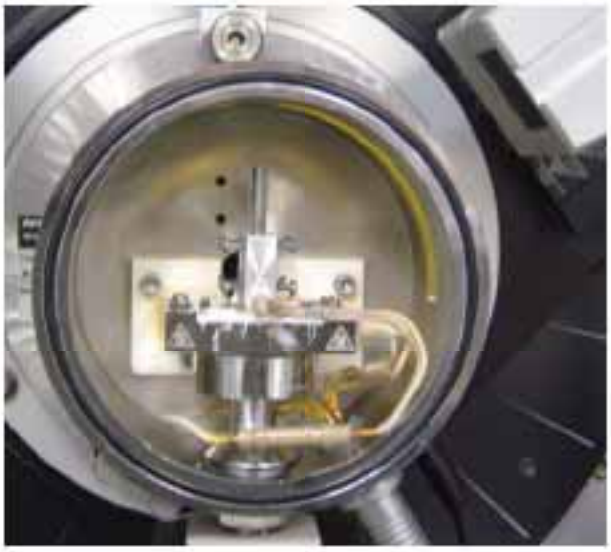
Desarrollo Experimental de medidas de difracción a través de Sólidos de Baja Dimensionalidad



Santiago Medina Carrasco

Trabajo de investigación fin de
Máster en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales

Supervisado por Dr. Miguel Ángel Castro Arroyo

2006 / 2007

1. TABLA DE CONTENIDOS

1. TABLA DE CONTENIDOS..... 1
2. RESUMEN DEL TRABAJO..... 2
3. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS..... 3
4. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA.....13
5. EXPERIMENTAL..... 16
   - MATERIALES.....16
   - DESARROLLO EXPERIMENTAL.....19
   - DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....23
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 25
   - SISTEMA ÁCIDO DODECANOICO – GRAFITO..... 25
   - SISTEMA Á. DODECANOICO/Á. UNDECANOICO SOBRE GRAFITO.....29
7. CONCLUSIONES.....34
8. BIBLIOGRAFÍA..... 35

2. RESUMEN DEL TRABAJO

En el presente trabajo se ha desarrollado un procedimiento experimental que permite el estudio de la frontera sólido líquido, a través de medidas de difracción de rayos X en el equipo D8C del CITIUS. Para ello, se ha construido un accesorio instrumental particular y se ha desarrollado una metodología adecuada para la realización de las medidas. La validez del procedimiento se ha examinado comparando resultados obtenidos en el equipo con otros ya publicados en la bibliografía. Finalmente, se ha explorado, a través de este método, un sistema binario no descrito con anterioridad, formado por mezclas de ácido dodecanoico y ácido undecanoico sobre grafito, en régimen de submonocapa. Los resultados obtenidos demuestran que existe una clara disminución del punto de fusión de estas mezclas y que en estado sólido hay una reducida mezcla de los componentes. Se concluye la validez del método y la puesta en servicio, de manera general, para la comunidad universitaria.

3. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

El estudio estructural y composicional de la frontera entre una fase sólida y una fase líquida posee un interés notable, tanto desde un punto de vista básico como aplicado. De una parte, una consideración termodinámica del proceso muestra la existencia de un delicado equilibrio de fuerzas de interacción, de orden similar, entre las moléculas del componente líquido y entre éstas y el material sólido. Su estudio se considera, por tanto, la base para el desarrollo de modelos teóricos fundamentales. De otra parte, la existencia de láminas sólidas bidimensionales en la frontera sólido-líquido posee una importancia relevante en muchos fenómenos interfaciales de interés aplicado, tales como la lubricación, la adhesión y la detergencia y posee implicaciones en las áreas de la química, la física, la biología y la ciencia de materiales.

El problema experimental principal de este estudio surge de la dificultad existente en la aplicación de técnicas de dispersión, dado la necesidad de un equilibrio adecuado entre el grado de penetración del haz y la sensibilidad para distinguir la superficie adsorbida del resto del sistema [1].

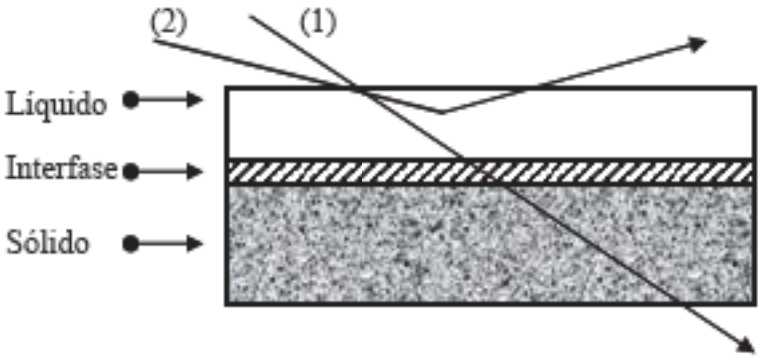


Fig. 1. Representación esquemática de la interfase sólido / líquido. La flecha con leyenda (1) representa las técnicas penetrantes, la flecha con leyenda (2) representa las técnicas superficiales.

El esquema de la Fig. 1 esquematiza, de manera simplificada, el argumento expresado. Así, los métodos experimentales que poseen un adecuado nivel de penetración para interaccionar con la frontera sólido líquido –representados en (1)- poseen información del sistema completo, siendo el motivo de estudio cuantitativamente muy pequeño. Por su parte, los métodos que son muy sensibles a una pequeña capa de átomos – representados en (2)- no poseen el nivel de penetración adecuado para suministrar información sobre el motivo de estudio.

Esta dificultad ha motivado el desarrollo de numerosas aplicaciones experimentales para el estudio de esta interfase durante las últimas dos décadas. En particular, nuestro Grupo de Investigación "Química del Estado Sólido", FQM-212, ha colaborado con otros de Universidades de Inglaterra, Francia y Japón en una investigación coordinada a este respecto.

De manera sucinta, se enumera a continuación el conjunto de técnicas empleadas en el desarrollo de esta metodología junto con una breve descripción de la información suministrada.

En primer lugar, el empleo de métodos calorimétricos como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) [2, 3, 4] o la calorimetría adiabática [5, 6] permiten identificar cambios de fases sutiles en el sistema e inferir, a partir de ellos, la existencia de láminas sólidas bidimensionales adsorbidas en la frontera sólido líquido y los límites experimentales de su presencia.

Esencialmente, la capacidad calorífica de una muestra de substrato (normalmente grafito) dosificada con una cantidad conocida de adsorbato está directamente determinada como una función de la temperatura mediante la adición de pequeñas cantidades de energía eléctrica para provocar calentamiento y la medición de los incrementos de temperatura. Las transiciones aparecen indicadas como picos en la capacidad calorífica y los incrementos de entalpía se pueden obtener del área del pico. Cambios muy pequeños en la energía provenientes de los cambios de fase se pueden medir con gran precisión e identificar así cambios de fases del sistema.

La calorimetría diferencial de barrido posee un conjunto de características particulares. Aunque no da resultados con la precisión de la calorimetría adiabática, que permite medir los cambios de fase con precisión de centésimas de grado, el empleo de la DSC permite una preparación, un montaje y un tiempo de medida de las muestras mucho más rápido y práctico. Por ello, las medidas de DSC se realizan de manera sistemática para identificar la existencia de capas sólidas bidimensionales y sus cambios de fases.

En un diagrama típico de DSC, como podemos ver en la Fig. 2 para un sistema compuesto por una fase de heptilamina depositado sobre un substrato de grafito sólido, se observa que es posible distinguir perfectamente entre la temperatura del cambio de fase de fusión de la mayor parte del material (pico más intenso a la temperatura más baja) y la del material adsorbido (pico de menor tamaño observado a una temperatura mayor). El empleo sistemático de esta herramienta permite examinar, para un sistema dado, la existencia o no de láminas sólidas adsorbidas y la variación de la temperatura de fusión respecto de la composición global del mismo, siendo utilizado rutinariamente en la exploración inicial propuesta en la metodología.

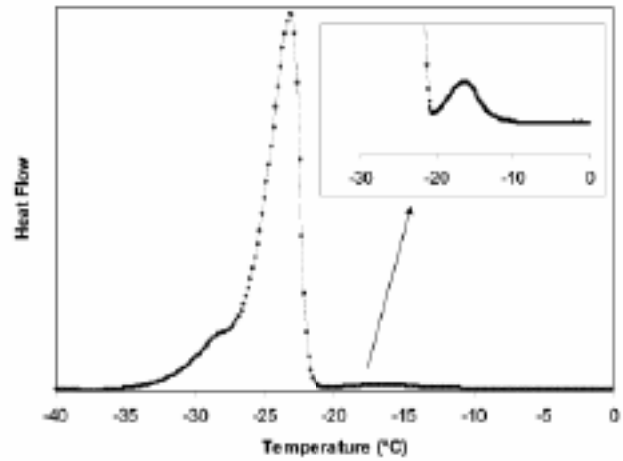


Fig. 2. Termograma de unas 35 monocapas de heptilamina adsorbidas sobre grafito. El pico más intenso representa el cambio de fase de la mayor parte del material. El pico más pequeño representa el cambio de fase de la monocapa adsorbida [2].

Existen dos herramientas experimentales que suministran información sobre la composición química de las fases bidimensionales encontradas tras la exploración realizada mediante métodos calorimétricos: la dispersión de neutrones elástica incoherente (IQNS) y la Resonancia Magnética Nuclear (NMR), ambas combinadas con procedimientos de contraste isotópico.

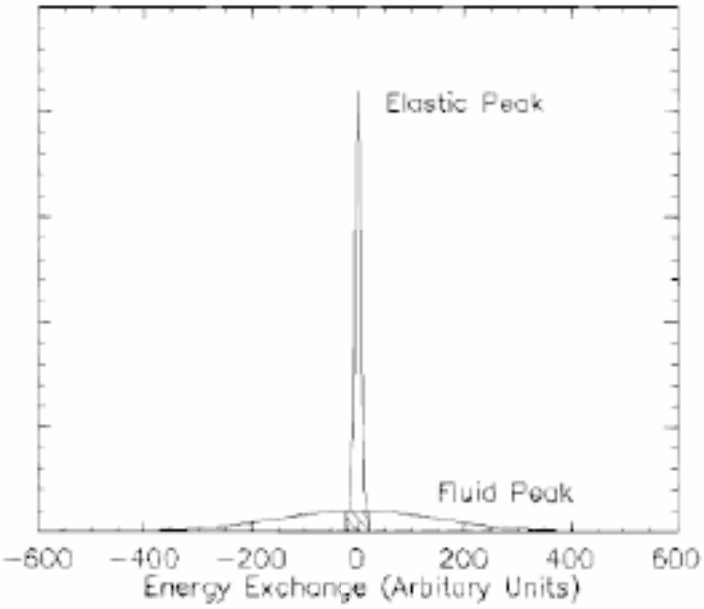


Fig. 3. Diagrama esquemático de la dispersión cuasielástica incoherente de neutrones a partir de una muestra sólida y de una muestra líquida. El pico ancho corresponde a la fase fluida y el agudo a la fase sólida. La contribución del pico ancho al pico agudo se ha marcado con rayas [7].

