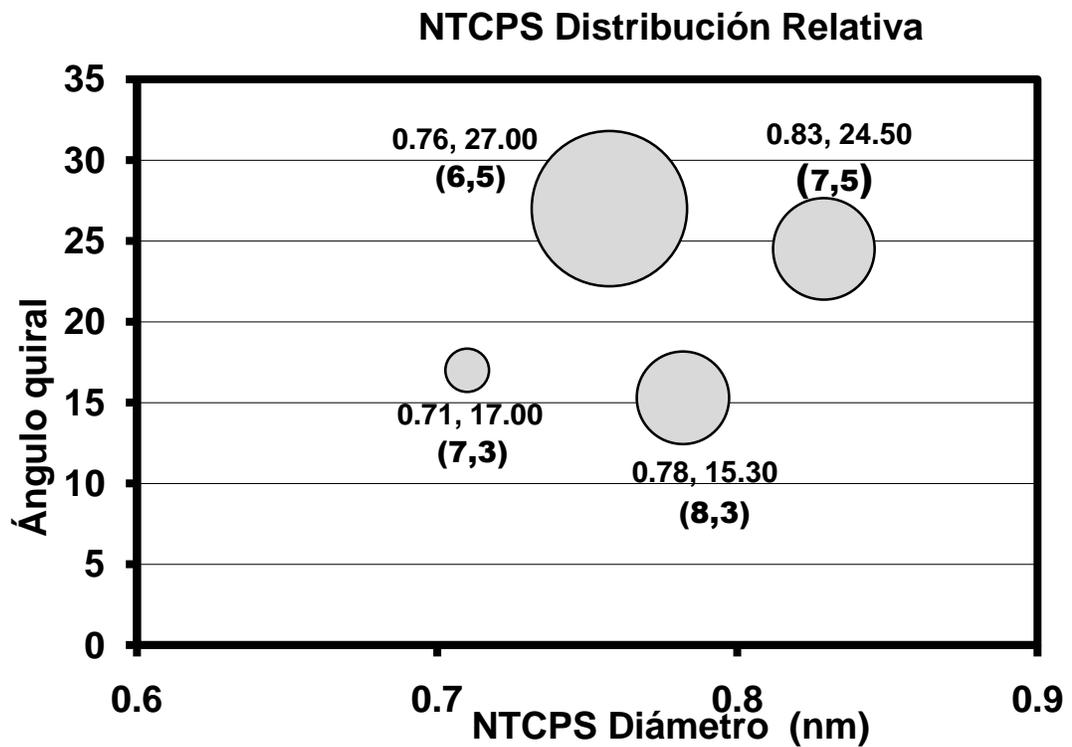


Figura 3-14: Abundancia relativa de los diferentes nanotubos de carbono semiconductores encontrados en el SNTPS. El tamaño del círculo es proporcional a la cantidad del nanotubo respectivo.

4 Conclusión y Perspectivas

En este capítulo serán resumidos los hallazgos más importantes encontrados durante la elaboración de este trabajo, así como se tratarán diversos tópicos sujetos a investigación en posibles trabajos futuros.

4.1 Conclusiones

Inicialmente podemos concluir para temperatura ambiente que el tolueno presenta un rango espectral de transparencia menor que el cloroformo en el intervalo 300 – 1100 nm, sin embargo el cloroformo presenta mayor señal de fondo en general y fuerte emisión con excitaciones menores de 400 nm en cuanto a la FL.

Para las soluciones diluidas de C_{70} a temperatura ambiente, encontramos que el cambio de concentración no afecta las posiciones de los máximos de absorción, pero al contrastar las soluciones con diferentes solventes encontramos que las elaboradas con tolueno tienen un desplazamiento de los máximos de AO hacia el rojo con respecto a aquéllas que contienen cloroformo. En este mismo sentido, al comparar la FL de las soluciones de C_{70} con tolueno y con cloroformo, se reafirma el corrimiento de los máximos de emisión hacia el rojo de la primera (665 nm) con respecto al solvente clorado (660 nm), aunque la FL de ésta última solución es menor. Sin embargo, la morfología general de sus espectros de FL es similar a tal grado que el máximo es obtenido con 380 nm de excitación en ambas soluciones. Por otra parte, al haber observado la correspondencia de los espectros de AO y excitación podemos confirmar que la Φ_F del C_{70} en solución diluida de tolueno es casi independiente de la longitud de onda a temperatura ambiente. De igual forma, en esta solución establecemos con que las estructuras vibrónicas de los estados fundamental S_0 y excitado S_1 son cercanamente iguales (dentro del error experimental) debido a la concordancia de los espectros de AO y FL para esta temperatura (regla de la imagen especular), determinando $E_{00'}^{AO} = E_{00'}^{FL} = 15407 \text{ cm}^{-1}$.

En cuanto a las soluciones diluidas de C_{60} en tolueno y cloroformo a temperatura ambiente, la AO de las soluciones elaboradas con el mismo solvente pero diferente concentración sólo presentan cambios en la intensidad de absorción y al comparar las soluciones con diferentes solventes, podemos observar corrimiento de los máximos hacia el rojo en la soluciones con tolueno con respecto al cloroformo, pero también encontramos diferencia en la absorción de ambas soluciones en el rango de 415-545 nm, lo que es evidente a simple vista por su diferencia de color. Al analizar la FL a temperatura ambiente de estas soluciones vemos que nuevamente el máximo de emisión se desplaza hacia el rojo en la solución de C_{60} y tolueno (695 nm) con respecto a la formada con cloroformo (690 nm); adicionalmente los espectros de FL de ambas soluciones no sólo difieren en la cantidad de picos presentados, sino también en la longitud de onda de la excitación de las señales máximas. En este mismo sentido, la emisión de la solución de este fullerenos con cloroformo muestra mayor intensidad que con tolueno.

