

00521
125



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**FORMACION Y CARACTERIZACION DE
PELICULAS DE LANGMUIR-BLODGETT
DE NUEVOS DIACETILENOS CONTENIDOS
EN POLIMEROS.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JESUS RAMIREZ BELMONT



MEXICO, D. F.

**SEMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACION

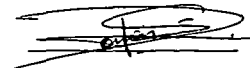
DISCONTINUA

Jurado Asignado:

Presidente	TERESA G. UNDA CARBOTT
Vocal	BERTA LILIA AMENEYRO FLORES
Secretario	MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO
1er. Suplente	AMANDO JOSÉ PADILLA RAMÍREZ
2do. suplente	MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Macromoléculas I y II del Instituto de Ciencias Nucleares, Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica. UNAM.

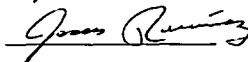
Asesor del tema: **Dra. María del Pilar Carreón Castro**



Supervisor Técnico: **Dra. Margarita Rivera Hernández**



Sustentante: **Jesús Ramírez Belmont**



RESULTADOS DEL TRABAJO

Resultados parciales de este trabajo fueron presentados en el VIII Simposio Latinoamericano de Polimeros celebrado en Acapulco Guerrero del 10 al 15 de noviembre del 2002.

Resultados completos fueron presentados en el XXXVIII Congreso Mexicano de Química, realizado en Ixtapa Zihuatanejo, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003.

Carreón-Castro, MP ; Ramírez, Jesús; Rivera, Margarita and Ogawa, Takeshi. "Langmuir – Blodgett films of Novel Diacetylene-Containing Polymers with High Second Order Nonlinear Optical Susceptibility". Artículo enviado a Langmuir, agosto 2003.

AGRADECIMIENTOS

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por la beca recibida a través del proyecto IN102401.

A la Dra. María del Pilar Carreón Castro y a la Dra. Margarita Rivera Hernández por su gran apoyo, por la calidez humana con la que comparten sus conocimientos, por su infinita paciencia y por el contagioso entusiasmo por su trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A la Profesora Teresa G. Unda Carbott y a la Profesora Berta Lilia Ameneyro Flores miembros del jurado por sus valiosísimas observaciones de este trabajo.

Al Dr. Octavio Castaños Garza, Director del ICN, por su gran hospitalidad, el apoyo recibido y las facilidades para utilizar las instalaciones.

A la Dra. Guillermina Burillo Amezcua y al Dr. Takeshi Ogawa Murata por todo el apoyo recibido y su enorme experiencia compartida.

A la Dra. Susana Castillo Hernández por su labor en el Instituto y sus valiosos consejos.

A la Q. Araceli Ordóñez del Instituto de Investigaciones en Materiales por su ayuda en la determinación de ángulos de contacto.

Al Sr. Martín Cruz Villafañe de la unidad de cómputo del ICN por la ayuda y la asistencia técnica.

A la Srita. Berta Alicia Milla Elizarrarás por todo el inestimable apoyo dentro del ICN.

Al Sr. José Rangel Gutiérrez por su gran ayuda en el mantenimiento del laboratorio.

A la Lic. Ma. Magdalena Sierra Flores por su valiosa asistencia en el uso de las bibliotecas del ICN.

Al Sr. Saúl Trujillo Arias por su apreciable e incondicional ayuda en el laboratorio.

Y finalmente a todas las personas que de alguna manera u otra hicieron posible este trabajo de tesis.

A mi madre : Sra. Pilar Belmont.

De quien tengo la mas grande de mis admiraciones y que siempre, además del apoyo moral, espiritual y material, he recibido las mas valiosas enseñanzas de mi vida, el cariño incondicional, su gigantesca fortaleza y su formidable optimismo por la vida.

A mis Hermanos:

Quienes han compartido conmigo los momentos más felices y también los difíciles de nuestras vidas y quienes me alentaron enormemente para seguir adelante.

A mis Amigos:

Cuyas conversaciones, vivencias y afectos compartidos crean momentos gratos e inolvidables.

INDICE

CAPÍTULO 1:		
Introducción	1
CAPÍTULO 2:		
Objetivos	3
CAPÍTULO 3:		
Antecedentes	4
3.1 Polidiacetilenos	4
3.1.1 Los Polímeros como materiales formadores de películas Langmuir-Blodgett	6
3.1.2 Compuestos utilizados	9
3.2 Películas de Langmuir-Blodgett (LB)	11
3.2.1 Historia	11
3.2.2 Formación y estabilidad de las monocapas	12
3.2.3 Deposito de películas de LB	19
3.2.4 Estructura de películas multicapas. Organización en los materiales de cadena larga	23
3.2.5 Compuestos que forman películas LB	27
3.2.6 Aplicaciones	30
3.3 Métodos de Caracterización	33
3.3.1 Microscopia de Fuerza Atómica	33
3.3.2 Microscopia de Angulo de Brewster	36
3.3.3 Espectroscopia UV-Vis	39
3.3.4 Otros tipos de caracterización.	43

CAPÍTULO 4:	
Desarrollo Experimental.	45
4.1 Material, reactivos y equipos empleados	45
4.2 Técnica LB para formación de películas monomoleculares.	47
4.3 Técnica LB para el deposito de películas monomoleculares en sustratos sólidos	50
CAPÍTULO 5:	
Resultados y Discusión	55
5.1 Condiciones de deposito para la formación de películas de Langmuir	55
5.2 Reversibilidad de la película	56
5.3 Microscopia de Angulo de Brewster	57
5.4 Microscopia de Fuerza Atómica	61
5.5 LB versus Spin-Coating	66
5.6 Espectroscopia UV-Vis	67
CAPÍTULO 6:	
Conclusiones	69
APÉNDICES:	
A. Tensión superficial y cantidades de exceso	70
B. Regla de las fases para superficies	72
C. Placa de Wilhelmy	73
CAPÍTULO 7:	
Bibliografía	74

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

A finales del siglo XX comenzó a surgir una nueva frontera de la ciencia, la cual ha sido la más significativa desde ese entonces, pues engloba una gran cantidad de disciplinas tales como la biología, la física y la química, y cada una de ellas, con sus diferentes especialidades.

A esta nueva frontera científica le han llamado Nanotecnología, pues se ha descubierto que cuando un material es reducido a escalas de 1×10^{-9} m presenta propiedades (magnéticas, mecánicas, electrónicas, ópticas, catalíticas) nuevas o un aumento de las ya conocidas, lo cual no es posible cuando el material está en cantidades grandes, ni en sus formas fundamentales (átomos y moléculas).

Otra ventaja de usar esta tecnología es que se pueden variar tanto como se quiera las propiedades de interés tan solo controlando el tamaño de las partículas. Por tanto es necesario estudiar las propiedades básicas existentes de un nivel atómico hasta el nivel de bulto.

La Optoelectrónica y la Electrónica Molecular, representan diferentes áreas de investigación pero ambas tienen en común como propósito principal, desarrollar montajes de materiales orgánicos u organometálicos -lo cual representa un desplazamiento de los materiales inorgánicos y cristales orgánicos por los materiales orgánicos o sus híbridos- ya que estos tienen varias ventajas sobre los materiales inorgánicos y cristalinos orgánicos, como su fácil obtención, propiedades mecánicas más robustas, estabilidad térmica y a la facilidad de procesamiento en forma de películas delgadas y fibras.

Con el descubrimiento del láser en la década de los sesenta en el siglo pasado, se descubrieron nuevos fenómenos producidos de la interacción de la luz intensa con la materia y nace la Optoelectrónica donde los fenómenos de óptica no lineal (NLO), de segundo orden son los de mayor importancia, y dentro de los cuales están los relacionados con la Fotónica, por ejemplo la conversión de la luz láser infrarroja a luz azul así como el aumento de la capacidad para almacenar, procesar y transmitir información en el orden de femtosegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), es decir a velocidades mucho más rápidas que las de la Electrónica.

Aquí es de interés la creación de sistemas *polímeros amorfos/cromóforos orientados* con propiedades no lineales para su uso potencial en dispositivos. En este trabajo en particular se estudian polímeros constituidos en su cadena principal por grupos diacetileno y por cromóforos o grupos coloridos como cadenas laterales o colgantes.

I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades ópticas no lineales son dependientes del arreglo geométrico del conjunto de los cromóforos (ópticamente activos) que constituyen el medio en bulto con el que la luz láser interacciona. Así el problema es obtener un alto grado de ordenamiento en la orientación requerida para que los coeficientes de NLO sean lo suficientemente altos.

La técnica de Langmuir-Blodgett cobró interés durante 1960 debido a su sencillez y versatilidad, ya que produce películas muy uniformes con espesores de pocos nanómetros (monocapas) en áreas muy grandes y sobre sustratos sólidos de casi cualquier material, mas aun permite el control preciso del espesor y de la arquitectura molecular, por lo cual puede ser una herramienta de la Ingeniería Molecular.

Es posible la fabricación de películas delgadas de estos polímeros para lograr respuestas ópticas no lineales eficientes y optimizadas de acuerdo a: las características de la matriz polimérica, del cromóforo, de su resistencia (T_g alta), del entrecruzamiento, y finalmente del grado y duración de la orientación o alineamiento polar, donde esta ultima depende grandemente de las características y de la formación de la película.

CAPITULO 2 OBJETIVOS

El siguiente trabajo tiene como objetivos principales:

1. Determinar las condiciones óptimas necesarias para la formación y el depósito en sustratos sólidos de películas monomoleculares de cuatro polímeros que, contienen diacetilenos en la cadena principal y un grupo cromóforo en la cadena lateral, por medio de la técnica de Langmuir-Blodgett.

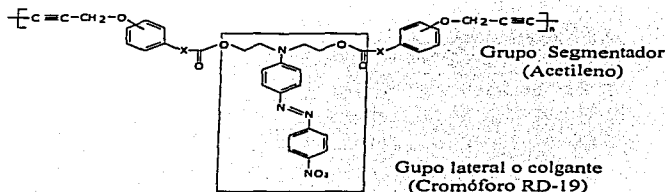


Figura 1 . Estructura general de los polímeros donde X es ningún grupo o el grupo $-CH=CH-$

2. Comprobar la formación y estabilidad de las películas de Langmuir por medio de la Microscopía de ángulo de Brewster (BAM).
3. Analizar las diferentes características morfológicas y el tipo de ordenamiento que presentan estos polímeros cuando se depositan en forma de películas de Langmuir-Blodgett por medio de la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).
4. Determinar la regularidad y homogeneidad de las películas Langmuir-Blodgett formadas, por medio de la espectroscopía de UV-Vis
5. Comparar la técnica de Langmuir-Blodgett con la de spin-coating para realizar películas delgadas.

CAPÍTULO 3 ANTECEDENTES

3.1 Polidiacetilenos.

Los polidiacetilenos (PDA's) de fórmula general $nR-C \equiv C-C \equiv C-R$, son una clase de cristales poliméricos que casi no presentan defectos y que su investigación desde finales de los años sesenta ha creado un campo interdisciplinario muy extenso.

La reactividad del estado sólido de ciertos diacetilenos sustituidos fue explicada en términos de una reacción de polimerización topoquímica en estado sólido ^[1] (ver figura 2).

La única característica de esta reacción es que ésta se lleva a cabo dentro del retículo perfecto y siendo completamente controlada por el empacamiento del monómero, lo cual conduce a cristales perfectos del correspondiente polímero, desde un cristal sencillo hasta un tipo de cristal sencillo de transición. De esta forma, al comienzo de estos estudios, se podían preparar cristales macroscópicos perfectos y sencillos de polímeros ^[1-3].

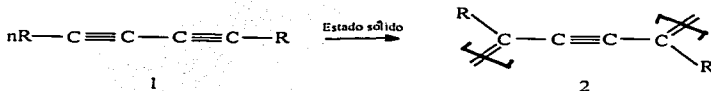


Figura 2. Polimerización topoquímica de los diacetilenos.

En este tipo de reacción, los monocristales de PDA's al exponerse a radiación UV, y o al calor forman cristales de polidiacetilenos con un arreglo casi perfecto y con una conjugación electrónica muy grande debido a la alternancia de enlaces múltiples y de enlaces sencillos, en la cadena principal, con lo que hay un cambio de color debido a la transición electrónica mas baja de la cadena conjugada cuyo máximo esta en 600 nm.

Wegner supone que los carbonos C1 y C4 de unidades de diacetileno adyacentes, en forma de escalera, se adicionan con un mínimo de movimientos rotacionales, con lo que se forman cadenas largas que mantiene la estructura cristalina del monómero ^[4] (ver figura 3).

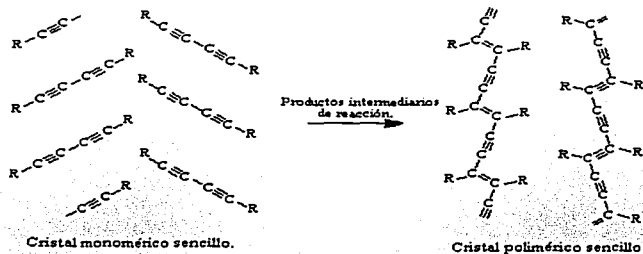


Figura 3. Reacción de los monómeros diacetilénicos para producir el cristal polimérico.

Se ha encontrado, que sólo el tamaño del grupo R de los diacetilenos es determinante en el arreglo apropiado de las unidades reactivas dentro del cristal monomérico para que suceda o no la polimerización topoquímica [5].

Debido a que los polímeros generados a partir de cristales monoméricos son muy insolubles, esto imposibilita la facilidad de su procesamiento en películas delgadas para su aplicación en óptica no lineal, por lo que se han sintetizado una serie de polímeros (PDA's) mas solubles que contienen grupos diacetilenos (DA's) en su cadena principal [6-8] para generar películas transparentes.