Respecto de la primera, cuando un haz de neutrones es dispersado por átomos de una fase sólida no experimentan mayoritariamente cambio de energía, modificándose sólo su momento lineal p [4, 7, 8]. Sin embargo, cuando los átomos de la muestra no están estáticos, sino que experimentan algún movimiento, como es el caso del movimiento translacional de un fluido, la fracción de neutrones que sufren un cambio en su energía aumenta. Así, la cantidad de material sólido presente en la muestra es proporcional al número de neutrones dispersados elásticamente, tal como se esquematiza en la Figura 3 [7].

Adicionalmente, el uso de deuteración selectiva en mezclas de compuestos permite el estudio separado de la evolución de los diferentes componentes de la mezcla. Combinando compuestos deuterados con protonados, la dispersión será dominada por los compuestos protonados. Un ejemplo se incluye en la Fig. 4. en la que se representan datos correspondientes al sistema n-octano / n-dodecano para dos niveles de contrate distintos.

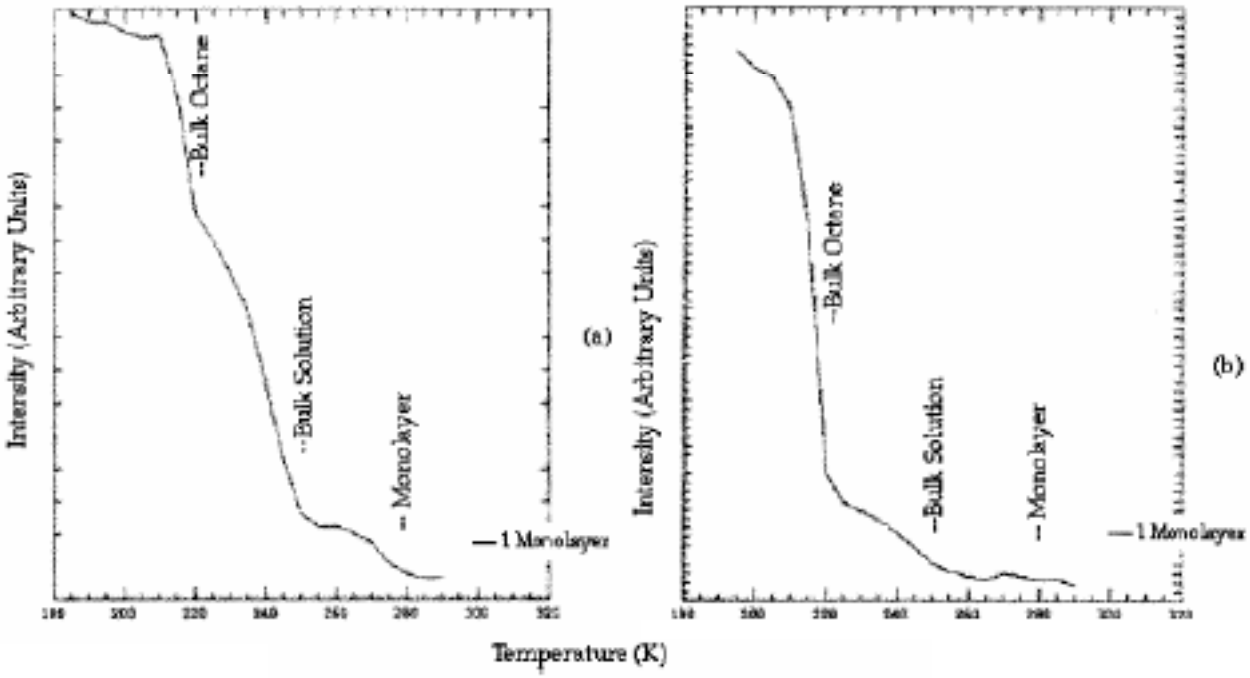


Fig. 4. Intensidad de dispersión elástica incoherente de neutrones en función de la temperatura para (a) 7 monocapas de h-dodecano y 15 monocapas de d-octano y (b) 7 monocapas de d-dodecano y 15 monocapas de h-octano [4].

La combinación de métodos calorimétricos con esta técnica permite no sólo reconocer la existencia de láminas sólidas adsorbidas en la frontera sólido líquido, sino también la identificación composicional de las mismas.

En cuanto a la técnica de resonancia magnética nuclear (NMR), mientras las medidas de sistemas líquidos y disoluciones suministran espectros de alta resolución, con picos estrechos y muy bien definidos, las medidas de sistemas en estado sólido producen bandas anchas, poco definidas, más complicadas de interpretar, tal como se esquematiza en la Figura 6.

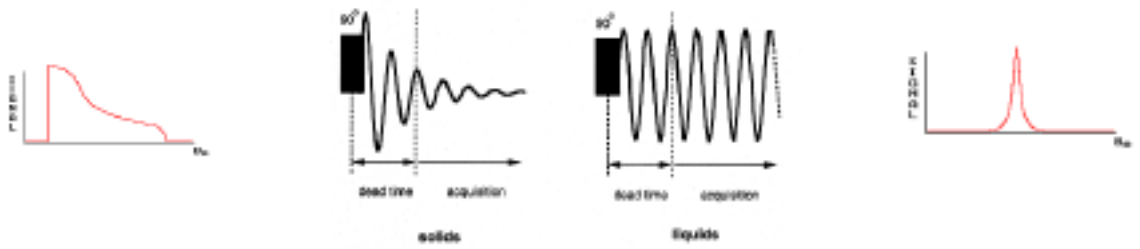


Fig. 6. Representación de la señal obtenida en el caso de sólidos frente a la de líquidos en espectros de RMN.

Este hecho es, justamente, la base para la incorporación de esta técnica en la metodología de estudio de la frontera sólido líquido [9]. En la Fig. 7 se incluyen los espectros de NMR para ^{2}H de n-dodecano deuterado adsorbido sobre grafito para cubrimientos de 1 y 5 monocapas en función de la temperatura. Al alcanzar una temperatura particular, dependiente del grado de cubrimiento, la señal registrada, correspondiente al compuesto analizado, se ensancha y casi desaparece indicando la aparición de una fase sólida.

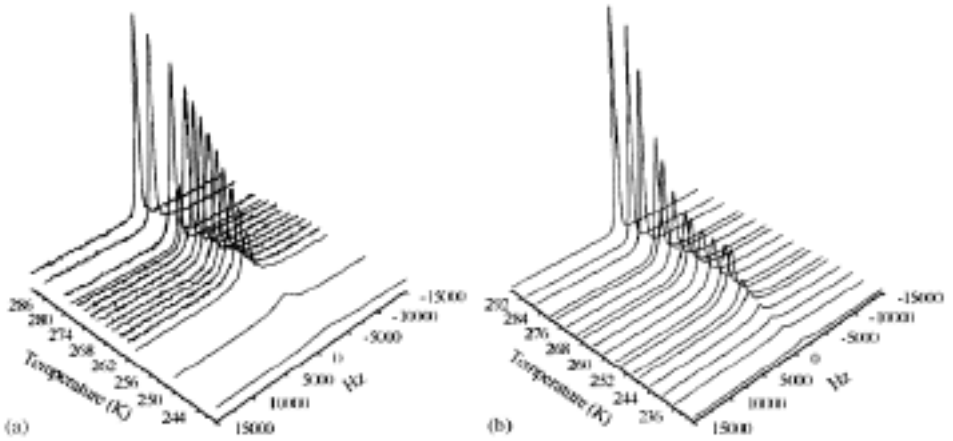
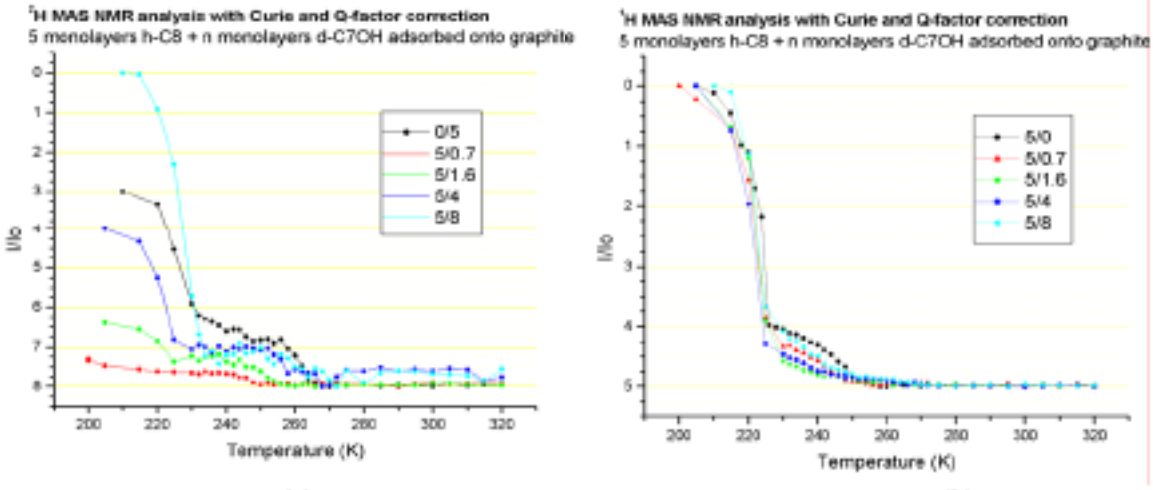


Fig. 7. Espectro NMR de ^{2}H de n-dodecano deuterado adsorbido sobre grafito para una cobertura de 1 (a) y 5 (b) monocapas en función de la temperatura [9].

La naturaleza de la medida, basada en la interacción nuclear de los átomos, permite realizar tratamientos de marcaje isotópico de modo similar al realizado previamente con IQNS. Se puede, por tanto, realizar espectros NMR para mezclas en las que se siguen los núcleos de ^{1}H o ^{2}H de los distintos

componentes. En la Fig. 8 se representa, a modo de ejemplo, el área normalizada bajo las curvas del tipo representadas en la Fig. 7, para un sistema compuesto por 5 monocapas de octano protonado y 8 monocapas de heptanol deuterado adsorbidos sobre grafito.



(a) (b)

Fig. 8. (a) Representación del área normalizada obtenida a partir de la señal del espectro NMR de ^{2}H en función de la temperatura del sistema compuesto por 5 monocapas de octano protonado y 8 monocapas de heptanol deuterado adsorbidos sobre grafito. (b) Representación del área normalizada para los espectros ^{1}H NMR del caso anterior.