Al contrastar los espectros de AO y FLE encontramos que no son correspondientes salvo para una de las soluciones de $C_{60}TO_4$, por lo que posiblemente la Φ_F a temperatura ambiente de las otras

soluciones dependa de la longitud de onda. La no correspondencia entre los espectros de AO y FLE para el caso particular del C₆₀ y cloroformo, también puede ser consecuencia de cambios químicos de la solución manifestados a través de su cambio de color, por lo que se propone la formación de aductos debido a la interacción de los componentes de la solución con la luz UV.

Siguiendo sólo con las soluciones de C₆₀ en tolueno a temperatura ambiente, se confirma que las transiciones 0-0' de AO y FL no corresponden exactamente debido a que está prohibida, por lo que se le asignan los valores $E_{00'}^{AO} = 15571 \text{ cm}^{-1}$ y $E_{00'}^{FL} = 15531 \text{ cm}^{-1}$, pero en cambio la regla de imagen especular se cumple con buena aproximación.

En este punto es importante destacar que comparando la FL de los dos fullerenos en estudio, existe un corrimiento de 30 nm del máximo emisión de FL de C₆₀ con respecto al C₇₀.

Por su parte, la medición de FL practicada a la suspensión de referencia de nanotubos de carbono de pared simple semiconductores, presentó 6 picos para su posible caracterización como señal de un NTPS, sin embargo al someter los datos a tratamiento matemático se obtuvo la caracterización de 4 de esos picos obteniendo su (n,m), θ , d_t , así como la abundancia relativa de esos NTPS semiconductores en la suspensión de referencia. Los datos proporcionados por la referencia nos confirma el resultado obtenido por el método de FL en mucha mayor proporción el NTPS (6,5); sin embargo los diámetros determinados son menores a lo establecido en las especificaciones de la suspensión de referencia.

4.2 Perspectivas a futuro

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se presentan varios temas que pueden ser explorados para profundizar en algunas áreas del presente trabajo o para emplear esos resultados como parte de otra investigación, entre estos temas se pueden mencionar:

- Medición de AO y FL de soluciones de C₇₀ en tolueno y cloroformo a bajas temperaturas para establecer de forma estricta la simetría de los estados fundamental S₀ y excitado S₁, y la asignación de las energías de los modos vibracionales de este fullereno.
- Estudio de los efectos de extinción (quenching) de la FL de los solventes al interactuar con fullerenos.
- Estudio del mecanismo de reacción y cinética de los aductos formados entre C₆₀ y cloroformo. Empleo de simulación molecular para su entendimiento.
- Estudio de la aplicación de los aductos formados por el C₆₀ y cloroformo con polímeros conjugados y dispositivos optoelectrónicos orgánicos.
- Caracterización rápida de NTPS semiconductores sintetizados a partir de diferentes métodos y monitoreo de los parámetros de formación de estas nanoestructuras.
- Estudio de FL resonante entre el cloroformo y los fullerenos estudiados, como consecuencia del traslape entre la emisión de FL del cloroformo y la AO del C₆₀ y C₇₀ (particularmente con este último).

5 Apéndice A

5.1 Espectroscopia

A temperatura ambiente, los átomos de un material están esencialmente en el estado fundamental, el paso a niveles energéticos más altos se obtiene a partir de la absorción de energía, sin embargo el tiempo de vida del estado excitado es breve y el retorno al estado basal produce en ocasiones la emisión de fotones.

En los métodos instrumentales de análisis por espectroscopia, la materia es excitada a través de diferentes mecanismos, uno de ellos utiliza la radiación electromagnética de una región seleccionada del espectro, posteriormente se monitorean las interacciones de la radiación con el material analizado así como la posible producción de energía radiante de éste. A continuación se describen tres tipos de métodos espectroscópicos: absorción óptica, fotoluminiscencia y Raman.

5.1.1 Absorción óptica: UV-Visible

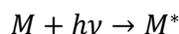
La espectroscopia por absorción se basa en la medición de la transmitancia T o de la absorbancia A de líquidos, sólidos o gases que se encuentran en celdas transparentes^a con una trayectoria óptica conocida de la muestra. Normalmente la concentración del material absorbente se relaciona linealmente con la absorbancia según la ley de Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Donde

- A**, Absorbancia
- T**, Transmitancia
- P₀**, Potencia radiante incidente del haz
- P**, Potencia radiante transmitida del haz
- ε**, Absortividad molar
- b**, Longitud de trayectoria de la muestra
- c**, concentración del absorbente

La absorción de la radiación ultravioleta o visible por parte de una especie M se puede considerar como un proceso de dos etapas. La primera consiste en una excitación electrónica de acuerdo a



El producto de la absorción del fotón $h\nu$ por la especie M , es una especie excitada electrónicamente simbolizada por M^* . El tiempo de vida de la especie excitada oscila en el orden de 10^{-8} a 10^{-9} s. Alguno de entre varios procesos de relajación ocasionan que M^* salga del estado de excitación a través de calor, procesos fotoquímicos, emisión de fluorescencia, fosforescencia u otros.

