

61  
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

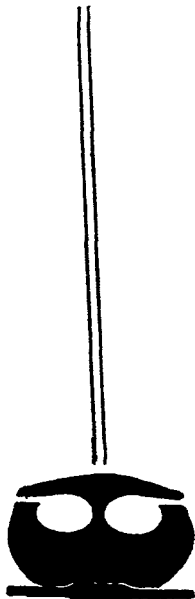
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

OBSERVACION DIRECTA DE MONOCAPAS DE  
LANGMUIR MEDIANTE MICROSCOPIA DE  
ANGULO DE BREWSTER

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A :  
ALEJANDRA GARCIA FRANCO



México, D. F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

<b>Presidente</b>	Prof. Natalia Elvira de la Torre Aceves
<b>Vocal</b>	Prof. Miguel Antonio Costas Basin
<b>Secretario</b>	Prof. Rolando Castillo Caballero
<b>1er. suplente</b>	Prof. Luis Alberto Vicente Hinestroza
<b>2do. suplente</b>	Prof. Alma Rosa Garcia Charreton

### **Sitio donde se desarrolló el tema**

Laboratorio de Fluidos Complejos  
Departamento de Física Química  
Instituto de Física  
Universidad Nacional Autónoma de México


### **ASESOR**



---

Dr. Rolando, C. Castillo Caballero

### **SUSTENTANTE**



---

Alejandra Garcia Franco

**El infierno de los vivos no es algo por venir, hay uno, el que ya existe aquí, el infierno que habitamos todos los días, que formamos estando juntos. Hay dos maneras de no sufrirlo. La primera es fácil para muchos: aceptar el infierno y volverse parte de él hasta el punto de dejar de verlo. La segunda es riesgosa y exige atención y aprendizaje continuos: buscar y saber quién y qué en medio del infierno, no es infierno, y hacer que dure, y dejarle espacio.**

**Italo Calvino**

**A mis papás, por todo su amor y su apoyo**

**A Mariana, por la esperanza**

## GRACIAS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la maravillosa experiencia.

Al Dr. Rolando Castillo por su guía y apoyo durante la realización de esta tesis.

Al M. en C. Salvador Ramos por su apoyo y asesoría técnica en este proyecto.

A mi familia (toda, entera) por su amor, alegría, apoyo: por todo.

A Varinia, a Marcela y a Cynthia por tanto.

A toda la "banda" por todas las risas, todos los viajes y todas las enseñanzas.

A Alexander por su amor y toda su paciencia.

... y ya.

## ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Objetivos	4
3. Monocapas Insolubles en la Interfase Aire-Agua	6
3.1 Preparación de la Monocapa	7
3.1.1 Formación de la Monocapa	7
3.1.2 Sub fase	8
3.1.3 Palangana de Langmuir y Barreras	8
3.1.4 Procedimientos Generales	10
3.2 Medición de la Presión Superficial	12
3.2.1 El Método de Wilhelm	13
3.3 Interpretación de Isotermias	16
3.4 Diagramas de Fases	19
3.5 Transferencia de la Monocapa a un Sustrato Sólido	23
3.6 Aplicaciones	25
4. Microscopia de Ángulo de Brewster	28
4.1 Fundamentos Teóricos	29
4.1.1 Polarización	29
4.1.2 Polarización por Reflexión Ángulo de Brewster	32
4.2 Instalación del Microscopio	39
5. Método Experimental	44
5.1 Ambiente de Trabajo	44
5.2 Palangana	44
5.3 Sub fase	45
5.4 Reactivos	46
5.5 Microscopio de Ángulo de Brewster	46
5.6 Procedimientos Generales	49
6. Análisis de Resultados	52
6.1 Descripción de las Isotermias y de las Texturas	52
6.1.1 Ácido Pentadecanoico	53
6.1.2 Ácido Estearico	62
6.1.3 Ácido Nonadecanoico	67
6.1.4 Ácido Araquico	70
6.1.5 Efecto de la Temperatura en la Textura	72
6.1.6 Efecto de la Velocidad de Compresión en la Textura	73
6.2 Reproducibilidad de las Isotermias	74
6.3 Diagramas de fases	79
7. Conclusiones	87
8. Perspectivas de trabajo	88
9. Bibliografía	90

## 1. INTRODUCCIÓN

La propagación de aceite en agua es un fenómeno conocido desde épocas antiguas, pescadores y marineros lo usaban para calmar la superficie del agua. La primera observación científica de este fenómeno fue hecha por Benjamin Franklin en 1774 [1].

El estudio moderno de este fenómeno comienza con los experimentos de Agnes Pockels (una científica amateur) en Alemania en 1882. La señorita Pockels demostró que las películas de aceite en agua podían ser confinadas mediante barreras hasta un área de  $20 \text{ \AA}^2$  [4]. Posteriormente, en 1899, Rayleigh propone que las películas así formadas son monomoleculares [1], demostró también que estas monocapas pueden ser detectadas debido a una reducción en la tensión superficial y que podían manipularse cambiando el área de la superficie acuosa [2].

En 1917, Irving Langmuir introdujo un aparato mediante el cual se podía medir la reducción en la tensión superficial provocada por la película de aceite, relacionó los resultados de sus experimentos con los tamaños y formas de las moléculas así como con su orientación en la interfase [1]. En 1919, descubrió que retirando lentamente una superficie de vidrio inmersa en una superficie de agua cubierta por una película de aceite, la superficie emergía seca y cubierta por la película. Los experimentos de Langmuir fueron utilizados para comprobar las ideas de orientación molecular en la superficie y fuerzas intermoleculares que entonces eran desarrolladas tanto por él como por Harkins [3]. Con estos experimentos se confirmó que las películas eran monomoleculares y se logró explicar porque distintos tipos de moléculas forman (o no) distintos tipos de películas.



La década de 1929 hasta el comienzo de la II Guerra Mundial fue testigo del florecimiento de la investigación de monocapas [3]. En este periodo las mediciones de potenciales de superficie y viscosidad se volvieron herramientas importantes en la determinación de la estructura de las películas monomoleculares. Adam, Harkins y Rideal fueron investigadores sobresalientes en esta época, ellos lograron determinar las propiedades de una amplia diversidad de materiales [4]. Desde 1945 la investigación sobre monocapas ha continuado a lo largo del mundo pero con mucho menos intensidad.

En 1934, cuando Katharine Blodgett (estudiante de Langmuir) anunció su descubrimiento de que sucesivas inmersiones de una superficie de vidrio en la monocapa formaban películas multicapas, ahora conocidas como películas de Langmuir-Blodgett [1], se abrió un nuevo campo de estudio que fue abandonado debido en gran parte a la II Guerra Mundial.

El periodo moderno de la investigación en películas de Langmuir-Blodgett (LB) data de los años 70's con el trabajo de Kuhn y su grupo. No es ninguna coincidencia que este periodo fuera también el inicio de la revolución microelectrónica. Kuhn y sus colaboradores demostraron que la deposición mediante la técnica LB era capaz de ordenar moléculas en una estructura funcional muy bien definida [2].

Las películas monomoleculares, cuyo espesor va de pocos nanómetros (una monocapa) hasta varios cientos de ellas, ofrecen muchísimas promesas de aplicaciones tecnológicas, por lo que la investigación científica posterior dentro de este campo será fructífera. Muchos aparatos ópticos y electrónicos, actualmente incorporan estructuras que

se encuentran dentro de este intervalo de espesores o cerca de él, las películas delgadas han sido propuestas para reemplazar algunas de estas partes. Así mismo, las membranas biológicas tienen una enorme variedad de funciones, lo que ha hecho que muchísimos se encuentren tratando de sintetizar películas delgadas análogas a ellas [22]. El futuro para estas películas radica principalmente en diseñar películas ordenadas capaces de realizar funciones nuevas y especializadas.

## 2. OBJETIVOS

En la actualidad, el estudio de las monocapas formadas en la interfase aire-agua es muy común en todo el mundo, de hecho, este campo ha resurgido en los últimos años debido a la introducción de técnicas muy novedosas que permiten conocer la naturaleza microscópica de la monocapa así formada.

No existen, sin embargo, muchos trabajos confiables y cuyos resultados sean reproducibles dentro de este tema. En este trabajo se pretende hacer un estudio exploratorio de las monocapas que forman distintos ácidos grasos de cadena larga entre  $C_{14}$  y  $C_{26}$ , tanto para obtener datos termodinámicos sobre las transiciones de fase así como para determinar las mejores condiciones en las que se deben realizar estos experimentos. Así mismo, se utilizará un microscopio de ángulo de Brewster para determinar las texturas de las distintas fases y corroborar los datos obtenidos mediante las isotermas de presión superficial vs área.

El estudio consiste en tres partes principales: 1) obtención de isotermas a una temperatura fija y distintas velocidades de compresión, esto con el fin de saber si ésta es una variable importante en la obtención de una monocapa uniforme y determinar su efecto, 2) obtención de isotermas de varios ácidos a tres distintas temperaturas, se sabe que la temperatura tiene una fuerte influencia sobre el diagrama de fases de la monocapa, por lo que se pretende encontrar las distintas fases existentes en cada una de estas temperaturas, por último, 3) realizar una grabación de cada uno de los procesos de compresión con el fin

de determinar la textura de las monocapas, comprobar las transiciones indicadas por las isotermas y verificar si existen otras que no puedan inferirse mediante el análisis de éstas. Se verificará también que los datos obtenidos sobre transiciones de fase sean confiables y para lograrlo se compararán con diagramas de fase recientemente reportados en la literatura.

Mi trabajo de tesis consta de 5 partes principales, una introducción, donde se analiza el desarrollo histórico de las monocapas de Langmuir, un capítulo de antecedentes sobre formación de monocapas de Langmuir, isotermas, diagramas de fase, etc., un capítulo de antecedentes sobre microscopía de ángulo de Brewster, sus fundamentos teóricos y su desarrollo, un capítulo donde se presentarán y se discutirán los resultados obtenidos durante este trabajo y finalmente un capítulo de conclusiones.

### 3. MONOCAPAS INSOLUBLES EN LA INTERFASE AIRE-AGUA

#### 3.1. Preparación de la monocapa

Las moléculas que contienen regiones hidrofílicas e hidrofóbicas espacialmente separadas se llaman anfífilos. Si una molécula de esta naturaleza llega a la interfase aire-agua, la cola hidrofóbica se dirigirá hacia el aire y la cabeza hidrofílica hacia el agua. Las moléculas en la interfase se encuentran ancladas, fuertemente orientadas y sin tendencia alguna a formar una capa de más de una molécula de grueso [2].

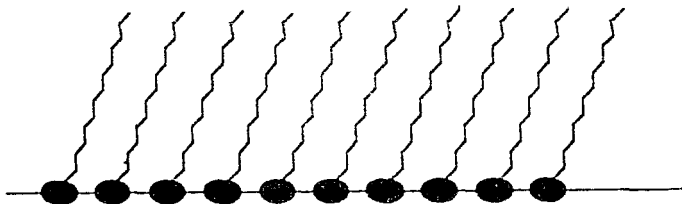


Fig. 3.1 Arreglo espacial de moléculas anfífilas en la interfase aire-agua (Adaptado de la ref. 25)

La estructura y estabilidad de una monocapa insoluble depende del delicado balance de las fuerzas de atracción y de repulsión entre las moléculas así como las que se dan entre estas moléculas y las moléculas del sustrato. Las variables más importantes en la

determinación de la estructura de una monocapa son temperatura, presión superficial, pH y composición iónica del sustrato [7].

### **3.1.1. Formación de la monocapa**

A las monocapas insolubles en agua formadas en la interfase aire-agua se les llama comúnmente monocapas de Langmuir y así nos referiremos a ellas de ahora en adelante

La monocapa puede prepararse depositando una disolución del anfífilo en un disolvente volátil sobre una superficie de agua limpia, la película se extiende espontáneamente mientras el disolvente se evapora [6]. Se requiere que el disolvente utilizado sea altamente volátil para que facilite la propagación de la monocapa y después desaparezca completamente, debe también ser químicamente inerte con respecto al material anfífilo y a la sub fase y debe ser fácilmente purificable con el fin de eliminar contaminantes grasos. Algunos de los disolventes más utilizados incluyen cloroformo, diclorometano, benceno y hexano [2].

Si se toman todas las precauciones necesarias respecto a la limpieza del material y del disolvente utilizado, el proceso de formación de la monocapa no debe representar un aspecto crítico en el estudio de la monocapa

### **3.1.2. Sub fase**

En general, el agua utilizada como sub fase debe tener una concentración de contaminantes críticos medida en partes por billón. Los contaminantes críticos son de dos categorías: iones que se unen electrovalentemente o forman complejos con los grupos hidrofílicos y tensoactivos que permanecen preferentemente en la superficie y afectan las propiedades de la monocapa, aun en pequeñas cantidades [2]. Actualmente, el agua se purifica utilizando equipos hechos a base de resinas de intercambio iónico y filtros de carbón activado.

El procedimiento estandar para preparar una interfase limpia consiste en dejar que la sub fase se establezca de manera que todas las impurezas se concentren en la superficie, posteriormente, una barrera hidrofóbica barre la superficie hasta que el área del contenedor sea la mínima posible, mientras la superficie es aspirada. Repitiendo este procedimiento varias veces, se remueven eficientemente todos los materiales insolubles que se encuentran en la superficie [5].

### **3.1.3. Palangana de Langmuir y barreras**

El equipo básico para fabricar monocapas consiste en un contenedor de gran volumen con una amplia superficie expuesta y cuya área sea controlable [3], a este contenedor se le llama palangana de Langmuir. Ésta debe estar fabricada de manera que

permita su manipulación, sea de fácil limpieza y al mismo tiempo reduzca cualquier posibilidad de contaminación accidental de la monocapa [2]

La superficie líquida se hace accesible colocándola ligeramente por arriba del borde de la palangana, mientras las barreras para manipular la película descansan horizontalmente en los límites de esta. Para evitar la fuga de material entre las barreras y los límites de la palangana, éstas deben ser cuadradas o rectangulares y perfectamente planas. Las orillas de la palangana deben ser hidrofóbicas [3]

Los materiales que componen la palangana pueden ser causa de contaminación de la película. Antiguamente se utilizaban metales para fabricarlas, sin embargo, éstos se han desechado por ser causantes de contaminación iónica. El vidrio también era un material popular, pero se ha demostrado que este es soluble en agua en un nivel de  $10^{-5}$  M, lo que causa cambios significativos en las propiedades de ciertas monocapas. Actualmente, la opción más popular son los polímeros, se debe tener cuidado en evitar aquellos que han sido llenados con plastificantes, ya que éstos son tensoactivos [2]

Las palanganas de más reciente fabricación utilizan politetrafluoroetileno (PTFE) tanto en la palangana como en las barreras. Este es el polímero más hidrofóbico conocido actualmente. Esencialmente es químicamente inerte y puede ser sujeto a procedimientos de limpieza muy agresivos, sin embargo, a pesar de todas sus ventajas, presenta ciertos problemas, no es un termoplástico por lo que no puede moldearse y no es fácil de pegar [2]



### **3.1.4. Procedimientos Generales**

Hasta este momento resulta evidente que uno de los mayores problemas en la preparación de la monocapa consiste en una escrupulosa limpieza.

Ya hemos mencionado las características que debe tener el agua que va a utilizarse, se debe ser particularmente cuidadoso con ésta, ya que el agua utilizada en la sub fase es la principal fuente de contaminación. Siguiendo en orden de importancia están los disolventes utilizados en el laboratorio, estos en general tienen dos usos, uno para limpieza y otro para la preparación de la disolución de la sustancia en estudio. En esta última aplicación se debe considerar que en general se disuelve un 1 mg del material que forma la película en 1 ml del disolvente, por lo que el nivel de contaminantes críticos se debe medir en ppm. Los disolventes en general pueden ser preparados mediante destilación, sin embargo, la mayoría de los laboratorios los usan en sus presentaciones comerciales, siempre en su presentación más pura [2]

Otra fuente de contaminación muy seria es el material graso, ya que éste se acumula principalmente en la interfase [3]. La grasa de los dedos es esencialmente una mezcla de lípidos biológicos y por lo tanto es superficialmente muy activa, nada de lo que vaya a tener contacto con la monocapa o con la superficie acuosa debe ser tocado por manos humanas. En general en todos los laboratorios se tienen juegos de pinzas especiales para manejar todo o se utilizan guantes de plástico que sean desechables. [1] El contacto del cabello debe evitarse también.

**El polvo en el aire es también muy contaminante dentro del ambiente del laboratorio. Este es un factor determinante sobre todo si las mediciones que se pretenden realizar son ópticas o si la película será utilizada para la deposición de multicapas [3]. Actualmente, los lugares en los que se realizan estos estudios son cuartos limpios de grado electrónico. Una solución alterna es colocar todo el equipo bajo una campana de flujo laminar, teniendo cuidado que la vibración no sea tan fuerte como para romper la monocapa [2].**

Todas las partes de la palangana y de la barreras que estén en contacto continuo con la monocapa deben ser limpiadas regularmente. Existen varios métodos para realizar esta limpieza cotidiana. Se pueden utilizar detergentes, siempre y cuando estos tengan una alta concentración micelar crítica (CMC) que favorezca la remoción de material hidrofílico y la palangana se debe enjuagar abundantemente después de haber utilizado cualquier tipo de detergentes. Se utilizan también disolventes que en general se eliminan mediante pañuelos de papel, obviamente libres de tensoactivos, la limpieza con disolventes es en general fácil y rápida y debe realizarse cada vez que el agua de la palangana se cambie (al menos diariamente). El disolvente más utilizado es el cloroformo aunque se utilizan también el 2-propanol y 1,1,1-tricloroetano entre otros. La utilización de agentes oxidantes es un procedimiento más complicado que requiere más tiempo, sin embargo no presenta ningún riesgo de introducir impurezas que sean activas en la superficie, se debe tener cuidado con estos agentes, ya que en general son corrosivos y venenosos. El agua puede utilizarse como el agente limpiador pero necesita calentarse hasta 50°C para obtener una eficiencia razonable [2].