La metodología desarrollada se completa con el empleo de técnicas de difracción que suministran información estructural acerca de las láminas bidimensionales halladas por técnicas calorimétricas e identificadas composicionalmente a través de las técnicas IQNS y/o RMN. Así, la difracción tanto de Rayos X (DRX) [1, 10, 11, 12] como de neutrones (DN) [10, 11, 12] para el estudio de capas 2D adsorbidas en esta frontera, presenta una información complementaria.

En la Fig. 9 se muestra un ejemplo de diagramas de difracción de neutrones a una temperatura de 10 K y de Rayos X a una temperatura de 100 K para submonocapas (0,9 monocapas) de ácidos carboxílicos depositados sobre grafito con distinta longitud de cadena. A partir de los diagramas se puede extraer información de la estructura cristalina de la capa depositada en la interfase. En el diagrama resultante se ha substraído la contribución del substrato, en este caso el grafito.

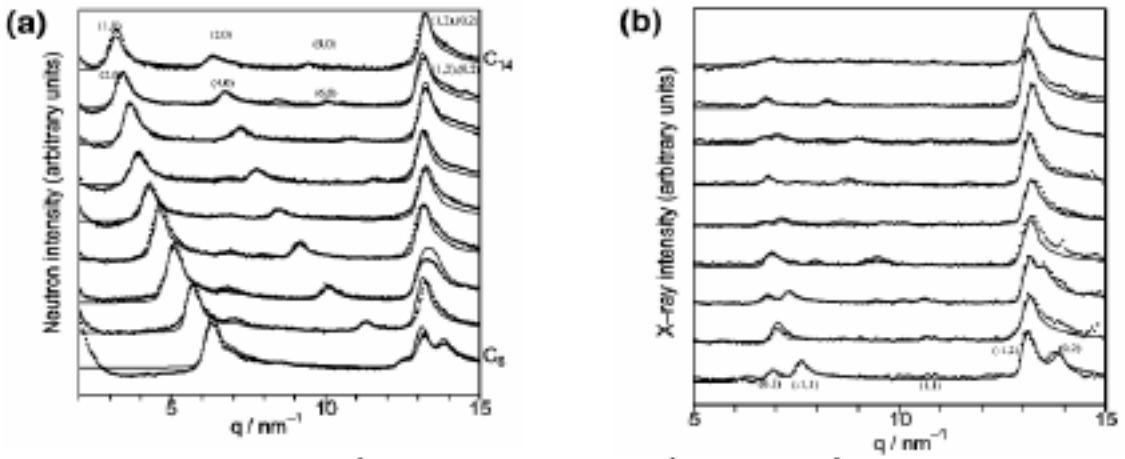


Fig. 9. Diagramas de difracción de 0,9 monocapas de ácidos carboxílicos desde el hexanoico hasta el tetradecanoico en número creciente de C. (a) para difracción de neutrones y (b) para difracción de Rayos X [12].

Estos estudios permiten realizar un análisis estructural similar al realizado para sistemas tridimensionales, determinándose los parámetros reticulares, el grupo espacial 2D de simetría y la posición de los átomos en la celda unidad. Se incluye, como ejemplo, los resultados obtenidos en el estudio de la familia de n-alcanos adsorbidos sobre grafito [11].

Alkane	Low coverage (X-ray)	Low coverage (neutron)	Axial rotation	High coverage (neutron)	Axial rotation
Pentane	1.71 nm by 0.475 nm	1.67 nm by 0.47 nm	0	1.71 nm by 0.426 nm 7 by $\sqrt{3}$ (1.72 nm by 0.426 nm)	30
Heptane	2.20 nm by 0.475 nm	2.16 nm by 0.47 nm	0	2.20 nm by 0.426 nm 9 by $\sqrt{3}$ (2.2 nm by 0.426 nm)	45
Nonane	2.70 nm by 0.48 nm	2.70 nm by 0.475 nm	0	2.70 nm by 0.424 nm 11 by $\sqrt{3}$ (2.71 nm by 0.426 nm)	45
Undecane	3.20 nm by 0.48 nm	3.20 nm by 0.48 nm	0	3.20 nm by 0.430 nm 13 by $\sqrt{3}$ (3.20 nm by 0.426 nm)	Disorder
Tridecane	3.74 nm by 0.48 nm	3.80 nm by 0.44 nm (see text)	0	3.80 nm by 7 (see text)	Disorder
Penta-decane	4.22 nm by 0.48 nm		0	–	–

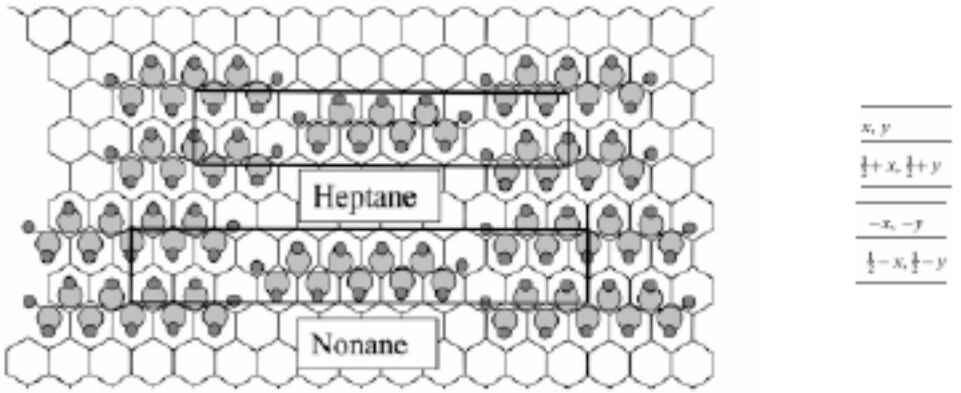


Fig. 10. Parámetros reticulares de los cristales bidimensionales adoptados por los alcanos con número impar de átomos de carbono (arriba) junto a las operaciones de simetría del grupo espacial bidimensional cm (abajo derecha) y una representación gráfica de estructuras seleccionadas (abajo izquierda) [11].

Adicionalmente al desarrollo metodológico aquí presentado en el que el Grupo de Investigación "Química del Estado Sólido" ha participado, otras técnicas se

han ido incorporando recientemente al estudio de este fenómeno. Se destaca, en este apartado, el empleo de la microscopía.

En concreto, y para sistemas basados en substratos de grafitos, existen diversos estudios mediante microscopía de efecto tunel (STM) [13, 14], que han aportado imágenes que permiten complementar el estudio realizado con las técnicas antes mencionadas. La técnica de STM necesita obligatoriamente de muestras conductoras, por lo que el grafito es adecuado para este tipo de estudios. También se han realizado estudios recientes mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) [15], adquiriendo imágenes que permiten realizar estudios directos sobre monocapas depositadas en grafito.

En resumen, el estudio de la frontera sólido líquido ha ocasionado el desarrollo de un conjunto sistemático de métodos experimentales que permite una exploración de estos sistemas y suministra información acerca de la existencia de capas bidimensionales sólidas, que incluye su composición, estructura y condiciones experimentales de aparición.

En la actualidad, la actividad investigadora de los Grupos coordinados en esta investigación se centra en dos aspectos fundamentales. En primer lugar, se pretende realizar exploraciones de sistemas más complejos y con implicaciones más aplicadas. En segundo lugar, la extensión de esta investigación exige el empleo de más equipos instrumentales a escala de laboratorio convencional que permita un progreso razonable del conocimiento disponible.

Esta situación actual, consecuencia de los antecedentes presentados en esta Memoria, delimita los objetivos del trabajo, en el contexto de las instalaciones existentes en el Laboratorio de Rayos X del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS), en el cual trabaja el autor de este Proyecto de Investigación.

El Laboratorio de Rayos X de CITIUS se encuentra enmarcado dentro de los Servicios Generales de Investigación de la Universidad de Sevilla. Se creó en el año 2004 y consta en la actualidad de dos equipos de Difracción de Rayos X (DRX) para muestras pulverulentas, uno convencional con intercambiador para

nueve muestras y otro dotado de cámaras de alta y baja temperatura, siendo la de alta además, una cámara de reacción, y dos equipos de fluorescencia de Rayos X (FRX), uno de dispersión de longitudes de onda que permite análisis de muestras sólidas, pulverulentas o líquidas, con precisión hasta el nivel de trazas y otro de dispersión de energías que posee una cámara CCD de 100 aumentos y permite el análisis de muestras con resolución espacial.

El equipo de difracción con cámaras de temperatura D8C se incorporó al laboratorio a través de una financiación de fondos FEDER y, dentro de su propuesta de solicitud, incluía la modificación del mismo para el desarrollo de medidas de sistemas basados en láminas bidimensionales adsorbidas. Ello posee un doble interés. De una parte, permitirá la exploración de numerosos sistemas de interés en campos variados, junto al propiamente desarrollado por el Grupo de Investigación FQM-212 dentro de la red mencionada, y suministrará una nueva herramienta sofisticada a los Servicios Generales de Investigación de la Universidad de Sevilla. De otra, la modificación de este instrumento suministrará una singularidad a las instalaciones, siendo el único de estas características disponible en España.

Los objetivos concretos de este trabajo se enumeran a continuación:

1. La **transformación de la cámara TTK450**, mediante la construcción de un dispositivo específico, para realizar medidas en modo transmisión. Se hace constar la existencia de una relación iniciada con la empresa fabricante (Anton Paar) para llevar a la práctica este dispositivo y se pretende la realización de un proyecto de desarrollo.
2. La **obtención de diagramas 2D** de sistemas **ya analizados** previamente y publicados en la bibliografía, lo cual constatará la viabilidad de la instrumentación.
3. El **estudio de un sistema binario no descrito en la bibliografía** y conectado a la estrategia general de la Investigación desarrollada por el conjunto de Grupos de Investigación mencionado.

4. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA

De acuerdo con los antecedentes presentados y con el propósito de alcanzar los objetivos propuestos se enuncian las dos hipótesis del presente trabajo y se propone una metodología viable que permita validar los mismos.

La **primera hipótesis** considera que la transformación de la cámara TTK450 montada en el difractómetro de cámaras D8C del CITIUS, a través de la construcción de un dispositivo abierto que permita el alineamiento y control de la temperatura de la muestra, debe posibilitar la obtención de diagramas de difracción de láminas bidimensionales comparables a las publicadas en la bibliografía. La **segunda hipótesis** propone que el tipo de medidas que se obtendrán en la cámara modificada podrá suministrar información estructural nueva y valiosa sobre sistemas binarios cuyos componentes compitan por superficies limpias de substratos.

Para ello, se ha desarrollado una metodología que consta de la realización de las siguientes actividades:

1. Transformación de la cámara TTK450. Se divide en tres apartados:
    a. estudio del dispositivo inicial y elaboración de un boceto del nuevo portamuestras en el que se incluye una propuesta de material y un diseño detallado del conjunto de modificaciones necesarias.
    b. contacto con una empresa cercana para la fabricación y mecanizado de la pieza.
    c. elaboración un nuevo sistema de alineación y montaje del portamuestras fabricado.