^a El término transparente se refiere a que no tenga absorción óptica en el rango del espectro seleccionado.

Por lo general, la absorción de radiación ultravioleta o visible es resultado de la excitación de los electrones de enlace. Debido a esto, las longitudes de onda de las bandas de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlaces de la especie en estudio.

Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque contienen electrones de valencia que pueden ser excitados para llegar a niveles de energía superiores. La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia de absorción en compuestos orgánicos requiere la presencia de un grupo funcional no saturado. Las moléculas que contienen estos grupos funcionales y son capaces de absorber la radiación UV-visible se les denomina *cromóforos*.

5.1.2 Fotoluminiscencia: Fluorescencia

El término más general para la fotoluminiscencia se aplica a los fenómenos conocidos como fluorescencia y fosforescencia, sin embargo en la fluorescencia las transiciones energéticas electrónicas no originan cambios en el espín del electrón, de tal forma que los estados excitados en los que se presenta la fluorescencia tiene vida corta ($<10^{-5}$ s). Por su parte, las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín del electrón y los tiempos de vida de los estados excitados son mucho más largos, con frecuencia del orden de segundos o hasta minutos. La ocurrencia de uno u otro fenómeno depende del material considerado. Para los efectos del presente estudio sólo el caso de fluorescencia es de relevancia.

La fluorescencia tiene lugar en sistemas en estado sólido, líquido o gaseoso, llevándose a cabo cuando una especie química es excitada originando transiciones de su nivel energético fundamental a un nivel energético excitado y posteriormente volver a su estado fundamental emitiendo radiación. Cuando la radiación absorbida se emite sin cambio de frecuencia, se le denomina como radiación de resonancia o *fluorescencia de resonancia*.

Muchas especies moleculares presentan fluorescencia de resonancia, pero lo más frecuente es encontrar bandas de fluorescencia o de fosforescencia centradas en longitudes de onda más largas que la línea de resonancia. Este desplazamiento hacia longitudes de onda más largas o menores energías se denomina desplazamiento Stokes.

Diagramas de nivel de energía y estados excitados.

Cuando se forma un excitón (par electrón-hueco), el electrón pasa a un nivel de energía superior, formando un estado *singulete* o *triplete*. En el estado singulete excitado, el espín del electrón promocionado a un estado excitado está apareado con el espín del hueco respectivo (espín total = 0), presentando un tiempo de vida medio aproximado de 10^{-8} s (fluorescencia). Por otra parte en el estado triplete excitado, los espines del par hueco-electrón son paralelos (spin total = 1) es decir tienen la misma dirección, por lo tanto no forman una pareja y su tiempo de vida media abarca desde 10^{-4} s hasta varios segundos (fosforescencia).

La Figura 5-1 muestra un *Diagrama de Jablonski*, para una molécula fotoluminiscente típica. La línea horizontal gruesa que se encuentra en la parte inferior de la figura representa la energía del estado fundamental de la molécula, que normalmente está en estado singulete y se designa S_0 .