### 3.2. Medición de la Presión Superficial

Comúnmente, la propiedad más medida en las monocapas de Langmuir es la presión superficial. Mediciones cuantitativas de esta propiedad se realizan en cualquier tipo de las llamadas *balanzas de película* [3].

La tensión superficial de una superficie de agua limpia a 20 °C es 72 mN/m, este valor decrece cuando aumenta la temperatura y la densidad de moléculas de tensoactivo. Muchos fenómenos interesantes ocurren cuando la tensión superficial de la monocapa es apenas menor que la de la superficie limpia, siendo el valor absoluto difícil de medir, no es conveniente hacer la medición directamente. Universalmente el grado de compresión de una monocapa se especifica midiendo la diferencia entre la tensión superficial de la monocapa y la de una superficie limpia. A este parámetro se le llama presión superficial ( $\Pi$ ), es siempre positivo y usualmente aumenta al aumentar la densidad del tensoactivo [2].

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (3.1)$$

donde  $\gamma_0$  es la tensión superficial del agua y  $\gamma$  es la tensión de la superficie con moléculas de tensoactivo.

Existen fundamentalmente dos tipos diferentes de balanzas para películas: El tipo de Wilhelmy y el tipo de Langmuir. Detallaremos aquí el método de Wilhelmy por ser el más utilizado en las balanzas actuales.

### 3.2.1. El Método de Wilhelmy

En una balanza de Wilhelmy [8], se mide la fuerza vertical ejercida sobre una placa que está colgada sobre la superficie de la monocapa. Las fuerzas que actúan sobre la placa son debidas a la gravitación y a los efectos de tensión superficial, parcialmente opacadas por el efecto de flotabilidad ocasionado por el peso del líquido desplazado [3]

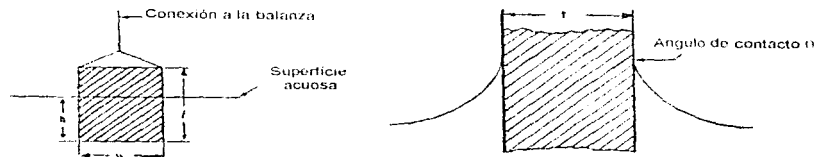


Fig. 3.2 Representación de la placa de Wilhelmy. (Adaptada de la ref. 3)

Siguiendo el tratamiento de Gaines [3], consideramos una placa rectangular de dimensiones  $l$ ,  $w$  y  $t$  hecha de un material cuya densidad es  $\rho_p$ , inmerso hasta una altura  $h$  en un líquido de densidad  $\rho_l$ , la fuerza aplicada hacia abajo es

$$F = \rho_p g l w t + 2\gamma(t + w) \cos \theta - \rho_l g t w h \quad (3.2)$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial del líquido,  $\theta$  es el ángulo de contacto del líquido sobre la placa y  $g$  es la constante de gravedad. En este caso se desprecia la otra fase que normalmente es aire y por lo tanto su densidad es insignificante.

En la balanza de Wilhelmy, la placa debe estar totalmente mojada por el líquido ( $\cos \theta = 1$ ). Hay muchos materiales que tienen ángulo de contacto igual a cero como mica o platino, sin embargo, éstos son cubiertos por el material de la monocapa alterando la sensibilidad de la balanza, el papel filtro de alta calidad es resistente a este efecto y es actualmente la opción más popular [2].

El procedimiento usual consiste en medir ya sea el cambio en la fuerza  $F$  para una placa estacionaria o el cambio en  $h$  para una fuerza aplicada que sea constante. Para el primer caso y tomando en cuenta la consideración respecto al ángulo de contacto, tenemos

$$H = -\Delta y = -[\Delta F/2(t + w)] \quad (3.3)$$

si la fuerza aplicada es constante,

$$H = -\Delta y = -[\rho_0 g t w / 2(t + w)] \Delta h \quad (3.4)$$

en el último caso, si la placa es lo suficientemente delgada,  $w$  es insignificante con respecto a  $t$ ,

$$H = -1/2 \rho_0 g t \Delta h \quad (3.5)$$

de aquí, es evidente que la sensibilidad del aparato puede ser incrementada usando una placa muy delgada [3].

La fuerza medida, generalmente se transforma a su forma eléctrica [2]. El método más común implica aplicar la fuerza a un resorte y medir la deformación resultante usando

un TLVD (transformador lineal de variables diferenciales), o bien, se puede convertir directamente usando una electrobalanza, en donde la placa de Wilhelmy se suspende al final de un brazo de un galvanómetro, la posición del brazo se ajusta mediante retroalimentación óptica. La fuerza en la placa se obtiene midiendo la cantidad de corriente requerida para mantener el brazo en la misma posición

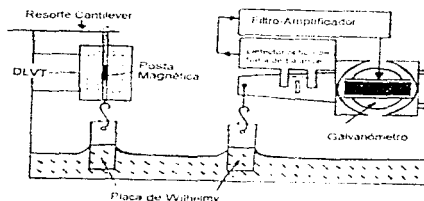


Fig. 3.3. Distintas posibilidades para implementar una balanza de Wilhelmy. (Adaptada de la ref. 2)

Es importante mencionar que se debe tener una precisión mejor que  $1 \text{ mN/m}$  aunque las dificultades experimentales generalmente requieren que la precisión sea mayor a  $0.1 \text{ mN/m}$ .

Las ventajas de la balanza de Wilhelmy incluyen la facilidad de su instalación así como su bajo costo. Así mismo, representa bajas posibilidades de contaminación, ya que

Entre las desventajas encontramos la dificultad de mantener el ángulo de contacto constante e igual a cero durante todo el experimento. Además, como no se tiene una superficie de referencia, los cambios de tensión superficial debidos a la temperatura u otras variables ambientales no pueden ser medidos durante el tiempo en que se realiza el experimento [3]

### 3.3. Interpretación de Isotermas.

Henri Devaux, poco después de 1900, hizo notar que las moléculas en las monocapas podían existir en distintos estados aproximadamente análogos a los líquidos, sólidos o gases tridimensionales [7]

La isoterma de presión superficial vs área ( $\Pi - A$ ) de una monocapa insoluble constituye la caracterización esencial de las propiedades mecánicas de la película [10], este es el método que más se ha utilizado en el estudio de las monocapas [6]. Debido a que es una técnica de naturaleza termodinámica, no aporta ninguna información directa acerca de la naturaleza microscópica de la monocapa, la monocapa es una película invisible por lo que las diferentes fases en la superficie así como las transiciones entre ellas pueden ser solamente inferidas mediante esta técnica

El comportamiento de la monocapa depende de las propiedades de la sub fase, la carga en la cabeza hidrofílica cambia si el pH o la fuerza iónica del agua se alteran. Por lo tanto, si las propiedades de la sub fase se mantienen constantes, existe una analogía entre la

ecuación de estado para una monocapa pura  $\Pi = \Pi(A, T)$  y para un mono componente en un sistema tridimensional  $P = P(V, T)$  [11]

De acuerdo a la teoría termodinámica convencional, si la compresión se lleva a cabo a una velocidad suficientemente lenta, la curva resultante de presión superficial contra área promedio por molécula es independiente de la velocidad de compresión  $v$  y representa una ecuación de estado o ecuación constitutiva de la monocapa en dos dimensiones [2]

La siguiente figura muestra una representación esquemática de una monocapa de Langmuir

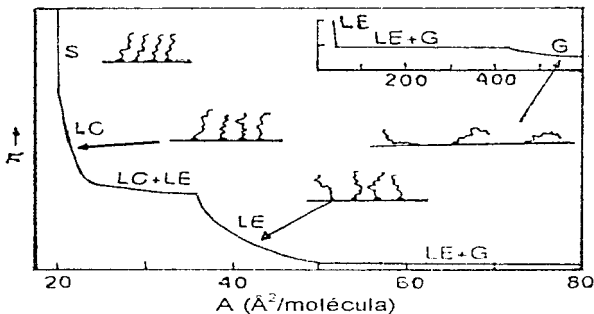


Fig. 3-4 Representación esquemática de una monocapa de Langmuir. Las caricaturas indican diferencias microscópicas entre las fases. (Adaptada de la ref. 11)

La estructura de la isoterma se interpreta usualmente en términos de las transiciones entre cuatro fases diferentes, que describiremos con detalle [3, 6, 11]



1. A grandes áreas, la monocapa se comporta como un gas bidimensional. La parte hidrocarbonada de la molécula está en contacto con la superficie, las moléculas en estado están flotando tan lejos unas de las otras que no ejercen ninguna fuerza entre ellas. Esta parte de la isoterma se acerca a cero asintóticamente cuando la monocapa es expandida.
2. Conforme continua la compresión comienza una planicie que está asociada con una transición de la fase gaseosa a la fase líquida. La planicie indica coexistencia de fases. Esta fase se denomina líquido expandido (L.E) de acuerdo a la terminología de Adams y Harkins.
3. La región de L.E se extiende del final de la primera planicie al inicio de la segunda. En esta fase la parte hidrocarbonada de la molécula se levanta de la superficie pero permanece largamente desordenada.
4. Se produce otro cambio de fase a una fase condensada llamada líquido condensado (L.C). En la literatura de fosfolípidos a esta transición se le llama transición principal.
5. El líquido condensado no es un líquido estrictamente hablando. En esta fase, el grado de alineamiento es mayor que en la fase de L.E, las moléculas se encuentran en el límite de su arreglo más certado, es decir, cada molécula ocupa un área cercana al área de su sección transversal. Esta fase es análoga a la encontrada en cristales líquidos esmécticos.
6. A mayor presión se observa otro cambio de pendiente, indicando la transformación del líquido condensado a una fase más ordenada: un sólido en dos dimensiones. La monocapa en esta fase es un arreglo cristalino en 2 dimensiones con una estructura relacionada a la de un cristal tridimensional.

**7. La presión no aumenta infinitamente** Existe un punto en que al continuar la compresión, la presión no aumenta, a esta presión se le llama presión de colapso. El colapso se interpreta como la transformación de la monocapa a una fase tridimensional mas estable. La presión de colapso depende de los detalles del experimento, no solo en términos de la naturaleza de la sustancia y de las variables ambientales sino tambien de la velocidad de compresión.

### 3.4. Diagramas de fase

Los diagramas de fase de películas de Langmuir de ácidos grasos se vuelven mas y mas complicados conforme nuestro conocimiento aumenta [12]. Aunque la técnica para obtener las isoterma es simple y muy empleada, se requiere un gran cuidado para producir isoterma cuyos detalles sean reproducibles, ya que pequeños saltos o cambios en la pendiente, son frecuentemente ignorados y atribuidos a la contaminación [13].

El concepto de *polimorfismo en las monocapas* fue introducido por Derjichian en 1939 [8] y ha sido objeto de estudio solo recientemente, debido a la aparición de una gama de nuevas técnicas sensibles a la estructura interna de una monocapa. El gran número de fases encontrado primero mediante mediciones de presión vs. área ha sido confirmado mediante dispersión por rayos x; esta técnica ha proporcionado información importante sobre la estructura microscópica de las fases y ha demostrado que aun pequeños cambios en la isoterma corresponden a transiciones reales de fase [12]. Mediante esta técnica se han encontrado una amplia variedad de fases -gas, líquida, cristalina y mesofases

**intermedias-** y se han observado transiciones entre fases tanto de primer orden como de órdenes superiores. Las fases condensadas, las cristalinas y las mesofases hexaticas son de particular interes, ya que demuestran una analogia con aquellas que se encuentran en alcanos (p.e. fases rotatorias) y en cristales líquidos esmécticos (p.e. fases hexaticas inclinadas) [27]. Técnicas ópticas como microscopia fluorescente polarizada o microscopia de ángulo de Brewster que permiten una observación directa de la textura de las distintas fases en escala macroscópica ( $> 1 \mu\text{m}$ ), han proporcionado información importante acerca de las distintas fases en monocapas de Langmuir de distintos ácidos de cadena larga. Aunque la mayoría de la información que se tiene acerca de las fases condensadas en la monocapa ha sido obtenida mediante estudios de dispersión, la microscopia óptica juega cada vez un papel más importante [14]. El polimorfismo en las monocapas está estrechamente relacionado con la organización de la inclinación azimutal molecular. Fases que presentan grupos carboxílicos empaquetados de la misma manera y con el mismo ángulo de inclinación molecular con respecto a la normal de la superficie, pueden variar porque están inclinadas en diferentes direcciones, hacia un vecino cercano, hacia el siguiente de un vecino cercano o en una dirección arbitraria. En general, estos detalles de nivel molecular se determinan mediante dispersión de rayos x, sin embargo, se relacionan directamente con fenómenos que pueden observarse a mayor escala como patrones alargados y estrellas.

En la fig. 6-4 se muestra un diagrama de fases generalizado para ácidos grasos de cadena larga, acetatos y ésteres. Este diagrama fue obtenido recopilando datos reportados en la bibliografía.

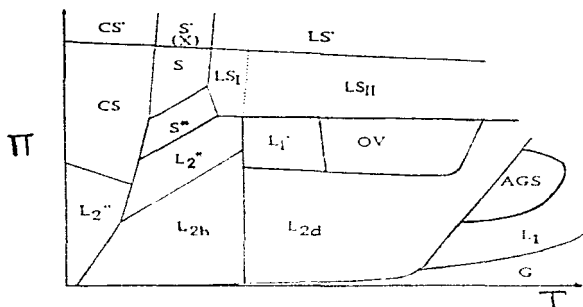


Fig. 3.5 Diagrama de fases generalizado para ácidos grasos de cadena larga, acetatos y ésteres. (Adaptado de la referencia 28)

En este diagrama se propone que las monocapas pueden formar 17 fases distintas, explicar el arreglo molecular de tan amplio polimorfismo presenta un problema, sin embargo, éste se puede resolver en términos del empaquetamiento local de las cadenas. Estos datos se pueden obtener mediante experimentos de dispersión de rayos x, sin embargo, hasta el momento, no todas las fases han sido caracterizadas molecularmente. En general, existe un acuerdo en clasificar a las fases G y  $L_1$  (LE) como fases gaseosa y líquida respectivamente y el resto de las fases como fases condensadas o sólidas.

Dentro de la fase condensada encontramos que las fases  $L_2$ ,  $L_2'$ ,  $L_2''$  y O, son fases inclinadas, en las fases  $L_2$  y  $L_2'$  las moléculas están inclinadas en dirección contraria a la normal de la superficie, hacia el vecino más cercano en  $L_2$  y hacia el siguiente del vecino más cercano en  $L_2'$ . La fase  $L_2''$  es probablemente una fase rotatoria, esto quiere decir que las

cadenas de las moléculas son libres de rotar a lo largo de su eje debido a que la sección transversal del área que se encuentra perpendicular al eje molecular es lo suficientemente grande. Experimentos recientes mediante dispersión de rayos x han demostrado que la fase  $L_2$  está subdividida en dos fases mediante una línea vertical en el diagrama presión vs. temperatura,  $L_{2a}$  y  $L_{2b}$ , la fase presente a alta temperatura,  $L_{2a}$  sería un fase rotatoria, mientras que la que se presenta a baja temperatura,  $L_{2b}$  no lo es, esta tiene características de posición de simetría axial rota (herringbone). Se ha encontrado que la fase  $L_2''$  es un cristal en dos dimensiones que difiere solamente de la fase CS en que las moléculas se encuentran inclinadas hacia el vecino más cercano. Las fases CS, S y LS no presentan inclinación alguna. Las fases CS y  $L_2''$ , se consideran cristales, mientras que el resto de las fases condensadas son mesofases, es decir, tienen orden orientacional de largo alcance y orden traslacional de corto alcance [12]. En la siguiente tabla, se presenta una relación de los distintos sistemas de nomenclatura que se han utilizado para fases no gaseosas de anfífilos de cadena larga [13].

Adam	Líquido Expandido	Cabezas densamente empaçadas			Cadenas densamente empaçadas		
Dervichian	Líquido	Mesomorfo			Sólido		
Harkins	Líquido Expandido	Líquido Condensado			Super Líquido	Sólido	
	$L_1$	$L_2$			LS	S	
Stenhagen	$L_1$	$L_2$	$L_2'$	$L_2''$	LS	S	CS
Lundquist	$L_1$	$L_2$	$L_2'$	$L_2''$	LS	S	CS
	E	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{21}$	$C_{22}$	$C_{23}$

Tabla 3-1 Correspondencia entre distintos sistemas de nomenclatura para fases no gaseosas de anfífilos de cadena larga (Adaptada de la referencia 13)

### 3.5. Transferencia de la Monocapa a Un Sustrato Sólido. Multicapas

Las multicapas de Langmuir-Blodgett (L.B) se forman mediante la transferencia dinámica de moléculas a un soporte sólido desde una monocapa preformada, usualmente en la interfase aire-agua [3]

Langmuir, en 1920, describió el proceso de transferir una monocapa insoluble a una superficie sólida elevando el sólido a través de la superficie líquida cubierta por la monocapa [3]. En 1934, su alumna, Katharine Blodgett descubrió que inmersiones sucesivas de la superficie sólida producían multicapas. Si la presión superficial de la monocapa es suficiente para que las moléculas estén en un arreglo cerrado y el sólido está limpio y mojado por el líquido, la monocapa se transfiere cuantitativamente al sólido como se muestra esquemáticamente en la siguiente figura

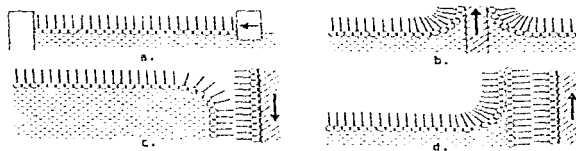


Fig. 3.6 Transferencia de la monocapa a un sustrato sólido (Adaptada de la ref. 2)

Una monocapa puede ser transferida a un sustrato sólido desde casi cualquier fase, si lo que se requiere es una multicapa entonces el material debe ser transferido cuando se encuentra en la fase sólida [2]

De acuerdo a la figura anterior, durante el flujo de la monocapa desde la sub fase horizontal hasta el sustrato vertical, esta se flexiona ligeramente y se deforma pero no es sujeta a ningún cambio significativo en organización, esto es cierto no solo para la primera capa sino también para las capas siguientes que se depositan sobre la película existente [2].