2. Selección de los sistemas de estudio. El conjunto de medidas experimentales presentadas en esta Memoria se ha realizado sobre sistemas seleccionados a partir de las siguientes consideraciones:
    a. Existencia de información previa disponible en la bibliografía, con el objeto de cumplir con el segundo de los objetivos. Para ello, los dos adsorbatos seleccionados, ácidos carboxílicos undecanoico y dodecanoico, han sido previamente estudiados, como sistemas puros adsorbidos sobre grafito, a través de difracción de rayos X y difracción de neutrones. Adicionalmente, se ha estudiado su comportamiento en mezclas a través de calorimetría diferencial de barrido para cubrimientos multicapas.
    b. Los sistemas se encuentran enmarcados en la estrategia investigadora desarrollada en colaboración con los Grupos del Prof. S.M. Clarke (Universidad de Cambridge) y del Prof. A. Inaba (Universidad de Osaka), dentro del estudio programado de sistemas binarios adsorbidos sobre grafito.

3. Preparación y medida de los sistemas de estudio. Incluye las siguientes actividades:
    a. El sistema ácido undecanoico / ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito se ha preparado a diferentes grados de composición y cubrimiento y se ha medido en un rango de temperaturas que ha

permitido observar la fusión completa de los diferentes componentes del sistema.

b. Los sistemas motivos de estudio se han medido antes y después de incorporar el material adsorbido, con el objeto de obtener, mediante substracción, la señal DRX procedente de las fases adsorbidas.

5. EXPERIMENTAL

MATERIALES

La totalidad de los experimentos realizados se ha llevado a cabo sobre sistemas compuestos por un substrato sólido de grafito, bien caracterizado y ampliamente empleado en investigaciones anteriores, y una fase adsorbida formada por diferentes combinaciones de composición y cubrimiento de los ácidos carboxílicos undecanoico y dodecanoico.

El grafito usado es un grafito degasificado, exfoliado y recomprimido de la marca Papyex de Carbone Lorraine, con un área superficial de 30 m^2g^{-1} determinada por el método BET. Las láminas comerciales poseen un grosor de

2mm y presentan un tamaño similar al DIN A4. Una caracterización detallada del substrato puede encontrarse en la bibliografía [16].

Los ácidos carboxílicos undecanoico ($C_{11}H_{22}O_2$, CAS: 112-37-8) y dodecanoico ($C_{12}H_{24}O_2$, CAS: 143-07-7) se han adquirido a través de Sigma-Aldrich, ambos al 99% de pureza. En la Tabla 1 se detallan datos físicoquímicos de ambas sustancias (punto de fusión, punto de ebullición, peso molecular y densidad).

Tabla. 1. Datos físico-químcos de los ácidos carboxílicos empleados en este estudio

	Temperatura de fusión	Temperatura de ebullición	Peso molecular	Densidad
Ácido Undecanoico	26 C	228 C a 160 mmHg	186,297	0.89 g/cm^3 a 20 C
Ácido Dodecanoico	44-46 C	225 C a 100 mmHg	200,324	0.883 g/mL a 25 C

La preparación de cada sistema se realizó a través de un proceso normalizado compuesto de tres actividades.

El primer paso consistió en la obtención de la muestra substrato inicial. Para ello, se corta una pieza rectangular de grafito de, aproximadamente, dimensiones 15 mm x 30 mm y masa de 1 gramo. La pieza de grafito se somete a alto vacío (del orden de 10^{-6} mbares) durante 3 horas a la temperatura de 350 C, in situ en el interior de la cámara TTK 450. Con este proceso de evacuación se considera el grafito superficialmente limpio y listo para servir como blanco.

A continuación, se procede a la preparación de los sistemas compuestos motivo de estudio. Para ello, se coloca la muestra de grafito en un pesasustancias de vidrio, como se puede observar en la Fig. 11, junto a cantidades apropiadas del componente, o de los componentes, que se desean adsorber. Estas cantidades se determinan a partir de la superficie expuesta de grafito, estimada a partir de la masa empleada y de la S_{BET} de éste, de una parte, y del peso molecular y la superficie ocupada por molécula de componente adsorbido, de otra. La superficie ocupada por cada molécula de adsorbato se determina a partir del modelo de Groszek [17], resultando unos valores de 79,25 Å^2/molécula para el undecanoico y de 86 Å^2/molécula para el dodecanoico. El sistema así preparado se calienta en un horno, durante 3 horas, a una temperatura ligeramente

inferior al punto de ebullición de los adsorbatos y se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente.

Fig. 11. Pesasustancias de vidrio pyrex empleado para preparar una muestra con el grafito en su interior.

Finalmente, las muestras así obtenidas se transfieren al portamuestras de la cámara TTK450 donde, tras cerrarlo, se procede a la obtención de las medidas.

Se incluyen, a continuación, los datos experimentales concretos correspondientes a las series de medidas realizadas:

Tabla 2. Valores teóricos y experimentales para las diferentes combinaciones de ácidos

		Valores teóricos				Valores reales medidos			
Grafito	Peso (g) grafito	Mono-capas C11	Mono-capas C12	Peso (g) C11	Peso (g) C12	Peso (g) C11	Peso (g) C12	Mono-capas C11	Mono-capas C12
M0	0,9959		1,00		0,0081		0,0081		1,00
M0	0,9959		3,00		0,0248		0,0248		3,00
M1	0,9849	0,72	0,18	0,0083	0,0021	0,0083	0,0022	0,72	0,19
M2	0,9774	0,54	0,36	0,0062	0,0041	0,0061	0,0041	0,53	0,36
M3	0,9331	0,45	0,45	0,0049	0,0049	0,0049	0,0050	0,45	0,46
M4	0,9029	0,36	0,54	0,0038	0,0057	0,0037	0,0056	0,35	0,53
M5	0,8660	0,18	0,72	0,0018	0,0072	0,0018	0,0071	0,18	0,71
M6	0,8760	0,00	0,90	0,0000	0,0091	0,0000	0,0092	0,00	0,91
M7	0,8148	0,90	0,00	0,0086	0,0000	0,0087	0,0000	0,91	0,00

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realiza, como punto de partida, una breve descripción de la cámara TTK450, de la marca Anton Paar [18], instalada en el equipo de Difracción D8C de CITIUS, la cual permite obtener medidas de DRX bajo varias condiciones atmosféricas: aire, vacío o gas inerte.

El equipo de difracción posee una configuración con un sistema de espejos Göbel y un detector en línea modelo VANTEC, accesorios indispensables para la realización de las medidas propuestas. El sistemas de espejos transforma el haz cónico de salida del tubo de rayos X en un haz paralelo, reduciendo la componente principal de la radiación Cu K_β, por un lado, y eliminando aberraciones en las posiciones de los picos ocasionadas por las características topográficas del sistema de estudio, por otro. El detector múltiple recibe información simultánea de un arco de ángulo de hasta 12° 2θ, lo cual permite una adquisición muy rápida de datos y posibilita la realización de estudios estructurales en tiempo real.

Se ha incluido una fotografía de la cámara en la Fig. 12. El conjunto dispone de un sistema que permite alto vacío consistente en la combinación de una bomba turbomolecular con una bomba rotatoria. Es posible trabajar a diferentes temperaturas, con rango entre -193 C y 450 C. Para el calentamiento, el equipo dispone de un sistema de resistencias eléctricas y para el enfriamiento se usa un sistema de flujo de nitrógeno líquido que es el que marca el límite inferior de temperatura. El portamuestras inicial (ver Fig. 12(b) y Fig. 12(c)) está fabricado en cobre de alta pureza y está recubierto de una capa cromada, proporcionándole una alta conductividad y una alta resistencia a la corrosión. Para la medida de la temperatura presenta un termopar Pt 100 insertado en la parte frontal (1 en Fig. 12(a)). El portamuestras encaja adecuadamente en la mesa destinada a soportarlo (2 en Fig. 12(a)).

Con el objeto de modificar la ubicación de la muestra y la configuración óptica del equipo se desarrolló el siguiente boceto, siguiendo las siguientes consideraciones, de acuerdo con lo expresado en metodología:

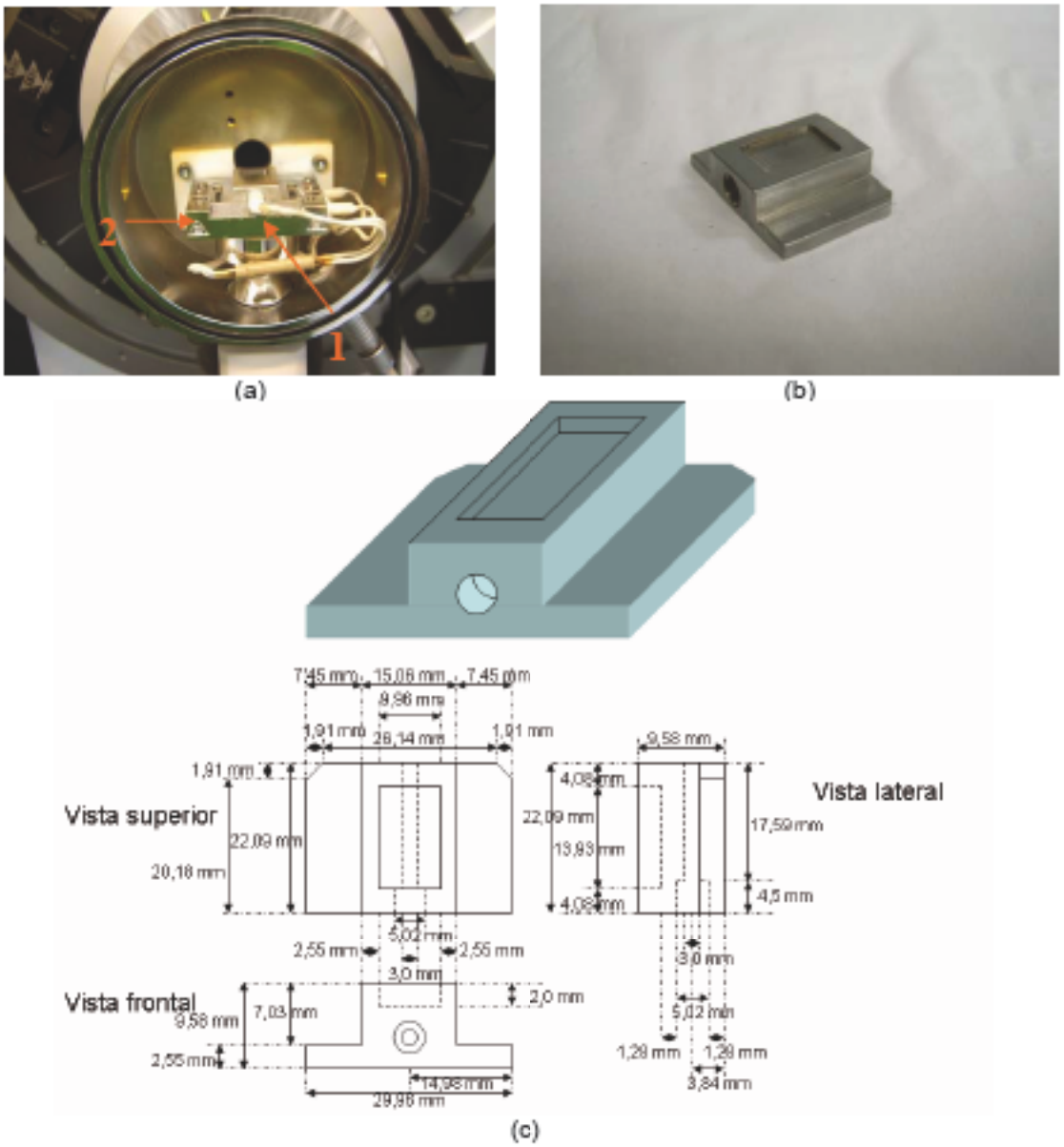


Fig. 12. (a) Fotografía del portamuestras inicial montado adecuadamente en la cámara TTK 450. (b) Fotografía del portamuestras original. (c) Alzado, planta y perfil del portamuestras original

