

Análisis de Raman de la Interacción de Polianilina-Carbono

Raman Analysis of Polyaniline-Carbon Black Interaction

Roberto Arceo-Reyes¹

RESUMEN

Se presenta un estudio del análisis de raman de polianilina en carbono en porcentajes diferentes, así como la absorción obtenida de seis muestras diferentes. Un estudio de los modos vibracionales de Raman es superficialmente discutido. Esta investigación se llevó a cabo en el periodo comprendido de enero a mayo de 2005 en el laboratorio de física de la Universidad Estatal de Nuevo México. Se utilizó el Espectrómetro Lambda de 20 UV/Vis para medir la absorción y el análisis de Raman fue realizado usando el microscopio Raman. Los resultados obtenidos son presentados en gráficas y en éstas se observa cómo los picos se distribuyen tanto como la presencia de carbono es incrementada en las muestras. Se concluye que cuanto más es la concentración de carbono en las muestras, los picos son más prominentes.

Palabras clave: Estructura vibracional y rotacional, Espectros infrarrojos y Raman, Espectros Raman y Rayleigh

ABSTRACT

We present a study of the raman analysis of polyaniline in carbon black in different percentages as well as the absorption obtained in six different samples. A study of the Raman vibrational modes is briefly discussed. This research work was carried out period January to May of 2005 in the physics laboratory of the New Mexico State University. The Lambda 20 UV/Vis Spectrometer was used to measure the absorption, and for the Raman analysis the Raman microscope was used. The results obtained are presented in graphics which show that the peaks are distributed as the presence of carbon is increased in the samples. We conclude that as the concentration of carbon is increased in the samples the peaks are more prominent.

Keywords: Vibrational and rotational structure, infrared and Raman spectra, Raman and Rayleigh spectra

INTRODUCCIÓN

A. Dispersión de Raman

Espectroscopía Raman está basada en el efecto Raman, el cual es la dispersión inelástica de fotones en moléculas. Este efecto fue descubierto por un físico indio en 1928. En este proceso los fotones interactúan con las moléculas para inducir transiciones entre estados de energía. Gran parte de los fotones son dispersados elásticamente, este proceso es llamado dispersión de Rayleigh. En la dispersión de Rayleigh, el fotón emitido tiene la misma longitud de onda que el fotón absorbido, esto significa que no hay pérdida de energía del fotón incidente en la colisión molécula-fotón. Por otro lado, en la dispersión de Raman, las energías de los fotones incidentes dispersados son diferentes. Sobre esta clase de dispersión sólo una pequeña fracción de los fotones incidentes es involucrada: alrededor de 1 a 107 fotones. Las aplicaciones de la espectroscopía Raman se realizan desde un análisis de estructura en ciencia de materiales, hasta la investigación de modos vibracionales en moléculas orgánicas e inorgánicas. De igual manera que la espectroscopía infrarroja de Raman (IR), la espectroscopía es también usada para los mismos propósitos. La naturaleza comple-

mentaria del Infrarrojo (IR) y la espectroscopía Raman, permiten un mejor entendimiento de la estructura molecular vibracional, cuando ambas técnicas sean usadas (McCall et al., 1990).

B. Polianilina

Los polímeros conductores son de interés debido a los estados electrónicos y por sus altas conductividades que se alcanzan sobre dopaje (Genies, Boyle, Lapkowski & Tsintavis, 1990). La polianilina es uno de los más versátiles polímeros conjugados, su estructura básica existe en tres estados: el estado base completamente reducido del polímero leucoemeraldina y los dos estados de oxidación de la cadena básica, el completamente polímero pernigranilina oxidado y el nivel intermedio de oxidación del polímero base de la emeraldina. En este experimento hemos usado el polímero base de la emeraldina (Zuo, Angelopoulos, MacDiarmid & Epstein, 1989), cuya estructura química es mostrada en la Figura 1.