En la teoría más simple de deposición mediante la técnica de Langmuir-Blodgett, la parte hidrofílica de la monocapa se "pega" al sustrato hidrofílico mientras este sube atravesando la superficie, cuando el sustrato vuelve a ser sumergido en la superficie, la parte hidrofílica de la monocapa se adhiere y las propiedades de la superficie sólida son hidrofílicas de nuevo. A este tipo de deposición que es la más común se le llama tipo Y.

Existen sustancias que no se depositan de esta manera. Cuando un ácido graso está en contacto con contrainones metálicos (particularmente  $Pb^{2+}$ ) se comporta como un tipo X. Esto implica que la deposición ocurre solamente cuando el sustrato se sumerge en la superficie. También existe el comportamiento inverso, tipo Z en el que la deposición ocurre solamente cuando el sustrato se eleva a través de la superficie.

### 3.6. Aplicaciones

Las películas moleculares consistentes en delgadas películas orgánicas ordenadas cuyo espesor varía desde pocos nanómetros (monocapas) hasta varios cientos de estos, tienen amplias aplicaciones tecnológicas. Aparatos electrónicos y ópticos incorporan estructuras en este intervalo de espesor y las películas orgánicas han sido propuestas para reemplazar estas partes. Las membranas biológicas de lípidos tienen distintas funciones y los intentos de producir películas análogas a estas han despertado la imaginación de muchos [22].

Las principales aplicaciones tecnológicas potenciales de las monocapas de Langmuir, así como de las películas de LB, se mencionan a continuación.

**Aislamiento** Las películas delgadas tienen usos importantes como aisladores en circuitos integrados [22]. La tecnología microelectrónica se basa en formas de fabricar y manipular películas delgadas, las capas aislantes son una de sus categorías más importantes [2]. Estas películas se utilizan, por ejemplo, para sellar la superficie de los chips y ofrecer protección química contra factores como la humedad que estimula la corrosión electroquímica de las finas interconexiones metálicas o genera iones metálicos que podrían degradar el semiconductor [22]. En electrónica molecular, se requieren buenos aislantes, capaces de soportar una diferencia de potencial en volts en una distancia de pocos nanómetros, cuando se usa una monocapa orientada para hacer contacto con los dos extremos de una molécula, la corriente perdida es muy pequeña [2].



**Constante dieléctrica** Si las películas de LB tienen las características aislantes necesarias, pueden ser usadas como dieléctricos en capacitores. En capacitores integrados, la capacitancia por unidad de área depende inversamente del espesor del aislante [2], esto hace de las películas delgadas excelentes capacitores.

**Conductores y semiconductores** La conducción eléctrica en películas delgadas es interesante por su valor científico, sin embargo es altamente improbable que puedan competir con los materiales ya existentes [22]. Las películas de materiales aromáticos han encontrado uso como transportadores de carga en el área de los sensores de gas.

**Resistores microlitográficos** Toda la tecnología microelectrónica implica métodos fotográficos, consistentes en diseñar superficies semiconductoras. Intrínseca a estos métodos se encuentra una capa sensible (el resistor) que convierte una imagen en una máscara procesadora que protege algunas regiones y expone otras a tratamientos diversos [2]. En la actualidad [22], las películas usadas tienen un espesor entre 1 y 2  $\mu\text{m}$  que debe mejorarse en aplicaciones posteriores. Esta es un área de desarrollo en películas de LB, ya que los resistores deben de tener un espesor menor que 100 nm.

**Óptica no lineal** El desarrollo de las comunicaciones mediante fibra óptica que generalmente operan en la región de longitud de onda entre 1-3  $\mu\text{m}$ , ha generado una fuerte necesidad para unidades compactas que procesen señales. Estas piezas incluyen switches, moduladores y amplificadores paramétricos guiados ópticamente [22]. Las películas de LB de algunos materiales de cadena larga han demostrado tener grandes coeficientes ópticos de segundo orden, aproximadamente un orden de magnitud más grande que el de materiales

más convencionales [2]. La dispersión óptica es hasta el momento el mayor impedimento para la aplicación de estos materiales.

El desarrollo de películas de LB para aplicaciones prácticas representa un reto que necesita encararse multidisciplinariamente de manera que se considere tanto la física de estos materiales parcialmente desordenados y altamente anisotrópicos así como los aspectos prácticos de su confección.

#### **4. MICROSCOPIA DE ÁNGULO DE BREWSTER**

Las técnicas utilizadas para caracterizar monocapas en la interfase aire-agua han incluido isotermas de presión superficial-área o de potencial superficial-área, espectroscopia de reflexión y espectroscopia de fluorescencia. Todos los resultados obtenidos con estas técnicas muestran discontinuidades y saltos en las mediciones, indicando las diferentes fases de la monocapa, pero no se puede obtener de ellas ninguna información acerca de la morfología de las distintas fases en una escala microscópica.

Recientemente, las técnicas de microscopía de fluorescencia han sido utilizadas para obtener información acerca del estado de la monocapa. Esta técnica se basa en el hecho de que una molécula anfifílica fluorescente se añade a la monocapa, la molécula fluorescente se disuelve preferentemente en una u otra de las fases de la monocapa, de esta manera la coexistencia de dominios sólido-líquido o gas-líquido pueden visualizarse bajo el microscopio. Esta técnica, sin embargo, presenta varias desventajas relacionadas principalmente con el hecho de introducir una molécula ajena al sistema, ya que se necesitan concentraciones de hasta 1% en mol para obtener un buen contraste y esto puede afectar las transiciones de fase así como el crecimiento de los dominios, además a esto se encuentra el hecho de que la técnica enfatiza la región hidrofílica de la monocapa y no se obtiene información acerca de la parte hidrofóbica y los cambios estructurales dentro de una misma fase no son detectables.

Tomando en cuenta todas estas limitantes, distintos grupos de investigación comenzaron la búsqueda de una técnica microscópica de caracterización de las monocapas que no incluyera efectos perturbadores. En 1991, se anunció el Microscopio de Ángulo de Brewster (MAB), esta técnica fue desarrollada y reportada simultáneamente por un grupo de investigación francés (Hénon y Meunier) [18] y un grupo alemán (Henig y Möbius) [19]. Debido al tremendo potencial del MAB, actualmente existe una versión comercial de éste fabricada en Alemania (Nanofilm Technologie GmbH).

#### **4.1. Fundamentos Teóricos**

##### **4.1.1. Polarización**

La teoría electromagnética predice que la luz es una onda transversal [15], es decir, las direcciones de los campos eléctrico y magnético son perpendiculares a la dirección de propagación.

Una fuente de luz ordinaria consiste en un número muy grande de emisores atómicos orientados al azar. Cada átomo excitado emite un tren de onda polarizado durante aproximadamente  $10^{-8}$  seg. Todas las emisiones que tienen la misma frecuencia se combinarán para formar una onda polarizada resultante que no persiste por más de  $10^{-8}$  seg, de esta manera se están emitiendo constantemente nuevos trenes de onda y el estado de polarización total cambia en una forma totalmente impredecible. Si estos cambios tienen lugar tan rápidamente que es imposible detectar cualquier estado de polarización resultante, nos referimos a la onda como luz natural o luz no polarizada [15].

Si la luz es plano polarizada, los componentes de la vibración en algunos planos son transmitidos o reflejados excluyendo otros componentes [16]. Las ondas de la siguiente figura son planamente polarizadas, esto significa que las vibraciones del vector  $E$  y la dirección de propagación forman un plano llamado el plano de vibración, en una onda planamente polarizada todos estos planos son paralelos.

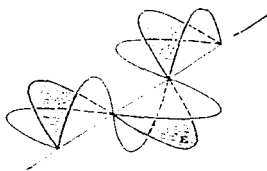


Fig. 4.1. Una onda planamente polarizada. (Adaptada de la ref. 15)

Si se introduce un segundo polarizador  $P_2$  (generalmente llamado analizador), cuyo eje de transmisión es vertical como se muestra en la siguiente figura, cuando  $P_2$  gira respecto a la dirección de propagación, existen dos posiciones, separadas  $180^\circ$ , en las cuales la intensidad de la luz transmitida es prácticamente cero, estas posiciones son aquellas para las cuales la dirección de polarización de  $P_1$  y  $P_2$  son perpendiculares.

Si la amplitud de la luz planamente polarizada que incide sobre  $P_2$  es  $E_m$ , la amplitud de la luz saliente es  $E_m \cos \theta$ , en donde  $\theta$  es el ángulo entre las dos direcciones de polarización de  $P_1$  y  $P_2$ . Recordando que la intensidad del haz luminoso es proporcional al

cuadrado de la amplitud, se ve que la intensidad  $I$  transmitida varía con respecto a  $\theta$  de acuerdo con

$$I = I_m \cos^2 \theta \quad (4.1.)$$

donde  $I_m$  es el máximo valor de la intensidad transmitida. Este máximo ocurre cuando las direcciones de polarización de  $P_1$  y  $P_2$  son paralelas, es decir, cuando  $\theta = 0$  o  $180^\circ$ . Esta se conoce como la ley de Malus, publicada por primera vez en 1809 por Etienne Malus (17)

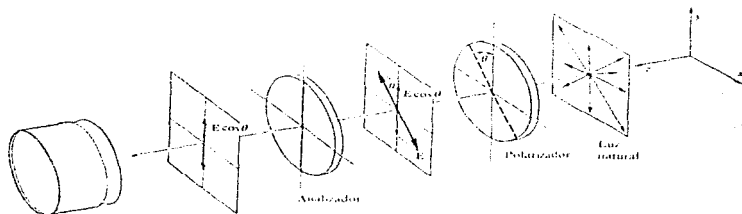


Fig. 4.2. Polarizador y analizador (Adaptada de la ref. 15)

Un aparato óptico cuya entrada es luz natural y cuya salida es alguna forma de luz polarizada se conoce como un polarizador. Una representación posible de luz no polarizada es la superposición de dos estados ortogonales, incoherentes y de igual amplitud. Un instrumento que separa estas dos componentes, descartando una y dejando pasar la otra, se

conoce como polarizador lineal, dependiendo de la forma de salida podríamos tener polarizadores circulares o elípticos [15].

#### 4.1.2. Polarización por reflexión. Ángulo de Brewster.

Una de las fuentes más comunes de luz polarizada es el proceso de reflexión en medios dieléctricos [15]. Cuando un frente de luz llega a una interfase entre dos medios dieléctricos, se producen una onda transmitida, que viaja por el medio en que incide y una onda reflejada, que viaja por el medio inicial. La componente de la intensidad del campo eléctrico  $E$  que es tangente a la interfase, debe ser continua en ella, es decir, la componente tangencial total de  $E$  en un lado de la superficie debe ser igual a la del otro lado.

Siguiendo el tratamiento propuesto por Moller (21), consideramos la onda electromagnética, dependiente del tiempo  $t$ , como

$$E = A e^{i(kx - \omega t)} \quad (4.2)$$

donde  $A$  es la amplitud de la onda,  $k$  es su vector de propagación,  $x$  es la dirección de propagación y  $\omega$  es su frecuencia. La incidencia de dicha onda en una interfase aire-dieléctrico se muestra en la figura 4.3

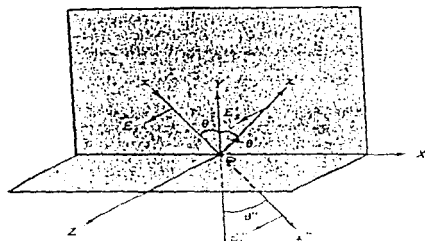


Fig 4.3 Ondas incidente, reflejada y refractada en una interfase dieléctrica.  
(Adaptada de la ref. 21)

Las variables  $x$ ,  $x'$  y  $x''$  denotan a las coordenadas espaciales para las ondas incidente, reflejada y transmitida respectivamente. El vector eléctrico se orienta paralelo a la dirección  $Z$ , es decir, perpendicular al plano de incidencia. La onda reflejada se expresa como:

$$E_s^{i'} = A_s^{i'} e^{i(k_s x' - \omega t)} \quad (4.3)$$

y la onda transmitida como

$$E_s^{i''} = A_s^{i''} e^{i(k_s x'' - \omega t)} \quad (4.4)$$

La aplicación de la condición de frontera que dice que el vector eléctrico debe ser continuo en la interfase, nos lleva a:

$$A_s e^{i(k_s x - \omega t)} + A_s^{i'} e^{i(k_s x' - \omega t)} = A_s^{i''} e^{i(k_s x'' - \omega t)} \quad (4.5)$$

Del lado izquierdo de la ecuación se encuentra la superposición de los campos afuera de la interfase, que debe ser igual al campo en el dieléctrico (parte derecha de la ecuación)



Para que esta ecuación se aplique en cualquier tiempo, se debe tener  $\omega_1 = \omega_2$ , esto es, la frecuencia de la onda adentro y afuera de la interfase debe ser la misma. Por lo tanto, la ecuación (4.5) se puede escribir como

$$A_0 e^{ik_1 x} + A_1 e^{ik_2 x} = A_2 e^{ik_2 x} \quad (4.6)$$

donde  $k_1 = 2\pi/\lambda_1$  y  $k_2 = 2\pi/\lambda_2$

Para satisfacer las condiciones a la frontera, escogemos las coordenadas espaciales  $x'$  y  $x''$  de manera que sean 0 en el punto P. Así mismo, escogemos el origen de  $x$  de tal manera que el factor  $e^{ik_1 x} = 1$  en el punto P. De este modo, la ecuación (4.6) se puede escribir como

$$A_0 + A_1 e^{ik_2 x'} = A_2 e^{ik_2 x''} \quad (4.7)$$

La condición a la frontera es distinta de la condición de la conservación de la energía, donde tenemos

$$S_{\text{incidente}} = S_{\text{reflejada}} + S_{\text{transmitida}} \quad (4.8)$$

donde  $S$  es el flujo energético por unidad de área. Cuando se trata de un solo componente,  $S = \frac{1}{2} \epsilon v E_{\text{vm}}^2$ , para la componente  $Y$  del vector del campo eléctrico, donde  $\epsilon$  es la permeabilidad del medio y  $v$  es la velocidad de la onda en el medio.

En este caso, la conservación de la energía equivale a la conservación de la potencia y como el vector  $S$  tiene las dimensiones de potencia/área, se debe considerar  $S$  x área.

En la fig. 4.4 se muestra el área común sobre la interfase de las potencias incidente, reflejada y transmitida como  $Q$ . Las proyecciones de  $Q$  normales a la dirección del flujo de

la potencia para las potencias incidente, reflejada y transmitida son  $q = Q \cos \theta$ ,  $q' = Q \cos \theta'$  y  $q'' = Q \cos \theta''$  respectivamente

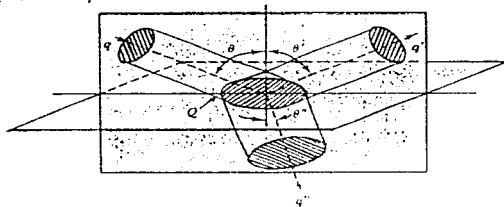


Fig. 4.4. Áreas  $q$ ,  $q'$  y  $q''$  de la potencia de la luz incidente, reflejada y transmitida.  $Q$  es el área común en la interfase.

Consideremos ahora una onda paralela al plano de incidencia que viaja desde un medio caracterizado por  $\epsilon_1$  y  $v_1$  hacia un medio caracterizado por  $\epsilon_2$  y  $v_2$ .

La ecuación de la conservación de la potencia es

$$\epsilon_1 v_1 A p^2 Q \cos \theta = \epsilon_1 v_1 A' p'^2 Q \cos \theta' + \epsilon_2 v_2 A'' p''^2 Q \cos \theta'' \quad (4.10.)$$

Por la ley de la reflexión,  $\theta = \theta'$ , y definiendo  $\alpha = \epsilon_2 v_2 \cos \theta'' / \epsilon_1 v_1 \cos \theta$  (4.11.)

podemos escribir

$$A p^2 = A' p'^2 + \alpha A'' p''^2 \quad (4.12.)$$

Por otro lado, sabemos que  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{n_1}{n_2}$  y que  $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \frac{n_2^2}{n_1^2}$ , por tanto,

$$\alpha = \frac{n_2^2}{n_1^2} \left( \frac{n_1}{n_2} \right) \left( \frac{\cos \theta''}{\cos \theta} \right) = \frac{n_2}{n_1} \left( \frac{\cos \theta''}{\cos \theta} \right)$$

donde  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción de los medios incidente y refractado.