- Debe encajar adecuadamente en la base, es decir con la "mesa" original y debe acoplar el termopar de modo que suministre una lectura apropiada de la T de la muestra.
- Debe poseer unas dimensiones adecuadas para que encaje el grafito a emplear y la ventana de transmisión debe poseer un tamaño apropiado para la transmisión de los rayos.
- Debe contar con un sistema de tornillos para el posible ajuste del substrato y poseer suficiente superficie de contacto para realizar una transmisión de calor apropiada y alcanzar una temperatura de homogeneidad suficiente.

El boceto, incluido en la Fig. 13, se realizó siguiendo todas las consideraciones expuestas. Su tamaño es apropiado para encajar en la mesa (2 en Fig. 12(a)) y permite introducir el termopar en la parte frontal (1 en Fig. 12(a)). Presenta un marco superior que permite la introducción de la muestra de grafito. Ese marco se diseña con un grosor de 3 mm, suficiente para albergar las muestras de grafito de 2 mm de grosor. Presenta un marco para transmisión con un tamaño muy semejante al que permitía depositar la muestra en el modelo de reflexión. Finalmente, dispone de un sistema de tornillos para sujetar y alinear la muestra. La métrica elegida para los tornillos es la más pequeña y adecuada al tamaño del portamuestras, métrica M6, con un tamaño de diámetro broca-agujero de 5 mm.

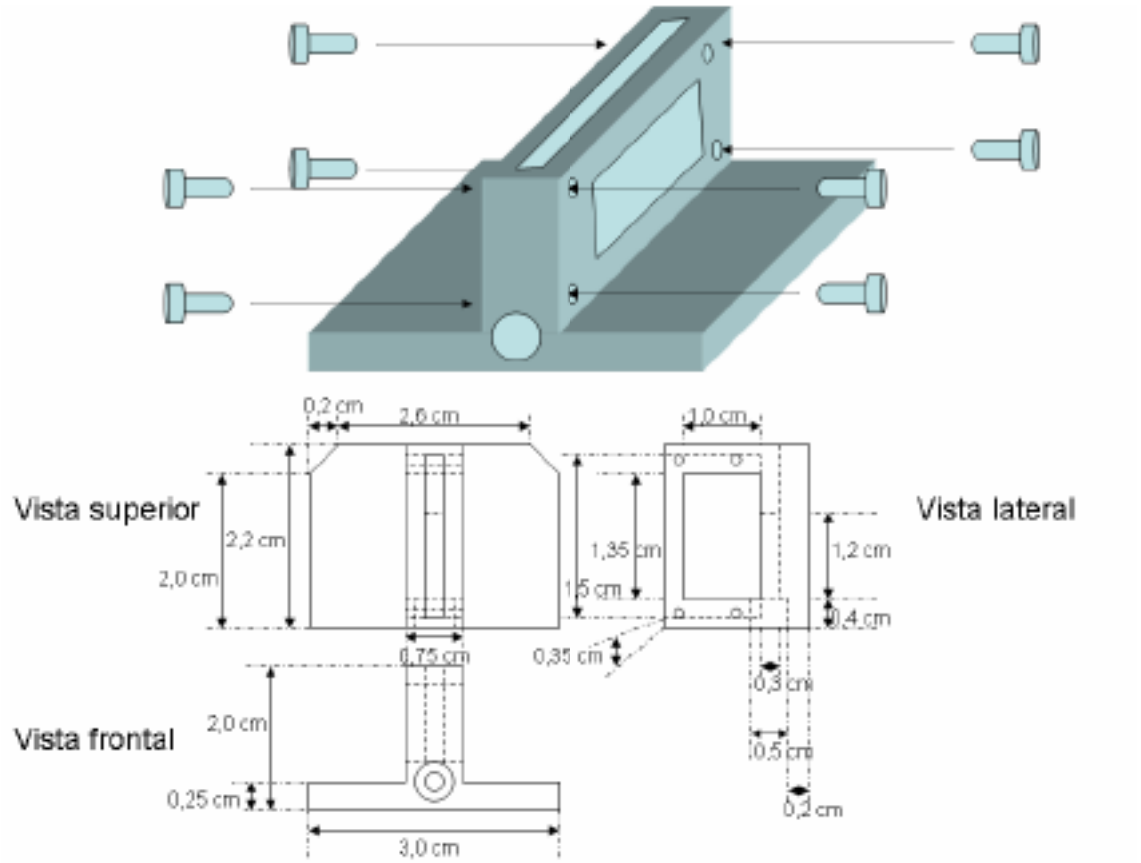


Fig. 13. Alzado, planta y perfil del portamuestras de transmisión propuesto

En cuanto al material, se propuso la construcción de este primer prototipo en aluminio por ser un metal con buenas características conductoras, fácil de obtener y de baja dificultad para su mecanizado. De acuerdo con la colaboración iniciada con la empresa fabricante (Anton Paar), se pretende, una vez demostrada la utilidad del accesorio, fabricarlo con los materiales del porta inicial.

La construcción de este primer prototipo se encargó a la empresa Talleres Oscense, con sede en Sevilla. El resultado se muestra en la Fig. 14.

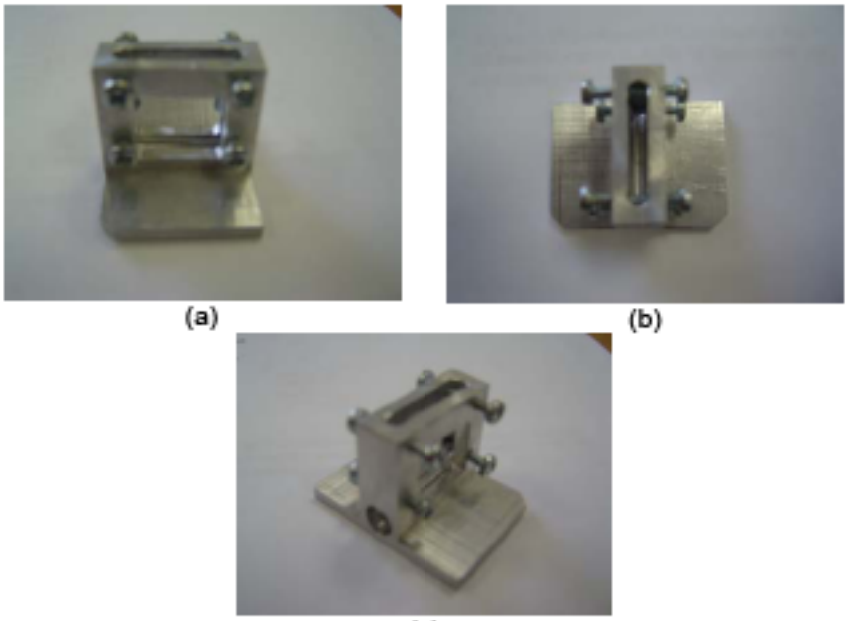


Fig. 14. Diferentes vistas del portamuestras de transmisión desarrollado

La Fig. 15 muestra una fotografía que permite observar tanto el encaje adecuado de la base del nuevo portamuestras en el soporte base de la cámara TTK450, como el correcto acoplamiento del termopar y de una muestra de grafito en su ubicación.

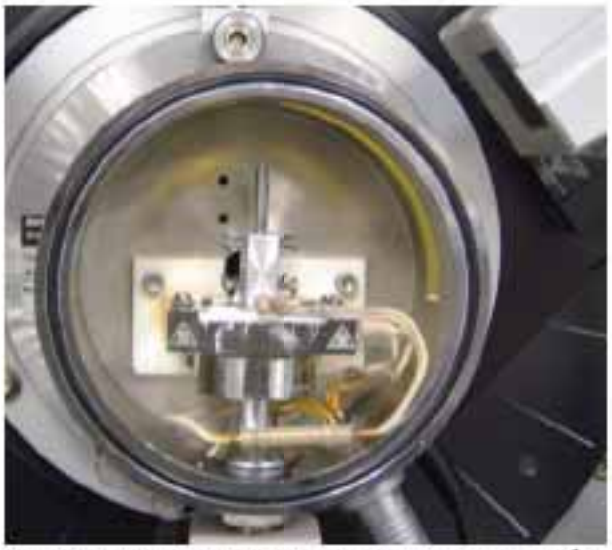


Fig. 14. Montaje del portamuestras de transmisión en la cámara TTK450.

Finalmente, se ha desarrollado un sistema de alineación para el nuevo portamuestras. Para ello, se realiza una alineación previa del sistema siguiendo el protocolo normalizado de trabajo del Laboratorio de Rayos X del CITIUS [19-20]. La alineación consiste en una primera alineación vertical del sistema para

el portamuestras de reflexión y seguidamente una alineación del cero del tubo y del detector.

A continuación, se lleva a cabo una alineación especial vertical, para el portamuestras de transmisión. Una vez se encuentran bien alineados los ceros de tubo y detector, se monta el portamuestras de transmisión con un grafito montado, con una lámina fluorescente a los Rayos X en la cavidad destinada a la transmisión. Se disminuye la luminosidad del laboratorio en la medida de lo posible y se procede a una alineación vertical elevando o bajando el sistema (el movimiento vertical es posible por un motor de alineación al efecto [19]) hasta que la luz fluorescente de la lámina indique que el haz está enfocado en el centro de la cavidad (Fig. 15). Una vez se encuentre centrada, la alineación vertical se considera correcta.