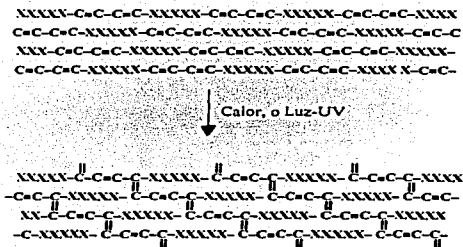
Éstos contienen también grupos espaciadores de las unidades de diacetileno que pueden corresponder a un grupo funcional, a una cadena alquímica, a una especie o molécula aromática grande o pequeña, incluso puede ser el mismo bloque u otros diferentes para formar copolímeros. Estos espaciadores son los que le confieren las propiedades físicas, térmicas de solubilidad y de procesamiento, entre otras, a los polímeros.

Los DA's funcionan como agentes entrecruzantes con el mismo mecanismo de adición si el polímero se somete a radiación o calor, con lo que se generan materiales coloridos muy reticulados, fotoresistentes e insolubles, con mayor fuerza térmica y mecánica que los polímeros iniciales (ver figura 4). Los polímeros cristalinos o semicristalinos reaccionan fotoquímicamente por medio del mecanismo topoquímico, igual que los PDA's y dan lugar a estructuras similares a estos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los PDA's amorfos no son fotosensibles pero pueden formar polímeros entrecruzados si se someten a temperaturas adecuadas que permitan el movimiento de las cadenas poliméricas, y por ende, el acercamiento entre unidades adyacentes de diacetileno,

para que puedan reaccionar entre ellos ^[9]. Para aumentar la fotosensibilidad, se emplean grupos largos.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 4. Reacción de entrecruzamiento entre cadenas de polímeros con unidades de diacetileno.

3.1.1 Los Polímeros como materiales formadores de películas delgadas.

Los materiales poliméricos son mucho más robustos (puntos de fusión altos y propiedades mecánicas altas) que los ácidos grasos de cadena larga, tienen mayores aplicaciones industriales, por lo menos en forma de películas delgadas. Existen dos métodos para producir películas multicapas:

1. El anfífilo monomérico se deposita usando el proceso Langmuir-Blodgett (LB):

Una vez depositado el monómero sobre el sustrato, se puede entrecruzar por medio de la exposición a la radiación UV, o por medio de un rayo de electrones para romper el doble enlace C=C en las terminaciones de la cadena alquílica.

Otro ejemplo de un anfífilo entrecruzable es el estearato de vinilo, en que el enlace C=C es localizado cerca de la cabeza del grupo polar. El proceso de polimerización en las multicapas de tales materiales normalmente sigue una reacción en cadena de tipo

3. ANTECEDENTES.

radicales libres en estado sólido (los intermediarios son especies con un electrón impar de la cadena creciente).

La reorganización de las moléculas en la película de polímero resultarán en un cambio en el volumen y ciertas grietas pueden aparecer en la película que es irradiada. Los epóxidos ofrecen un camino que rodea esta dificultad tal que hay un relativo y pequeño cambio de volumen durante la polimerización.

Los diacetenos anfífilos de fórmula general: $C_m H_{2m-1} - C \equiv C - C \equiv C - (CH_2)_n - COOH$, pueden usarse para este método y ser polimerizados con luz UV ^[10].

La calidad de las películas depositadas de polímero depende fuertemente de la estructura molecular. Una variación en el número n de las unidades CH_2 cerca de la terminación polar de la molécula tiene más efecto sobre el empaquetamiento que un cambio en el número m de los grupos CH_2 en la terminación hidrofóbica.

Películas altamente ordenadas se obtienen más fácilmente si un espaciado de varias unidades CH_2 está presente entre la cabeza polar y la unidad reactiva diacetilénica; los compuestos con $m=12$ y $n=8$ forman buenas películas LB. La exposición de multicapas de diacetenos recién preparadas a rayos ultravioleta en un cuarto de temperatura controladas resulta en la formación de una película coloreada de azul que, mediante una radiación continua, cambia a roja. Estos colores son debido al estado de conjugación del esqueleto principal del polímero.

La polimerización procede sin una mayor interrupción del ensamble multicapa. Los colorantes pueden ser usados para sensibilizar los procesos de foto-polimerización a la luz visible ^[11]. El grupo polar ácido carboxílico puede ser remplazado por una terminación alcohol (OH) o una amina (NH_2). En el último caso, el compuesto diacetilénico requiere ser mezclado con un ácido graso de cadena larga para ayudarlo en su depósito ^[12].

2. El anfífilo como polímero preformado se deposita usando el proceso Langmuir-Blodgett (LB):

La manera más simple de producir un polímero preformado es tomar una cadena principal que tenga un carácter hidrofílico debido a segmentos polares en cualquiera de los grupos laterales, y hacerlo anfífilo por la unión de una cadena larga alquílica (ver figura 5).

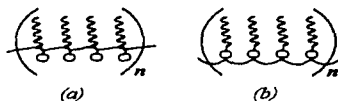


Figura 5. Polímeros preformados con una cadena principal, un segmento polar y una cadena alifática.

Uno de los primeros sistemas poliméricos preformados fue desarrollado como un copolímero, formado por una copolimerización de anhídrido maleico con un rango de compuestos conteniendo un doble enlace terminal ^[13]. Las investigaciones estructurales de películas LB de tales materiales revelan una estructura de capa uniforme aunque las moléculas no son necesariamente muy empaquetadas. La estructura más abierta del polímero probablemente ayuda a la interdigitación del lado de las cadenas.

La figura 6 muestra un polímero preformado en forma de barra que puede estar basado en porfirinas o ftalocianinas. Estos materiales experimentan autoorganización para capas monomoleculares transferibles en la interfase aire-agua ^[14].

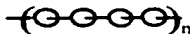


Figura 6. Polímero preformado en forma de barra

Durante el proceso de transferencia, los ejes longitudinales de las barras son alineados preferentemente paralelos a la dirección de sumergimiento, tal que multicapas orientadas con un ordenamiento parecido al némático son formadas (ver figura 7).

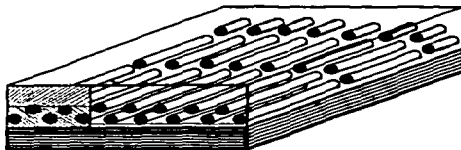


Figura 7. Multicapa LB formada de polímeros en forma de cilindros.

También es posible incorporar grupos químicos con propiedades eléctricas u ópticas específicas, por ejemplo adicionando cromóforos a la columna de los polisoxanos [15]. La no linealidad óptica asociada con cada monocapa es aditiva en la película multicapa. Así que los efectos tales como la generación del segundo armónico y el efecto lineal electroóptico pueden ser observados.

Las películas LB de polímeros conductores eléctricamente, basados en repeticiones de unidades pirrol, tiofeno o anilina, han atraído interés por sus posibles aplicaciones comerciales. El uso de derivados anfífilicos de oligómeros de tiofeno hace posible construir multicapas de algunos polímeros conductores no sustituidos.

En el caso de la polianilina^[17] para formar una película multicapa en su forma de base esmeráldica ($\kappa=0.5$), se mezcla primero con una pequeña cantidad de ácido acético; esto proporciona dispersión sobre la superficie de la subfase. La mezcla es entonces disuelta en el disolvente, como cloroformo y 1-metil-2-pirrolidinona. La isotermia resultante es razonablemente condensada pero, a un área de 0.20 nm^2 (en una presión superficial de 30 mM/m y temperatura de 20°C) muestra que la capa flotante no es una verdadera monocapa.

Sin embargo, las películas tipo Z, por arriba de 50 capas de espesor pueden ser montadas a soportes sólidos. Hay otros ejemplos, (oligómeros de tiofeno),^[18] en que los polímeros conductores deben ser mezclados con un ácido graso de cadena larga para obtener un depósito de película razonable.

Una aproximación algo diferente es tomada por el empleo de una ruta precursora para la preparación de multicapas LB de poli(p-fenilenovinileno)^[19].

El método consiste de tres pasos: a) preparación de las películas monocapa de los polímeros precursores anfífilicos en la interfase aire-agua, b) depósito de las películas monocapa sobre un sustrato apropiado, resultando una estructura multicapa del polímero preformado, y c) conversión de estas películas en capas de los polímeros blanco por un tratamiento apropiado de calor para remover las largas cadenas alquílicas. Esta técnica ha sido también adoptada para la formación de capas LB de poliamidas.

3.1.2 Compuestos utilizados.

En un trabajo previo se sintetizaron una serie de polímeros^[20,21], diseñados especialmente para cumplir con los requisitos estructurales, de elevar sus propiedades ópticas no lineales y que, potencialmente puedan tener aplicaciones en la construcción de dispositivos en el área de Fotónica.

Estos polímeros están constituidos por grupos diacetilenos en la cadena principal y un cromóforo en la cadena lateral (ver figura 8), los primeros presentan

3.2 Películas de Langmuir-Blodgett.

3.2.1 Historia.

El efecto de amortiguar las olas marinas cuando una capa de aceite cubre la superficie del agua, fue un fenómeno que se había observado desde tiempos muy antiguos. En el siglo XVIII a.c. los babilonios y después los griegos, derramaban aceite sobre un recipiente con agua para predecir el futuro^[22]; los japoneses crearon el sumi-nagashi, donde esparcían un tinte en la superficie del agua para transferir los patrones creados, sobre hojas de papel.

Benjamin Franklin (1757) observó como una pequeña cantidad de aceite se extendía en áreas muy grandes de agua, y fue el primero que aplicó los principios de observación, experimentación y deducción teórica que estimularon muchas investigaciones mas adelante, principalmente en Alemania^[23].

John Shields (1879) realizo experimentos en pequeña y gran escala sobre el efecto de amortiguamiento en las olas por medio del aceite^[24], diseñó un dispositivo de válvulas para rociar el aceite en la superficie del agua además de otros dispositivos, y aunque al principio esto era de gran interés, se fue perdiendo por el tiempo y el dinero que se consumían.

John Aitken (1882) gracias a los experimentos y a los dispositivos creados por el mismo, concluyó que, el aceite no disminuye la adherencia, la sujeción o la fricción del aire en la superficie^[25], esto contradecía a la teoría ya arraigada desde la época de Aristóteles y Plutarco del amortiguamiento ondular del aceite.

Rayleigh (1919) discutió el efecto de las capas superficiales del aceite de olivo en la tensión superficial del agua^[26], y se puede decir que fue el primero en elucidar que este tipo de capas eran de un espesor molecular, y que el cambio en la tensión superficial del agua daba lugar también a cambios en la superficie del agua debido a las moléculas superficiales del aceite.

Agnes Pockels (1882) desde su cocina ideó el primer dispositivo precursor de la cuba de Langmuir, para medir los tamaños moleculares de las películas superficiales^[27], y sentó las bases experimentales de la técnica llamada Langmuir-Blodgett. Con la ayuda de Rayleigh, publicó por primera vez una isoterma de presión-área, y llegó a determinar el área del ácido esteárico en 2.2 nm^2 ^[28,29].

Devaux^[30,31] empleó métodos alternos para medir los espesores de las películas, y el fue el primero en dispersar polímeros en forma de películas utilizando proteínas y celulosa.

Hardly^[32,33] descubrió que los aceites que no tienen grupos polares no pueden dispersarse de la misma manera que los aceites vegetales y animales. Fue el

primero en postular la orientación de las moléculas polares en la superficie y para considerar su función en el campo de la lubricación.

Irving Langmuir desarrolló la balanza de Langmuir ^[34] para películas superficiales, gracias a su uso confirmó que estas películas tienen el espesor de una molécula y que éstas se encuentran orientadas en la superficie del agua, con la cadena no polar verticalmente sobre la superficie acuosa, y los grupos polares sumergidos dentro de la fase acuosa. También determinó que las fuerzas involucradas eran de corto alcance y que solo actúan cuando las moléculas están en contacto.

Así también dio las bases para proporcionar información sobre las moléculas aptas para formar películas estables, concentrándose en las monocapas de proteínas ^[35]. Estudió la relación presión-área superficial de las moléculas sobre las superficies acuosas. Determinó que las áreas ocupadas por moléculas (ácidos, alcoholes, ésteres) eran independientes de la longitud de la cadena alquílica.

Katharine Blodgett (1919) transfirió monocapas de ácidos grasos a soportes sólidos tales como vidrios planos. Trabajó ampliamente con Langmuir en la construcción de ensamblajes multicapas denominadas películas de Langmuir-Blodgett (LB). Enfocó sus esfuerzos en el estudio de las propiedades ópticas de las monocapas ^[36] y desarrolló recubrimientos antirreflejantes y calibradores para la medición de espesores.

Khun y Möbius, después de un periodo de olvido durante la Segunda Guerra Mundial de las películas monomoleculares, construyen estructuras supramoleculares muy precisas durante la década de los sesentas. Usaban la técnica LB para demostrar la fluorescencia y el apagado de moléculas colorantes unidas a ácidos grasos saturados bajo la luz ultravioleta. Esto revivió el interés que se tenía en las películas monomoleculares.

3.2.2 Formación y estabilidad de las Monocapas.

Las películas superficiales de espesor monomolecular, se forman debido a que las moléculas de los compuestos que las forman se orientan al quedar atrapadas en una interfase líquido-gas (o líquido-líquido), de tal manera que pueden minimizar su energía.

Los compuestos formadores de monocapas son polares y sus moléculas se componen de dos partes, una cabeza o grupo polar (hidrofílico), y una cola o grupo no polar (hidrofóbico). A estos compuestos se les conoce también como anfífilicos o surfactantes (figura 9).