Las tres componentes del vector del campo eléctrico en este caso son

$$E_p = A_p e^{ik_1 x}, \quad E_p' = A_p' e^{ik_1 x'} \quad \text{y} \quad E_p'' = A_p'' e^{ik_1 x''} \quad (4.12)$$

El tiempo se ha omitido porque  $\omega_1$  y  $\omega_2$  son iguales

Para aplicar la condición a la frontera, seguimos el mismo tratamiento indicado anteriormente cuando la onda incidente era perpendicular al plano de incidencia y escogemos  $x'$  y  $x''$  de la misma manera. Las componentes del campo eléctrico paralelas a la interfase son  $A_p \cos \theta$ ,  $A_p' \cos \theta'$  y  $A_p'' \cos \theta''$  medidos en la dirección  $N$ , como se muestra en la siguiente figura

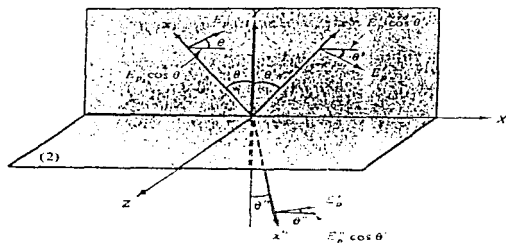


Fig. 4.5 Ondas incidente, reflejada y transmitida en una interfase dieléctrica. Los vectores  $E$  son paralelos al plano de incidencia. (Adaptada de la ref. 24)

De la ecuación (4.7), tenemos

$$A_p \cos \theta + A_p' \cos \theta' = A_p'' \cos \theta'' \quad (4.13)$$

Introducimos los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión

$$r_p = A_p' p / A_p \quad \text{y} \quad t_p = A_p'' p / A_p \quad (4.14)$$

y definimos  $\beta = \cos \theta'' / \cos \theta$  (4.15)

De la ecuación (4.13.) y utilizando  $\theta = \theta'$ , obtenemos:

$$1 + r_p^2 = \beta t_p \quad (4.16.)$$

y de la ecuación (4.11.)

$$(1 - r_p)(1 + r_p) = \alpha t_p^2 \quad (4.17.)$$

Utilizando la ecuación (4.16.), obtenemos

$$1 - r_p = \alpha/\beta t_p \quad (4.18.)$$

Podemos escribir las ecuaciones (4.16.) y (4.18.) como:

$$\begin{aligned} -r_p + \beta t_p &= 1 \\ r_p + \alpha/\beta t_p &= 1 \end{aligned} \quad (4.19.)$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones, encontramos:

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta - n_1 \cos \theta''}{n_2 \cos \theta + n_1 \cos \theta''} \quad \text{y} \quad t_p = \frac{n_1^2 \cos \theta}{n_2 \cos \theta + n_1 \cos \theta''} \quad (4.20.)$$

La intensidad reflejada es  $R_p = r_p^2$  y la intensidad transmitida es  $T_p = \alpha t_p^2$ .

Con un tratamiento similar, encontramos el coeficiente de reflexión y de transmisión cuando la onda que incide es perpendicular al plano de incidencia

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \cos \theta''}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \theta''} \quad \text{y} \quad t_s = \frac{n_2^2 \cos \theta}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \theta''} \quad (4.21.)$$

Las ecuaciones anteriores relacionan la fracción de la luz reflejada o transmitida como función de (i) el ángulo de incidencia  $\theta$ , (ii) el ángulo de refracción  $\theta''$  y (iii) los índices de refracción. Estas ecuaciones se conocen como ecuaciones de Fresnel.

Podemos eliminar el ángulo de refracción de las ecuaciones anteriores mediante la ley de Snell para la refracción,  $n_1 \sin \theta = n_2 \sin \theta''$ , y obtenemos:

$$r_s = \frac{\cos \theta - (n_2 / n_1) \sqrt{1 - [(n_1 / n_2) \sin \theta]^2}}{\cos \theta + (n_2 / n_1) \sqrt{1 - [(n_1 / n_2) \sin \theta]^2}} \quad (4.22.)$$

$$r_p = \frac{-(n_2 / n_1) \cos \theta + \sqrt{1 - [(n_1 / n_2) \sin \theta]^2}}{(n_2 / n_1) \cos \theta + \sqrt{1 - [(n_1 / n_2) \sin \theta]^2}} \quad (4.23.)$$

Las siguientes gráficas muestran los coeficientes de reflexión en función del ángulo de incidencia,  $\theta$  ( $0$  a  $90^\circ$ ), así como los cuadrados de dichos coeficientes que son proporcionales a la intensidad

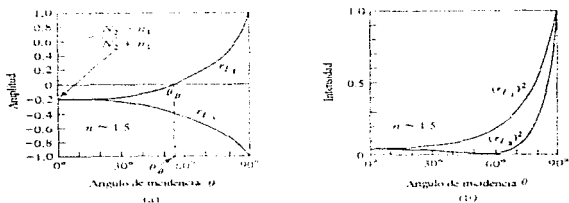


Fig. 4.6. Interfase dieléctrica donde  $n > n_1$ . (a) coeficiente de amplitud de reflexión, (b) coeficiente de intensidad de reflexión. (Adaptada de la ref. 21)

Como podemos observar,  $r_s$  es siempre negativo, mientras  $r_p$  se vuelve positivo a cierto ángulo,  $\theta_B$ . En este ángulo, llamado ángulo de Brewster, solamente la luz que tenga un componente de su vector de campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia será

reflejada. En este caso, el medio transmisor tiene un índice de refracción mayor al medio incidente, es decir,  $n_2 > n_1$ .

Para obtener el ángulo de Brewster, igualamos a cero la ecuación (4.23) (no hay luz reflejada en la dirección paralela) y tenemos

$$n_2/n_1 \cos \theta_{0i} + \sqrt{1 - (n_2/n_1)^2 \sin^2 \theta_{0i}} = 0 \quad (4.24)$$

Utilizamos  $a = n_2/n_1$  y escribimos la ecuación (4.24) como:

$$a^2 \cos^2 \theta_{0i} = 1 - \frac{\sin^2 \theta_{0i}}{a^2} \Rightarrow \cos^2 \theta_{0i} = \frac{a^2 - 1}{a^2} \quad (4.25)$$

o

$$(a^2 - 1) \cos^2 \theta_{0i} = (1 - a^2) \sin^2 \theta_{0i} = \left( \frac{a^2 - 1}{a^2} \right) \sin^2 \theta_{0i} \quad (4.26)$$

como  $n_2 > n_1$ ,  $a > 1$ , podemos cancelar los términos  $(a^2 - 1)$  para obtener

$$\cos^2 \theta_{0i} = \frac{\sin^2 \theta_{0i}}{a^2}$$

o

$$\tan \theta_{0i} = n_2/n_1 \quad (4.27)$$

#### 4.2 Instalación del Microscopio de Ángulo de Brewster

La interfase aire-agua (fig. 3.7) no es una superficie de Fresnel debido a que no existe un cambio brusco entre los índices de refracción del aire y del agua ( $n_1$  y  $n_2$ ), el aire en la vecindad inmediata a la superficie de agua está saturado con vapor de agua, además, las propiedades interfaciales del agua son distintas a las del bulbo. Las ondas capilares, las

vibraciones mecánicas, las fluctuaciones térmicas así como las corrientes de convección en la superficie del agua ocasionan rugosidad superficial del orden de algunos angstroms. De manera que para una interfase real, la intensidad de la luz reflejada tiene un mínimo en el ángulo de Brewster pero no desaparece totalmente como lo predice la teoría [18].

Si se introduce una monocapa de moléculas anfifílicas en la interfase aire-agua, se produce una serie de cambios indefinidos en el índice de refracción de la interfase como se muestra en la figura 3.7 donde la monocapa está representada por el índice de refracción  $n_1$  [20].

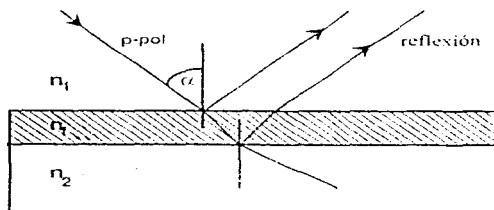


Fig. 3.7. Cambio en el índice de refracción de una superficie cubierta por una monocapa (Adaptada de la ref. 20)

La reflectividad de una interfase real tiene tres causas [18].

(i) El espesor de la interfase. Una monocapa densa de moléculas anfifílicas introduce una variación en el índice de refracción en un espesor de  $\sim 20 \text{ \AA}$ . El índice de refracción, así como el espesor dependen de los dominios presentes en la misma fase de una monocapa, dos fases distintas tienen distintas reflectividades.

(ii) **La rugosidad de las interfases reales.** En interfases líquidas, el origen de la rugosidad son las fluctuaciones térmicas, para monocapas en la interfase del agua, la tensión superficial es grande, las fluctuaciones térmicas son pequeñas y pueden despreciarse en una primera aproximación. Este hecho introduce un error pequeño en la medición del espesor de la monocapa ( $\sim 3 \text{ \AA}$ )

(iii) **Anisotropía de las monocapas.** Algunas fases concentradas en las monocapas son ópticamente anisotrópicas, esta anisotropía puede incrementar en gran medida la intensidad reflejada. Si la monocapa anisotrópica no tiene un eje vertical de simetría, la luz reflejada es una función de la orientación de la monocapa en su plano.

Todas las características anteriores, se utilizan en la construcción del microscopio [19]. La interfase se ilumina en el ángulo de Brewster ( $53^\circ$  para la interfase aire-agua) con un rayo laser He-Ne paralelo de polarización p (8 mW) permitiendo una gran intensidad. Del lado del detector se coloca una video cámara convencional CCD con una magnificación  $\times 8$ . De acuerdo a la resolución espacial del CCD, objetos de hasta  $3 \mu\text{m}$  pueden ser visualizados. Existen dos limitaciones principales en la calidad de la imagen: el patrón de interferencia causado por los componentes ópticos del sistema y la luz laser coherente y la otra debido al ángulo entre la monocapa y el CCD que tiene un campo muy limitado de profundidad para enfocar la imagen. Estas limitantes, sin embargo, se pueden superar usando un sistema digital procesador de imágenes.

En el trabajo introductor del microscopio de ángulo de Brewster [19] Honig y Mobius, presentan unas gráficas, donde muestran la reflectividad,  $R = I/I_0$  ( $I$  es la intensidad



reflejada,  $I_0$  es la intensidad incidente) de la superficie del agua en el ángulo de Brewster, grabada al mismo tiempo que la presión superficial,  $\Pi$ , como función del área por molécula. La siguiente figura nos muestra las isotermas  $\Pi$  vs  $A$  y  $R$  vs  $A$  de DMPE (dimiristoilfosfatidietanolamina) en agua pura a 20.5 °C. A un área de 0.92 nm<sup>2</sup>/molécula, la reflectividad aumenta repentinamente de aquella del agua a la de una monocapa líquida. Un aumento pequeño de  $R$  se observa mientras la presión superficial comienza a aumentar y una planicie de la isoterma  $R$  vs  $A$ , es observada coincidentalmente con la que aparece en la isoterma  $\Pi$  vs  $A$ , esta planicie es atribuida a la coexistencia LC-LE. La reflectividad aumenta bruscamente al final de la parte casi horizontal de la isoterma  $\Pi$  vs  $A$ , similarmente a lo que ocurre para el potencial de superficie. Este cambio repentino indica la aparición de una fase sólida con un índice de refracción distinto del de una monocapa líquida. La reflectividad se vuelve constante a un área de 0.43 nm<sup>2</sup>/molécula

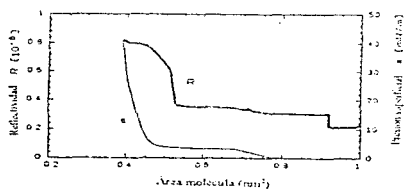


Fig. 3.8. Isotermias de presión superficial ( $\Pi$  vs  $A$ ) y reflectividad ( $R$  vs  $A$ ) de DMPE en agua. (Adaptada de la ref. 19)

Si se adiciona un analizador [27], un polarizador en el camino del rayo reflejado, la técnica es sensible también a la anisotropía óptica presente en el plano de la película, como la que es inducida por inclinación molecular. De esta manera son observables distintos dominios provenientes de la anisotropía ocasionada por la dirección de inclinación; cada sombra distinta de gris corresponde a una dirección de inclinación azimutal distinta. Actualmente se sabe que el polimorfismo en las monocapas está estrechamente relacionado con la organización de la inclinación azimutal molecular, por lo que el microscopio de ángulo de Brewster es cada vez una herramienta más poderosa en la caracterización de las distintas fases presentes en una monocapa.

## 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

### 5.1. Ambiente de trabajo

Los experimentos se llevan a cabo en un cuarto limpio equipado con dos filtros de aire (Cloud 9) que consisten en 3 etapas: prefiltro para partículas grandes y pesadas, un filtro de carbon para gases y un filtro HEPA hecho de fibra de vidrio densamente empacada, el cual remueve partículas de hasta  $3 \mu\text{m}$ . Adicionalmente, el equipo en el que se trabajó se encuentra bajo una campana de flujo laminar aislada del resto del cuarto mediante una cortina de plástico anti-estático. El cuarto cuenta con un sistema de aire acondicionado para controlar la temperatura ambiente.

### 5.2. Palangana

Se utilizó una palangana de Langmuir fabricada por NIMA technology (No. TKB 2410A). La palangana está hecha de politetrafluoroetileno (PTFE) en una base de aluminio anodizado, esta aislada de vibraciones mediante un anillo neumático incorporado en la base de la unidad. El área de la palangana es de  $1200 \text{ cm}^2$ , de los cuales  $1000 \text{ cm}^2$  son utilizables, la profundidad es de  $5 \text{ mm}$ . Las barreras también están hechas de PTFE sólido y son movidas por un motor de corriente directa a través de una caja de cambios *anti-mudos*.

La exactitud en la posición de las barreras es de  $0.1 \text{ cm}^2$  y su intervalo de velocidades está entre 5 y  $1000 \text{ cm}^2/\text{min}$ .

La presión superficial en este sistema se mide mediante una placa de Wilhelmy. En este caso, la placa de Wilhelmy es un pedazo rectangular de papel filtro de alta calidad de 10 mm de ancho. Esta placa se suspende al final del brazo de un galvanómetro. La posición del brazo se ajusta mediante retroalimentación óptica. La fuerza en el plato se obtiene midiendo la cantidad de corriente requerida para mantener el brazo en la misma posición.

La unidad de interfase contiene la interfase electrónica entre la computadora y la palangana. Consiste de amplificadores y filtros para los sensores así como los potenciómetros de los motores cuyas salidas son alimentadas a una tarjeta convertidora de 8 canales, 12 bits (analógica a una digital) que se introduce en una computadora.

La temperatura del agua en la palangana se controla mediante un baño (Cole-Parmer) analógico que hace circular agua por debajo de la superficie acuosa. La temperatura es tomada puntualmente en la superficie mediante un termistor.

### 5.3. Sub fase

El agua ultrapura ( resistividad  $\approx 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$  ) se obtiene de un sistema Barnstead ( NANOpure UV) al que se alimenta agua destilada. El sistema consiste de una unidad de adsorción, otra de desionización en dos camas, desionización en cama mixta,

oxidación ultravioleta, una combinación entre cama de desionización y adsorción, ultrafiltración y filtración por medio de membranas

Las especificaciones del agua son las siguientes

- Resistividad ASTM tipo 1, hasta 18 MΩ/cm
- Bacterias menor de 1 CFU/100 ml
- Partículas filtrado hasta 0.2 micrones
- Carbon organico total (TOC) menor a 3 ppb

#### 5.4. Reactivos

Los acidos se utilizaron tal como fueron proveidos por el fabricante, Acido Araquico (Merck 99%), Acido Estearico (Merck 99%), Acido Pentadecanoico (Aldrich 99% +), Acido nonadecanoico (Aldrich 99%) Las disoluciones de aproximadamente 1 mg/ml se prepararon utilizando cloroformo de la mas alta pureza (Sigma-Aldrich 99.9%). El pH de la sub fase se obtuvo agregando 1 ml de ácido clorhidrico (Merck) al 37% en la palangana

#### 5.5. Microscopio de Ángulo de Brewster (MAB)

Este instrumento consiste de tres unidades principales: unidad óptica, controlador del microscopio y unidad de control de la cámara

La unidad óptica se muestra en detalle en la siguiente figura.

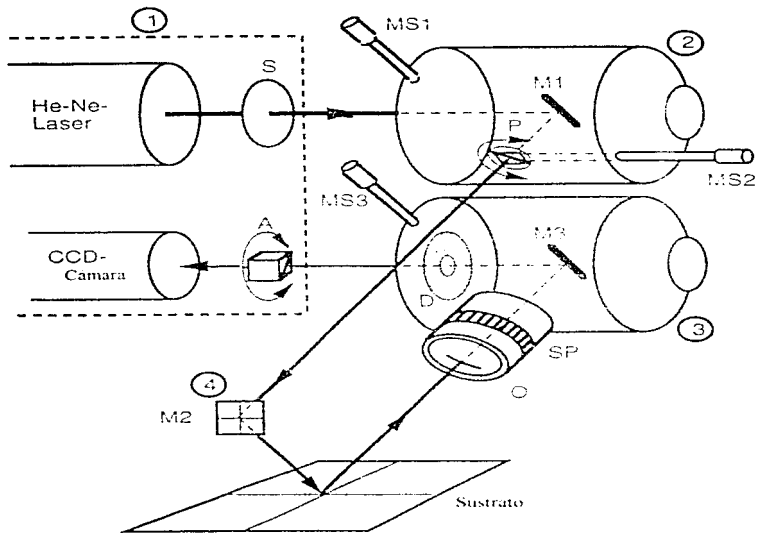


Fig. 5.1. Unidad óptica del MAB utilizado (Tomada de la ref 20)

Un laser de He-Ne (10 mW) se utiliza como la fuente de luz coherente. El apagador mecánico S se usa para bloquear el paso del rayo laser. El espejo M1 refleja el rayo de luz al polarizador P. Este espejo se utiliza para ajustar el ángulo de incidencia del rayo laser en el sustrato, este ángulo debe ajustarse al ángulo de Brewster. El intervalo de índices refractivos para los cuales el ángulo de Brewster puede ajustarse en este instrumento, estan entre 1.2 y 1.5. El polarizador P se utiliza para seleccionar el plano de polarización del rayo incidente, para nuestros propósitos, la polarización debe ser ajustada al plano-p, es decir, el vector de polarización debe ser paralelo al plano de incidencia. Después de pasar por el polarizador, el rayo de luz se dirige mediante el espejo M2 a la interfase aire-agua.