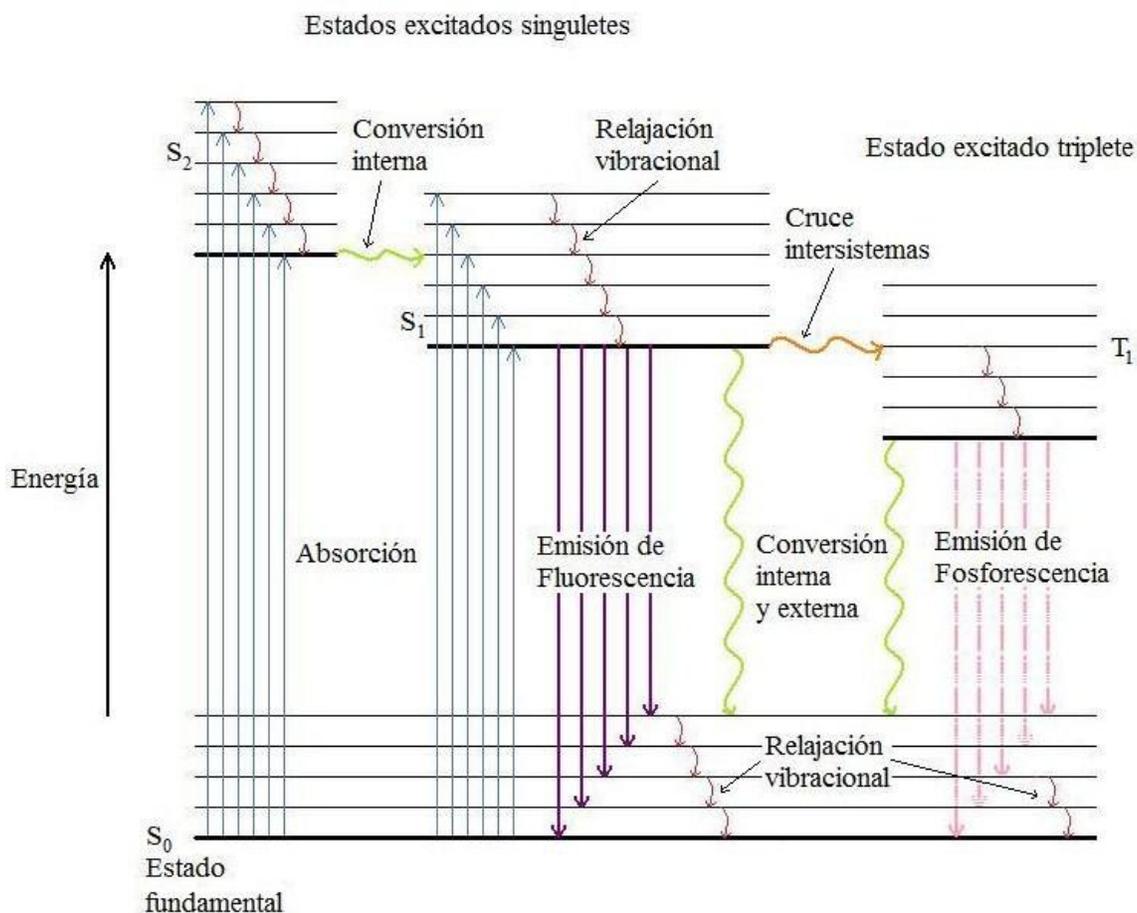


Figura 5-1: Diagrama de Jablonski. Absorción de energía y diferentes mecanismos de relajación del estado excitado

Las líneas gruesas superiores son los niveles de energía de los estados vibracionales fundamentales de tres estados electrónicos excitados. Las dos líneas situadas a la izquierda representan los estados electrónicos singulete primero (S_1) y segundo (S_2). La línea de la derecha (T_1) representa la energía del primer estado electrónico triplete. La energía del primer estado triplete excitado es menor que la energía del correspondiente estado singulete.

Cada uno de los estados electrónicos tiene asociados numerosos niveles de energía vibracionales. Las transiciones de absorción ocurren desde el estado fundamental electrónico singulete (S_0) hacia varios niveles vibracionales de estados electrónicos singuletes excitados (S_1 y S_2) en un lapso comprendido en el orden de 10^{-14} y 10^{-15} s. Las moléculas excitadas hacia los estados electrónicos S_1 y S_2 pierden con rapidez el exceso de energía vibracional (10^{-12} s ó menos) y se relajan, con lo que adquieren el nivel vibracional fundamental de ese estado electrónico.

La molécula excitada puede volver a su estado fundamental mediante una combinación de varias etapas. Como se muestra en la Figura 5-1, dos de estas etapas, fluorescencia y fosforescencia, emiten radiación. Las otras etapas de desactivación, indicadas por flechas onduladas, son procesos no radiantes. El camino más propicio hacia el estado fundamental es aquel que reduce al mínimo el tiempo de vida del estado excitado. En consecuencia si la desactivación por fluorescencia es más rápida que los procesos no radiantes, se observa tal emisión.

5.1.3 Raman

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90° , con ayuda de un espectrómetro apropiado. La radiación empleada puede ser absorbida y ser emitida por la muestra en forma de fluorescencia (o fosforescencia) que se superpone al espectro Raman. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se seleccionan para que no coincidan con bandas de absorción de la muestra. La radiación Raman usualmente se encuentra en el infrarrojo cercano o lejano dependiendo del material.

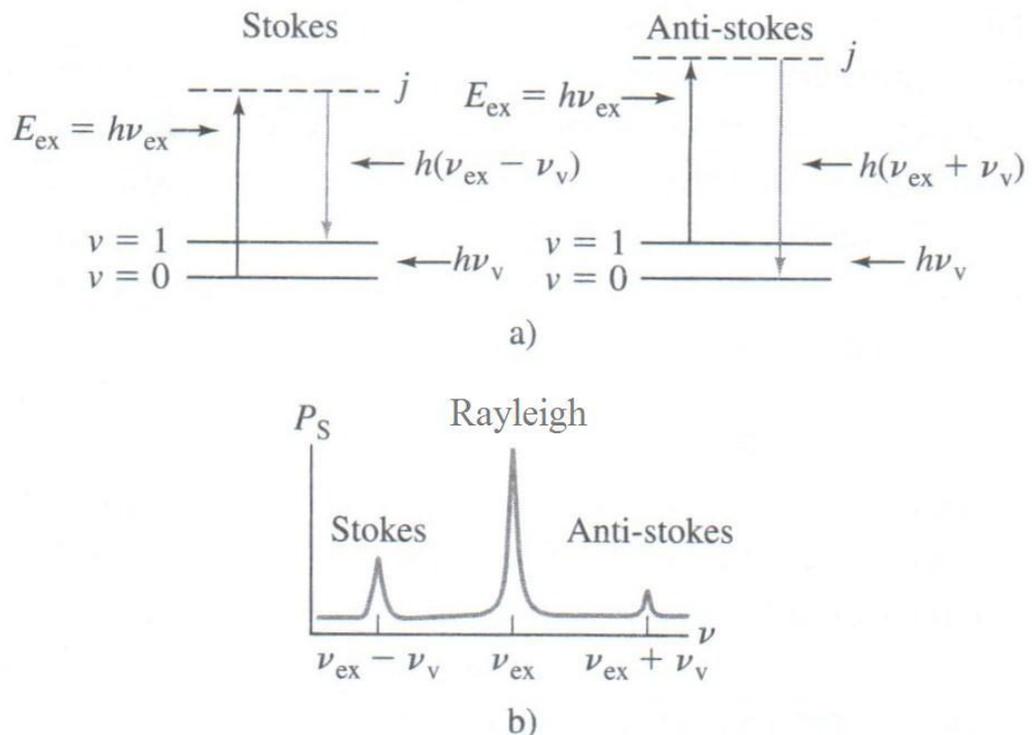


Figura 5-2: Radiación Raman. a) Absorción y emisión de la muestra. b) Dispersión Rayleigh