Las fuerzas que atraen la parte hidrofílica a un medio polar, agua comúnmente, son predominantemente de tipo Coulomb ($1/r^2$), mientras que los grupos hidrofóbicos son poco atraídos al medio polar y las fuerzas que actúan sobre ellos son de tipo Van der Waals

3. ANTECEDENTES.

($1/r^{12}$ y $1/r^6$). Para que se forme la capa monomolecular debe existir un balance de fuerzas entre los grupos hidrófilo e hidrófobo dentro de la molécula (balance anfipático).

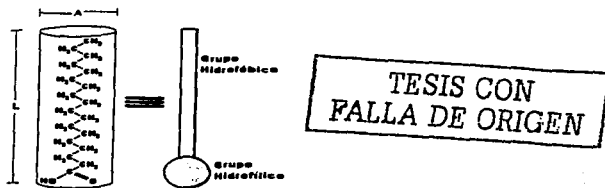


Figura 9. Forma aproximada de la geometría de una molécula apta para formar películas LB.

La tensión superficial puede definirse de manera clara como el trabajo requerido para expandir la superficie isotérmicamente por unidad de área. La tendencia que tienen las moléculas del surfactante a acumularse en la interfase favorece la expansión de la interfase y por tanto de la disminución de la tensión superficial.

Este comportamiento hace posible monitorear la tensión superficial como una función del área ocupada por molécula, si se sabe cuantas moléculas están depositadas en la superficie. Así entonces, se puede decir que la reducción de la tensión superficial del líquido puro (agua) debido a la presencia de la película monomolecular es la presión superficial Π , o sea:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

Donde γ_0 es la tensión superficial de la película y γ la tensión superficial de la superficie cubierta con la película. Entonces las unidades usadas de Π son las mismas que las de la tensión superficial mN/m.

Las lecturas de presión superficial se realizan por medio de una placa de Wilhelmy (ver apéndice C) atada a una microbalanza. Aunque la cuba puede usarse para medir tensiones superficiales, lo que el software de la cuba hace es colocar la tensión superficial en valor de cero para el agua pura (desionizada) por medio del software y medir los cambios en la tensión superficial cuando se extiende y comprime la monocapa del anfifilo (presión superficial).

3. ANTECEDENTES.

Los compuestos formadores de monocapas deben disolverse en un medio adecuado, del orden de unas decenas de μg para varios cientos de ml de subfase (agua) para poder extenderse sobre su superficie. Al evaporarse el disolvente, las moléculas del compuesto se comprimen para formar un sólido bidimensional. Las terminaciones hidrofílicas e hidrofóbicas permiten que las moléculas se arreglen de la misma manera durante el proceso de compresión.

La presión de equilibrio de extendido es aquella que se genera espontáneamente cuando el sólido es colocado en contacto con la superficie del agua^[37]. Se espera que la monocapa forme cristales si la presión superficial es mayor que la presión de equilibrio de extendido; también, si hay un exceso de compuesto sobre la superficie es posible la formación de pequeñas gotas o lentes.

La película monomolecular comprimida por medio de una barrera móvil, es estable si la presión no es muy alta por un tiempo muy largo.

La presión superficial y el área por molécula se obtienen en una gráfica donde se pueden identificar los cambios de fase de las monocapas durante el proceso de compresión. Aquí la presión superficial está en función del área ocupada por la película, a una cierta temperatura constante, por lo que se les denomina isotermas (ver figura 11).

Estas isotermas proporcionan mucha información sobre la estabilidad de la monocapa en la interfase aire-agua, sobre la reorientación molecular en el sistema bidimensional, de las transiciones de fases y de las transformaciones en sus conformaciones.

En estas isotermas, se divide el área de la película A entre el número total de moléculas sobre la superficie del agua para obtener el área por molécula, o sea:

$$A_m = \frac{AM}{CN_A V} = \frac{A}{cN_A V}$$

donde A_m es el área por molécula, M es el peso molecular del material formador de la monocapa, C es la concentración de la solución dispersada en la subfase en unidades de masa por volumen, N_A el número de Avogadro c es la concentración molar específica de la solución y V el volumen de esta solución.

3. ANTECEDENTES.

En la fase gaseosa las moléculas están muy separadas sobre la superficie de la subfase y las fuerzas o interacciones entre ellas son muy débiles. Empleando la teoría cinética para dos dimensiones, estas moléculas tienen una energía cinética traslacional de $KT/2$ para cada grado de libertad, por lo que se propone la ecuación ideal para la monocapa gaseosa ^[38] como:

$$\Pi A = kT$$

Donde Π es la presión superficial, A el área molecular, k la constante de Boltzmann y T es la temperatura termodinámica.

La presión superficial en esta fase es del orden de 1 mN/m en una área por molécula de 4 nm² en moléculas de cadena larga ^[38]. Esta longitud es, para los polidiacetilenos, de una cadena de 8 carbonos después del grupo polar, y 12 carbonos después del grupo acetileno. En el caso de los ácidos grasos esta cadena puede ser de 14 carbonos para formar películas monomoleculares (ácido n-pentadecanoico).

Al comprimirse la monocapa se forma el estado líquido o estado expandido, de tal manera que las cadenas hidrofóbicas de las moléculas adquieren una mayor orientación que en la fase gaseosa y sus partes hidrofílicas están en contacto con la subfase. Usualmente, ésta es acompañada por una región de presión constante del isoterma, en que la película flotante esta formada de dos fases, en la isoterma esta se observa por una región de aumento en la presión superficial y por una meseta (ver figura 11).

El área por molécula en la monocapa líquida o expandida varía considerablemente con la presión superficial, y es mucho menor que la esperada para la monocapa en fase gaseosa, pero es significativamente mas grande que el área transversal de la molécula. No hay relación aparente entre el área molecular observada y las dimensiones de las moléculas de la monocapa.

Aunque no siempre se presenta, una meseta en la presión superficial indica la aparición de la fase sólida o condensada y ésta se asocia con un cambio de entalpía en la monocapa. Los cambios de la fase líquida a la fase sólida observadas en compuestos simples de cadena larga son afectados marcadamente por la longitud de la cadena de hidrocarburo y la temperatura ^[39] (ver figura 10).

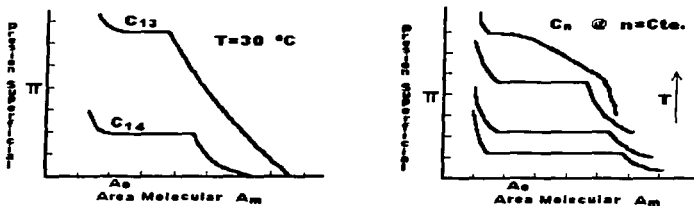


Figura 10. Efecto del tamaño de la cadena y de la temperatura en los cambios de fase.

Ambos efectos pueden ser entendidos considerando las fuerzas entre las moléculas en la monocapa flotante. Una disminución en la longitud de la cadena conduce a una disminución de las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas, resultando en una cohesión reducida dentro de la película (Con una consecuente reducción del punto de fusión del material en bulto). En contraste, una disminución de la temperatura conduce a la pérdida de movimiento térmico tendiendo a la condensación de la película. Como una regla, reduciendo la cadena del hidrocarburo del ácido graso por cada grupo metileno, es aproximadamente equivalente a un incremento de la temperatura de 5-10 K.

Otras reducciones en la temperatura (o incremento en la longitud de la cadena) son esperadas para resultar eventualmente en la desaparición del cambio de fase expandida a sólida, tal que la monocapa gaseosa condensa directamente en sólido.

La fase sólida o condensada aparece cuando la compresión se sigue aplicando a la monocapa y se reduce el área molecular, puede haber mas de una fase condensada. Aquí las moléculas están altamente orientadas y empaçadas, con las cadenas hidrofóbicas apuntando hacia fuera de la subfase, y el área molecular es del orden de la que posee la molécula en la sección transversal de la cadena $\approx 0.2 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.

Si la longitud de la cadena de hidrocarburo en un ácido graso se incrementa, la fase expandida desaparece y puede haber una transición directa de fase gas a fase sólida.

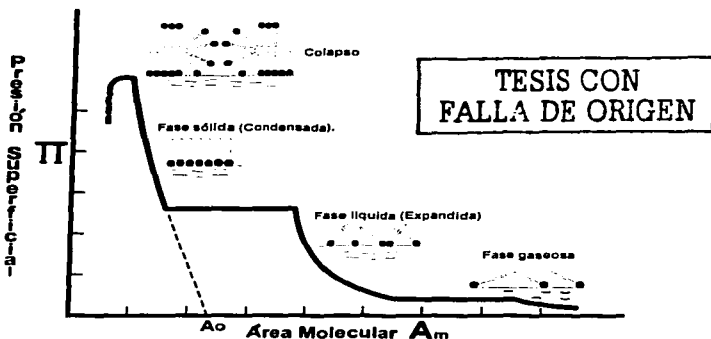


Figura 11. Isoterma presión-área mostrando los diferentes cambios de fase.

Quando las presiones de compresión de las monocapas son muy altas, se llega a un punto donde ya no aumenta más y el área de la película disminuye si se mantiene esta presión, o la presión cae si el área se mantiene constante, llegando al punto de colapso de la película. Aquí las moléculas del compuesto son forzadas a salir fuera de la monocapa.

También es posible la formación de otro tipo de estructuras, como las micelas (ver figura 12). Si la molécula tiene un grupo o cabeza polar más fuerte (o sea que este grupo es atraído con mayor fuerza por la subfase polar que su contraparte, la cola hidrofóbica que es orientada hacia la fase gas), y la concentración del compuesto es mayor que la concentración micelar crítica ^[38].

La aparición de vesículas esféricas ocurre cuando la cabeza polar es más débil, y estas moléculas tienen dos cadenas hidrofóbicas por cada cabeza polar (ver figura 12).

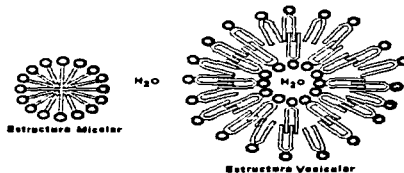


Figura 12. Otro tipo estructuras que pueden formarse con moléculas anfifílicas.

Si se hacen varias gráficas presión superficial contra el área molecular de un compuesto dado, a varias temperaturas, y los puntos para sus transiciones de fase se trazan en otra gráfica, presión versus temperatura, se obtiene el diagrama de fases correspondiente como lo muestra la figura 13.

Este tipo de diagramas sirve para controlar las variables tales como la temperatura y la presión superficial en un experimento de transferencia de monocapas a un sólido. La realización de este tipo de gráficas es bastante complicada y laboriosa pues exige el uso de un cuba de Langmuir con selección de temperaturas, además de un número considerable de experimentos para encontrar cada punto.

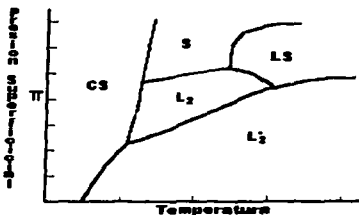


Figura 13. Diagrama de fases útil para el control de la presión y la temperatura.

3.2.3 Depósito de películas de Langmuir-Blodgett.

Se utiliza el término película de Langmuir-Blodgett para denotar las monocapas y multicapas transferidas de una interfase agua-aire (líquido-gas) sobre un sustrato sólido. La película monomolecular que se forma en la superficie de la misma interfase se le conoce como película de Langmuir.

Aunque el método de Langmuir-Blodgett es una de las técnicas clásicas de química de superficies, los mecanismos detallados por los que las monocapas flotantes son transferidas a sustratos sólidos son todavía poco entendidos [40].

El depósito de una monocapa es el recubrimiento de la superficie del sustrato sólido con el material formador de la monocapa, y se lleva a cabo por el simple movimiento vertical del primero a través de la interfase monocapa-aire.

La presión y la temperatura deben ser controladas durante el depósito de la monocapa para que esta se encuentre en un estado condensado estable. La organización molecular en la película LB resultante dependerá de las condiciones iniciales. Las interacciones moleculares involucradas en el depósito de la primera capa pueden ser completamente diferentes que las responsables de la transferencia de las capas subsiguientes.

Por ejemplo, en el caso anterior una reacción química puede ocurrir entre la monocapa y el sustrato [41] resultando en un enlazamiento fuertemente de la primera capa. Para algunos materiales, el depósito de películas probablemente también parece estar asociada con un cambio a una fase distinta, de una fase líquido-cristalina bidimensional en la superficie del agua, a una forma muy empacada de sólido cristalino, en el sustrato.

Se pueden utilizar en general dos tipos de sustratos, hidrofílicos e hidrofóbicos y como regla, el depósito sobre una superficie hidrofóbica siempre será con un movimiento descendente del sustrato a la interfase, y el depósito en una superficie hidrofílica, será con el movimiento ascendente.

Las formas más comunes de depósito son el tipo Y donde el apilamiento de las moléculas son patrones de cabeza-cabeza y cola-cola. El depósito tipo X solo involucra movimientos descendentes del sustrato y se favorece con un pH alto, y el tipo Z movimientos ascendentes, favorecido por compuestos con moléculas aromáticas y cadenas cortas (ver figura 14). Hay también combinaciones entre estos tipos de depósito llamado XY [42,43], y un modo de depósito de capas alternadas, donde se emplean dos compuestos distintos.