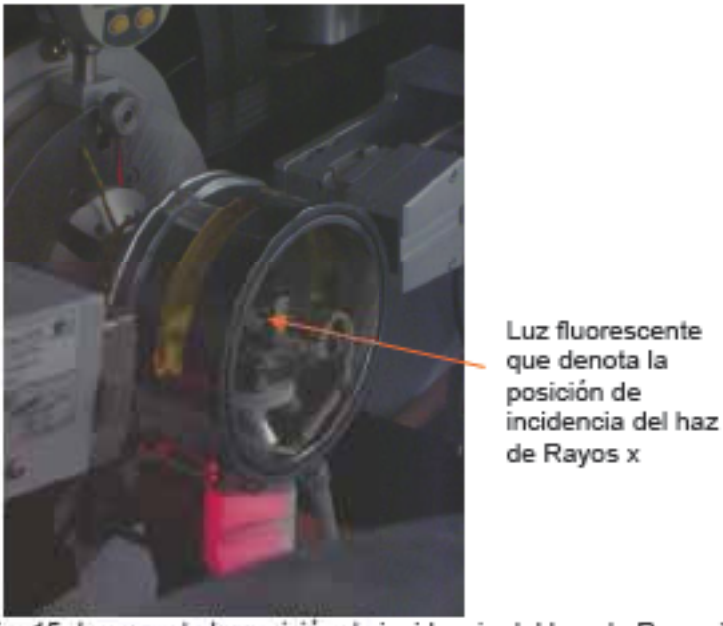


Fig. 15. Imagen de la posición de incidencia del haz de Rayos X.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Todas las medidas realizadas emplearon la configuración descrita en la sección precedente. Se examinaron rangos angulares variables dentro del entorno 2,5 – 70° 2θ y se emplearon pasos entre 0,015 y 0,030° y tiempos de pasos entre 1 y 3 s. El tubo con anticátodo de cobre trabajó en condiciones de 40 kV y 50 mA en todos los casos.

Para cada una de las temperaturas examinadas de cada sistema, se obtuvieron diagramas de difracción a partir de la muestra de grafito una vez evacuada a 350 C, obtención del blanco, y del sistema compuesto por el grafito y la fase adsorbida motivo de estudio. En los casos necesarios, el examen de los diagramas obtenidos se realizaba tras la substracción del blanco al diagrama obtenido a partir de la muestra compuesta.

Se incluye a continuación una Tabla conteniendo el listado de las medidas de DRX realizadas.

Tabla 3. Sistemas y Temperaturas examinadas mediante DRX

Grafito	Θ_{C11}	Θ_{C12}	Θ_{total}	Rango de temperatura examinado
M0		1,00	1,00	21 – 92 C
M0		3,00	3,00	21 – 92 C
M1	0,72	0,19	0,91	10 – 28 C
M2	0,53	0,36	0,89	10 – 28 C
M3	0,45	0,46	0,91	10 – 29 C
M4	0,35	0,53	0,88	10 – 37 C
M5	0,18	0,71	0,89	10 – 46 C
M6	0,00	0,91	0,91	10 – 48 C
M7	0,91	0,00	0,91	10 – 35 C

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SISTEMA ÁCIDO DODECANOICO - GRAFITO

La Fig. 16 (a) muestra los diagramas de difracción de rayos X obtenidos a 22 C a partir de 1 (rojo) y 3 (azul) monocapas de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito. Se ha substraído el fondo del grafito para obtener estos barridos. Imperfecciones del proceso de substracción ocasionan las anomalías observadas alrededor de 26.6° y 43.8° 2θ.

El diagrama de difracción rojo contiene al menos un pico, centrado en 18.6°, con las características de forma de "diente de sierra" de diagramas de difracción de una capa adsorbida [21]. Este pico 2D es compatible con el encontrado a 30.4° en el diagrama de difracción de neutrones publicado en la bibliografía [22]. Se incluye una copia de ese diagrama de difracción para su comparación en la Fig. 16 (b).

En ella se pueden observar tres picos de difracción adicionales, identificados en el artículo a 16.2°, 63.6° y 65.8°. Estas posiciones son equivalentes a 9.9°, 37.5°

y 38.7° para nuestros rayos X, señalados con asteriscos en la Fig. 16 (a). La intensidad reducida, o la ausencia real, de esos tres picos de difracción en nuestro diagrama puede interpretarse como debida bien a la diferencia entre los valores del factor de estructura entre neutrones y rayos X, bien a la existencia de una transición translacional entre la temperatura empleada en el trabajo publicado, a 2 C, y la temperatura empleada en el presente trabajo, 22 C.

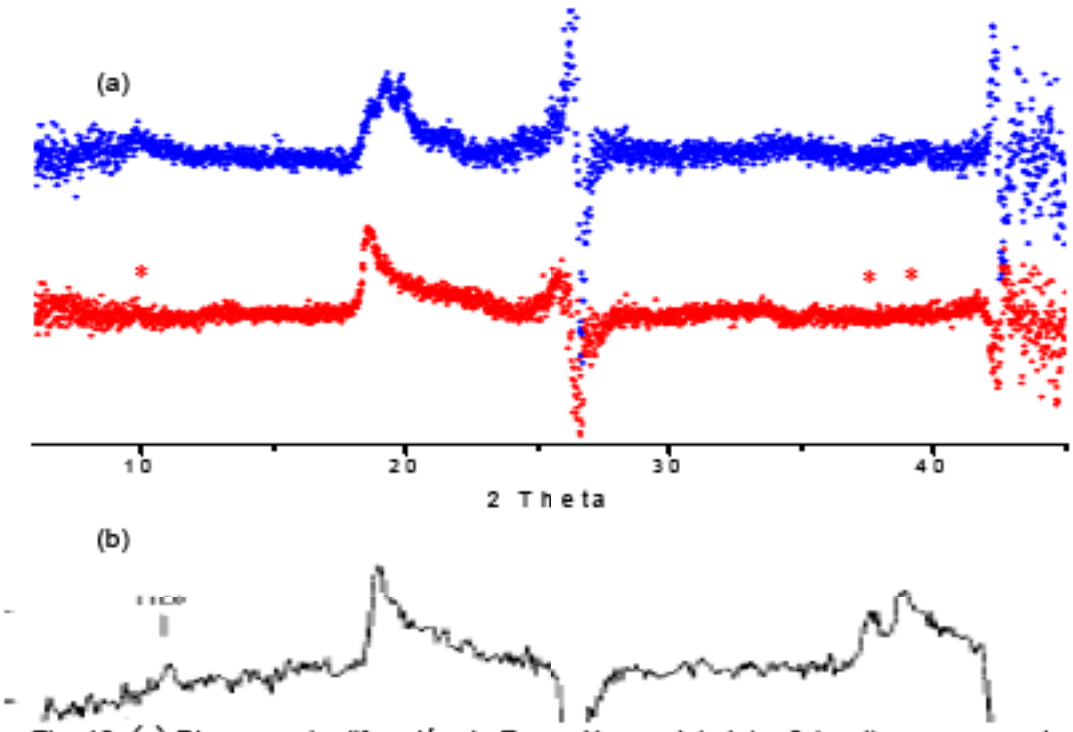


Fig. 16. (a) Diagrama de difracción de Rayos X para 1 (rojo) y 3 (azul) monocapas de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito, obtenidas a 22 C. (b) Diagrama de difracción de neutrones para una monocapa de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito, sacado de la ref. [22].

Con respecto al diagrama azul, correspondiente a un cubrimiento de tres monocapas, debe destacarse la aparición de un mayor número de picos de forma más simétrica, típico de una estructura de mayor dimensionalidad, lo cual es compatible con el rango mayor de cubrimiento empleado en este experimento.

Una vez examinada la capacidad del equipo modificado para obtener diagramas de láminas sólidas bidimensionales adsorbidas, en condiciones similares a las publicadas en la bibliografía, se analiza ahora la variación estructural de ambos sistemas con la temperatura, con el propósito de evaluar el nivel de control que

se tiene sobre esta variable. Para ello, cada sistema se ha calentado desde 22 C hasta 92 C. Se han obtenido diagramas de difracción de Rayos X en el rango 14-24° 2θ cada 5 C. La Fig. 17 muestra el resultado para sistemas con 1 (izquierda) y 3 (derecha) monocapas.

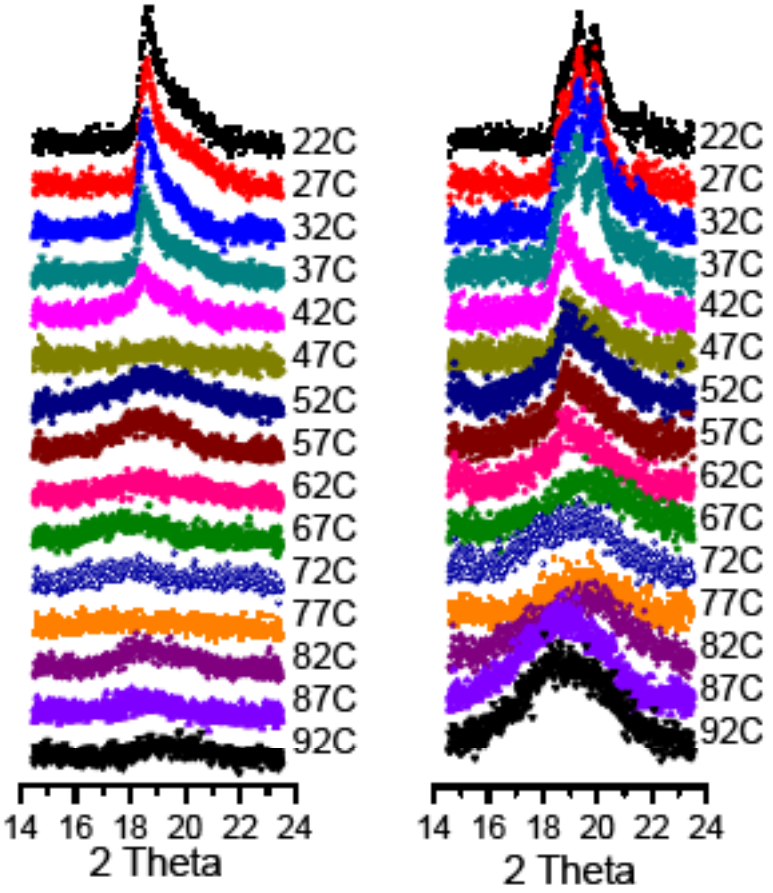


Fig. 17. Diagramas de difracción para rampas de calentamiento cada 5 C para 1 (izquierda) y 3 (derecha) monocapas de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito.