En la Figura 5-2a, la muestra es irradiada con un haz monocromático de energía $h\nu_{ex}$. Como la longitud de onda de la excitación está muy lejos de una banda de absorción, se puede considerar que la excitación afecta un *estado virtual* del nivel energético j , indicado mediante la línea discontinua mostrada en la figura. Una molécula en el nivel vibracional fundamental ($\nu = 0$) puede

absorber un fotón de energía $h\nu_{\text{ex}}$ y volver a emitir un fotón de energía $h(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}})$, como se ve en la Figura 5-2a. Cuando la radiación dispersada es de frecuencia más baja que la radiación de excitación se denomina *dispersión Stokes*; la excitación produce un fonón (estado vibracional) debido a la interacción con la muestra. Las moléculas en un estado vibracionalmente excitado ($\nu = 1$) pueden dispersar también radiación de manera inelástica y producir una señal Raman de energía $h(\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}})$. La radiación dispersada de una frecuencia más alta que la radiación de la fuente se llama *dispersión anti-Stokes*, la excitación absorbe un fonón (estado vibracional) debido a la interacción con la muestra.

La dispersión elástica también se presenta con emisión de un fotón de la misma energía que el fotón de excitación, $h\nu_{\text{ex}}$. La radiación dispersada de la misma frecuencia que la fuente recibe el nombre de *dispersión Rayleigh* (Figura 5-2b). Es importante observar que los desplazamientos de la frecuencia de la radiación dispersada en forma inelástica corresponden a la frecuencia de vibración ν_{v} del fonón creado o absorbido. También es preciso mencionar que usualmente se emplea la parte Stokes en un espectro y $\Delta\bar{\nu}$ es “*desplazamiento Raman*” en cm^{-1} . Cabe señalar que la magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación a menos que ocurran efectos de resonancia.

6 Apéndice B

6.1 Absorción óptica, Raman y fotoluminiscencia en tolueno y cloroformo

En el estudio de soluciones basadas en tolueno y cloroformo, como es el caso de este trabajo de tesis, es necesario discriminar entre las señales debidas a los solventes y las debidas a los solutos. La señal de absorción óptica (AO) dentro del intervalo espectral considerado en este trabajo contiene contribuciones de modos vibracionales de las moléculas solventes en la región del cercano infrarrojo (700-1100 nm). Al mismo tiempo, ambos solventes poseen señales Raman de considerable intensidad que, dependiendo de la longitud de onda de la excitación, forman parte de la señal detectada en mediciones de fotoluminiscencia (FL) de las soluciones. En este Apéndice hacemos una descripción somera de las características de estos dos tipos de contribuciones que son relevantes para discriminar la señal de los solventes respecto de la de los solutos.

6.1.1 Absorción óptica de tolueno y cloroformo en cercano infrarrojo (IR)

En la Figura 6-1 presentamos la señal de AO en el rango 700-1100 nm para el tolueno y cloroformo que utilizamos en este trabajo (Sigma-Aldrich, ver 2.1.3). Las señales se presentan en una escala común para ambos solventes, y está considerablemente aumentada para revelar detalles no distinguibles en la escala usada en los espectros presentados en el Capítulo 3. Todos los picos de ambos solventes pueden asignarse a sobretonos y modos vibracionales combinados de las moléculas correspondientes. La Tabla 6-1 enlista los picos y su asignación (25) (26) y la notación empleada se define a continuación.

La molécula de tolueno está formada por 15 átomos por lo que tiene $3 \times 15 - 6 = 39$ modos vibracionales siendo varios de ellos degenerados. Dentro de los modos más intensos se encuentran el de estiramiento C-H en el anillo aromático, que cae dentro del rango de frecuencias $\nu_1 = 2801-2850 \text{ cm}^{-1}$. Otros modos intensos son el de estiramiento C-H en el metilo (CH_3) con $\nu_2 = 2735-2741 \text{ cm}^{-1}$ y el modo de doblamiento C-H también en el metilo con $\nu_3 = 1592-1609 \text{ cm}^{-1}$. Sobretonos y combinaciones de estos modos son los responsables de la señal de AO observada en IR cercano para tolueno. La notación usada en la Tabla 6-1 se refiere a las frecuencias anteriormente definidas.

La molécula de cloroformo tiene 5 átomos, y en consecuencia posee $3 \times 5 - 6 = 9$ modos vibracionales, varios de ellos degenerados. La frecuencia del modo fundamental de estiramiento C-H del cloroformo en fase líquida es $\nu_1 = 3018 \text{ cm}^{-1}$. El que sigue en frecuencia es el modo de doblamiento C-H triplemente degenerado con $\nu_4 = 1216 \text{ cm}^{-1}$. Luego vienen tres modos de estiramiento C-Cl (uno de ellos doblemente degenerado) con frecuencias $\nu_2 = 667$ y $\nu_5 = 761 \text{ cm}^{-1}$ con simetrías A_1 y E , respectivamente. Finalmente, los de más baja frecuencia son modos de doblamiento Cl-C-Cl con $\nu_3 = 365$ y $\nu_6 = 261 \text{ cm}^{-1}$ con simetrías A_1 y E , respectivamente (26).