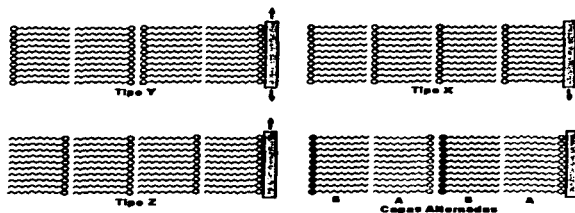


Figura 14. Tipo de depósitos mas comunes de películas LB.

La razón de transferencia de la película al sustrato sólido se puede determinar con la tasa de transferencia TR ^[44]:

$$TR = \frac{A_L}{A_S}$$

donde A_L es la disminución del área de la película sobre la subfase, y A_S es el área del sustrato que esta cubriéndose. Los valores de TR están entre 0.95 y 1.05, fuera de este rango la homogeneidad de la película es pobre. Si el sustrato es asimétrico, entonces TR es diferente para cada lado del mismo.

Se ha sugerido también el uso del parámetro ϕ ^[45] como ayuda para cuantificar los diferentes tipos de depósito:

$$\phi = \frac{\tau_U}{\tau_D}$$

Donde τ_U y τ_D son las tasas de transferencia para los pasos de inmersión y de emersión respectivamente, del sustrato. Así, para el tipo Y $\phi = 1$, para el tipo X $\phi = 0$, y para el tipo Z ϕ es infinito.

Existen pérdidas de monocapa que sufre la película LB se debidas principalmente a la desorción, a la evaporación, al colapso y a que algunas moléculas pueden disolverse en la subfase en el momento de la transferencia, o después de su depósito.

La velocidad del depósito (a la que se mueve el sustrato sobre la interfase monocapa aire) es una de las variables más importantes que afectan la transferencia de la monocapa a un sustrato sólido ya que, durante el depósito de la primera capa, es importante que la velocidad de ascenso sea muy lenta y en otros casos que el proceso sea detenido al terminar el depósito de la primera capa, para que permita el secado de la misma, este proceso es resultado de la adhesión entre la capa transferida y el material del sustrato e involucra pérdida de agua.

El arreglo de las moléculas durante la transferencia al sólido se debe en general a las interacciones entre las cabezas polares y las colas apolares, entre las cabezas de una capa y las colas de otra capa, o entre las cabezas y colas con las moléculas de la subfase.

El "ángulo de cremallera" como lo llamó Langmuir ^[45] se refiere al ángulo formado por el menisco del agua contra la placa sólida al salir de la subfase, si la placa sale húmeda, el ángulo de cremallera es cero, pero un ángulo grande (50°-60°) se observa cuando la monocapa llega a ser muy ligada al sólido, expeliendo la capa de agua rápidamente. Una película "rápida" es aquella que puede ser construida en capas sucesivas a una velocidad de 20 o más capas por minuto sobre un sustrato de vidrio de 2.5 cm de longitud ^[47,48]. Velocidades de 10 μm/s a mm/s son típicas ^[49,50], sin embargo una vez que la primera capa es depositada se puede aumentar la velocidad.

Se ha demostrado que la velocidad de drenaje (o movimiento de la línea de contacto de tres fases) es independiente del disolvente, pero dependiente del tiempo transcurrido entre la dispersión y el depósito de la monocapa ^[49]. Velocidades relativamente rápidas se han obtenido (1 cm/s) para monocapas que fueron depositadas dentro de 1 hora de su dispersión, sin embargo velocidades más bajas fueron requeridas para capas más viejas. Se había sugerido que la velocidad de drenado era dependiente del tamaño del cristal de la película de Langmuir, este factor es incrementado con el tiempo que la monocapa permanece en la superficie de la subfase. Las películas mejor ordenadas fueron de hecho producidas por el depositar la primera capa de una monocapa "vieja" y las subsecuentes capas, de material de dispersión fresco.

Se ha encontrado evidencia de depósito epitaxial ^[50,51]. Langmuir y Blodgett ^[47] notaron que la velocidad es comúnmente mayor para la primera capa que es depositada, pero gradualmente disminuye cuando más capas son adicionadas. Este efecto era dependiente del material de la monocapa. La pérdida de velocidad fue pensada como debida a un desorden en la orientación molecular de las capas sucesivas. La velocidad de drenado puede ser también relacionado a la presencia de iones metálicos disueltos en la subfase que reducen la velocidad inicial de drenado y provocan una variación de esta con el tiempo.

Una viscosidad superficial muy alta ^[52] hace quebradiza a la monocapa y puede romperse con el movimiento del sustrato.

3. ANTECEDENTES.

La máxima velocidad de depósito se había encontrado con la reactividad que hay entre las cabezas de los grupos formadores de la monocapa, y la superficie del sustrato. Los depósitos rápidos fueron encontrados en el caso de las cabezas de grupos cargados opuestamente en la monocapa y sobre el sustrato, o sea por depósito alternado de un ácido graso y una amina grasa, por ejemplo.

La adición de iones divalentes a la subfase incrementaba la velocidad máxima de depósito del ácido araquídico. Sin embargo había mostrado no estar asociado con el decremento del espesor de la doble capa difusa en ambas interfases. A un pH de 2, se encontraron velocidades relativamente rápidas para el ácido estéarico, en ausencia de iones disueltos en la subfase. Esto fue atribuido a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxilo no disociados en la superficie del sustrato y la monocapa transferida, resultando en una dimerización de las moléculas de ácido carboxílico.

Los patrones de flujo superficial de la monocapa influyen en la morfología de las películas LB^[53,54], y estos patrones cerca del sustrato tienen una marcada influencia. En particular, el flujo convergente produce fuerzas cortantes con tendencia a elongar y romper los dominios en la monocapa dispersada previa a su depósito.

Se mejora la morfología con el uso de una cuba con barrera de perímetro constante. El uso de una barrera de perímetro de constante en forma de diamante también ayuda a obtener patrones de flujo aceptables de la monocapa^[55].

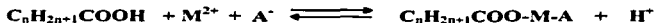
Los campos eléctricos afectan el movimiento de los dominios en monocapas de lípidos^[56], y podrían tener influencia en la transferencia de la monocapa a los sustratos^[57]. En este sentido, con el uso de campos eléctricos débiles (10^4 V/m) puede controlar el tamaño de los dominios formados en películas de polímeros de diacetileno. El uso de campos magnéticos también podrían tener efectos similares.

Una vez depositadas las monocapas podrían sufrir modificaciones en sus propiedades, por ejemplo los ácidos grasos depositados son una mezcla del ácido graso y de su sal. La composición exacta de la capa depositada depende del tipo de iones en la subfase y del pH de la misma^[58,59,60]. El ácido libre puede ser removido de la película por enjuague de la película con un disolvente apropiado. Esta proceso de esqueletonización puede producir cambios marcados en las propiedades ópticas de la película LB^[47].

Los materiales depositados pueden ser polimerizados por exposición a una fuente apropiada de radiación^[61-71]. Las películas LB deben cuidarse de no exponerse a alto vacío por mucho tiempo ya que pueden sufrir una desorción del sustrato^[72], y estas son almacenadas en un desecador con un gas inerte.

Se ha encontrado que alguna capas moleculares en las películas LB sufren un rearrreglo durante o después de su depósito, el proceso microscópico aun no es claro. El pH de la subfase cambia la composición de la monocapa (sal/ácido) y las energías de interacción ya mencionadas, y el estado de carga de la

monocapa es alterado (ver reacción siguiente). Entonces el equilibrio entre compuesto ionizado y los iones de las subfase es mas complejo. Así también se espera que los iones contenidos en la subfase se incorporen dentro de la monocapa^[73]. El rearrreglo de las capas LB es posiblemente influenciado por tales efectos.



Esto es común en los ácidos grasos donde aun después de realizar el depósito tipo X esta cambia la de tipo Z, y en contraste para los esteres solo se produce el tipo X independientemente de cómo se haga el depósito. Sin embargo hay numerosos estudios para transformar las capas de un tipo a otro.

La primera capa transferida a un sustrato sólido tendrá un crecimiento parecido al de un cristal heterogéneo^[74], mientras que para las otras capas será homogéneo. Por lo tanto la estructura química y física de la primera capa será diferente al de las otras capas y puede reflejarse en cambios en la morfología del empacamiento de las moléculas, y en la inclinación de las colas al aumentar el espesor de la película^[75].

Es importante saber si el crecimiento de la película es epitaxial, es decir si las monocapas tienen la misma orientación en su red molecular que la monocapa fundamental, aunque esto no significa necesariamente que el orden traslacional se extienda de capa a capa^[76].

Puede haber ciertos defectos en la película como las disclinaciones, éstos son puntos en la película donde hay una discontinuidad en el orden orientacional de las moléculas^[77]. Otro tipo de defectos que pueden ocurrir son las regiones de agujeros de alfiler y regiones con monocapa en estado de colapso o conocidas también como estrías.

Cuando se emplean sustratos muy porosos o rugosos las películas pueden depositarse y conservar las variaciones de la superficie de la capa fundamental, o rellenar los pozos o huecos que tiene el sustrato.

3.2.4 Estructura de Películas Multicapas. Organización en los Materiales de Cadena Larga.

Los materiales de cadena larga alifática se empaquetan con sus cadenas hidrocarbonadas en forma paralela. La manera mas simple es un arreglo hexagonal, con las moléculas rotando libremente como barras rígidas sobre sus ejes longitudinales.

Para moléculas alifáticas infinitas, la cadena alquílica toma la forma de una repetición en zigzag en intervalos de 0.254 nm sobre el eje de la cadena. En el estado mas

estable, todos los átomos de carbono de los grupos metileno $-CH_2-$ se orientan en un zigzag sobre un solo plano.

Las estructuras muy empaquetadas se deben a que los átomos de hidrógeno de los metilenos, en una molécula, se introducen en los huecos formados por las moléculas adyacentes. Los diferentes arreglos de empacamiento de unidades repetidas C_2H_4 definen la naturaleza cristalográfica de la subcelda o subred.

Hay tres tipos de estructura de empacamiento con una densidad de empaque similar, la ortorrómbica (R), la monoclinica (M) y la triclinica (T). En los arreglos triclinico y monoclinico, los zigzag en la cadena son paralelos al otro, pero no es el caso de la forma ortorrómbica (figura 15), donde el empacamiento R, tiene dos moléculas por subcelda unitaria, y las estructuras M y T solo tienen una molécula por unidad.

Esto tiene consecuencias importantes para algunas bandas en el infrarrojo. Si la subcelda R es alineada con su eje Co (medido sobre el eje longitudinal de la molécula) perpendicular al sustrato, entonces el área ocupada por cada molécula es de:

$$A_{molécula} = \frac{1}{2}(a * b) = 0.5 * 0.740 * 0.495 = 0.183 nm^2$$

Donde a y b son las dimensiones altura y ancho de la subcelda resultante respectivamente.

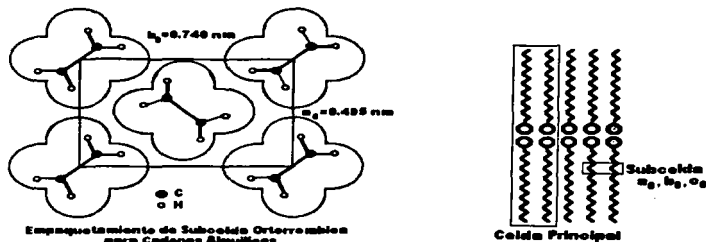


Figura 15. Empacamiento ortorrómbico (R) de la subcelda para cadenas largas alquílicas. Vista abajo al eje longitudinal de las moléculas.

Para moléculas de longitud finita, los efectos estéricos asociados con los grupos terminales serán también determinantes para el empaquetamiento (y en algunos compuestos LB las interacciones estéricas y químicas de las cabezas polares serán las únicas responsables de la organización molecular).

Las consideraciones energéticas favorecen la asociación de moléculas de ácido graso de cadena larga en forma de dímeros, donde las cabezas polares (grupo carboxilo) en una capa son rodeados por hidrógenos de la capa adyacente. Ya sea el carbono α o el carbono β de la cadena, pueden ser *cis* o *trans* con respecto al carbonilo C=O y al enlace C-C. Esto conduce a dos posibles conformaciones para el dímero cíclico (ver figura 16). El arreglo lateral de la estructura dimérica en que el grupo -OH de una molécula de ácido graso es hidrógeno rodeando al oxígeno en una molécula adyacente sobre la misma monocapa.

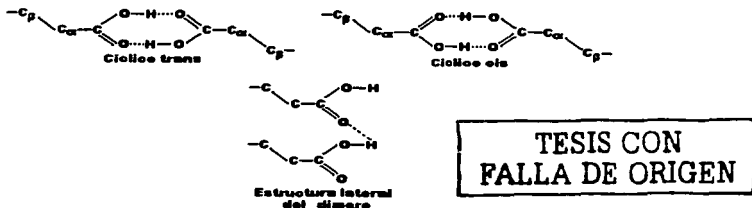


Figura 16. conformaciones *cis* y *trans* de los dímeros cíclicos del ácido carboxílico.

De lo anterior, es evidente que dos niveles de organización deben ser considerados para moléculas de cadena larga en estructura de capas. Además la naturaleza de la subcelda, el empaquetamiento de las moléculas individuales en la multicapa definirán la celda principal.

En el estado sólido compuestos de tipo ácido graso exhiben polimorfismo, ellos pueden existir en varios estados cristalográficos dependiendo del arreglo del empaquetamiento de la celda principal y de las subceldas.

En la figura 17 se muestra la estructura de la forma C del ácido *n*-octadecanoico. Aquí la celda principal es monoclinica con parámetros de red $a=0.936$ nm $b=0.495$ y $c=5.070$ nm. La subcelda es ortorrómbica, la proyección sobre el plano *xy* revela que esta forma cristalográfica tiene dos dímeros de ácido graso (4 moléculas) por unidad de celda.