En el sustrato, una fracción grande del rayo de luz (99%) se refracta hacia la subfase. La luz que va al sustrato debe ser atrapada para que no se le permita reflejar de nuevo, con este fin, se coloca una placa de vidrio negro en la sub fase. La luz reflejada se colecta mediante el objetivo O, la distancia entre el objetivo y la interfase puede cambiarse ajustando el posicionador, SP, éste a su vez se utiliza para encontrar el foco correcto. El rayo de luz que emerge del objetivo es dirigido mediante el espejo M3 hacia un diafragma iris D, el objetivo de este diafragma es controlar el foco en profundidad del objetivo, el incremento en foco de profundidad se obtiene a costa de la resolución espacial. Un analizador A se puede introducir en el camino de la luz, para permitirnos detectar la presencia de anisotropía óptica en la monocapa se puede rotar mediante los controles principales que siempre señalan su posición con respecto al polarizador.

La luz saliente del analizador ilumina la superficie del detector de una cámara CCD altamente sensible. La señal de video de la cámara se conecta a un monitor de video mediante la unidad de control de la cámara donde la imagen de la monocapa espacialmente resuelta se muestra *en vivo*. La señal de video de la unidad de control de la cámara puede conectarse a una video grabadora o una video impresora para guardar algunas imágenes. La resolución espacial de este aparato es de 4  $\mu\text{m}$  en el ángulo de Brewster.

### 5.6. Procedimientos generales

La palangana se enjuaga diariamente con cloroformo, extendiendo este con pañuelos desechables (Kimwipes EX-L), de manera que se mojen todos los rincones de la palangana. Las barreras y el sensor de presión se desmontan durante esta operación. Las barreras se enjuagan por separado usando también cloroformo. El cloroformo que no puede retirarse con los pañuelos se aspira utilizando un sifón. Posteriormente se agrega 1 ml de ácido clorhídrico a la sub fase para obtener un pH de 2. El agua ultrapura contenida en recipientes estériles se vacía a la superficie, permitiendo que quede aproximadamente 1 mm por arriba del borde de la palangana, de esta manera se evitan fugas de material. Se permite que el sistema se estabilice para que todas las partículas suban a la superficie, posteriormente, las barreras se abren y se cierran a la mínima área posible (20  $\text{cm}^2$ ) mientras la superficie es aspirada mediante una pipeta Pasteur, de manera que se pueda eliminar todo el material insoluble. Este procedimiento se realiza dos o tres veces. Se coloca la placa de



Wilhelmy y se realiza una compresión rápida (velocidad  $500 \text{ cm}^2/\text{min}$ ) hasta un área de  $50 \text{ cm}^2$ . Cuando la presión superficial resultante no sea mayor a  $0.5 \text{ mN/m}$  se considera que la superficie se encuentra lista para trabajar. Aunado a este procedimiento, la superficie es inspeccionada mediante el microscopio de ángulo de Brewster (MAB), asegurándose así que no haya ningún material en la superficie.

Una vez limpia la superficie, la solución se deposita gota a gota utilizando una microjeringa (Hamilton), la aguja de la jeringa se coloca lo más cerca posible de la superficie sin tocarla nunca. Se permite que el disolvente se evapore durante aproximadamente 10 minutos cuando se trabaja a temperatura ambiente y a alta temperatura y durante 20 minutos cuando se trabaja a baja temperatura. La cantidad de solución depositada es  $50 \text{ }\mu\text{l}$ , aunque ésta puede variar de acuerdo a la concentración de la solución y al peso molecular de la sustancia.

Una vez que se haya esperado el tiempo necesario, se inicia la compresión a la velocidad y condiciones indicadas por el experimento. La isoterma presión vs área molecular se obtiene en la computadora y todo el proceso es grabado en una videogradora conectada al monitor de una televisión donde se muestra todo lo que está ocurriendo en la monocapa.

Los experimentos se realizaron a tres temperaturas distintas, aproximadamente a  $5$ ,  $25$  y  $35^\circ\text{C}$ , a cada una de estas temperaturas se hizo al menos una compresión a velocidad lenta ( $20 \text{ cm}^2/\text{min}$ ), una rápida ( $50 \text{ cm}^2/\text{min}$ ) y una quasi-estática, donde las barreras avanzan

a  $20 \text{ cm}^2/\text{min}$  recorriendo  $20 \text{ cm}^2$  y después se detienen durante 1 minuto, permitiendo que el sistema relaje.

## **6. ANÁLISIS DE RESULTADOS**

El control de temperatura es muy difícil de lograr ya que no existe un sistema de agitación, debido a que la estructura de la monocapa es muy sensible y cualquier tipo de agitación por débil que esta fuera, alteraría el proceso de compresión. Esto ocasiona un gradiente de temperatura entre el fondo de la palangana y la superficie, este hecho se vuelve evidente al comenzar la compresión, ya que el movimiento de las barreras ocasiona un cambio en la temperatura, generalmente entre 0.5 y 2°C, a lo largo de una compresión. Los experimentos a alta temperatura presentan mayores dificultades en su realización que aquellos a temperatura ambiente o baja temperatura, ya que la superficie se encuentra sometida a un régimen más turbulento. Muchas veces, durante estos experimentos la placa de Wilhelmy no se mantiene en la misma posición durante todo el experimento, lo que ocasiona un error de aproximadamente 0.1 mN/m en la medición de la presión superficial. Este error se compensa realizando varias compresiones a las mismas condiciones y comparando sus resultados para obtener los datos reales.

### **6.1. Descripción de las isothermas obtenidas y de las texturas observadas en las monocapas de Langmuir.**

En esta parte se realizará una descripción detallada de las isothermas obtenidas para cada ácido a cada temperatura, haciendo énfasis en las transiciones de fase que se pueden inferir haciendo el análisis de éstas. Así mismo, mostraremos imágenes de algunas de las

fases presentes en las monocapas de Langmuir estudiadas, estas fueron obtenidas mediante microscopía de ángulo de Brewster (capítulo 4).

### 6.1.1. Ácido Pentadecanoico.

En la fig. 6.1., se presentan isotermas representativas de ácido pentadecanoico a tres temperaturas distintas.

A 25 °C, el ácido pentadecanoico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$ ) presenta una transición de fase gas a fase líquida a 0.162 mN/m, en un área molecular aproximada de 1300  $\text{Å}^2$ /molécula [23], esta transición no fue observada en este trabajo, ya que preferimos concentrarnos en áreas moleculares menores, tanto por la riqueza de fases presente a estas últimas áreas, como por la precisión del medidor de presión (0.1 mN/m). Al depositar 50  $\mu\text{l}$  de una solución de ácido pentadecanoico con concentración de aproximadamente 1 mg/ml, el área ocupada por cada molécula está entre 90 y 100  $\text{Å}^2$ /molécula, es decir, nos encontramos en una planicie de la isoterma que indica la coexistencia de dos fases: gas y líquido, confirmada por la baja presión superficial que se tiene en este intervalo de área.

A 0.924 mN/m y un área por molécula de 44  $\text{Å}^2$ , se produce un cambio en la isoterma, ésta se "levanta", es decir, la presión comienza a aumentar indicándonos que hemos pasado a la fase de líquido expandido (LE). La primera imagen de la monocapa es obtenida a 5.02 mN/m y un área molecular de 35  $\text{Å}^2$ , cuando comienza la transición entre líquido expandido y líquido condensado, no aparece ninguna imagen anteriormente debido tal vez a la baja densidad de la fase de líquido expandido, que no permite ninguna

ACIDO NONADECANOICO  
25°C

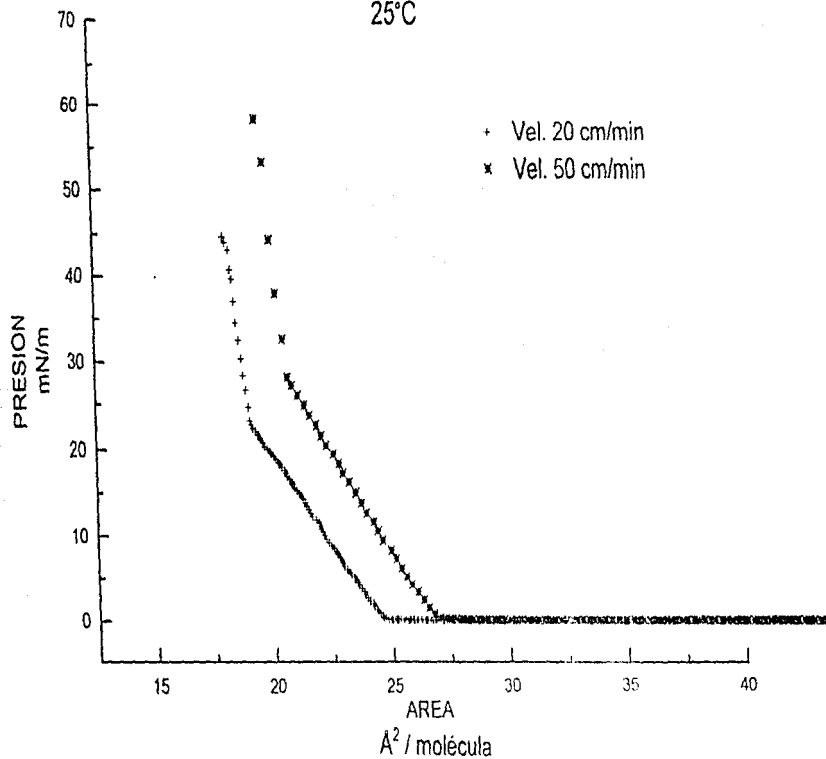


Fig. 6.16. Isothermas representativas de ácido nonadecanoico a distintas velocidades de compresión.

líquido expandido y líquido condensado, no aparece ninguna imagen anteriormente debido tal vez a la baja densidad de la fase de líquido expandido, que no permite ninguna reflexión. Una imagen de esta transición se muestra en la figura 6.2, la fase de líquido condensado aparece como "burbujas" brillantes dentro de un mar oscuro que es la fase de líquido expandido

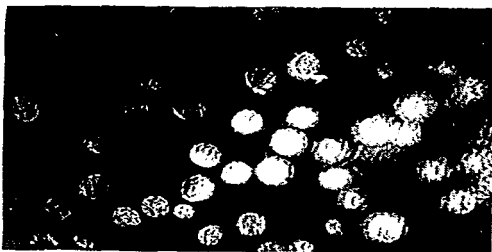


Fig. 6.2. Ácido pentadecanoico a 25 °C en el inicio de la coexistencia L-C-L.  
 $D = 8.5 \mu\text{m}$   $N = 32 \times$  (magnificación)

Esta transición ha sido objeto de numerosas discusiones a lo largo de muchos años, durante mucho tiempo se pensó que esta transición era de segundo orden, debido al carácter no plano que posee, sin embargo, en 1981 Middleton y Pethica [24] demostraron mediante una serie extensiva de experimentos que esta transición es de primer orden y que el aumento en la presión superficial observada por el resto del mundo se debía a fallas técnicas o a la

presencia de impurezas. En nuestro caso, la transición observada no es absolutamente plana, existe un aumento en la presión superficial de aproximadamente 2 mN/m, esto se puede deber, en primer lugar a la presencia de impurezas en el experimento, ya que los reactivos utilizados no fueron purificados posteriormente a su compra y en segundo lugar, a la falta de un control estricto en la temperatura. Esta transición termina cuando el área molecular alcanza un valor de  $21 \text{ \AA}^2$ , la presión empieza a aumentar nuevamente, indicándonos que nos encontramos en el área de líquido condensado. En realidad, como hemos mencionado, el nombre de líquido condensado es un nombre genérico, ya que con las técnicas utilizadas recientemente, se ha demostrado que en esta fase existen una serie de mesofases [25]. Conforme nos acercamos al final de la coexistencia estas burbujas van creciendo hasta que al final de esta ( $P = 7 \text{ mN/m}$ ,  $A = 22 \text{ \AA}^2/\text{molecula}$ ), las burbujas se tocan unas a otras y comienzan a aparecer dominios dentro de ellas. Estos dominios nos indican las distintas orientaciones moleculares con respecto a la superficie presentes en las mesofases que conforman la fase de líquido condensado. Al expandir el diagrama (Fig. 6.3), notamos un cambio sutil en la pendiente de la isoterma a  $18.7 \text{ mN/m}$ , lo que nos indicaría la presencia de una de estas mesofases. A  $23 \text{ mN/m}$ , se observa un cambio más abrupto en la isoterma, indicándonos que nos encontramos en la fase sólida de la película, esta transición está marcada porque las burbujas comienzan a coalescer, es decir, se unen unas con otras y los dominios comienzan a desaparecer, todavía a  $25.5 \text{ mN/m}$ , observamos otro cambio de pendiente, lo que nos hace suponer un rearreglo molecular dentro de la

# ACIDO PENTADECANOICO

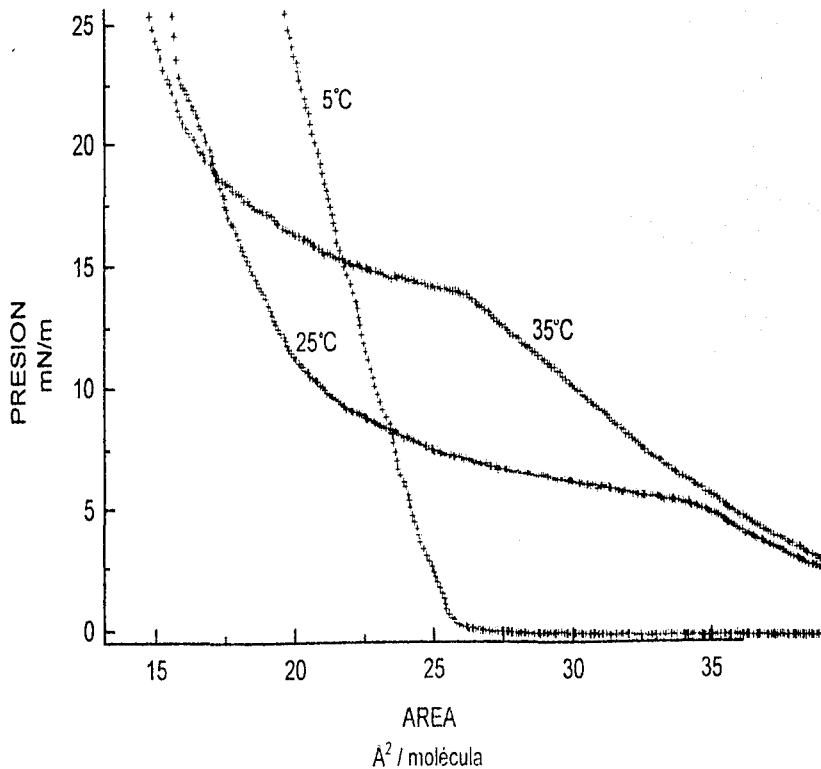


Fig. 6.3. Gráfica expandida de 3 isothermas representativas de ácido pentadecanoico.



misma fase sólida, un instante antes del colapso, la monocapa es uniforme y grisácea y tiene pequeñas regiones brillantes, enmarcando los espacios dejados por las burbujas al coalescer. El colapso se presenta a aproximadamente 35 mN/m ( $A=17 \text{ \AA}/\text{molécula}$ )

A alta temperatura, la isoterma tiene la misma forma que a 25°C, la transición de líquido expandido a líquido condensado ocurre a una presión superficial mayor, 14 mN/m, ( $A=26 \text{ \AA}/\text{molécula}$ ) y es mucho más pequeña que a 25°C. Knobler [6] ha sugerido que dado que los experimentos muestran una clara disminución en el intervalo de coexistencia LE-LC, esto podría terminar en alguna especie de punto crítico, sin embargo, aun no hay experimentos que provean información directa al respecto. Kellner et al [29] han sugerido que para ácidos grasos la presión de esta transición se puede representar mediante la relación

$$H_0 = m(CP - T_0)$$

donde  $m$  es una constante y  $T_0$  depende de la longitud de la cadena hidrofóbica. En nuestro caso, encontramos mediante una regresión lineal  $m = 1.23 \text{ mN/m K}$  y  $T_0 = 21.23 \text{ K}$ , valores que están dentro de un intervalo adecuado de acuerdo a los resultados de Kellner y Moore et al [32]. En este último artículo, se establece que de existir alguna temperatura crítica, esta debe ser superior a 37°C.

En este caso, también encontramos una transición indicada por un cambio sutil en la pendiente de la isoterma a 18 mN/m, lo que nos indica una transición a otra mesofase dentro del líquido condensado. La transición a la fase de sólida es consistente con la isoterma

anterior y se observa a 21.3 mN/m, así como el rearrreglo dentro de la misma fase sólida que se presenta a 24.5 mN/m.

La textura de la isoterma, es básicamente la misma que a 25°C, exceptuando el hecho de que al aparecer las burbujas de líquido condensado, todavía permanece una fase con distinto contraste, probablemente gas o alguna mesofase del líquido condensado (fig. 6.4). En esta temperatura, las burbujas de líquido condensado coalescen para formar regiones más grandes que tienen distintos dominios como los observados en la fig. 6.5.