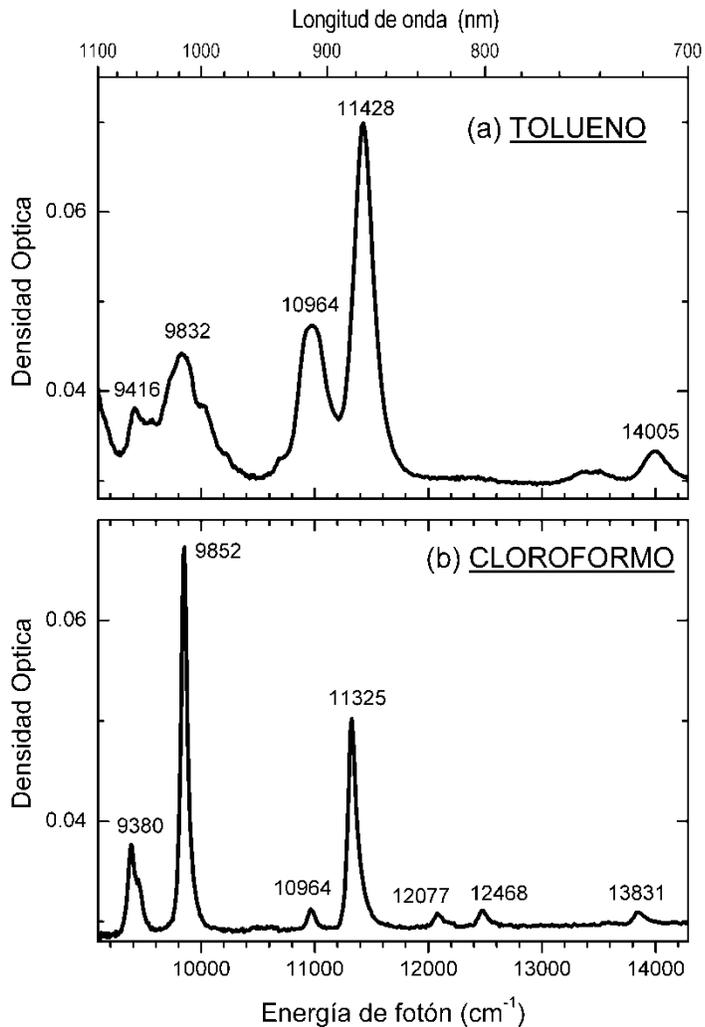


Figura 6-1: Espectros de absorción de los solventes tolueno y cloroformo utilizados en este trabajo

Sobretonos y combinaciones de estos modos son los responsables de la señal de AO observada para cloroformo en IR cercano. La notación usada en la Tabla 6-1 se refiere a las frecuencias anteriormente definidas.

6.1.2 Espectroscopia Raman y de fotoluminiscencia de tolueno y cloroformo.

Tolueno y cloroformo tienen señal Raman importante, como se ilustra en la Figura 6-2 la cual se midió específicamente para los solventes empleados en este trabajo. Cada espectro se presenta en dos partes, a la izquierda en el rango $100\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ y a la derecha en el rango $2600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, usando escalas de intensidad diferentes en cada parte. La región intermedia entre estos intervalos espectrales no presenta ninguna señal relevante. Las posiciones de los picos más prominentes se muestran en la figura, algunos de los cuales son los que se llegan a manifestar claramente en las mediciones de fotoluminiscencia (FL) presentadas en el Capítulo 3. Los modos de alta frecuencia en los espectros de la Figura 6-2 corresponden a los modos de vibración fundamentales de estiramiento y doblamiento de C-H en ambas moléculas solventes, los cuales ya se mencionaron en la sección 6.1.1 de este Apéndice.

Tabla 6-1: Picos de absorción óptica detectados para tolueno y cloroformo en la región del IR cercano. La asignación corresponde a sobretonos y modos vibracionales combinados de las moléculas correspondientes (25)(26). Para notación de modos asignados ver texto

	Posición		Asignación (ver texto para notación) (25) (39) (26)
	nm	cm ⁻¹	
Tolueno H ₅ C ₆ -CH ₃	1,062	9,416	3ν ₁ + ν ₃
	1,017	9,832	3ν ₂ + ν ₃
	912	10,964	4ν ₂
	875	11,428	4ν ₁
	714	14,005	5ν ₁
Cloroformo CHCl ₃	1,066	9,380	3ν ₁ + ν ₆
	1,015	9,852	3ν ₁ + ν ₂
	912	10,964	2ν ₁ + 4ν ₄
	883	11,325	3ν ₁ + 2ν ₄
	828	12,077	4ν ₁
	802	12,468	3ν ₁ + 3ν ₄
	723	13,831	3ν ₁ + 4ν ₄

La señal Raman de los solventes se manifiesta en los espectros de FL dependiendo de la longitud de onda de excitación empleada en FL. En la Tabla 6-2 ilustramos esto con algunos ejemplos relevantes a nuestros resultados del Capítulo 3. Para la construcción de esta Tabla partimos de la condición para dispersión Raman tipo Stokes, que establece que:

$$E^S = E_{ex} - \Delta E^{fon} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde E_{ex} es la energía de excitación, es decir, del fotón incidente, E^S es la energía del fotón Stokes dispersado y ΔE^{fon} es la energía del fonón creado. Como los espectros FL en nuestro fluorómetro se manejan en términos de longitudes de onda, convertimos la relación anterior para obtener la longitud de onda λ^S en la cual se espera que aparezca la señal Raman del fotón Stokes dispersado:

$$\lambda^S = \frac{\lambda_{ex}}{1 - \lambda_{ex} \left(\Delta E^{fon} / 10^7 \right)} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde λ_{ex} es la longitud de onda de excitación en nm y ΔE^{fon} está en cm^{-1} . En un espectro FL, la señal Raman-Stokes acompaña entonces a la señal de dispersión Rayleigh ($\lambda^R = 10^7/E_{ex}$) en una