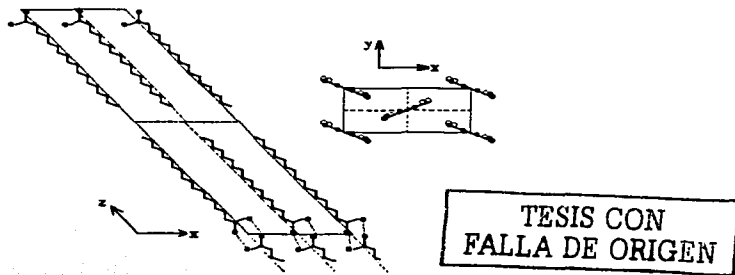


Figura 17. Proyecciones en los planos xz y xy de la forma C del ácido *n*-octadecanoico.

Otra estructura de celda principal puede resultar de los desplazamientos simples de moléculas adyacentes a lo largo de los ejes cristalográficos. En suma, hay diez diferentes arreglos de empaquetamiento para los ácidos grasos dependiendo de los desplazamientos relativos de las cadenas vecinales. Estos pueden ser distinguidos convenientemente por el índice Miller, del plano de la interfase entre capas de moléculas y por el tipo de simetría de la subcelda.

Las películas LB de sales de ácido graso consisten invariablemente de moléculas verticales con un empaque R(001). Sin embargo muchas estructuras diferentes para multicapas de ácidos grasos han sido identificadas dependiendo de los parámetros para el depósito. Para el ácido 22-tricosenoico, la estructura R(001) es encontrada sobre un rango amplio de condiciones para su depósito.

Si la película LB multicapa fuera un sistema cristalino sencillo, el sistema de identificación permitiría solo pocas posibilidades de orientación para las cadenas moleculares. En la práctica, se encuentra que el ángulo de inclinación de cadenas alquílicas en los materiales tipo ácido graso, varían constantemente con la presión de depósito. A mayor presión, menor ángulo de inclinación respecto al plano del sustrato.

La estructura de estas monocapas LB de moléculas inclinadas puede ser muy complejas, consistiendo de regiones de cristalinidad en que los gránulos están inclinados al sustrato con una distribución de azimut inclinados y penetrados por orificios.

3.2.5 Compuestos que forman películas LB.

Entre los compuestos alifáticos están los ácidos grasos; éstos tienen una cadena alquílica con carácter hidrofóbico y un grupo carboxilo en el extremo llamado cabeza o grupo polar ($C_nH_{2n+1}-COOH$), el balance entre las dos fuerzas opuestas de la molécula deben estar en equilibrio (anfipático) para que pueda existir en forma de monocapa insoluble en la interfase agua-aire. La solubilidad de los ácidos grasos en agua disminuye cuando la longitud de la cadena alquílica es mas larga. Estos depositan normalmente películas tipo Y, aunque bajo las condiciones apropiadas pueden hacerse de tipo X, favorecidas por valores altos de pH^[47,78].

Los *alcoholes* $C_nH_{2n+1}-OH$ tienen un comportamiento similar a los ácidos grasos, forman monocapas condensadas en la superficie, no se disocian y los isotermas son independientes del pH, (2-10) y de las soluciones de las sales diluidas. Hay dificultad para transferir las monocapas a sustratos sólidos.

Los *esteres* de fórmula general $C_nH_{2n+1}-COOR$, tales como el estearato etílico forman monocapas en fase sólida con un área molecular de 0.2 nm^2 , y pueden construirse multicapas LB tipo X, y tipo Y favorecidas por altas presiones superficiales a baja temperatura y un rápido ascenso del sustrato de la subfase^[79].

Las *amidas*: $C_nH_{2n+1}-CONH_2$, forman monocapas condensadas con un área de 0.2 nm^2 aproximadamente, el depósito sobre sólidos se hace de manera alternada usando un ácido graso.

Aminas, $C_nH_{2n+1}-NH$, para $n > 13$ se forman monocapas condensadas, se ionizan a pH bajos y el área molecular es de 2.8 nm^2 para $n=18$. Para $n=22$ el depósito es muy fácil.

Nitrilos, $C_nH_{2n+1}-CN$, el área por molécula es de 2.8 nm^2 aproximadamente para $n=18$

Para la formación de la monocapa en *compuestos aromáticos* se adiciona una cadena larga de hidrocarburo al anillo bencénico y también un grupo polar para proporcionar el carácter anfifílico que se requiere. El límite de área molecular característica de los anfifilos con un anillo aromático, es generalmente mas grande que para los compuestos alifáticos. Los compuestos con anillos bencénicos fusionados en posición orto, son capaces de formar también monocapas por ejemplo el antraceno y el pireno.

En los *heterociclos aromáticos* de cinco miembros, el momento dipolar asociado al sistema de electrones π es opuesto debido a la presencia de enlaces σ . La sustitución de un carbono por un nitrógeno en el anillo bencénico produce una molécula mas hidrofílica.

Las multicapas pueden construirse exitosamente de muchos derivados anfifílicos de los heterociclos, pero las razones de transferencia son a menudo, menores a uno, por lo que la calidad de las películas es mas baja que las películas de ácidos grasos y

sus sales. Esto se puede mejorar por medio del mezclado del 10 al 20% con un ácido graso apropiado.

Colorantes: los compuestos con una absorción máxima en el visible poseen por lo menos dos átomos de benceno u otros aromáticos ligados por un puente conjugado basado en carbono o en nitrógeno. La adición de dobles enlaces carbono o de mas compuestos aromáticos provoca una extensión de el sistema electrónico π conjugado. A mayor conjugación mayor la longitud de onda de la banda de absorción.

El proceso de depósito de películas LB es posiblemente para orientar los **Cromóforos** de algún derivado, de tal manera que sus ejes longitudinales sean perpendiculares a la superficie del sustrato. Esto se confirma con el isoterma Π contra área molecular, que muestra un área límite por molécula en la región condensada de aproximadamente 0.3 nm^2 .

Cromoionóferos: son más sofisticados que los colorantes simples, están formados de dos grupos funcionalmente diferentes, el ionófero que reconoce iones específicos y el cromóforo que traduce la información química producida por la interacción ionófero-ión en una señal óptica. Las multicapas LB se pueden obtener con una gran calidad, y la absorción óptica de las películas puede ser usada para detectar reversiblemente pequeñas concentraciones de iones Ag^+ en solución.

Porfirinas y Ftalocianinas: las porfirinas son compuestos omnipresentes en la naturaleza, algunas biológicamente relevantes para la Biología. Se pueden unir cadenas largas alquílicas a la periferia del anillo de la porfirina para ayudar a la formación de las películas LB.

Las **ftalocianinas** son compuestos altamente coloreados, muy termoestables e inertes químicamente, pueden también unirse a cadenas alquílicas fuera del anillo conjugado, pero también se pueden condensar las monocapas usando derivados que no tienen el carácter anfífilico clásico de los materiales LB. Las áreas moleculares de muchos de estos compuestos muestran que las películas de Langmuir son de un espesor de mas de una molécula. Los depósitos tipo Z son los usados para este tipo de materiales, el orden molecular de la película LB es más pobre que para los ácidos grasos.

Fulerenos: C_{60} y C_{70} forman capas condensadas en la interfase aire-agua. El espesor de la película de Langmuir depende críticamente de la concentración y cantidad de disolvente extendido. Las razones de transferencia son muy menores a la unidad. Se puede mejorar el deposito de monocapas mezclando con algún ácido graso apropiado.

Complejos transmisores de carga: estos materiales están formados por una parte donadora de electrones, que puede ser una molécula aromática, y de un aceptor de electrones, y tiene la característica de conducir la electricidad bajo ciertas condiciones incluyendo la temperatura (la conductividad aumenta al bajar la temperatura).

Estas moléculas son arregladas en forma de pilas separadas, los donadores en una pila y los aceptores en otra. En las películas LB se puede imitar este arreglo y se pueden fabricar a partir de los derivados anfífilos de los compuestos con las propiedades adecuadas. Se pueden unir cadenas alquílicas a un lado de la molécula (TCNQ), pero el empacamiento de las moléculas es muy pobre, por lo que se mezclan pequeñas cantidades de un ácido graso adecuado para ayudar al depósito en sólidos. Otros compuestos forman mejores monocapas (como el TFT) y pueden depositarse en forma de películas tipo Y. También es posible hacer capas alternadas para mejorar el depósito.

Compuestos Biológicos: las monocapas y multicapas tienen un enorme parecido con las membranas biológicas, cuya estructura base es una bicapa de moléculas anfífilas, los fosfolípidos. En ellas se pueden empotrar proteínas y estas quedan en forma saliente de la película ya que son muy grandes. Muchos compuestos de membranas celulares forman monocapas condensadas en la interfase aire-agua y algunas pueden depositarse en multicapas.

Algunos *fosfolípidos* (DPPA) forman monocapas con un área límite de 0.4 nm^2 por molécula, como se espera, se pueden construir películas de tipo Y y se puede usar una subfase pura o con cationes divalentes disueltos en ella, aunque en este caso habrá un depósito de la sal formada del compuesto. Otros fosfolípidos (PG y PC) con una longitud adecuada de la cadena pueden formar monocapas aunque para más de cinco capas hay dificultades para el depósito, esto debido a la naturaleza electrostática de las cabezas de esta clase de fosfolípidos. Para disminuir este problema se mezclan con el conveniente ácido graso o usar capas alternadas.

Todos estos fosfolípidos son hidrolizables o saponifican en un medio alcalino y a temperatura alta. Las áreas moleculares límite para los que no saponifican, como los esteroides, típicamente son de 0.4 nm^2 y depositan en tipo Y.

Los *pigmentos* a base de *porfirina* como la hemoglobina, la clorofila y los carotenoides pueden formar películas LB bajo ciertas condiciones, la primera es que sus derivados sean anfífilos, en el caso de la clorofila esta forma monocapas y deposita en películas multicapas por sí misma. Los carotenoides son muy interesantes para la electrónica molecular, ya que son pigmentos fotosintéticos que sirven como receptores suplementarios de luz en las membranas biológicas, y en su estructura molecular poseen una cadena insaturada de carbonos que pueden actuar como línea conductora con el arreglo molecular adecuado.

Así también pueden emplearse *polipéptidos* y *proteínas* de varias clases, pero bajo condiciones mucho más estrictas y difíciles de alcanzar.

3.2.6 Aplicaciones.

Electrónica Molecular: donde los materiales orgánicos moleculares realizan una función activa en el procesamiento de información, en su transmisión y almacenamiento, abarca la microelectrónica y la optoelectrónica, para desarrollar polímeros piezoeléctricos útiles en la construcción de hidrofones de detección submarina, polímeros fotoconductores para electrocopiado, moléculas fotocromáticas para almacenamiento óptico reversible y procesamiento de señales, biosensores y sensores químicos que transforman los solutos bioquímicos o químicos específicos o gases, en señales eléctricas para el uso en la industria o diagnóstico médico. Con todo ello se ha desarrollado la Ingeniería Molecular, que es la manipulación en la arquitectura de un material para optimizar un parámetro físico específico.

Electrónica Supramolecular: o transporte de señales y control de ensamblajes a escala nanométrica, la técnica LB ha demostrado ser útil para obtener grados altos de autoensamble de películas de compuestos orgánicos, y ayudar a la transición de la electrónica molecular a la electrónica supramolecular. Se espera fabricar dispositivos electrónicos apropiados para uso de procesadores ^[80], y para disminuir las dimensiones de los mismos.

Control de evaporación: fue la primera aplicación de las películas de Langmuir ^[80] y se usó para evitar la pérdida de fluidos de reservorios de almacenamiento, se emplean compuestos de cadena recta tales como alcoholes grasos ^[81].

Reproducción de imágenes: películas estratificadas con numerosos huecos de tamaño molecular, y la capacidad de cada película para absorber otras sustancias en estos huecos. Puede ser utilizado por calentamiento de varias porciones de una película esquelotonizada permeada con un medio volátil impregnado para causar una evaporación selectiva del medio. Esta evaporación será acompañada por el correspondiente cambio de color en las porciones selectivamente calentadas de las películas como un resultado de las variaciones locales en el índice de refracción.

Calibrador de espesores: el calibrador y la película son expuestos a la luz de una fuente simple, y el color reflejado de la película y el color suplementario o complementario de un paso del calibrador son comparados. El espesor de la película es proporcional al índice de espesor del paso del cual el color comparado es reflejado.

Filtros mecánicos: las películas esquelotonizadas pueden usarse como tamizadores o filtros para la segregación de sustancias con magnitudes moleculares, ello requiere que los huecos de la película no sean más grandes que las partículas a filtrar.

Sensores: Una monocapa puede ser preparada para condicionarla a absorber selectivamente a una sustancia específica. Esta debe tener cambios en sus propiedades de la superficie para indicar la presencia de la misma, espesor, índice de refracción, solubilidad, volatilidad, ángulo de contacto contra varios líquidos, poder de

3. ANTECEDENTES.

absorción de otras sustancias, etc. La absorbancia selectiva puede ser obtenida por el empleo de una monocapa de material que es reactiva específicamente con la sustancia a detectar, esto tiene grandes aplicaciones en los campos biológico y toxicológico, en el diagnóstico y tratamiento de enfermedades..

Investigación básica: en las monocapas complejas para la transferencia de energía, Jun ^[82,83] construyó sistemas simples artificiales de moléculas cooperativas sobre un sustrato, usada para investigar interacciones moleculares y varios procesos foto físicos y fotoquímicos.