Los diagramas correspondientes a la muestra conteniendo una monocapa, muestran una transición sólido – líquido para material 2D entre 42 C y 47 C. Sin embargo, una observación de los diagramas de difracción obtenidos de la muestra conteniendo tres monocapas muestra un comportamiento más complicado. En primer lugar, el pico simétrico, correspondiente a la fase de mayor dimensionalidad, desaparece a una temperatura cercana a 37 C, observándose más claramente un pico 2D a partir de esa temperatura. Este pico 2D se encuentra presente hasta una temperatura entre 62 C y 67 C, mucho más alta que la observada para el caso de la monocapa aislada, indicando un aumento de la estabilidad de esta monocapa en este nuevo entorno. Así, para esta muestra, los diagramas de difracción obtenidos, sugieren primero una

transición sólido - líquido 3D para la mayor parte de la muestra, aproximadamente a 37 C, y una posterior transición sólido – líquido 2D, para la monocapa sólida, aproximadamente a 62 C.

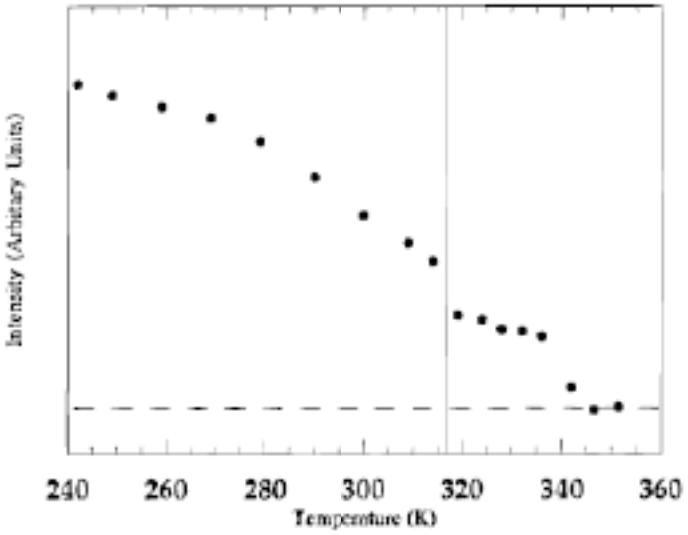


Fig. 17. Dispersión elástica incoherente de neutrones como función de la temperatura para 3 monocapas de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito. La línea vertical indica el punto de fusión para la mayor parte del material y la horizontal discontinua el nivel del fondo [7].

Trabajos previos de dispersión cuasielástica de neutrones están de acuerdo con esta observación [7]. La Fig. 17, sacada de esta referencia, muestra un acuerdo razonable con los experimentos de difracción presentados. Las temperaturas para las dos transiciones en el artículo, a 44 C y 62 C, son muy similares a las obtenidas en los experimentos realizados en la cámara TTK 450.

En resumen, el conjunto de resultados aquí presentados permiten validar la primera de las hipótesis causantes de este trabajo y alcanzar los dos primeros objetivos del mismo, respecto de la posibilidad de obtener diagramas de difracción de láminas sólidas bidimensionales adsorbidas de modo análogo al mostrado en la bibliografía y respecto de la adecuación de la transformación de la cámara TTK450 para este fin. Este último apartado es de interés para proceder al desarrollo del proyecto de construcción de este dispositivo en colaboración con la empresa suministradora, del cual la Universidad de Sevilla contará con los derechos de propiedad intelectual.

SISTEMA Á. DODECANOICO/Á. UNDECANOICO SOBRE GRAFITO

La Fig. 20 incluye el conjunto de diagramas de DRX medidos entre 17 y 22° 2θ en función de la temperatura para el sistema formado por 0,9 monocapas de diferentes composiciones del sistema ácido undecanoico / ácido dodecanoico sobre grafito. Se representan los datos experimentales mediante conjuntos de puntos de color rojizo y las mejores funciones de ajuste a través de líneas continuas azules.

La zona angular explorada contiene el pico 2D más intenso de cada una de las estructuras puras aisladas. La estructura correspondiente al ácido undecanoico descrita en la bibliografía posee una celda rectangular de dimensiones 32,7 x 9,7 Å, grupo espacial 2D de simetría pgg y cuatro moléculas por celda unidad. La estructura correspondiente al ácido dodecanoico se describe a partir de una celda oblicua con valores de a_o 17,9 Å, b_o 9,6 Å y ángulo 100°, grupo espacial de simetría 2D p2 y dos moléculas por celda unidad. Ambos poseen una conformación abierta en zig-zag y disponen sus esqueletos carbonados paralelos a la lámina de grafito. Se incluye una Figura con la representación gráfica de las estructuras [12].

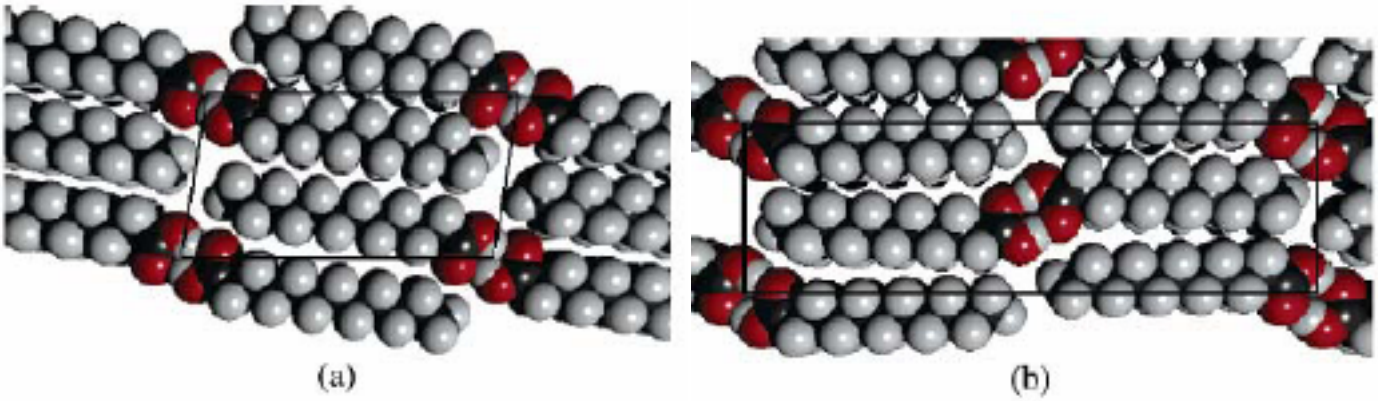


Fig. 19. Ilustración esquemática de las estructuras bidimensionales adsorbidas sobre grafito descritas en [12] para (a) el ácido dodecanoico y (b) el ácido undecanoico

Trabajos previos sobre el comportamiento de este sistema sólo han examinado, a través de medidas calorimétricas, mezclas de ambos compuestos en regimen de alto cubrimiento donde unos 20 mg de grafito se mezclaron con unos 10 mg

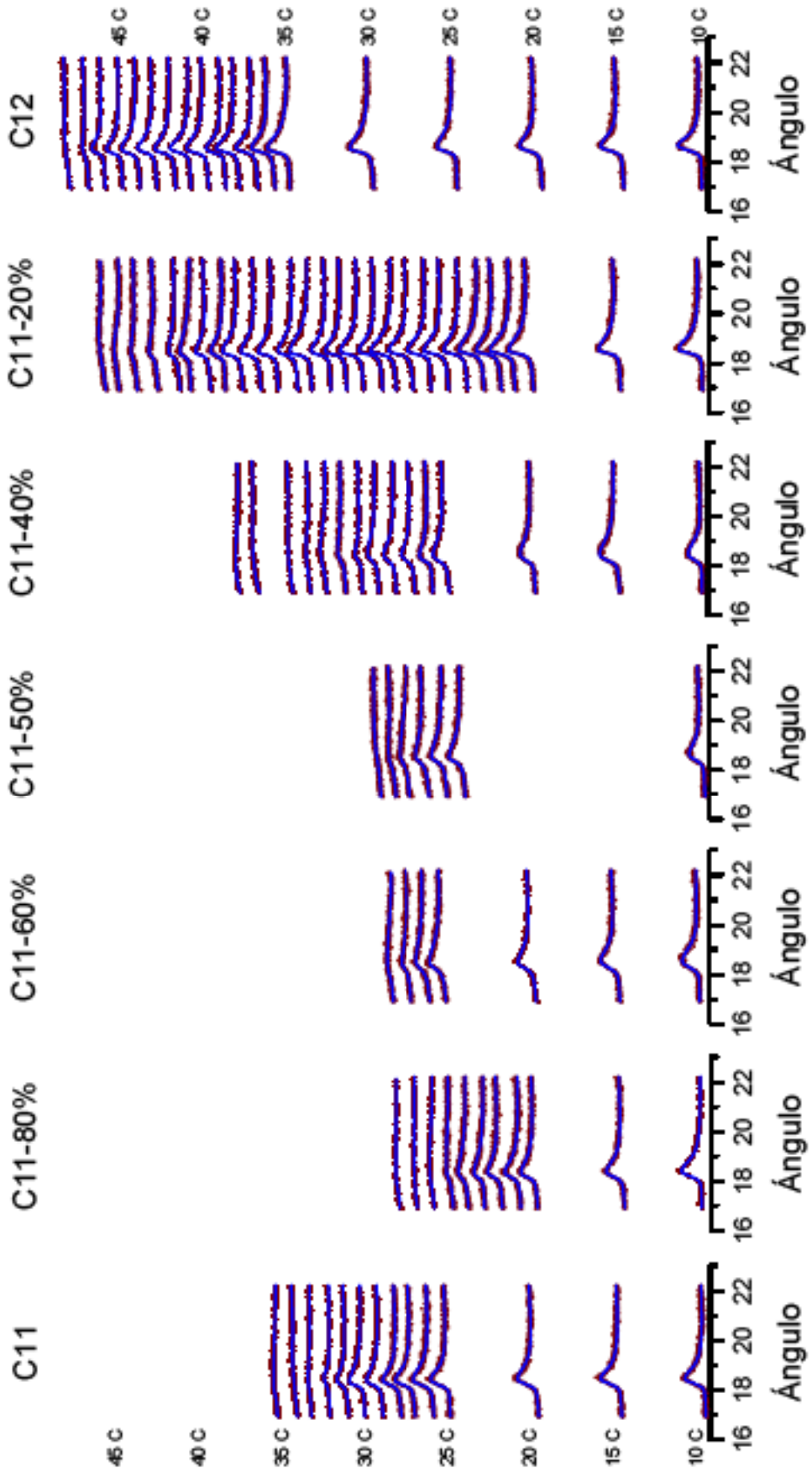


Fig. 20. Diagramas de DRX experimentales (puntos) y funciones de ajuste (líneas)

de las mezclas preparadas de los ácidos. La Fig. 21 muestra el comportamiento observado para la mezcla motivo de estudio.