La protonación de la base de la emeraldina resulta en formación del polímero conductor de la emeraldina.

Esta variedad de polianilina es basada del quinoide y moléculas bencénicas; sus estructuras son mostradas en la Figura 2.

¹ Centro de Estudios en Física y Matemáticas Básicas y Aplicadas. Universidad Autónoma de Chiapas. 4a. Oriente Norte No. 1428, entre 13a. y 14a. Norte, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, C.P. 29000. Correo-e: roberto.arceo@unach.mx

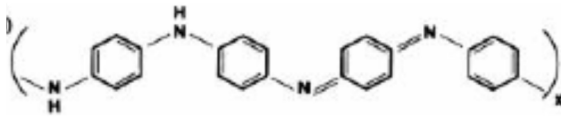


Figura 1. Estructura química del polímero base de la emeraldina

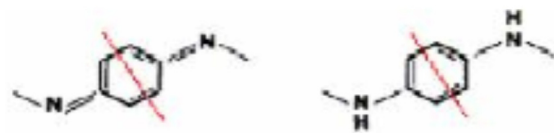


Figura 2. Quinoide (izquierda) y benceno (derecha). Se observa la simetría reflectiva a lo largo de la línea central.

El polímero base de la emeraldina es obtenido por una alternación periódica de las últimas dos moléculas acotadas a través de la molécula C₆H₄.

MATERIALES Y MÉTODOS

Este experimento fue realizado usando seis muestras de polianilina (PANI) con concentraciones diferentes de carbono (CB). Estas muestras fueron preparadas usando la solución cloroformo-polianilina-carbono, donde las concentraciones de CB fueron 0 mg, 0.12 mg, 0.3 mg, 0.6 mg, 0.9 mg y 1.2 mg sobre la muestra 1, 2, 3, 4, 5 y 6, respectivamente. Las muestras en preparación consistieron en colocar gotas de la solución sobre los seis diferentes cristales, y permitiendo secarse en un ambiente vacío. Este procedimiento fue repetido varias veces hasta que el material fue acumulado. El cloroformo fue usado como un elemento principal para permitir la manipulación del compuesto. Después de que la solución secó, no se esperan trazas de cloroformo en las muestras.

El análisis de Raman de estas muestras es permitido usando la "inVia Raman microscope plus enclosure" con una exposición de tiempo de 20 segundos, 20 acumulaciones escaneando y 0.1 por ciento de potencia láser. Esta programación en el microscopio Raman fue la misma para todas las muestras, desde que la misma programación permitió un buen escaneo de las muestras. Este análisis de Raman fue permitido en el rango de Raman de 100 a 2 000 cm⁻¹ para todas las muestras.

Estas muestras fueron analizadas con una longitud de onda de 514.5 nm. También fueron realizadas tres medidas para crear un mejor resultado con diferentes longitudes de onda de 748 nm.

Finalmente, las seis muestras con diferentes concentraciones de carbono en PANI, fueron

medidas en un Espectrómetro Lambda de 20 UV/Vis (espectrómetro visible ultravioleta). Esto fue realizado para medir la absorción en contra de la longitud de onda, en el rango de 200 nm a 1 000 nm.

El efecto Raman fue originalmente observado en 1928. Este es debido a la interacción del campo eléctrico de la radiación incidente con la materia, es decir con una molécula. El campo eléctrico puede inducir un momento dipolar eléctrico en la molécula, dado por

$$P = \sigma E_i \quad (1)$$

donde σ es la polarizabilidad de la molécula y P es el momento dipolar inducido. El tiempo variante del campo eléctrico de la radiación incidente tiene la forma

$$E_i = E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (2)$$

Para moléculas vibrando, la polarizabilidad es también un tiempo variante y depende de la frecuencia vibracional de la molécula, ν_{vib}

$$\sigma = \sigma_0 + \nu_{vib} \cos(2\pi\nu t) \quad (3)$$

la multiplicación y simplificación de (2) y (3) produce un término cruzado de la forma:

$$\frac{1}{2}\nu_{vib}E_0 [\cos 2\pi t(\nu_i + \nu_{vib}) + \cos 2\pi t(\nu_i - \nu_{vib})] \quad (4)$$

Este término, en el momento dipolar inducido, representa luz que puede ser dispersada en energías altas y bajas, en la dispersión elástica de Rayleigh de los fotones incidentes.