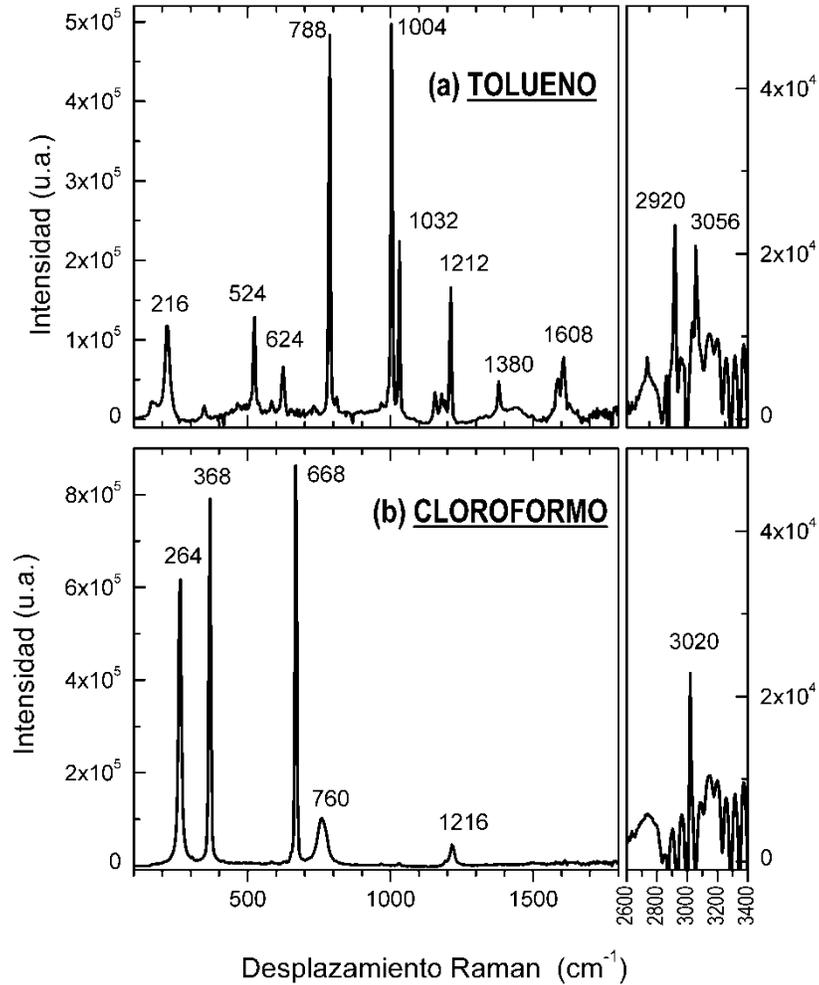


Figura 6-2: Espectros Raman de los solventes tolueno y cloroformo utilizados en este trabajo

longitud de onda mayor que la longitud de onda de excitación λ_{ex} .

Los modos Raman de mayor frecuencia se pueden distinguir mejor porque quedan más separados de la línea de dispersión Rayleigh en un espectro FL. Los modos de menor frecuencia en contraste, quedan muy cercanos y pueden quedar sobrepuestos a la línea Rayleigh.

Como ejemplo de la manera en que se manifiesta la respuesta Raman de tolueno en FL consideremos los espectros de la parte inferior izquierda de la Figura 3-2 para la excitación de 532 nm. Se distinguen claramente tres pequeños picos marcados con R1, R2 y R3 situados en 630, 575 y 560 nm a la izquierda de la línea Rayleigh en 532 nm que se sale de escala. Consultando la Tabla 6-2, vemos que estos picos son la manifestación de las líneas Raman de frecuencia 3056 y 2920

nm superpuestas, así como de las líneas 1380 y 1004 nm. En un mapa de FL, la señal Raman aparece como una línea casi paralela a la línea de dispersión Rayleigh. La señal Raman sería exactamente paralela si el mapa de FL se graficara en función de la energía o frecuencia y no en función de la longitud de onda como están graficados todos los mapas de este trabajo.

Tabla 6-2: Posiciones de la señal debida a dispersión Raman en el espectro FL de los solventes

	Denominación de los picos en FL	Modo Raman cm^{-1}	Posición de señal Raman en FL nm (cm^{-1})		
			λ excitación (nm)		
			317	460	532
Tolueno	R1	3056	351 (28,490)	535 (18,691)	635 (15,748)
	R1	2920	349 (28,653)	531 (18,832)	629 (15,898)
	R2	1380	331 (30,211)	491 (20,366)	574 (17,421)
	R3	1004	327 (30,581)	482 (20,746)	562 (17,793)
Cloroformo	R1	3020	350 (28,571)	534 (18,726)	633 (15,797)
	R2	1216	329 (30,395)	487 (20,533)	568 (17,605)
	R2	760	324 (30,864)	476 (21,008)	554 (18,050)