Monocapas magnéticas: multicapas conteniendo iones metálicos separados por el ancho de un número integral de monocapas, es posible el estudio de un modelo bidimensional de ordenamiento magnético ^[84,85].

Determinación de los rangos de energía de los electrones: para el control de la concentración de iones metálicos incorporados en una matriz orgánica para determinar el rango de energía en los electrones.

Membranas biológicas y permeables: películas LB han sido usadas para facilitar los estudios físicos de moléculas biológicas por ejemplo, para medir la permeabilidad iónica de membranas reconstituidas ^[86]. Estructuras supramoleculares se usan para simular el proceso primario de fotosíntesis y para alcanzar una separación de cargas fotoinducida eficiente por medio de perfiles adecuados de potencial. Fabricación de membranas para ultrafiltración, separación de gases y osmosis inversa.

Aplicaciones Pasivas de películas delgadas: la microlitografía de fuente electrónica: en la tecnología de circuitos integrados la demanda por una memoria más rápida y con mayor capacidad de almacenamiento ha conducido al refinamiento de las técnicas microlitográficas para producir elementos de circuitos más pequeños.

Lubricación: La presencia de una monocapa en cada superficie actúa como un lubricante eficiente, el coeficiente de fricción puede reducirse en un factor de 20, y la razón de desgaste en más de 10 000.

Encapsulación: una buena permeabilidad de barrera protege los medios magnéticos oxidados, y un buen lubricante evita el desgaste y el desgarre durante el tránsito de una cinta a través de la cabeza magnética.

Superficies de ondas acústicas (SAW): usados comúnmente en el campo de procesamiento de señales, especialmente como filtros y líneas de retardo.

Alineación de cristales líquidos: el clásico ejemplo son las pantallas de cristal líquido para su uso en televisiones, monitores de computadoras, principalmente y como sistemas de almacenamiento de información.

Películas orgánicas piezoeléctricas y piroeléctricas: los dispositivos piezoeléctricos pueden medir pequeños cambios en la masa. En su forma más simple, el

3. ANTECEDENTES.

dispositivo piezoeléctrico es un capacitor con un material dieléctrico que tiene un eje normal a las placas del capacitor, la aplicación mas promisorio de las propiedades piezoeléctricas es para la fabricación de sensores biológicos.

Los dispositivos piroeléctricos sirven para la detección de radiación infrarroja. para que un material tenga propiedades piroeléctricas , deberá tener una estructura no centrosimétrica y un eje polar único ^[87].

Óptica molecular: materiales orgánicos y poliméricos se usan para diseñar dispositivos ópticos y electroópticos que almacenen y procesen las señales ópticas de gran importancia en la industria de telecomunicaciones como las guías de ondas.

Óptica no lineal: materiales con propiedades de óptica no lineal y que generan armónicos de segundo y tercer orden.

Propiedades eléctricas de monocapas y multicapas: pueden usarse para crear capas dieléctricas en capacitores simples, y si se hacen multicapas depositadas en un metal cubierto del oxido natural semiaislante. También las películas LB sobre metales tienen un comportamiento fotoelectrónico

Celdas fotovoltaicas: optimiza la eficiencia de celdas solares por incorporación de una capa delgada aislante entre el fotoconductor y el electrodo tope transparente ^[88-90].

Sensores y transductores: para la mejora de técnicas analíticas en la industria farmacéutica y biomédica, y para los procesos de control ambiental.

3.3 Métodos de Caracterización.

3.3.1 Microscopía de Fuerza Atómica.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es uno de los métodos novedosos para la caracterización de materiales y cuyo desarrollo es muy reciente.

Microscopía de Fuerza Atómica: El principio básico del funcionamiento de AFM radica en las fuerzas, repulsivas y atractivas, que se producen por las interacciones que tienen los átomos de una punta aproximadamente del orden de unos cuantos μm de tamaño. Esta punta está montada a un resorte voladizo (cantilever) en el microscopio la cual interacciona con los átomos de la superficie de la muestra.

Este método puede ser empleado en cualquier tipo de muestras ^[91-96] (conductoras o no conductoras). La muestra se coloca sobre un scanner piezoeléctrico x,y,z ^[97] y se coloca la punta sobre ella; la imagen de la muestra se alcanza por la respuesta elástica de las moléculas a la fuerza ejercida por la punta barredora (ver figura 18).

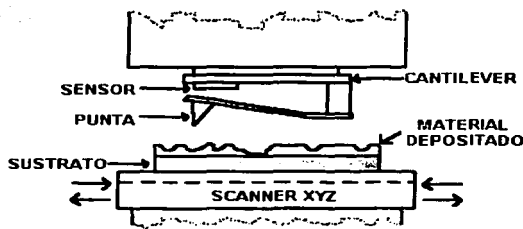


Figura 18. Disposición de la punta y la muestra en un microscopio de fuerza atómica .

Las fuerzas interatómicas implicadas son del orden de 10^{-6} N para muestras en aire a 10^{-11} N para muestras en líquido, es decir, lo suficientemente pequeñas para evitar la destrucción de la muestra.

Estas fuerzas provocan deflexiones en el resorte o cantilever, las cuales son monitoreadas por medio de un sistema donde un rayo láser se enfoca justo en la punta. Los cambios que tenga el rayo láser que se refleja de la punta debidos al movimiento del cantilever serán sentidos en un juego de cuatro diodo fotosensibles. De esta manera se

interpretarán los cambios del láser provenientes de la punta en el cantilever, como una imagen de la topografía de la superficie ^[98] (véase la figura 19).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Un circuito cerrado de retroalimentación actúa para mover el scanner en la dirección z tomando el rayo láser a su posición original. De esta forma, la muestra es barrida con una fuerza constante y el movimiento z resultante produce el mapeo topográfico de la región analizada con una resolución vertical menor a 1 Å (ver figura 19).

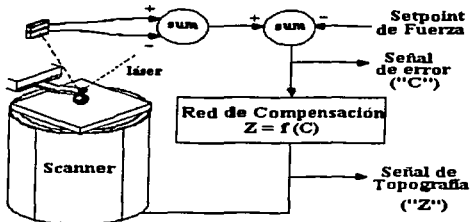


Figura 19. Circuito cerrado de retroalimentación para AFM.

Esta técnica es capaz de resolver arreglos de moléculas con espaciamentos en redes que son consistentes con los datos de difracción de rayos X. Hileras paralelas de moléculas con un espaciamiento de lado a lado de ~ 5 Å, de acuerdo con el espaciamiento esperado alquil-alquil en una monocapa empacada y ordenada pueden ser observadas^[99].

Modo de contacto: Con el microscopio usado se empleó el modo de contacto, que es el método más común de AFM para el análisis de las películas de los polímeros analizados. Con este método se obtiene la topografía y la morfología de la muestra por medio del deslizamiento de la punta a través de la superficie de la muestra obteniéndose, resoluciones verticales y horizontales a nivel nanométrico. El modo de contacto puede ser aplicado en aire o en ambientes líquidos.

Uno de los inconvenientes sobre el contacto con la muestra es que existen fuerzas laterales grandes sobre la muestra al arrastrarse la punta sobre la superficie de la muestra.

Otras aplicaciones: Si se cuentan con los diferentes módulos que son específicos para cada tipo de aplicación podemos ampliar las habilidades de AFM para distinguir, por ejemplo, componentes en muestras heterogéneas por medio de modulación de fuerzas. Esta

es desarrollada en el modo de contacto de superficies heterogéneas, interfases, procesos cinéticos, modificación de superficies, etc. Otra posibilidad es el control cuidadoso de la punta (con ciertas características) que permite realizar patrones trazados sobre la superficie de la película (microlitografía), además de que es posible realizar medidas espectroscópicas o electrónicas del material.

En el caso de las películas LB, el tamaño de los granos formados en la película pueden ser cambiados por medio del mezclado con otras moléculas o por la eliminación de iones en la subfase (agua). Esta microscopía también sirve para proporcionar detalles del empacamiento submolecular de superficies hidrofóbicas, por ejemplo, de icosanoato de cadmio^[100].

Los polímeros son materiales relativamente suaves, con un módulo elástico de unos pocos GPa o menos, por lo que se requieren fuerzas muy pequeñas en la punta y la superficie de la muestra para evitar su destrucción y que al mismo tiempo permita mostrar una topografía de la muestra con mejor resolución de la imagen.

Esta necesidad hizo que surgiera el modo *Tapping*^[101] de captura de imágenes, que permite el estudio - sin daño o alteraciones de la superficie- en un rango mas grande de materiales suaves que el tradicional modo de contacto.

El modo de *Tapping* consiste de la oscilación de la punta del AFM sobre la muestra, previniendo daños por eliminación de fuerzas laterales que son inherentes al modo de contacto (donde la punta es simplemente arrastrada a través de la superficie). Así que este suave modo de captura de imagen es ahora, la técnica predominante para el estudio de los polímeros.

A elevadas fuerzas de la punta, la superficie de la muestra puede ser deformada, y si el material es heterogéneo en estructura, como muchos polímeros, la imagen de altura puede representar un mapa de rigidez de superficies, que puede llegar a ser diferente de la topografía de la muestra. Además, en las aplicaciones practicas esto es valioso para conducir a capturas de imágenes a diferentes fuerzas en orden para interpretar mas racionalmente las imágenes y, para reconocer características relevantes sobre la topografía de la superficie y su composición.

Es posible estudiar propiedades mecánicas con AFM tales como rigidez, fricción y adhesividad local. En experimentos usando el modo de contacto de AFM, la fuerza aplicada induce ondulaciones elásticas en la superficie a diferentes escalas

dimensionales^[102]. Estos efectos pueden ser una consecuencia de rigidez local en películas de diferentes materiales, bloques de cadena en polímeros orientados, o en multicapas con diferente densidad.

Más recientemente, los investigadores han elevado intencionalmente las fuerzas de la punta-muestra para causar una deformación plástica y para hacer muescas sobre los materiales poliméricos^[1-103].

El estirado de macromoléculas sencillas con la punta de AFM sirve para estudiar las propiedades mecánicas. En tales experimentos, las moléculas adheridas a la punta serán estiradas entre la muestra y la punta hasta que esta se rompa.

3.3.2 Microscopía de Ángulo de Brewster

La microscopía de ángulo de Brewster es una técnica relativamente nueva que proporciona una observación directa de las películas monomoleculares sobre la superficie agua-aire. Esta técnica es sensible a la densidad de la superficie y a la anisotropía de los dominios de fase en las monocapas, donde la reflectividad de una interfase plana entre dos medios depende de la polarización de la luz incidente y del ángulo de incidencia (ver figura 20). Para una interfase tipo Fresnel (una interfase donde el índice de refracción cambia vertiginosamente) y para una polarización donde el campo eléctrico está en el plano de incidencia, la reflectividad desaparece en el ángulo de Brewster [104].

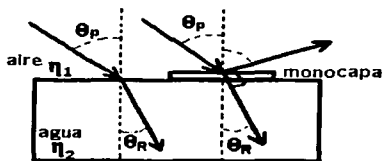


Figura 20. Componentes del rayo que incide en la subfase pura y en presencia de la monocapa.

Brewster determinó que se encontraba la máxima polarización cuando el rayo de luz transmitido y el rayo reflejado forman un ángulo de 90° .

En general para cada material hay un ángulo especial llamado ángulo de polarización donde solo la luz polarizada en el plano perpendicular al plano del haz tiene componente reflejada. Entonces, en el ángulo de polarización, el haz reflejado es totalmente polarizado linealmente.

La componente transmitida en el otro medio incluye todas las componentes polarizadas al plano del haz y algunas del haz polarizado perpendicular al plano del haz. Por tanto, el haz transmitido está parcialmente polarizado. Cuando el haz que incide, lo hace con el ángulo de polarización, el haz reflejado es perpendicular al haz transmitido. Por esto, el ángulo de refracción θ_R es el ángulo complementario al ángulo de polarización θ_P :

$$\text{sen}\theta_P = \text{cos}\theta_R$$

Con la ley de Snell:

$$\eta_1 \text{sen}\theta_B = \eta_2 \text{sen}\theta_P$$

Empleando la relación matemática encontrada por Brewster, da como resultado:

$$\eta_1 \text{sen}\theta_P = \eta_2 \text{cos}\theta_P$$

Por tanto la Ley de Brewster permite calcular el ángulo de polarización, que se denomina, ángulo de Brewster:

$$\tan\theta = \frac{\eta_{2(\text{agua})}}{\eta_{1(\text{aire})}}$$

Para una interfase real, la intensidad de la luz reflejada tiene un mínimo en el ángulo de Brewster, pero no desaparece, y en términos generales, la pequeña cantidad de luz reflejada tiene un estado diferente de polarización que la del rayo de luz incidente. La intensidad reflejada en el ángulo de Brewster es fuertemente dependiente de las propiedades interfaciales y es particularmente sensible a las monocapas en la superficie.

La reflectividad de una interfase real en el ángulo de Brewster para la polarización mencionada tiene tres orígenes: el espesor de la interfase, la rugosidad de la interfase real y la anisotropía de las monocapas.

La interfase es iluminada en la incidencia Brewster ($\sim 53.1^\circ$) con un rayo láser polarizado de neón. El rayo reflejado es recibido por un microscopio. El rayo es

analizado por un analizador de polarización y recibido por una cámara de video para obtener las imágenes de la monocapa (ver figura 21).

Las posibles aplicaciones de la microscopía de ángulo de Brewster incluye el análisis de dominios y fenómenos de ordenamiento en superficies, transformación de monocapas en estructuras multicapas, reacciones fotoquímicas, para determinar la influencia de la composición de las subfases sobre las estructuras en monocapas, en polímeros y otros materiales que no pueden ser detectados por microscopía de fluorescencia, adsorción cinética, polimerización in-situ de monocapas, separación de fases, y por supuesto para el análisis de la calidad, estabilidad y homogeneidad de las películas de Langmuir y de las películas de Langmuir-Blodgett ^[105,106].