Cuando los fotones incidentes colisionan con las moléculas de las tres situaciones diferentes que pueden ocurrir en las muestras analizadas, observando la energía de los fotones dispersados; a) la energía de la radiación dispersada es menor que la radiación incidente (línea de Stokes), b) la colisión puede ser totalmente elástica y los fotones dispersados tienen la misma energía (dispersión de Rayleigh) y c) la energía de la radiación dispersada es más que la radiación incidente (línea anti-Stokes). El incre-

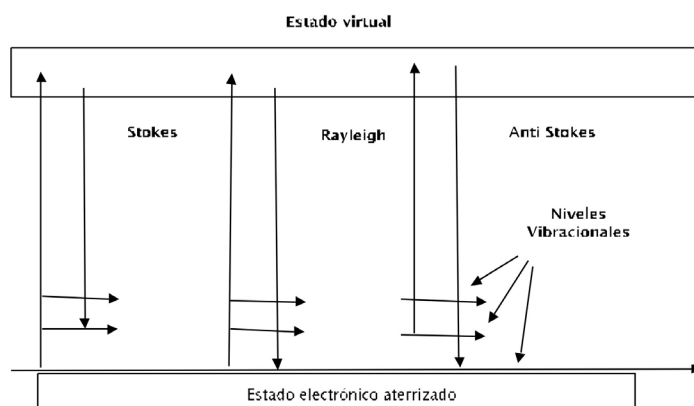


Figura 3. Diferencia de energía de los fotones dispersados debido a los modos vibracionales de la molécula.

mento o decremento de energía de excitación (colisión molécula-fotón) es relacionada con la energía vibracional, espaciada en el estado base electrónico de la molécula, y por consiguiente, el número de ondas de las líneas de Stokes y anti-Stokes, es medido directo de las energías vibracionales de la molécula. En la Figura 3 son ilustradas estas tres situaciones.

En espectroscopía Raman (también IR), lo que es relevante es la diferencia de energía de los fotones incidentes y dispersados; en este camino, esta energía es asociada al modo vibracional de la molécula. Hemos dicho que ambos IR y espectroscopía Raman miden las energías vibracionales de las moléculas, pero ellas permiten las mismas preguntas basadas sobre los parámetros. Para dispersión IR el momento dipolar del blanco de la molécula cambió, mientras que la polarizabilidad de la molécula es esperada a cambiar para dispersión Raman. Desde que ambas son dependientes de los modos vibracionales de la molécula, entonces la espectroscopía Raman complementa a la espectroscopía IR.

La espectroscopía infrarroja permite caracterizar vibraciones en moléculas, midiendo la absorción de luz de ciertas energías, que corresponde a la excitación vibracional de la molécula, de estados relajados a excitados. No todos los modos normales de vibración pueden ser excitados por radiación infrarroja (Clark & Hester, 1991; Colthup, Daly & Wiberley, 1990).

Desde que la espectroscopía Raman es fuertemente dependiente de las vibraciones moleculares, es crucial remarcar que los modos normales de vibración en una molécula pueden ser afectados por otros tipos de movimiento, tal como movimiento de estiramiento entre dos átomos acotados, movimiento de doblez entre tres

átomos conectados por dos enlaces, modos de deformación fuera del plano que cambian una estructura planar en una no planar.