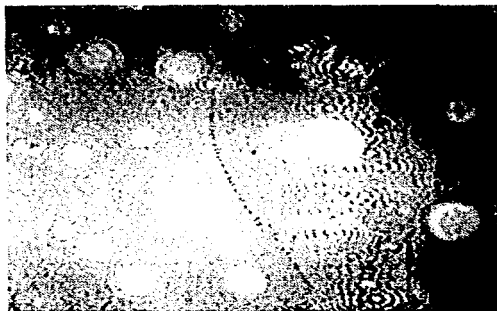


Fig. 6.4. Ácido Pentadecanoico a 35°C. en la coexistencia LC-LF  
P. 18 mN/m. A. 23A. molécula



Fig. 6.5. Ácido pentadecanoico a  $-5^{\circ}\text{C}$ . en la transición a la fase sólida.  
 $P = 25\text{ mN/m}$ ,  $A = 15\text{ \AA}^2$  molécula.

A baja temperatura, la transición entre las fases de líquido condensado y líquido expandido desaparece, indicándonos que a esta temperatura no existe el líquido expandido y la transición ocurre entre la fase gaseosa y la fase de líquido condensado. La primera imagen se observa a un área de aproximadamente  $50\text{ \AA}^2$  molécula, debido, probablemente, a la densidad tan baja del líquido condensado en esta región, por lo que solo nos es posible observar la región gaseosa (región oscura), sin embargo, al llegar al área molecular mencionada anteriormente, la fase de líquido condensado se hace visible, una imagen de esta coexistencia se muestra en la fig. 6.6, la región gaseosa es la región oscura, mientras que la fase de líquido condensado es brillante y presenta distintos dominios. Debemos notar que la transición al líquido condensado ocurre a una presión superficial de  $0.1491\text{ mN/m}$ , esta presión es menor que la observada en las dos isotermas anteriores cuando ocurre la transición entre gas y líquido expandido. Conforme se comprime la monocapa, los

"agujeros" de gas desaparecen, dando lugar a dominios alargados (fig. 6.7), formados a partir de los núcleos gaseosos, donde podemos distinguir de nuevo dos orientaciones distintas. Posteriormente, poco antes de alcanzar la transición a la fase sólida, estos dominios se desarreglan, dando lugar a líneas de líquido condensado, dentadas y sin ningún arreglo molecular aparente, este cambio en la imagen nos indica una transición entre dos de las mesofases presentes en el líquido condensado. La isoterma no presenta saltos o cambios en la pendiente hasta  $25.5 \text{ mN/m}$ , lo que nos indica que nos encontramos en la fase sólida de la película, en este punto, el contraste se pierde subitamente dando lugar a una imagen grisacea y uniforme que comienza a presentar síntomas de colapso. El colapso es visualizado como partes brillantes en la monocapa, ya que las moléculas de líquido condensado al unirse pueden formar multicapas originando esta intensa reflexión.

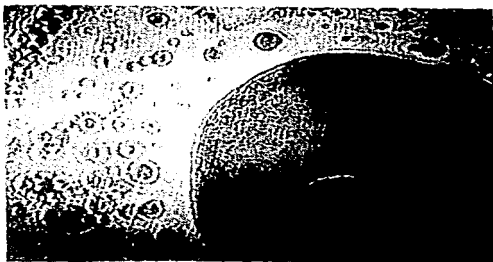


Fig. 6.6. Ácido pentadecanoico a  $5^\circ\text{C}$  en la coexistencia G-LC  
 $P = 0.2 \text{ mN/m}$ ,  $\lambda = 18 \text{ \AA}$ , molécula.

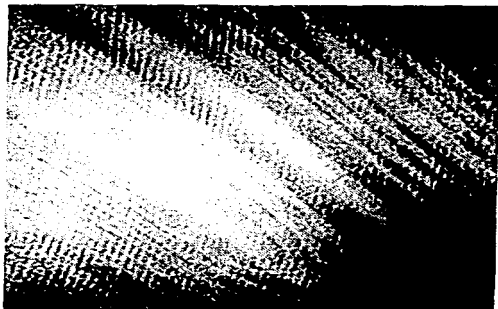


Fig. 6.7. Ácido pentadecanoico a 5°C en la fase de líquido condensado.  
P = 5 mN/m, A = 13 Å<sup>2</sup>/molecula.

### 6.1.2. Ácido Estéarico.

En la Fig. 6.8 se presentan isoterma representativas de ácido esteárico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ) a 3 distintas temperaturas.

Las isotermas de ácido esteárico son consistentes a las tres temperaturas estudiadas. A alta temperatura, la transición de gas a líquido condensado ocurre a un área molecular mayor que en el resto de las isotermas, aproximadamente a 3 mN/m ocurre un pequeño cambio en la pendiente de la isoterma (fig. 6.9), como ya hemos dicho anteriormente, este cambio nos indica la transición a una mesofase dentro de la fase de líquido condensado, esta

# ACIDO ESTEARICO

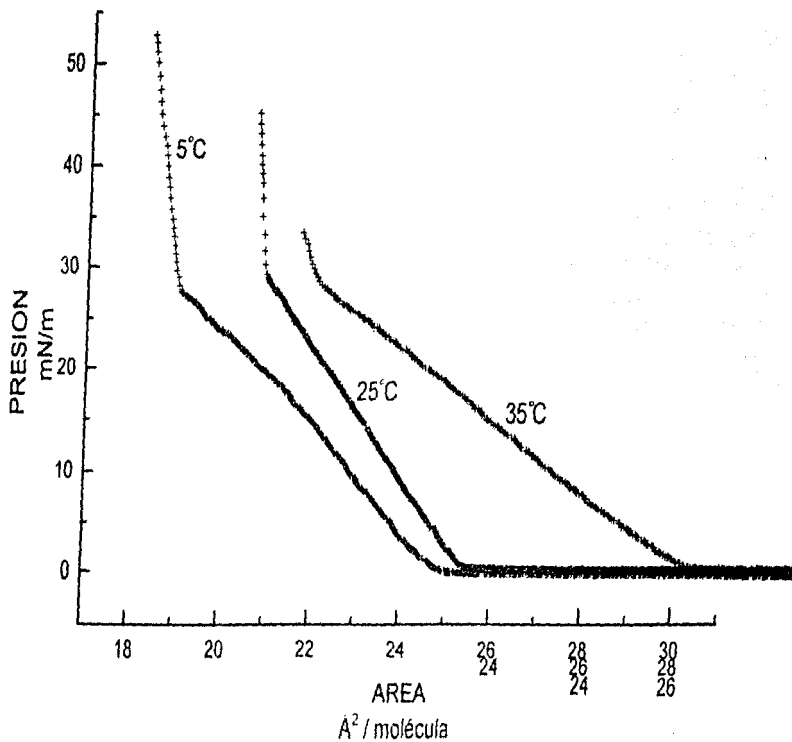


Fig. 6.8. Isotermas representativas de ácido esteárico. El eje del área está corrido a la derecha conforme va aumentando la temperatura.

mesofase es visualizada como un líquido brillante con tres regiones de orientaciones moleculares distintas, es decir tres distintos tonos dentro de la misma región brillante de líquido condensado. Esta transición ocurre a todas las temperaturas estudiadas. Utilizando el analizador del microscopio, podemos comprobar la anisotropía óptica de la monocapa, ya que al girar el analizador, las regiones de distintos tonos se igualan para después intercambiar colores, es decir, las regiones más brillantes son ahora más oscuras y viceversa, cuando el analizador ha girado 180°, los colores originales se restablecen, de esta forma nos podemos dar cuenta que las distintas orientaciones moleculares corresponden a una sola fase, ya que tienen la misma reflectividad. Encontramos un siguiente cambio de pendiente a una presión superficial entre 6 y 8 mN/m, indicando la existencia de una segunda mesofase, en la que los dominios se vuelven más alargados y una de las orientaciones moleculares desaparece y por último, hay otro cambio de pendiente un poco antes de la transición a la fase sólida, aproximadamente a 26 mN/m, estos tres cambios pueden relacionarse con las fases  $L_1$ ,  $L_2'$  y  $L_2''$ . La transición a una fase sólida (CS) ocurre a presiones superficiales entre 27 y 28 mN/m, esta fase está considerada como un cristal bidimensional que muestra todas las características de un cristal en tres dimensiones: baja compresibilidad y orden posicional de largo alcance [12] y es visualizada debido a que el contraste entre los dominios se pierde totalmente y se observa una película uniforme con pequeñas regiones colapsadas.

A baja temperatura, en la coexistencia G-LC, se observa la fase gaseosa (región oscura) y la fase de líquido condensado con dos orientaciones distintas (fig. 6.10), en la transición a LC desaparecen las regiones gaseosas formándose burbujas de LC y dejando

solamente pequeños agujeros oscuros que indican las regiones donde se encontraba el gas, al llegar a la fase sólida se pierde de nuevo el contraste

A 25°C, la transición a LC ( $\Delta A = 23.5 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ ) es muy evidente, ya que las burbujas de LC que se encontraban en el gas coalescen, uniéndose a las regiones más grandes de LC (fig. 6.11). Dentro de la fase de LC puro, se observan dominios distintos y pequeñísimos agujeros dejados por el gas. Cuando la presión alcanza un valor de 28 mN/m, el contraste desaparece y se puede ver que los pequeños agujeros son ahora brillantes, debido probablemente a la formación de multicapas, en donde las moléculas de LC se han "encimado" unas con otras.

La presión de colapso aumenta conforme disminuye la temperatura.

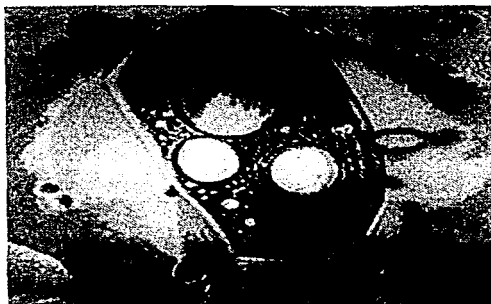


Fig. 6.10. Acido esteárico a 5°C en la coexistencia G-LC.  
 $P = 9 \text{ mN/m}$ ,  $\Delta A = 36 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ .



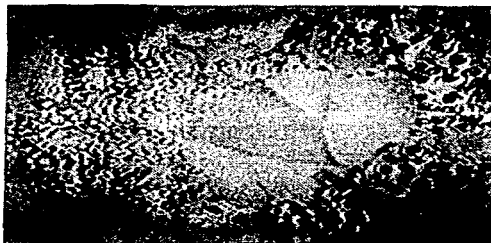


Fig. 6.11. Ácido Estearico a 25 °C en el punto donde termina la transición G-LC  
 $P = 0.1 \text{ mN/m}$   $A = 26.5 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$

### 6.1.3. Ácido nonadecanoico.

Tres isotermas representativas de ácido nonadecanoico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{COOH}$ ) se presentan en la figura 6.12.

El ácido nonadecanoico se deposita en la coexistencia G-LC, en esta región (entre 40 y 25  $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ ) observamos una región oscura que corresponde al gas y una región brillante en donde se observan tres orientaciones moleculares distintas (fig. 6.13). La transición de esta coexistencia a una fase de LC puro ocurre a una presión aproximada de 0.3 mN/m y un área molecular de 24  $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ , aunque esta área es un poco mayor para el caso de la isoterma a alta temperatura. Cuando se realiza la compresión a baja temperatura, los dominios observados son pequeños mientras que a temperaturas más altas, los dominios son más bien alargados, desordenados y en muchas ocasiones dentados. A una presión de

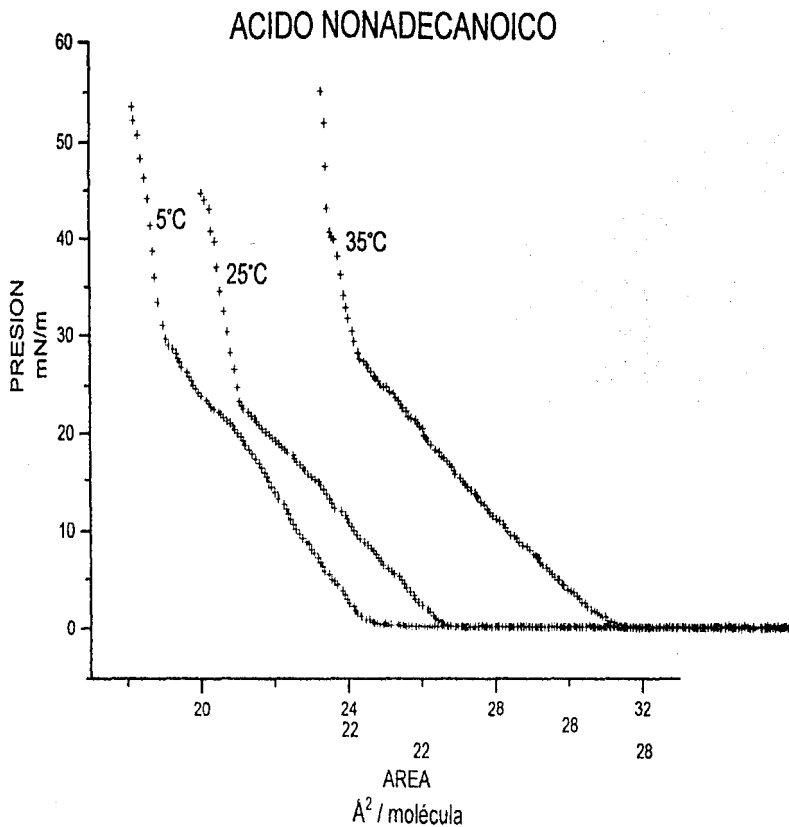


Fig. 6.12. Isothermas representativas de ácido nonadecanoico. El eje del área está corrido a la derecha conforme aumenta la temperatura.

4 mN/m, existe un pequeño cambio en la pendiente en las isoterms de baja temperatura y 25°C, indicándonos la presencia de una mesofase a estas temperaturas. Continuando la compresión, observamos otro cambio de pendiente a 12 mN/m para estas mismas isoterms. Otro cambio dentro de la fase de líquido condensado ocurre cuando la presión es de 21 mN/m, esta vez, la isoterma realizada a alta temperatura también presenta esta transición de fase, esta transición de fase se corrobora con la observación directa ya que una de las orientaciones moleculares desaparece, dando lugar a regiones solo de dos tonos distintos. Son también notables algunos puntos brillantes señalando las regiones donde antes existía el gas. La transición hacia una fase sólida ocurre a una presión menor para la isoterma a 25°C aproximadamente a una presión de 23 mN/m, mientras que para las isoterms a alta y baja temperatura, este cambio ocurre a 26 y 27 mN/m respectivamente, esta transición es visualizada debido a la pérdida de contraste y a la observación de una película uniforme con algunos síntomas de colapso. Ya dentro de la fase sólida, en la isoterma a alta temperatura ocurre una transición a una presión de 40 mN/m.

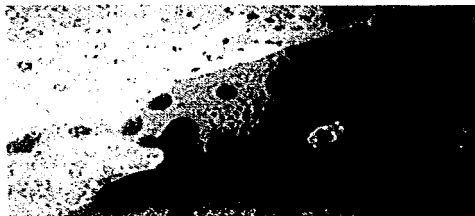


Fig. 6.13. Ácido noadecanoico a 25°C en la coexistencia G-L C  
P = 3 mN/m.  $\lambda = 37 \text{ \AA}$ /molécula

#### 6.1.4. Ácido aráquico.

Tres isotermas representativas de ácido aráquico ( $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{OH}$ ) se presentan en la figura 6.14.

La transición de la coexistencia G-LC a LC puro ocurre a presiones entre 0.6 y 1.1 mN/m y un área entre 25 y 26 Å/molecula, aumentando la presión conforme aumenta la temperatura. La fase de líquido condensado que coexiste con el gas, presenta básicamente tres orientaciones (fig. 6.15), a baja temperatura, estos son pequeños, la transición a la fase de LC se presenta cuando las burbujas de LC que se encuentran en el gas comienzan a coalescer, esto lo podemos interpretar como un arreglo de la parte hidrofóbica de las moléculas, en general, se piensa que las "colas" hidrofóbicas de las moléculas se levantan, dando paso a distintas intensidades y a un arreglo molecular más cerrado. Existe un pequeño salto en las isotermas de 5 y 25°C a 2 y 6 mN/m respectivamente, indicando la presencia de una mesofase de líquido condensado, esta se puede visualizar como un alargamiento de los dominios. A 12 mN/m, encontramos otro cambio dentro de estas isotermas. A 15 mN/m ocurre otro cambio en la isoterma de baja temperatura que no encontramos en las otras dos isotermas. Poco antes de que ocurra la transición a la fase sólida, a 26 y 28 mN/m, encontramos otro cambio en la pendiente en las isotermas de 25 y 35°C, este cambio indica también la transición a una mesofase dentro de la fase genérica de líquido condensado. La transición a la fase sólida ocurre a presiones de 21, 28 y 31 mN/m respectivamente, donde el contraste desaparece por completo, aumentando la presión de la transición conforme

# ACIDO ESTEARICO

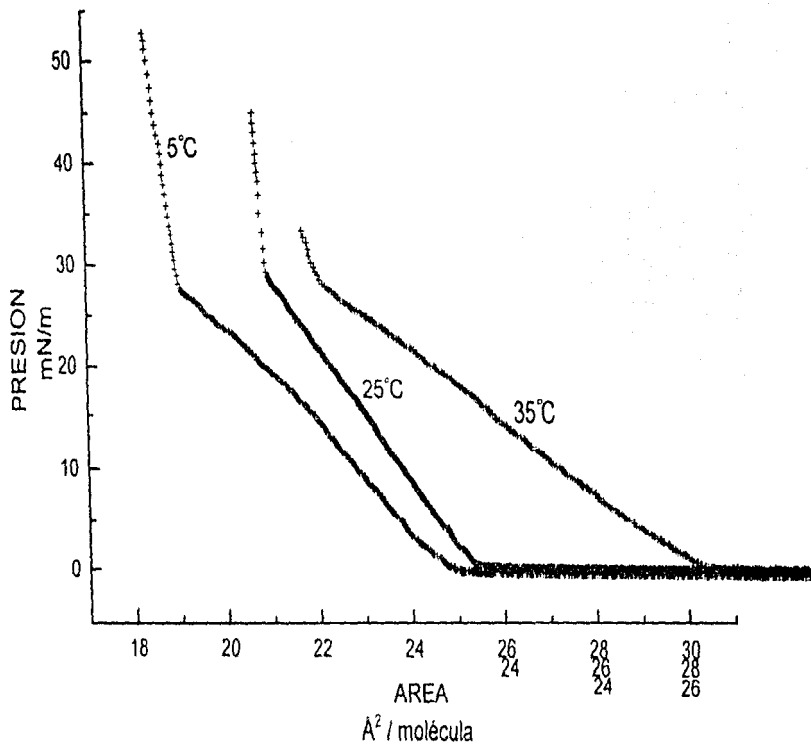


Fig. 6.8. Isotermas representativas de ácido esteárico. El eje del área está corrido a la derecha conforme va aumentando la temperatura.

aumenta la temperatura. En la isoterma a alta temperatura ocurre otro cambio ya dentro de la fase sólida, a una presión de 46 mN/m y un área de 19 Å/molécula, en este caso, los dominios, son más alargados aunque en general no tienen límites claros.