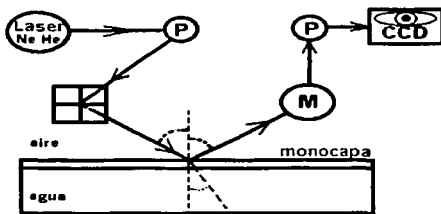


Figura 21. Funcionamiento de un microscopio de ángulo de Brewster.

En el primer intento para visualizar directamente las monocapas de Langmuir, se empleó microscopía electrónica, la cual únicamente mostraba la no homogeneidad a bajas presiones así como la extensión, parches homogéneos y continuos en áreas bajas (altas presiones) ^[107]. Hoy en día mucha más información puede ser reunida si la microscopía de ángulo de Brewster, usualmente referida como BAM, es usada. BAM sondea la organización bidimensional de los materiales de la monocapa, incluyendo tamaño y forma de los dominios y heterogeneidad en las películas de Langmuir.

Las diferentes formas de dominios que están relacionadas con cualquiera de las diferentes fases de la monocapa, tales como líquido expandido, líquido condensado y fases sólidas que son acompañadas por crecimiento de dominios o por la formación de cristallitos tridimensionales que son vistos como grietas o fracturas. La formación de dominios con formas dendríticas esta relacionada al incremento de anisotropía indicando

que la cohesión de las moléculas dentro de un dominio es favorecido en una dirección definida. El espesor de la monocapa aumenta con la presión superficial, como puede ser anticipado, y es máximo en el punto de colapso ^[108].

Un decremento en la reflectividad fue observado sobre la reacción de cicloadiación y esta ha sido relacionada a la disminución en el índice de refracción de la monocapa debido a la pérdida de conjugación en la molécula. Las características de la monocapa de polisoxanos conteniendo cadenas laterales mesogénicas han sido estudiadas por isotermas presión-área en combinación con BAM ^[109]. La estructura y longitud de la unidad mesogénica y del entrecruzado que conecta las cadenas laterales a la cadena del polímero principal han sido mostrado para afectar la cristalinidad y la tendencia a la agregación.

3.3.3 Espectroscopía UV-Visible.

El espectro UV abarca de 100 a 400 nm y el visible de 400 a 750 nm, Los compuestos absorben una cantidad de energía y esta provoca que a nivel atómico los electrones sufran transiciones (40-300 kcal/mol) de un estado basal en orbitales de baja energía a un estado excitado de orbitales con mayor energía, la cual posteriormente se disipa en forma de calor, luz o de reacciones químicas como la isomerización y radicales libres. La cantidad de energía absorbida depende de la naturaleza de cada compuesto así como de su estructura electrónica, de tal manera que los compuestos que necesitan mayor cantidad de energía para sufrir las transiciones absorberán a longitudes de onda mas cortas que los que requieren menos energía, por ejemplo los compuestos coloreados, absorberán a longitudes de onda mas largas.

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

donde ΔE es la energía en ergios, ν la frecuencia en Hertz, h es la constante de Planck 6.6×10^{-27} erg-s, λ la longitud de onda en cm, c la velocidad de la luz 3×10^{10} cm/s.

Los espectros UV-VIS consisten de bandas anchas de absorción repartidas sobre un amplio rango de amplitudes de onda, debido a que las transiciones que puede sufrir una molécula están subdivididas en subniveles de vibración y de rotación, y como estos difieren poco en energía, las longitudes de onda de absorción se superponen.

La absorción de energía se indica como la absorbancia, definida mediante la ecuación:

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Donde A es la absorbancia, I_0 intensidad del haz de referencia, e I la intensidad del haz de la muestra. La absorbancia de un compuesto a una longitud de onda específica aumenta cuando aumenta el número de moléculas que sufren la transición, es decir, depende de la estructura electrónica del compuesto, de la concentración de la muestra y de la longitud de la celda empleada. La absorptividad molar o coeficiente de extinción molar ϵ se define como:

$$\epsilon = \frac{A}{cl}$$

Donde c es la concentración y l la longitud de la celda y ϵ un valor adimensional que es más comúnmente empleado para estos propósitos.

Existen seis tipos de transiciones electrónicas de las cuales solo cuatro son las más importantes que se derivan de los tres tipos principales de orbitales moleculares en moléculas orgánicas: orbitales σ , orbitales π y orbitales n (orbitales ocupados pero no enlazados, sin orbitales de antienlace) (ver figura 22).

La región más útil es la de 200-400 nm ya que aquí caen las transiciones para compuestos con enlaces múltiples conjugados $\pi \rightarrow \pi^*$ cuya diferencia de energía es más baja que en enlaces múltiples aislados debido principalmente a la estabilización por resonancia y además a ciertos tipos de transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ características de compuestos que contienen nitrógeno, azufre, fósforo o halógenos.

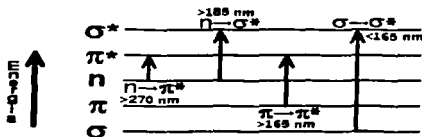


Figura 22. Principales transiciones electrónicas empleadas en la espectroscopia UV-Visible.

3. ANTECEDENTES.

Un moderno espectrofotómetro consiste de cinco secciones como lo muestra la figura 23 a saber:

1. *Fuente de radiación*, que puede ser un tubo de hidrógeno de descarga, o por una lámpara incandescente de tungsteno.
2. *El monocromador*, donde la luz de la fuente es dispersada y separada en sus diferentes longitudes de onda, y el haz de luz que sale de esta zona tiene una longitud de onda definida por la rotación del par de prismas del monocromador, después este rayo de luz llega a la región del fotómetro.
3. *Fotómetro*, su función es dividir el haz, proveniente del monocromador, por medio de un separador, y estos dos rayos van al área de muestras.
4. *Muestras*, uno de los dos rayos anteriores va hacia la referencia y el otro a la muestra, pero antes de eso pasan por un par de lentes para optimizar la naturaleza paralela de la los rayos.
5. *Área de Detección*, en esta los rayos que pasan son enfocados por tubos multiplicadores separados que generan un voltaje proporcional a la energía que recibe el detector. La diferencia de voltajes resulta de la absorción de energía del rayo por la muestra, y el compensador balancea este voltaje con uno igual.

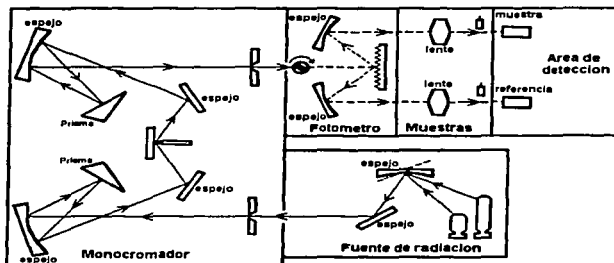


Figura 23. Funcionamiento de un espectrofotómetro de UV-Visible.

Pueden hacerse medidas espectroscópicas de las películas de Langmuir, siempre y cuando la subfase no absorba en la región de interés del espectro del compuesto bajo estudio.

En el caso de cromóforos fuertemente absorbentes, las señales son lo suficientemente fuertes para ser detectadas aun con el espesor tan pequeño que tiene la monocapa.

El análisis espectroscópico UV-VIS *in situ* de las monocapas permite el monitoreo del incremento en la concentración superficial de una película de Langmuir bajo compresión, que podría entonces ser comparada con los isotermas de presión-área. El aumento de la reflexión de la interfase aire-agua en incidencia normal debido a la presencia de una película de Langmuir puede ser dada por:

$$\Delta R = A(R_i)^{1/2} + \rho^2$$

donde R_i es la reflectividad de la superficie del agua en ausencia de la monocapa, ρ^2 y A son la reflectividad y absorción de la monocapa, respectivamente. Para un muy pequeño número de moléculas, el espectro de reflexión corresponde al espectro de absorción, donde la reflectividad de la monocapa es despreciable.

En muchos experimentos, la comparación del espectro UV-Visible de una película de Langmuir con el material en un buen disolvente que se disuelva a nivel molecular, proporciona información sobre la agregación de las moléculas.

Se puede monitorear las reacciones de polimerización en la interfase. Mientras que el monómero usualmente no absorbe fuertemente en esta región del espectro, el polímero podría hacerlo. El incremento en la absorción puede ser relacionada directamente a la cinética de polimerización. Se han hecho estudios para investigar la polimerización de diacetilenos anfífilos bajo irradiación ^[110].

El nivel de mezclado de dos componentes en una monocapa mezclada puede ser estudiada también. La reducción aguda en la absorbancia y el cambio de la máxima absorción en las monocapas mezcladas han sido tomadas como evidencia del mezclado a nivel molecular entre los componentes, sustentado a partir de mediciones en BAM ^[111].

Así también, la espectroscopia UV-VIS puede ser usada para el estudio orientacional y cambios de empaquetamiento de polisoxanos líquido-cristalinos bajo la compresión de sus monocapas ^[112].

El espectrofotómetro de reflexión que opera en el modo de tiempo puede ser usado para estudiar los cambios dependientes del tiempo en el incremento de la reflexión de la luz, paralelamente a los isotermas presión-área. Esto nos da información para obtener la organización molecular y los cambios de fase bajo la compresión de una monocapa conteniendo un colorante. El cambio en la reflexión es debido a los cambios entre el ambiente molecular y la agregación de los cromóforos colorantes.

3.3.4 Otros tipos de caracterización.

Elipsometría. Es la técnica óptica más común para la determinación de los espesores y de los índices de refracción de las películas homogéneas^[113-116], se basa en el cambio que sufre un rayo de luz plana polarizada (láser He-Ne) al incidir sobre una superficie con cierto ángulo, se descompone en sus parte paralela y perpendicular (s y p), que son reflejados por la superficie en un camino diferente donde la amplitud y la fase de ambos componentes es cambiada.

Cuando los rayos de la luz reflejada polarizada s y p, son combinados, resulta una luz elípticamente polarizada. La elipsometría usa este fenómeno para estimar el espesor de la región de transición entre la superficie y el aire por medición de la relación r/r_p y r/r_s . Los coeficientes de reflexión de la luz polarizada p y s respectivamente. Otros métodos para medir espesor son la Microscopía Nomarski^[117-119], la microscopía de polarización superficie-plasma (PSP), reflexión de rayos X, pero estas no son tan sencillas y requieren una mayor habilidad.

Potencial de Superficie. Esta es útil para el análisis de la estructura eléctrica de la superficie, nos proporciona la orientación de los dipolos moleculares (OH vs. CH_3 por ejemplo), y se divide para películas de Langmuir (agregación, curso de reacciones químicas o fotoquímicas, la interacción de las especies en la subfase con la monocapa) o para películas sobre un sólido (Langmuir-Blodgett).

Ángulo de contacto. Con está, la calidad de monocapas estables y películas multicapas puede ser estimada por las medidas de mojado, esto debido al hecho que la forma de una gota de líquido sobre el plano de una superficie homogénea (que es el resultado de la energía libre de esta gota) es afectada por la energía libre de esta superficie. La fuerza por unidad de longitud actuante sobre la superficie o interfase es igual a la tensión interfacial γ , y el trabajo hecho sobre un sistema cuando incrementa el área por dA a constante γ es γdA .

Isotherma presión-área. Básicamente nos proporciona datos sobre la formación de la monocapa, área molecular, fases de la monocapa, colapso, comportamiento de compresibilidad, curso de reacciones químicas y fotoquímicas, interacción de las especies en la subfase con la monocapa, estabilidad de la monocapa, y nivel de mezclado en monocapas.

Microscopía de fluorescencia. Esta técnica nos indica si hay formación de dominios, fases y su coexistencia; *medidas de conductancia* nos proporcionan información sobre las interacciones intermoleculares de los grupos o cabezas, el enlace H, protones perdidos, de las etapas iniciales de las interacciones entre los grupos cabeza; *espectroscopía infrarroja*, nos indica la presencia de grupos funcionales, el grado de ionización, la orientación de grupo cola/cabeza los enlaces H; *espectroscopía Raman*, nos muestra la presencia de grupos funcionales, la conformación de cadenas alquílicas, el orden de la monocapa; *reflexión de rayos X y neutrones*, nos dan la nanoestructura de la

3. ANTECEDENTES.

superficie y la interfase, el curso de la reacción en la monocapa, el espesor, las interacciones con los contraiones; *difracción de rayos X* y *ángulo de rastreo*, nos proveen el orden posicional en la estructura reticular en diferentes fases de la monocapa.

CAPITULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Material, reactivos y equipos utilizados.

Material:

Substratos: Silicio altamente orientado (100) para las pruebas de microscopia de fuerza atómica; sustratos de cuarzo para la espectrofotometría de UV-Vis, y portaobjetos de vidrio plano de 7 x 2.5 cm.

Microjeringas de 50, 100, y 200 μ l.

Pañuelos limpiadores libres de surfactante 'Kimwipe'.

Gaútelos de polietileno.

Reactivos:

Agua: Desionizada con un sistema Milli-Q de Millipore con una $\rho=18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ para la subfase, y agua destilada para uso general.

Disolventes: Cloroformo grado HPLC para la preparación de las soluciones, Etanol, diclorometano y acetona para la limpieza de la cuba, de la instrumentación e implementos.