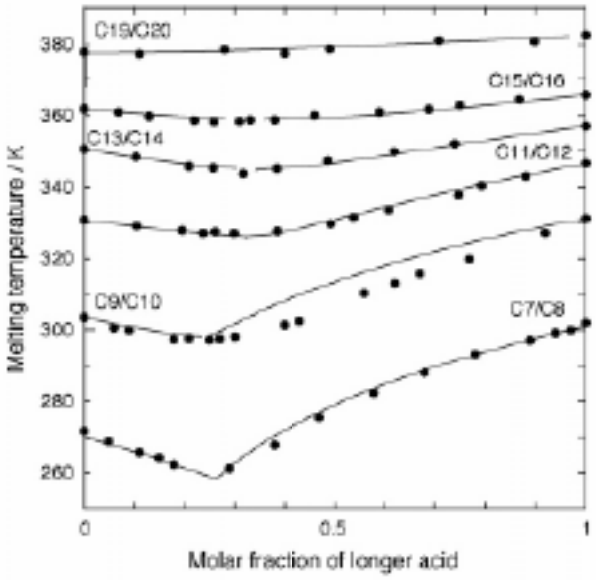


Fig.21. Diagramas de fases para la monocapa de las mezclas de ácido carboxílicos indicadas en condiciones de alto cubrimiento. Sacado de la referencia [23].

Una observación de la Fig. 20 permite hacer un seguimiento del intervalo de estabilidad de la fase sólida 2D en función de la temperatura y de la composición del sistema, para este cubrimiento, lo cual no ha sido descrito previamente.

En primer lugar, se puede identificar una temperatura de fusión para cada una de las composiciones estudiadas a partir de la desaparición del pico 2D en el correspondiente diagrama. Esta información, junto a la extraída de la Figura anterior para un cubrimiento diferente se representa en la Fig. 22, la cual permite realizar dos consideraciones: primero, las temperaturas de fusión encontradas en este trabajo son claramente inferiores a las publicadas para mayores cubrimientos. Ello es coherente con lo observado para sistemas similares. De modo general, el crecimiento de una fase líquida sobre esta monocapa ejerce una presión que estabiliza ésta en un margen mayor de temperatura. Segundo, la reducción de la temperatura de fusión de las mezclas, comparadas con aquéllas mostradas por los sistemas puros es mayor en el caso

de nuestro trabajo y el mínimo se desplaza hacía la zona más rica en ácido undecanoico. Dado que esta reducción se considera una medida del grado de mezcla que se produce entre ambos componentes [23], esta mayor reducción debe considerarse asociada a una disminución en el grado de mezcla del sistema. Ello parece razonable si se tiene en cuenta que en el régimen de alto cubrimiento habrá una competencia por la superficie disponible y un desplazamiento de una fracción de moléculas del ácido de cadena más corta.

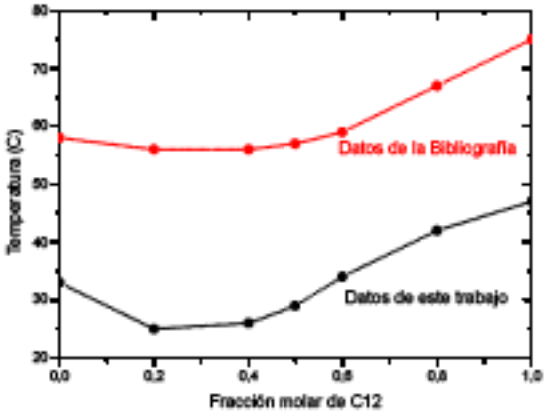


Fig.22. Comparación de las temperaturas de fusión del sistema C11/C12 en función de la composición y cubrimiento.

En segundo lugar, un análisis de la forma y posición del pico de cada diagrama permite extraer información estructural sobre el sistema, complementaria a la anteriormente expuesta. Para ello, la Fig. 23 muestra las curvas de ajuste obtenidas paras los diagramas DRX experimentales obtenidos a 15, 20 y 25 C, en los que existe, fundamentalmente, una señal clara asociada a material sólido bidimensional adsorbido.

La evolución de las señales para una misma composición, conforme se varía la temperatura, no ofrece diferencias acusadas. Su observación sólo indica un muy ligero ensanchamiento y desplazamiento de la señal debido la dilatación asociada al aumento de la temperatura. Ello es más visible en el caso de la muestra con fracción molar de ácido dodecanoico 0,2, dado que comienza, de manera clara, la fusión. Sin embargo, el estudio de la variación de la señal respecto de la composición detecta una variación más significativa. Es observable, de una parte, una modificación de la posición del máximo del pico, conforme se varía la composición. Asimismo, la intensidad de las señales

intermedias disminuye y la anchura aumenta respecto de las observadas para las composiciones correspondientes a las fases puras.

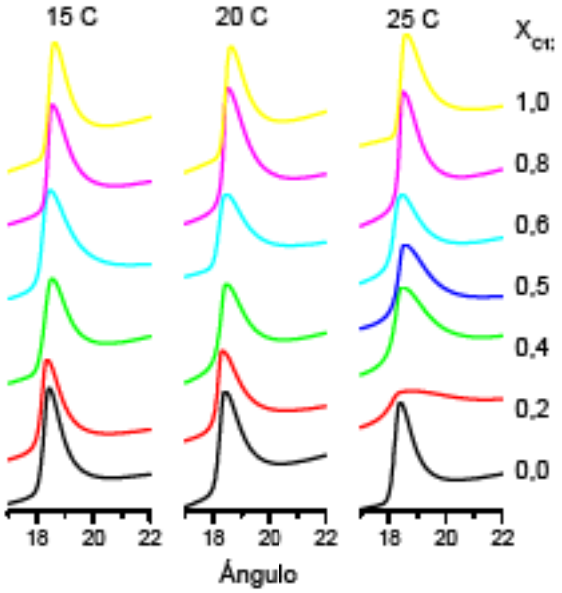


Fig.23. Curvas de ajustes de la señal registrada en los DRX del sistema undecanoico dodecanoico sobre grafito, para las composiciones y temperaturas indicadas.

Este último aspecto es particularmente interesante e indica un considerable grado de separación de fases. Si el sistema estuviera compuesto por una única fase cristalina formada por una disolución de los componentes, la posición del pico se iría desplazando proporcionalmente a la composición de un extremo a otro con unos parámetros de forma de pico similares, de acuerdo con la ley de Vegard. Los datos experimentales se ajustan mejor a combinaciones lineales de los picos correspondientes a las fases puras, lo cual provoca un ensanchamiento de la señal y una disminución de la intensidad máxima del pico.

En consecuencia, los resultados incluidos en esta segunda parte de esta sección validan la segunda hipótesis de este trabajo y logra cumplimentar el tercer objetivo del proyecto, en cuanto al estudio de un sistema binario en condiciones no descritas en la bibliografía. Ello permite afirmar que la transformación y puesta en marcha del equipo D8C de CITIUS para el estudio de interfases se ha concluido con éxito y que el equipo se halla disponible para realizar este tipo de medidas dando servicio a la comunidad científica interesada.

7. CONCLUSIONES

1. La transformación realizada en la cámara TTK450 permite la colocación adecuada de muestras para ser medidas mediante difracción de rayos X en configuración óptica de transmisión. El control de las condiciones experimentales de la muestra –temperatura, presión, composición de la atmósfera de la cámara- posee una precisión similar a la que se posee con la configuración comercial de la cámara.
2. Se ha validado la reproducibilidad y coherencia de los resultados obtenidos con dicha configuración. En concreto, las medidas obtenidas a partir del sistema ácido dodecanoico / grafito, en régimen tanto de submonocapa como de multicapa, son comparables a las realizadas en otros instrumentos y publicadas en la bibliografía.
3. El sistema binario ácido undecanoico-ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito, en régimen de submonocapa muestra una reducción considerable del punto de fusión para diversas composiciones. El comportamiento mostrado demuestra una reducida tendencia de mezclado, siendo ésta menor que la observada para el régimen de multicapa.

8. BIBLIOGRAFÍA

[1] M.A. Castro y R.K. Thomas. Surf. Sci, 399 (1998) 212-218.

[2] N.P. Cheah, L. Messe y S.M. Clarke. J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 4466-4469.

[3] N.P. Cheah, L. Messe y S.M. Clarke. J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 23853-23859.

[4] M.A. Castro, S.M.Clarke, A. Inaba, R.K.Thomas y T. Arnold. J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 10528-10534.

[5] S.M.Clarke, A. Inaba, T. Arnold y R.K.Thomas. J. Therm. Anal. Calorim., 57 (1999) 641-651.

[6] M.A. Castro, S.M.Clarke, A. Inaba, R.K.Thomas y T. Arnold. Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001) 3774-3777.

[7] M.A. Castro, S.M.Clarke, A. Inaba, R.K.Thomas. J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 8878-8882.

[8] M.A. Castro, S.M.Clarke, A. Inaba y R.K.Thomas. Physica B, 241-243 (1998) 1086-1088.

[9] M.D. Alba, M.A. Castro, S.M.Clarke y A. Perdigón. Solid State Nucl. Magn. Reson., 23 (2003) 174–181.

[10] T. Arnold, C.C. Dong, R.K.Thomas, M.A. Castro, A. Perdigón, S.M. Clarke y A. Inaba. Phys Chem Chem Phys., 4, (14) (2002) 3430-3435.

[11] T. Arnold, C.C. Dong, R.K.Thomas, M.A. Castro, S.M. Clarke y A. Inaba. Phys Chem Chem Phys., 4, (2) (2002) 345-351.

[12] A.K. Bickerstaffe, N.P. Cheah, S.M. Clarke, J.E. Parker, A.Perdigon y L. Messe. J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 5570-5575.

[13] C.L. Claypool, F. Faglioni, W.A. Goddard, H.B. Gray, N.S. Lewis, y R.A. Marcus. J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 5978-5995.

[14] Y.H.Yeo, *G.* C. McGonigal y D.J. Thomson. Langmuir, 9 (1993) 649-651.

[15] N. Miyashita, H. Mohwald, y D.G. Kurth. Chem. Mater., 19 (2007) 4259-4262.

[16] C.W. Mowforth, T. Rayment y R.K. Thomas. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 82 (1986) 1621-1634.

[17] A.J.Groszek. Proc. Roy. Soc. Lond. A, 314 (1970) 473-498.

[18] TTK 450. Low-Temperature Chamber. Instruction Manual. Anton Paar. 1998.

[19] PNT.D8C.02-REV.00 ALINEACIÓN VERTICAL DE LA CÁMARA TTK 450. Laboratorio de Rayos X, CITIUS.

[20] PNT.D8C.03-REV.00 ALINEACIÓN DEL CERO DE LA CÁMARA TTK 450. Laboratorio de Rayos X, CITIUS.

[21] B.E. Warrem. Phys. Rev., 59 (1941) 693-698.

[22] M.A. Castro, S.M.Clarke, A. Inaba, C.C. Dong y R.K.Thomas. J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 777-781.

[23] A.K. Bickerstaffe y S.M. Clarke. Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 298 (2007) 80–82.