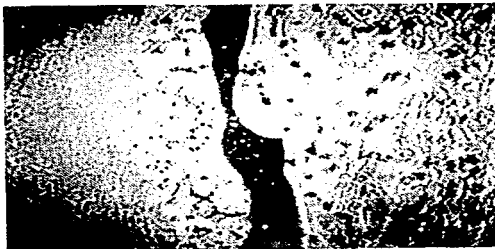


Fig. 6.15. Ácido araquico a 25 °C, al final de la coexistencia G-LC.  
P = 0.2 mN/m, A = 30 Å/molécula

#### 6.1.5. Efecto de la temperatura en la textura de las monocapas

Ya hemos detallado el aspecto de las monocapas de los distintos ácidos a distintas temperaturas, sin embargo, me parece oportuno mencionar algunos aspectos generales del efecto de la temperatura en la imagen que se obtiene de las monocapas. Las películas que se encuentran a baja temperatura, presentan en casi todos los casos, (exceptuando al ácido pentadecanoico), dominios mucho más pequeños, tienen también menos elasticidad y movilidad que aquellas monocapas que se encuentran a mayores temperaturas. En general, la mayor riqueza de fases se encuentra a esta temperatura, es por ello que muchos estudios

actualmente se están realizando en intervalos de temperatura entre 5 y 10°C (cf. ref. 12). A alta temperatura, la monocapa se mueve tanto, que es muy difícil mantener una imagen en el microscopio por más de 1 seg. es impresionante la cantidad de movimientos que se llevan a cabo durante estas compresiones. En general, a esta temperatura, los dominios tienden a alargarse aunque no presentan un orden muy definido.

#### **6.1.6. Efecto de la velocidad de compresión en la textura de las monocapas**

En general, las texturas observadas no cambian al aumentar la velocidad, aunque se hace más difícil observar los puntos exactos donde ocurren ciertas transiciones, por ejemplo, la coalescencia de burbujas de líquido condensado al terminar la coexistencia de fases LC-G, no es tan obvia cuando se realiza una compresión rápida. El efecto más importante de la velocidad de compresión es el enorme número de agujeros de gas o de líquido expandido que quedan dentro de la fase condensada y que se traducen como regiones colapsadas al encontrarnos dentro de la fase sólida. La monocapa comprimida rápidamente presenta muchos más defectos que las realizadas a velocidades lentas o casi-estáticamente, como ya hemos mencionado, el hecho de comprimir una monocapa uniformemente y a una velocidad rápida no permite que las moléculas del sistema relajen como deberían y al obligarlas a unirse, dejan ciertos agujeros que se convierten en multicapas al encimarse las moléculas. Esto refuerza nuestra idea de que las mejores monocapas se obtienen cuando la compresión se realiza a velocidades suficientemente lentas, no solo porque las isoterms así realizadas

son mucho más reproducibles, sino también porque la fase sólida de estas monocapas presenta menos defectos. Es importante recordar que si la monocapa va a utilizarse para ser transferida a un sustrato sólido, se debe siempre de tratar de que esta tenga los menos defectos posibles.

## 6.2. Reproducibilidad de las isotermas

En esta parte hablaremos principalmente del efecto de la velocidad de compresión en las isotermas resultantes. En general, los experimentalistas que trabajan con monocapas de Langmuir admiten que muchas películas presentan una conducta dependiente del tiempo. La existencia, grado y alcance de esta conducta varía con el material de la monocapa y otras condiciones (densidad de la monocapa, temperatura, pH de la sub fase, etc.) de formas que aun no son del todo comprendidas [26]. En la compresión o expansión de una monocapa ocurren procesos de relajamiento muy complejos que incluyen desorción o adsorción, rearrreglos moleculares, asociaciones o disociaciones y apariciones o desapariciones de fases [14]. En general, no existe un acuerdo sobre si la isoterma "verdadera" es aquella obtenida durante una compresión rápida, o aquella obtenida esperando que la monocapa relaje a un estado estable antes de tomar cada dato. Es por ello que decidimos realizar experimentos a distintas velocidades y aunque los resultados no son conclusivos, sí nos dan una buena idea de lo que está ocurriendo.



Las velocidades a las cuales se realizaron son: 20  $\text{cm}^2/\text{min}$ , considerando ésta como la velocidad lenta y 50  $\text{cm}^2/\text{min}$ , considerando esta como la velocidad rápida. Se hizo también una compresión quasi-estática, donde la monocapa se comprime a una velocidad de 20  $\text{cm}^2/\text{min}$  y después se deja relajar durante 1 minuto.

La manera mas segura de obtener isotermas reproducibles es comprimiéndolas a una velocidad lenta (20  $\text{cm}^2/\text{min}$ ), de hecho, estas isotermas son las usadas como representativas en el análisis hecho anteriormente. Sin embargo, la diferencia entre las isotermas lentas y las rápidas no es demasiado grande, cuando mucho es de  $\sim 2 \text{ \AA}$ /molécula en la transición G-L, a la región de líquido puro, así mismo, la diferencia es de este orden cuando hablamos del área limite promedio (fig. 6-16). La razón de que esto ocurra es que cuando las moléculas son comprimidas lentamente, estas tienen mucho más tiempo de acomodarse y de ocupar la menor área posible, cuando la compresión es muy rápida, las moléculas se ven obligadas a irse uniendo muchas veces de manera desigual, teniendo un área limite promedio mayor. Muchas veces se logra que la isoterma realizada a 50  $\text{cm}^2/\text{min}$  sea idéntica a la realizada a una velocidad mucho más lenta, esto se puede deber a muchos factores entre los que se encuentra el proceso de deposición de la monocapa, una ligera variación en el pH de la sub fase o cambios en la temperatura, así como a distintos procesos que ocurren dentro de la monocapa como rearrreglos moleculares, adsorción, desorción, etc. Al permitir que la compresión sea lo suficientemente lenta, estas variables pasan a segundo término, permitiéndonos obtener siempre isotermas idénticas.

# ACIDO NONADECANOICO

25°C

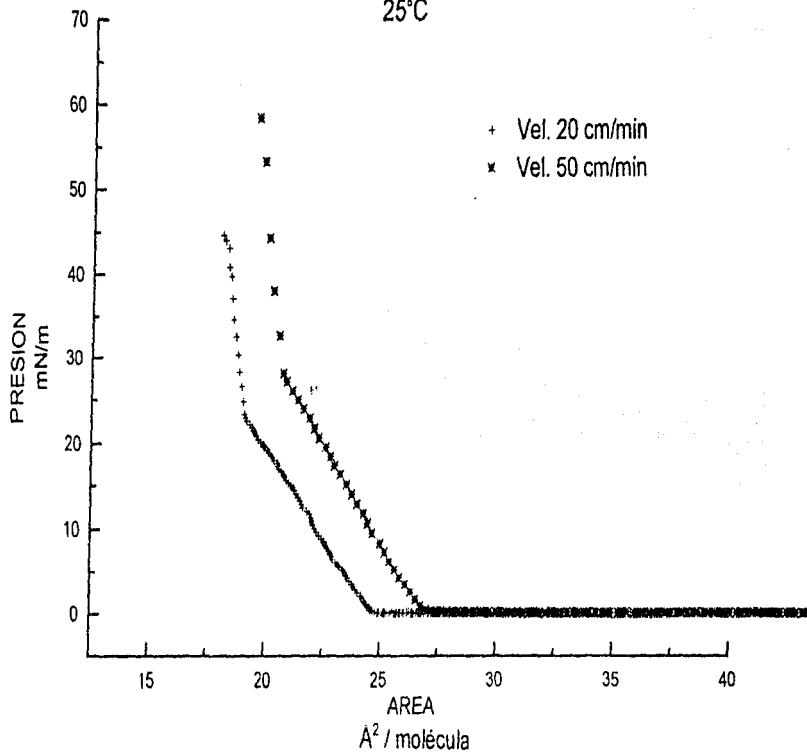


Fig. 6.16. Isothermas representativas de ácido nonadecanoico a distintas velocidades de compresión.

# ACIDO ARAQUICO

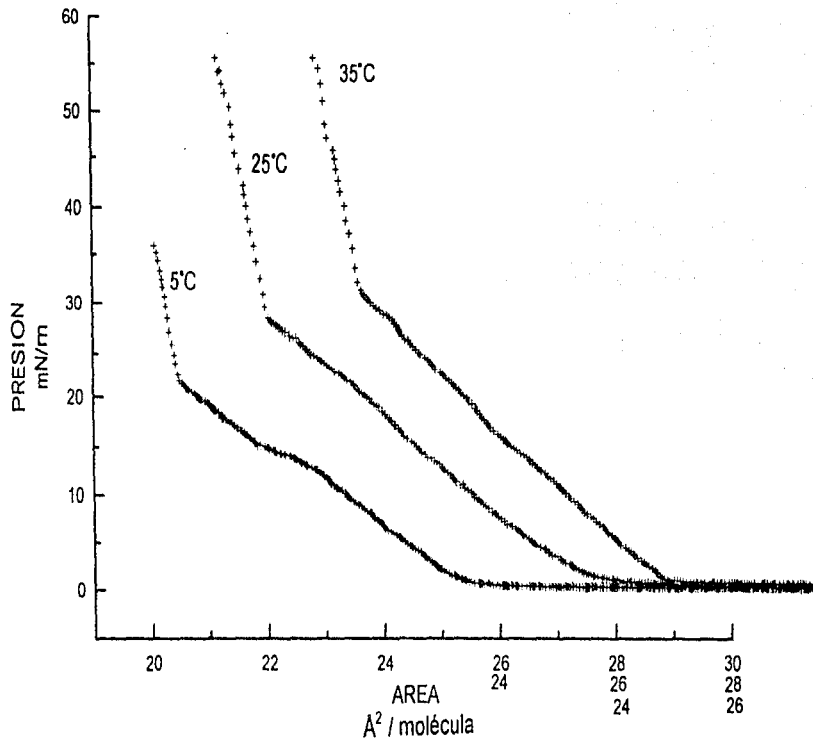


Fig. 6.16. Isothermas representativas de ácido aráquico. El eje de las áreas se corre a la derecha conforme aumenta la temperatura.

Otra forma de saber si la isoterma obtenida es la correcta es expandiendo la monocapa y comprimiendola de nuevo, al no haber cambio en la cantidad de sustancia dentro de la palangana, la expansion, así como la segunda compresion deben ser exactamente iguales a la primera. Esto, en general, ocurre, sin embargo, especialmente cuando la monocapa esta densamente empacada la isoterma de compresion y la de expansion presentan diferencias conocidas como la histeresis de la monocapa. Esta histeresis refleja en parte, la diferencia en tiempo entre la compresion de la monocapa en la barrera y la llegada de esta fuerza al sensor de presion [27], esta situacion puede evitarse si se utiliza una compresion discontinua, donde se observa un acercamiento al mismo valor estable de presion desde ambos lados.

En el caso de la compresion quasi-estatica (fig. 6.17), las transiciones de fase, generalmente, se observan en condiciones de presion y area muy parecidas a las observadas en las isotermas comprimidas uniformemente, sin embargo, su reproducibilidad es reducida, principalmente debido a la falta de control que se tiene sobre el proceso cuando la compresion es realizada de esta manera. Al detener la compresion se observa que la presion decae, lo que nos indica que el sistema se esta relajando, este relajamiento es mucho mayor en las fases solidas aunque ocurre también en las demas fases, es probable inclusive que se formen multicapas al permitir que el sistema se relaje, esta observacion esta respaldada por el hecho de que el area limite molecular es siempre menor cuando la monocapa se comprime de esta manera.

AC. PENTADECANOICO  
25°C

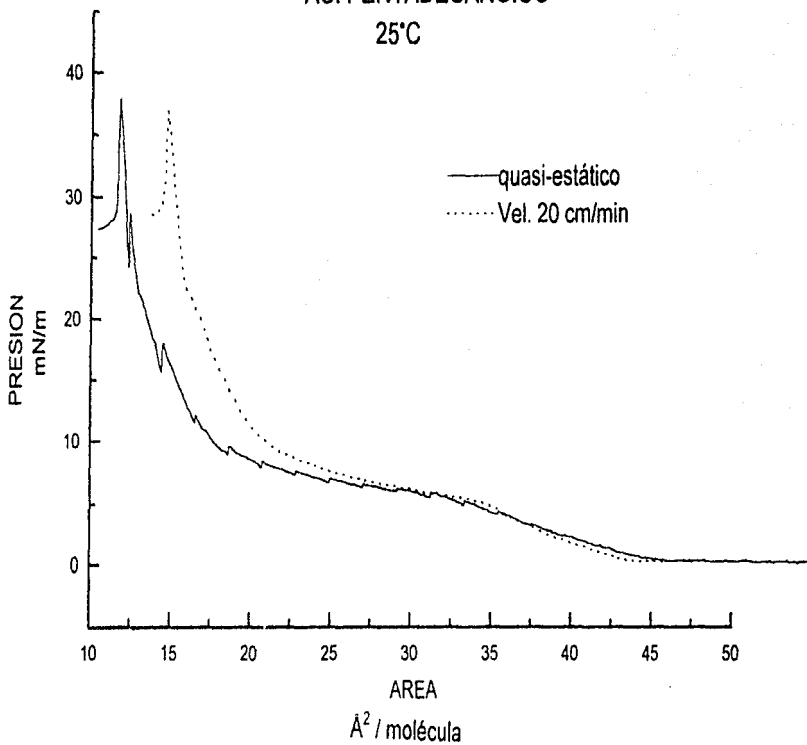


Fig. 6.17. Isotermas representativas de ácido pentadecanoico a distintas velocidades de compresión.

En el proceso de compresión de una monocapa [5], cuando la barrera se mueve, el área libre para la monocapa se reduce y  $\Pi$  aumenta conforme este cambio se propaga a través de la monocapa; este proceso requiere un tiempo finito y depende de las distintas viscosidades dentro de la monocapa. Si la compresión es continua y la monocapa requiere de un largo tiempo para relajarse pueden existir gradientes de presión y de concentración muy importantes. Podemos afirmar que este no es el caso con nuestras sustancias, ya que si bien, las isoterms realizadas uniforme y quasi-estaticamente no son idénticas, estas no presentan diferencias importantes ni en el área límite molecular promedio, ni en los puntos termodinámicos donde ocurren las transiciones de fase. No ocurriría lo mismo si estuviéramos estudiando, por ejemplo, un polímero ya que estos tienen constantes de relajamiento muy grandes, lo que haría que la compresión realizada de manera uniforme fuera totalmente distinta de la realizada discontinuamente. Lo deseable sería contar con un sistema que tomara mediciones de presión solamente cuando el sistema haya alcanzado un valor estable de presión, de esta manera, la compresión no se detendría en la parte menos densa del sistema y permitiría que el sistema se relajara lo suficiente cuando las moléculas se encuentren densamente empacadas antes de tomar la medida de la presión.

### 6.3. Diagramas de fases.

Los diagramas de fases se obtienen mediante un análisis cuidadoso de cada isoterma. Algunas transiciones de fase son muy obvias, como es el caso de la transición LE-LC, sin embargo, como ya hemos mencionado, otras transiciones están indicadas apenas por un

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

pequeñísimo cambio en la pendiente de la isoterma o por un sutil salto en esta. Los datos obtenidos en este estudio, no son suficientes para construir un diagrama de fases, ya que éste requiere de la realización de isotermas a muchísimas temperaturas distintas, sin embargo, para verificar los datos obtenidos, compararemos nuestros datos obtenidos para las transiciones de fase con otros reportados en la literatura

No existen muchos diagramas de fases completos en la literatura, Bibo, Knobler y Peterson [13], han presentado un diagrama de fases genético para ácidos de cadena larga, acetatos y etil ésteres, llamado de este modo porque no fue obtenido experimentalmente, sino más bien es la recopilación de diagramas de fase presentados en la bibliografía, este es el mismo caso del presentado por Kenn y Peterson más recientemente [28] Meunier et al. [14], han presentado un detallado estudio sobre ácido behénico ( $C_{22}$ ), sin embargo, su estudio fue hecho solamente a bajas temperaturas (entre 5 y 12°C) Riviere et al. [27], presentaron un estudio sobre ácido behénico y aráquico en un amplio intervalo de temperaturas (entre 5 y 50°C), Lundquist [7] presentó también diagramas de fase para distintos ésteres. Sin embargo, el trabajo que presenta una mayor cantidad de fases y consiste en el trabajo más detallado que hemos encontrado hasta el momento es el que se menciona en la referencia 25, por lo tanto, compararemos los datos obtenidos, con los diagramas de fase que en él se proponen. Estudios de isotermas [31] han demostrado que los diagramas de fase de ácidos grasos pueden ser sobrepuestos si se realizan ajustes adecuados de temperatura, la temperatura a la cual ocurren las transiciones de fase depende

de la longitud de la cadena, existe un corrimiento de aproximadamente -10 K por cada grupo  $\text{CH}_2$  agregado [32].