Este efecto vibracional intrínseco tiene una importante influencia sobre la longitud de luz dispersada. Un factor crucial en espectroscopía Raman experimental, es la fuente de fotones, las cuales pueden ser un láser monocromático, el más comúnmente usado es el láser Ar-ion.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de Raman para las seis muestras fue realizado en el rango 100 a 2 000 cm^{-1} con las configuraciones del microscopio Raman, expuesto en la sección "Materiales y Métodos", y con una longitud de onda de 514.5 nm; Figura 4.

Los picos localizados en 1 150, 1 475 y 1 600 cm^{-1} , se distribuyen tanto como la presencia de CB es incrementada en las muestras. En este experimento, la cantidad de material de las muestras tiene cambios en la intensidad Raman, para cada una de las muestras analizadas. Este hecho es importante, justamente como en el caso cuando uno observa la intensidad Raman como función de la cantidad de material, siendo analizada o cuando uno mantiene constante esta cantidad en todas las muestras.

En este experimento la cantidad de material analizada es arbitraria; por consiguiente, la intensidad Raman es irrelevante para esta materia. La meta de este experimento es observar algún cambio en el espectro Raman, esto se logra incrementando la concentración de CB en las muestras.

En la Figura 5 se muestra el mismo análisis pero la longitud de onda del láser cambia a 748 nm. Esto es realizado para obtener una mejor

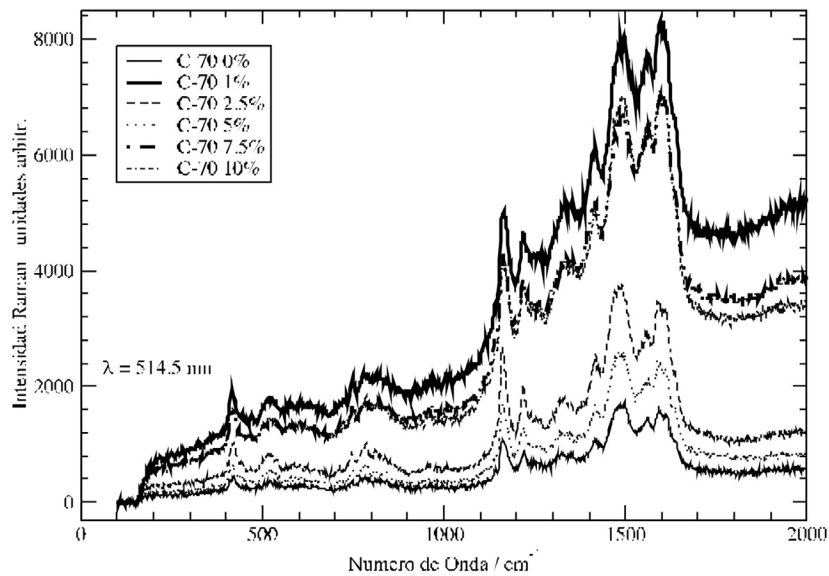


Figura 4. Espectros Raman para las muestras en longitud de onda de 514.5 nm.

resolución y eliminar posibles deformaciones. Este cuadro tiene justamente tres concentraciones (5, 7.5 y 10% de CB). En esta figura es más fácil observar la distribución de los picos más prominentes localizados en 1 150 y 1 475 cm^{-1} .

El pico en 1 475 cm^{-1} es relacionado directamente a límites N-H, desde la distribución del pico en 1 418 cm^{-1} para 100% de polianilina, se hace más notorio cómo la concentración de carbono (CB) es incrementada en las muestras. Una vez que el carbono es mezclado a PANI, las moléculas de CB se hacen acotadas a moléculas

N-H, y átomos N vía un acotamiento doble C=N, Figura 6. Esto cambia los modos vibracionales de la molécula N-H, y otras moléculas también. Como un resultado de esto, un estiramiento o doblez ocurre en moléculas adyacentes, cambiando sus propiedades vibracionales y creando una distribución del pico observado sobre pura PANI (Kuzmany, Mehring & Roth, 1985).