7 Referencias Bibliográfica

1. **Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Eklund, P. C.** *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes.* : ACADEMIC PRESS, 1996.
2. **Schmalz, T. G., et al.** : J. Am. Chem. Soc., 1988, Vol. 110, p. 1113.
3. **Kroto, H. W.** : Nature, 1987, Vol. 329, p. 529.
4. **Paquette, L. A., et al.** : J. Am. Chem. Soc., 1983, Vol. 105, pp. 5441, 5446.
5. **Harris, Peter J. F.** *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the 21st century.* : CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2003.
6. **Rueda-Morales, G. and J., Ortiz-López.** : Phys. Stat. Solidi, 2004, Vol. 241, p. 261.
7. **Meyyappan, M.** *Carbon Nanotubes Science and Applications.* : CRC Press, 2005.
8. **Leach, S., et al.** 160, : Chem. Phys., 1992, p. 451.
9. **Abouaf, R., Pommier, J. and Cvejanovic, S.** : Chem. Phys. Lett., 1993, Vol. 213, p. 503.
10. **Kim, Dongho, et al.** : J. Am. Chem. Soc., 1992, Vol. 114, p. 4429.
11. **Sibley, S. P., Argentine, S. M. and Francis, A. H.** : Chem. Phys. Lett., 1992, Vol. 188, p. 187.
12. **Cheng, Ji-Xin, et al.** : Chem. Phys. Lett., 2000, Vol. 300, p. 262.
13. **Beck, Mihály T.** : Pure & Appl. Chem., 1998, Vol. 70, p. 1881.
14. **Bachilo, Sergei M., et al.** : Science, 2002, Vol. 298, p. 2361.
15. **Lebedkin, Sergei, et al.** : New J. Phys., 2003, Vol. 140, p. 1.
16. **O'connell, M. J. and Bachilo, S. M.** : Science, 2002, Vol. 297.
17. **Morrison, R. T. and Boyd, R. N.** *Química Orgánica.* : Addison-Wesley, 1989.
18. **Hadziioannou, G and Malliaras, G. G.** *Semiconducting Polymers: Chemistry and Engineering.* : Wiley-VCH, 2007.
19. **Perkin Elmer.** *Technical Specifications for the Lambda 25/35/45 UV/Vis Spectrophotometers.* [Specifications] Shelton : Perkin Elmer, 2004. 006658_02.
20. **HORIBA Jobin Yvon Inc.** *Nanolog, The World's Most Sensitive Spectrofluorometer for Nanomaterials.* [Brochure] Edison : HORIBA Jobin Yvon Inc., 2005.
21. **Horiba Jobin Yvon.** *Fluorolog-3 with FluorEssence Operation Manual.* Edison : Horiba Jobin Yvon, 2005. Rev. 3.

22. **Horiba.** *NanoLog Operation Manual*. Edison : Horiba Jobin Yvon, 2005. Rev. 1.0.
23. —. *iHR Fully Automated Imaging Spectrometer iHR 320 iHR550 User Manual*. : Horiba Jobin Yvon, 2006. 81092 Rev. 2.
24. —. *Symphony CCD Detection System User's Manual*. : Horiba Jobin Yvon, 2003. 81071.
25. **Workman, J. and Weyer, L.** *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*. : CRC Press, 2007.
26. **Sibert III, E. L. and Rey, R.** : J. Chem. Phys., 2002, Vol. 116, p. 237.
27. **McRae, E. G.** : J. Phys. Chem., 1957, Vol. 61, p. 562.
28. **Lakowicz, J. R.** *Principles of fluorescence spectroscopy*. : Springer, 2006.
29. **Sun, Y. P. and Bunker, C. E.** : J. Phys. Chem., 1993, Vol. 97, p. 6770.
30. **International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).** *Compendium of chemical terminology*. 2nd. : IUPAC, 1984. p. 242. Vol. 56.
31. **Hare, J. P., Kroto, H. W. and Taylor, R.** : Chem. Phys. Lett., 1991, Vol. 177, p. 394.
32. **Dauw, X. L. R., et al.** : J. Chem. Phys., 1998, Vol. 109, p. 9332.
33. **Wang, Y., et al.** : Phys. Rev. B, 1995, Vol. 51, p. 4547.
34. **Sun, Y. P., Wang, P. and Hamilton, N. B.** : J. Am. Chem. Soc., 1993, Vol. 115, p. 6378.
35. **Sigma-Aldrich.** Amylene-stabilized chloroform specifications. *sigmaldrich.com*. [Online] 2009.
36. **Taylor, R. and Walton, D. R. M.** : Nature, 1993, Vol. 363, p. 685.
37. **Cataldo, F.** : Carbon, 1994, Vol. 32, p. 437.
38. **Weisman, R. B., Bachilo, S. M. and Tsyboulski, D.** : Appl. Phys. A, 2004, Vol. 78, p. 1111.
39. **Wilmshurst, J. K. and Bernstein, H. J.** : Canadian J. Chem., 1957, Vol. 35, p. 911.
40. **SES Research.** Physical Properties of Fullerenes - C60 & C70 Buckyballs. *sesres.com/PhysicalProperties*. [Online] Enero 26, 2007.
41. **Skoog, Douglas A., Holler, F. James and Crouch, Stanley R.** *Principios de análisis instrumental*. : CENGAGE Learnig, 2008.
42. **Perkin Elmer.** *Lambda 25/35/45 UV/Vis Spectrophotometers*. [Brochure] : Perkin Elmer, 2004. 006658B_01.

43. **PerkinElmer.** *RamanStation 400 and 400F Technical Specifications.* [Brochure] : PerkinElmer, 2007. 007694B_02.