Haciendo los ajustes apropiados de temperatura, presentamos en las siguientes figuras (6.18-6.21), nuestros datos sobrepuestos en el diagrama de metil-octadecanoato que se presenta en la referencia 25, este diagrama fue obtenido por Donato Valdez en la Universidad de San Luis Potosí bajo la dirección del Dr. Jaime Ruiz, en este estudio se realiza un estudio completo sobre los diagramas de fase que presentan distintos ésteres grasos de cadena larga a pH 7. Creemos que es posible hacer esta comparación ya que nuestro estudio ha sido realizado a pH 2 para apantallar la interacción entre las cabezas de las moléculas, por lo tanto, la influencia de la cabeza polar en nuestro diagrama se reduce considerablemente. Existen, sin embargo, ciertas temperaturas que no se pueden comparar con el diagrama de los ésteres, como las más altas del ácido pentadecanoico y las más bajas de los ácidos nonadecanoico y araquico, pues se salen del intervalo del diagrama, por lo que no se incluyen.

Como podemos observar, algunos de nuestros puntos concuerdan exactamente con el diagrama presentado, existen algunos otros, que están fuera de intervalo, en el caso más grave por  $\sim 3 \text{ mN/m}$ . Esto nos da una clara idea de que los experimentos se realizaron de manera correcta, es posible que el efecto de la cabeza polar del compuesto utilizado tenga algún efecto sobre el diagrama, y por ello los puntos no concuerden exactamente.



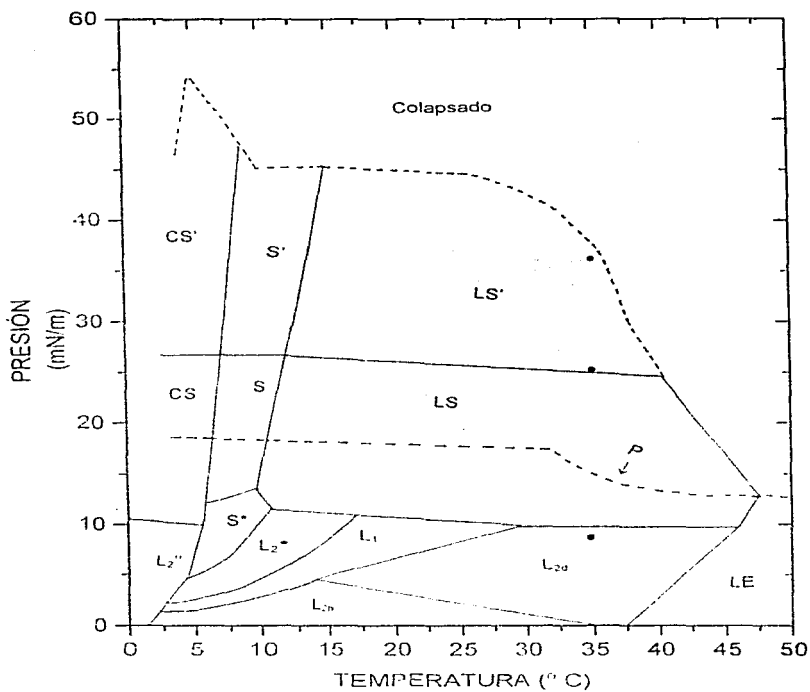


Fig. 6-18 Diagrama de fases de metilo octadecanoato (adaptado de la ref. 25). Los puntos indican los resultados para el ácido pentadecanoico con el ajuste apropiado de temperatura ( $T + 30$  K).

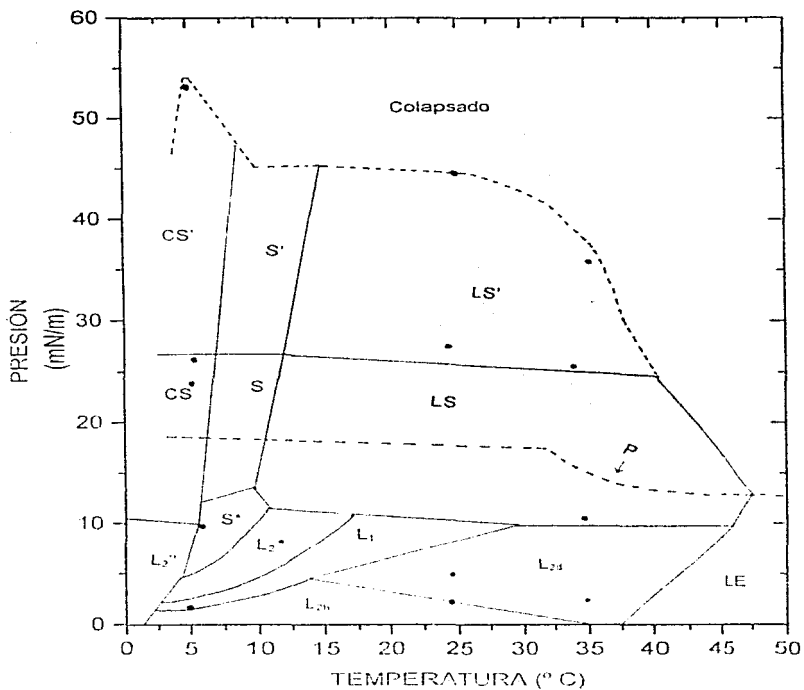


Fig. 6-19 Diagrama de fases de metil octadecanoato (adaptado de la ref. 25). Los puntos indican los resultados para el ácido esteárico

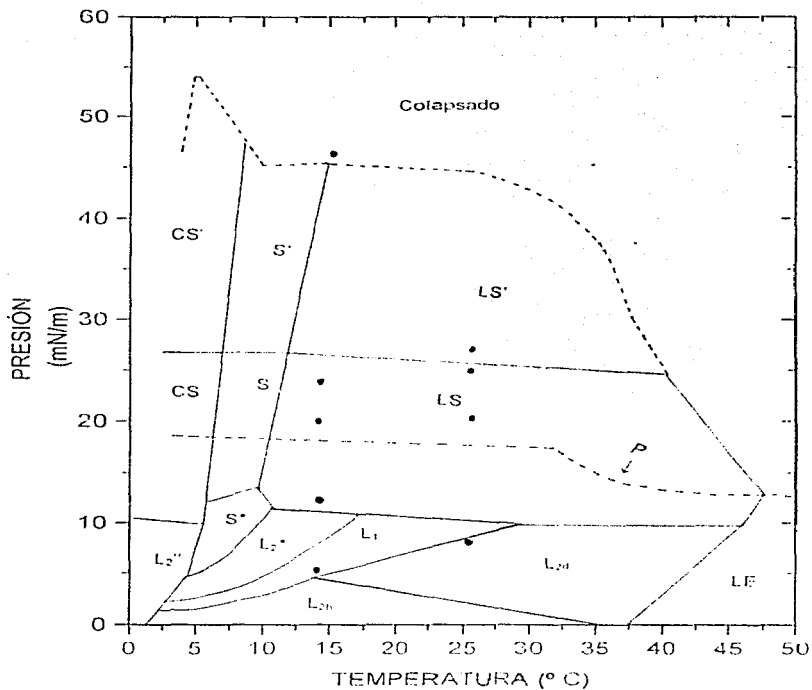


Fig. 6.20 Diagrama de fases de metil octadecanoato (adaptado de la ref. 25). Los puntos indican los resultados para el ácido nonadecanoico con el ajuste apropiado de temperatura ( $T - 10$  K).

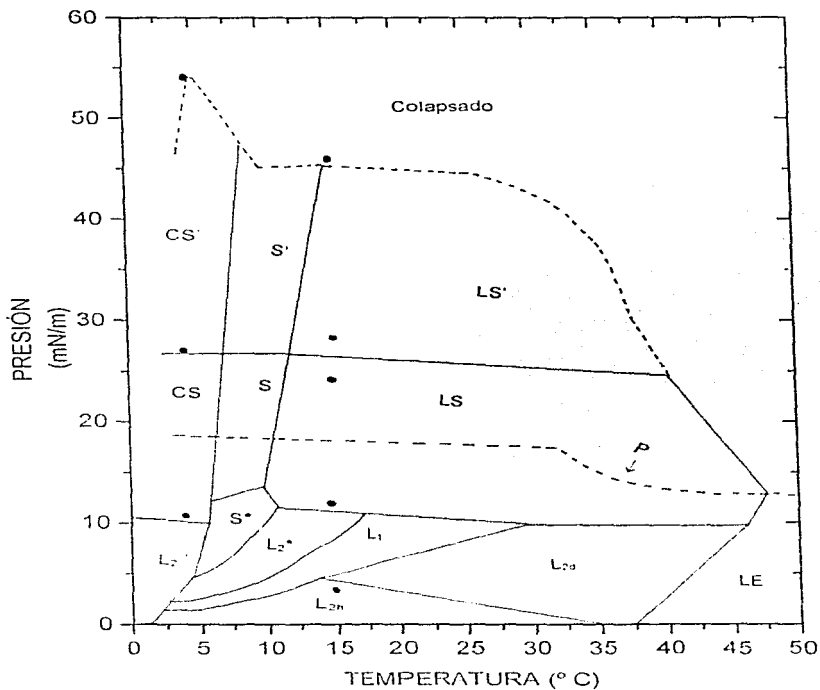


Fig. 6.21. Diagrama de fases de metil octadecanoato (adaptado de la ref. 25). Los puntos indican los resultados para el ácido pentadecanoico con el ajuste apropiado de temperatura ( $T - 20$  K).

En la figura 6.22, se presenta el diagrama presentado en la ref. 29 para ácido aráquico y behénico, las marcas rectangulares representan el ácido behénico, mientras que las marcas triangulares representan el ácido aráquico con el adecuado corrimiento en la temperatura (+ 10 K). Podemos observar, que nuestros datos para el ácido aráquico concuerdan muy bien con los presentados por ellos excepto en la porción del diagrama correspondiente a la fase L<sub>2</sub>, debemos notar, que en los diagramas mas recientes, esta región ha sido subdividida en muchas mas regiones (cf. fig. 3.5 y figs. 6.18 a 6.21), por lo que lo mas probable es que estas transiciones de fase caigan dentro de alguna de esas regiones recientemente encontradas

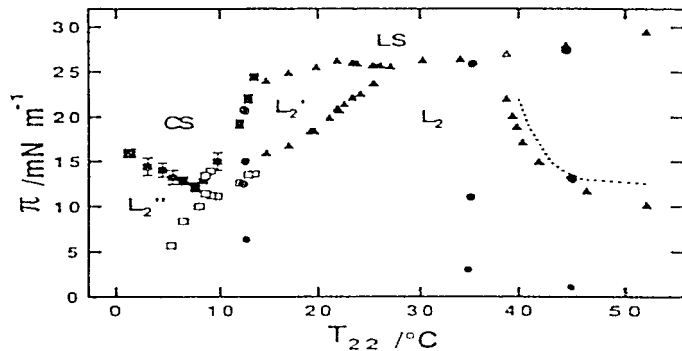


Fig. 6.22. Diagrama de fases para ácido aráquico y behénico obtenido en la ref. 29. Los cuadrados representan los datos obtenidos para ácido behénico mientras que los triángulos representan los datos obtenidos para el ácido aráquico con un ajuste de temperatura ( $T = 10$  K). Los círculos representan los datos obtenidos para el ácido aráquico en este trabajo con el mismo ajuste de temperatura

## 7. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado un estudio experimental exploratorio sobre la formación de monocapas de Langmuir de ácido pentadecanoico, estearico, nonadecanoico y aráquico. En el estudio se han obtenido diversas isotermias, imágenes de la textura y algunos puntos de coexistencia en el diagrama de fases de cada uno de estos ácidos. Además, se ha estudiado el efecto que tienen la velocidad de compresión y la temperatura sobre las monocapas formadas.

Se determinó la mejor velocidad de compresión para obtener monocapas con la mínima cantidad de defectos posibles y asegurar la reproducibilidad de las isotermias obtenidas. Así mismo, se observó que no se puede comprimir una monocapa quasi - estáticamente obteniendo resultados confiables, debido fundamentalmente a la formación de multicapas.

Se comprobó el hecho de que diagramas de fase de distintos ácidos grasos pueden superponerse siempre y cuando se realice un ajuste adecuado de la temperatura, aumentando aproximadamente 10 K por cada carbono menos en la cadena hidrofóbica.

Se corroboró la importancia del microscopio de ángulo de Brewster en la determinación de transiciones de fase, y su enorme importancia como instrumento de análisis dentro de este campo.

## 8. PERSPECTIVAS DE TRABAJO

Es muy importante continuar con un trabajo sobre esta línea, ya que hasta la fecha no existe un solo diagrama de fases completo reportado en la literatura. El trabajo realizado hasta el momento sienta las bases para un estudio sistemático, en el que se analizarán cuidadosamente las transiciones de fase tanto mediante análisis de isotermas como mediante observación directa con el microscopio de ángulo de Brewster, es importante resaltar la enorme herramienta de análisis que se tiene en el microscopio, ya que es posible observar directamente las transiciones de fase sin recurrir a experimentos mucho más difíciles y extensos como son los de dispersión por rayos x y microscopía de fluorescencia.

La obtención de un diagrama de fases completo representaría un gran avance dentro de este campo de investigación. Para obtenerlo, se realizan experimentos en un intervalo amplio de temperatura (en general determinado por las posibilidades experimentales), y se analizan cuidadosamente tanto las isotermas como los resultados obtenidos mediante el MAB, los experimentos deben realizarse muy cuidadosamente y se deben tomar en cuenta ciertos aspectos no considerados en este trabajo como la reversibilidad de las transiciones, así mismo, es importante señalar que todos los resultados obtenidos deben compararse con estudios a nivel molecular como dispersión por rayos x, ya que estos proveen la información más exacta que puede obtenerse.

Nuestra propuesta consiste en obtener diagramas de fase completos de distintos ácidos grasos de cadena larga, de manera que se pueda comprobar la influencia que tienen la

temperatura y el tamaño de la cadena hidrofóbica en éste, así como, observar las diferencias macroscópicas que presentan



## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. Gaines, G. L., *Thin Solid Films*, **99**, (1983), ix.
2. Peterson, I. R., *Langmuir Blodgett Films on Microelectronics en Molecular Electronics*
- J. Ashwell (ed.) E.U.A. 1990.
3. Gaines, G. L., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Wiley Interscience, Nueva York, 1966.
4. Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, Nueva York, 1982.
5. Mingins, J., Owens, N. F., *Thin Solid Films*, **152**, (1987), 9.
6. Knobler, C. M., *Recent Developments in the Study of Monolayers at the air-water interface*, UCLA, Los Angeles, 1988.
7. Lundquist, M., *Prog. Chem Fats other Lipids*, **16**, (1978), 101.
8. Fromherz, P., *Rev. Sci Instruments*, **46**, (1975), 1380.
9. Manual de operacion de la Palangana de Langmuir. Nima Technology. Londres, 1990.
10. Gaines, G. L., *J. Chem. Phys.*, **69(2)**, (1978), 574.
11. Knobler, C. M., *Science*, **249**, (1990), 870.
12. Rivière, S., Hénon, S., Meunier, J., *Phys. Rev. E*, **54(2)**, (1996), 1683.
13. Bibo, A. M., Knobler, C. M., Peterson, I. R. *J. Phys. Chem.* **95**, (1991), 5591.
14. Pethica, B. A., *Thin Solid Films*, **152**, (1987), 3.
15. Hecht, Zajac *Optica*, Addison-Wesley Iberoamericana, Mexico, 1988.
16. Valazec, *Introduction to Experimental and Theoretical Optics*, E.U.A., 1970.

17. Resnick, *Física Combinada*, C E C S. A., México, 1980.
18. Meunier, J., Henon, S., *Rev. Sci. Instruments*, **62**(4), (1991), 936.
19. Mobius, D., Honig, D., *J. Phys. Chem.*, **95**, (1991), 4590.
20. Manual de operación del MAB. Nanofilm Technology. Alemania, 1990.
21. Moller, *Optics*, University Science Books, E U A., 1989.
22. Swallen, J. D., Allara, D. L. et al. *Langmuir*, **3**, (1987), 392.
23. Middleton, S., Iwahashi, M., et al. *Proc. Roy. Soc. London A.*, **396**, (1984) 143.
24. Middleton, S., Pethica, B., *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **16**, (1981), 109.
25. Valdez, D. *Tesis: Monocapas de Langmuir de una Familia de Ésteres de Cadena Larga*, San Luis Potosí, México, 1997.
26. Lin, B., Peng, J., et al. *J. Chem. Phys.* **90**(4), (1989)
27. Rivière, S., Hénon, S., et al. *J. Chem. Phys.*, **101**(11), (1994), 10045.
28. Peterson, I. R., Kenn, R. M., *Langmuir*, **10**, (1994), 4645.
29. Kellner, M., Muller-Landau, F., et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, (1978), 597.
30. Knobler, C. M., Moore, B. G., et al., *J. Phys. Chem.*, **94**, (1990), 4588.
31. Schwartz, D., Knobler, C. M., *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993), 8849.
32. Moore, B., Broseta, D. et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, (1986), 1753.