En la Figura 6 están representados los modos vibracionales de N-H, los cuales corresponden a 1 475 cm^{-1} . La molécula N-H es la parte más débil de este compuesto; debido a la valencia N, es posible establecer una interacción química

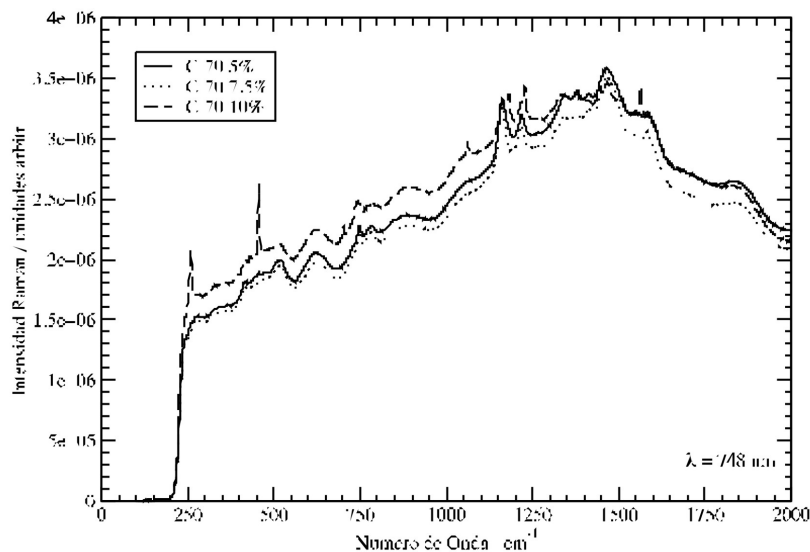


Figura 5. Espectros Raman para tres muestras en longitud de onda de 748 nm.

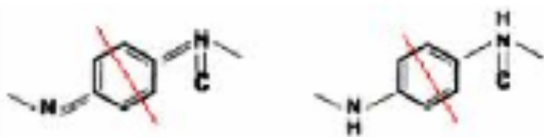


Figura 6. Enlazamiento de carbono a moléculas N-H y átomos de N vía enlace doble.

entre una molécula externa y la molécula N-H rellenándose, en este camino las valencias del átomo N son disponibles.

En otras palabras, el átomo N con sus valencias disponibles es una liga al potencial de otras moléculas.

El origen del pico 1 475 cm^{-1} es causado por el rompimiento de simetría en la estructura del quinoide. La molécula C=N es la principalmente afectada, primeramente en el anillo del quinoide. Esta situación es mostrada en la Figura 6 (izquierda). N átomos que han sido doblemente enlazados a C átomos son más firmemente enlazados, y requieren más energía para excitar sus enlaces. Desde que la longitud de onda y la energía son inversamente proporcionales, esto causará un cambio del pico a la izquierda. El enlace sobre N átomos que no están enlazados a un nuevo carbono están relajados, éstos cambian el pico a la derecha. También se nota que en el caso de la estructura del quinoide, cuando C es añadido, existen más enlaces C=N, y por consiguiente más contribuciones a la intensidad relativa asociada a las moléculas C=N. Por esta razón, la intensidad relativa al pico en 1475 cm^{-1} incrementa tanto como la cantidad de carbono es incrementado.

En la gráfica siguiente mostramos los datos obtenidos del espectrómetro UV VIS en el rango de 200 nm a 1 000 nm.

En la Figura 7 se observa que la absorción (Phillips, Yu, Cao & Heeger, 1989) cambia con las diferentes concentraciones de carbono, y también es apreciado que el cambio no es uniforme. Para 10% de CB la absorción es la más alta, y la inferior corresponde a la concentración de 5%.

CONCLUSIONES

El análisis de Raman muestra el surgimiento de los más prominentes picos observados en PANI pura; se incrementan cuando la concentración de carbono es incrementada. El surgimiento de estos picos significa que existe una degeneración en los modos vibracionales de la molécula. La interacción química de PANI con carbono es altamente originada por los átomos de nitrógeno, desde que ellos proporcionan las valencias disponibles que el carbono necesita para obtener los enlaces al reposo de la cadena molecular, y cambia de esta manera la conductividad, espectro de absorción, entre otras propiedades de este compuesto.

Con el cambio de la longitud de onda de 514.5 nm a 748 nm en el microscopio Raman, los picos obtenidos son observados con una mejor resolución y los más prominentes son localizados en 1 150 y 1 475 cm^{-1} .

Finalmente, la gráfica obtenida con el espectrómetro UV/VIS de 1 000 nm a 200 nm, muestra que la absorción está cambiando debido a las diferentes concentraciones usadas en cada muestra analizada (el porcentaje de carbono está variando).

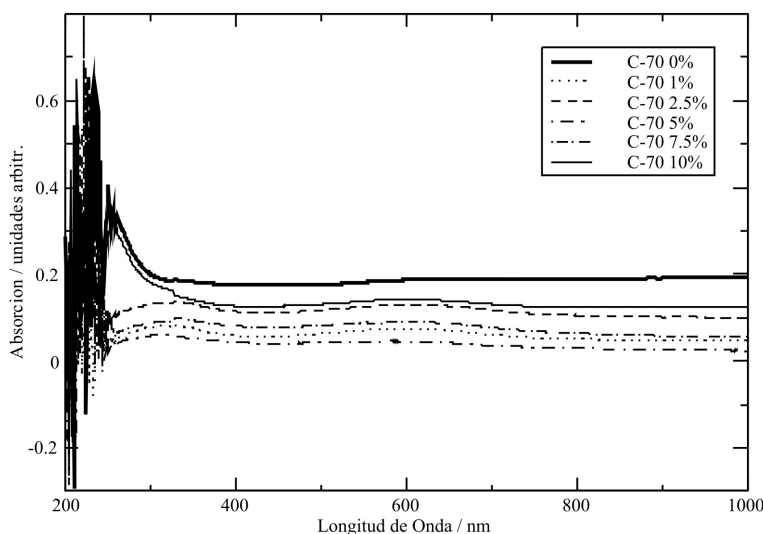


Figura 7. Datos del espectrómetro UV/VIS de 200 nm a 1 000 nm.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Departamento de Física de la Universidad Estatal de Nuevo México (NMSU) por las facilidades otorgadas en el laboratorio. También agradezco al Programa de Mejoramiento de Profesores (PROMEP), por el apoyo otorgado en el proyecto PROMEP/103.5/10/7735.

REFERENCIAS

Clark, R.J.H. & Hester, R.E. (1991). *Spectroscopy of Advanced Materials*. New York: John Wiley and Sons.

Colthup, N.B., Daly, L.H. & Wiberley, S.E. (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Boston: Academic Press.

Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M. & Tsintavis, C. (1990). Polyaniline: A Historical Survey. *Synth. Met.*, 36, 139-182.

Kuzmany, H., Mehring, M. & Roth, S. (1985). *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*. Berlin: Springer-Verlag.

McCall, R.P., Ginder, J.M., Leng, J.M., Ye, H.J., Manohar, S.K., Masters, J.G. et al. (1990). Spectroscopy and defect states in polyaniline. *Phys. Rev. B*, 41, 5202-5213.

Phillips, S.D., Yu, G., Cao, Y. & Heeger, A.J. (1989). Spectroscopy and transient photoconductivity of partially crystalline polyaniline. *Phys. Rev. B*, 39, 10702-10707.

Zuo, F., Angelopoulos, M., MacDiarmid, A.G. & Epstein, A.J. (1989). Ac conductivity of emeraldine polymer. *Phys. Rev. B*, 39, 3570-3578.