Estearato Férrico, peróxido de hidrógeno, hidróxido de amonio

Compuestos:

Se han sintetizado cuatro polímeros dos de los cuales contienen grupos cinamatos y los dos restantes grupos benzoatos, en la cadena principal, y todos contienen el cromóforo polar rojo disperso 19, en la cadena lateral ^[20,21]. Debido a las características anteriormente descritas, los PDA's han sido empleados para aplicaciones de óptica no lineal de segundo y de tercer orden; la estructura general de estos es la siguiente:

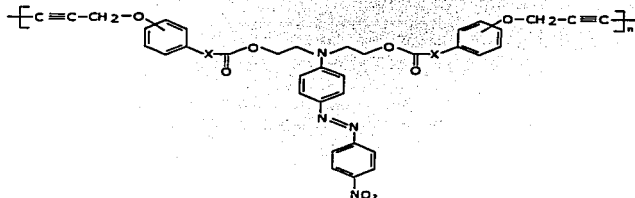


Figura 24. Estructura General de los polímeros empleados poli(benzoatos) y poli(cinamatos).

X = ninguno ó -CH=CH-

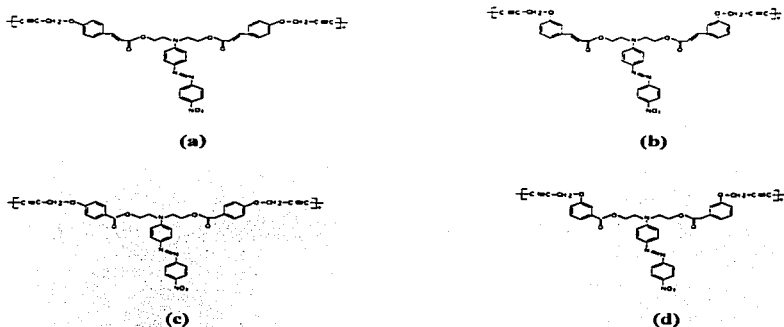


Figura 25. Estructura individual de los polímeros analizados. (a) *p*-Pol(hexa-2,4-dinilen-1,6-dioxicinamato) o pol(*p*-cinamato). (b) *m*-Pol(hexa-2,4-dinilen-1,6-dioxicinamato) o pol(*m*-cinamato). (c) *p*-Pol(hexa-2,4-dinilen-1,6-dioxidibenzoato) o pol(*p*-benzoato). (d) *m*-Pol(hexa-2,4-dinilen-1,6-dioxidibenzoato) o pol(*m*-benzoato).

Equipos utilizados:

1. Cuba de Langmuir de capas alternadas NIMA 622D2 de NIMA Technology Coventry, UK, fabricada de politetrafluoroetileno (PTFE) hidrofóbico con sensores de presión tipo plato de Wilhelmy y sistema de compresión asimétrico y de perímetro constante de PTFE.
2. Microscopio de ángulo de Brewster BAM2plus de Nanofilm Technologies, GmbH.
3. Microscopio de fuerza atómica NanoScope IIIa de Digital Instruments, Inc.
4. Espectrofotómetro de UV-Vis Cary 100 Scan de Varian.
5. Baño de ultrasonido con temperatura.
6. Bomba de succión con boquilla de PTFE.:

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4.2 Técnica LB para la formación de películas monomoleculares.

En esta parte se mencionan los pasos previos y posteriores para formar y comprimir la película de Langmuir, y de esta manera obtener las isotermas de presión-área de cada uno de los polímeros anfífilicos para comenzar la identificación de las fases de las películas de Langmuir.

ETAPA 1. Preparación del sistema y condiciones previas.

1.1 Condiciones Ambientales del Laboratorio: La temperatura del laboratorio se mantuvo a $22 \pm 1^\circ \text{C}$, y se redujo lo mas posible el polvo presente con ayuda de un extractor de aire, así como para la extracción de los vapores de los disolventes empleados. La cuba de LB se encuentra en una mesa que minimiza las vibraciones y donde la luz directa del sol o de alguna otra fuente intensa no incida sobre el equipo.

1.2 Preparación de las Soluciones: Las soluciones de los cuatro polímeros fueron preparadas por su disolución en cloroformo grado HPLC en un rango de concentraciones comprendido de 0.5-1.5 mg/ml.

Se emplearon soluciones recién preparadas y se utilizaba la cuba de ultrasonido para lograr la disolución total de los polímeros. La cantidad de solución preparada por cada compuesto fue de 2 o 5 ml, pues se requieren cantidades muy pequeñas para la técnica de LB. Estas se almacenan en un lugar frío y con un sello en la tapa del matraz para evitar su evaporación, por lo que se prepara una solución a la vez.

1.3 Limpieza de la cuba LB: Es necesario que la cuba de Langmuir permanezca siempre limpia pues cuando se trabaja con cantidades de pocos miligramos de anfífilos para formar monocapas, cantidades pequeñas de contaminantes causan desviaciones serias. Además la grasa de las manos o del pelo tiende a concentrarse en la interfase agua-aire, por lo que se hace necesario el uso de guantes de polietileno libres de polvo y de instrumental previamente limpio.

La cuba debe limpiarse con paños libres de surfactante remojados con cloroformo sobre la superficie fabricada de PTFE. Los componentes restantes, son limpiados con etanol pues estos últimos pueden disolverse con el cloroformo. Una vez hecho esto, se enjuaga la cuba llenándola con el agua desionizada (subfase), se vacía con ayuda de la boquilla de PTFE conectada a la bomba de succión, y posteriormente se vuelve a llenar con la subfase.

Las barreras deben limpiarse retirándose de la cuba y por frotamiento con un paño empapado de cloroformo y un enjuague final con este mismo disolvente. El dipper debe retirarse y enjuagarse con cloroformo solo en las partes fabricadas de PTFE y con etanol las partes restantes.

1.4 Placa de Wilhelmy: Esta placa permite obtener las medidas de presión superficial y está hecha con una tira de papel filtro con dimensiones exactas, esta se ata al sensor de presión por medio de unos ganchillos y se sumerge 2 mm aproximadamente dentro del agua. Se abre la barrera por medio del software.

Se calibra a cero el sensor de presión (ver apéndice), aquí debe revisarse si la tensión superficial del agua es cerca de 70 mN/m, cuando el plato es levantado de la subfase. Si no es así, se prueba el cambio de la presión superficial para un peso de calibración de 100 mg adicionándolo al platillo proporcionado, y el cambio debe ser de 48.3 mN/m. Si la lectura es diferente, entonces debe recalibrarse el sensor de presión. La lectura diferente podría deberse a que el plato de Wilhelmy aun esta absorbiendo agua.

ETAPA 2. Condiciones Experimentales.

2.1 Velocidad de la barrera: La velocidad de la barrera se fija en 100 cm²/min, porque esta es una velocidad que nos da un compromiso razonable, para la obtención de una isoterma sin distorsiones por efectos dinámicos y para hacerlo en un tiempo corto. Se pueden utilizar velocidades mas altas, de 250 y 500 cm²/min, solo si se sabe que los efectos son despreciables en las isotermas.

2.2 Isoterma: El software permite seleccionar la opción de isoterma, y la barrera se mueve hasta comprimir la superficie de la subfase hasta la distancia limite especificada. La isoterma realizada, en ausencia de monocapa es casi plana, a excepción de variaciones rectas para áreas muy pequeñas, que se deben a la presencia de impurezas sobre la superficie de la subfase.

2.3 Eliminación de contaminantes: Las barreras deben estar en posición cerrada y con ayuda de una boquilla de succión, se aspira la subfase tocándola solamente con la punta de la boquilla barriendo las zonas de la superficie, para eliminar cualquier partícula flotante, como polvo o contaminantes anfífilicos, aproximadamente de 30 de 60 segundos.

Se vuelve a abrir la barrera, se resetea otra vez el sensor de presión a cero, y se asegura que la placa de Wilhelmy toque la superficie de la subfase ya que el nivel puede cambiar. Puede agregarse mas agua para alcanzar el nivel adecuado, siempre agregando mas agua por detrás de la barrera respecto del lado donde se agrega el material anfífilico disuelto. La limpieza debe realizarse hasta que la isoterma salga completamente plana. El cambio de presión superficial debe ser menor a 0.5 mN/m. Para una revisión rápida de la limpieza hay que cerrar las barreras y ver el cambio de presión.

2.4 Parámetros: Se debe considerar que el área molecular esta en unidades de $\text{Å}^2/\text{molécula}$. Se introducen en el software los valores de peso molecular del compuesto anfílico (g/mol), la concentración (mg/ml) y el volumen de la solución que se va a extender sobre la subfase (μl).

2.5 Extendido de la solución: Las moléculas del compuesto anfílico se extienden sobre la superficie por medio de una microjeringa previamente limpiada con cloroformo, depositando gota a gota la solución a una distancia mínima de la superficie. En el caso de los polímeros empleados, se sugiere depositar en diferentes lugares de la superficie para cubrir toda el área disponible, pues se podrían formar "islas" como pasa con los anfífilos de grandes momentos dipolares.

Se deja evaporar el disolvente (cloroformo), aproximadamente para 100 μl de solución es un tiempo de 10 a 12 minutos. Aunque este tiempo varía de compuesto a compuesto para lograr buenas películas L.B. se puede tomar como criterio. que la presión superficial regrese a su valor de cero para comenzar a comprimir la monocapa.

ETAPA 3. Compresión de la monocapa.

3.1 Compresión de la monocapa: La compresión se realiza a una velocidad de barrera de 100 cm^2/min , por las razones mencionadas en el punto 2.1. Aproximadamente a esta velocidad la barrera tarda cinco minutos en llegar al tope. Se limpia la memoria de datos anteriores, y se eligen las unidades absolutas (cm^2) y de área por molécula ($\text{Å}^2/\text{molécula}$) calculadas con los datos introducidos para el compuesto bajo estudio.

Se comienza la compresión, observando en la pantalla la formación de la isoterma y determinando las diferentes fases formadas. Cuando la monocapa comienza a colapsar, se detiene la compresión, y en este punto se puede determinar la presión máxima a la que la monocapa debe ser comprimida, siempre y cuando este en la fase sólida. En algunos casos se pueden formar agregados, pues la monocapa no soporta tanta presión aplicada y las moléculas se mueven unas sobre otras. Esto es muy claro en los compuestos coloreados. Hay que tomar en cuenta que 50 mN/m de presión superficial son aproximadamente 200 atmósferas de presión sobre la longitud de 25 Å en una molécula.

Puede cambiarse la velocidad de barrera a -100 cm^2/min para la apertura del área, y volverse a realizar el isoterma, que debe de ser de la misma forma que el primero, aunque hay pequeños cambios.

3.2 Eliminación de la monocapa: Finalmente se limpia la superficie de los residuos de la monocapa usando la aspiradora de líquidos, y de ser necesario se agrega mas agua por detrás de la barrera para lograr una limpieza mas profunda de la superficie, esto con el propósito de realizar mas pruebas, no se necesita hacer la limpieza total de la cuba si se utiliza el mismo compuesto bajo análisis.

4.3 Técnica LB para el depósito de películas monomoleculares en sustratos sólidos.

Una vez establecidas las condiciones óptimas, para la película de Langmuir en su estado sólido, presión superficial máxima, y el volumen de la solución con concentración conocida, se procede a realizar el depósito de la película en un sustrato sólido. El modo de depósito descrito aquí es el sencillo, donde solo se usa una barrera y un compartimiento de la cuba, pero se podrían emplear las dos para películas LB compuestas de dos materiales diferentes (modo alternado).

1. Preparación de los sustratos sólidos: Dependiendo de la caracterización que se lleve a cabo con las películas LB, se emplean diferentes sustratos, y cada tipo de sustrato se somete a un tratamiento previo que lo condiciona para el depósito óptimo de las monocapas.

Los sustratos de silicio altamente orientado (100) se utilizan para las caracterizaciones de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y potencialmente se podrían emplear para Elipsometría, pues estos sustratos tienen una superficie perfectamente plana, aunque presentan inconvenientes para realizar otro tipo de caracterizaciones.

Éstos se preparan en placas de 1x1 cm de tamaño, y se montan sobre un sustrato de vidrio. El silicio se limpia con una mezcla 1:1:1 (en volumen) de peróxido de hidrógeno (30%), hidróxido de amonio (30%) y agua destilada y dentro de un baño ultrasónico a 70° C de temperatura de 10 a 20 minutos y posteriormente se enjuagan con agua destilada a temperatura ambiente; una vez limpios se sumergen en un recipiente lleno de etanol para su almacenamiento.

Los sustratos de cuarzo se emplean para las caracterización espectrofotométrica UV-Vis. Estos se preparan lavándolos primero con cloroformo, después con acetona y etanol, esto en el baño de ultrasonido para facilitar su limpieza y a temperatura ambiente, finalmente se almacenan en un recipiente lleno de etanol para su conservación.

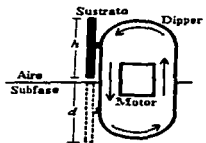
Los sustratos de vidrio (portaobjetos de 2.5x7 cm) se emplean principalmente para pruebas de ángulo de contacto, y aunque estas no se llevaron a cabo, se emplearon para probar la capacidad de depósito que tenían los polímeros diacetilénicos para evitar desperdiciar otro tipo de sustrato mas caros y como soportes de otros sustratos más pequeños. Estos se lavaron con una solución de hidróxido de potasio en etanol al 20% por medio de la cuba de ultrasonido y después solo con agua. Se sigue el mismo procedimiento para los sustratos de cuarzo.

Otros sustratos que se pueden usar son los de grafito (hidrofóbico) y los de mica (hidrofílico) cuyo tratamiento previo es casi nulo.

Para este estudio se han utilizado sustratos hidrofóbicos, cuyo proceso de hidrofobización se hizo por medio del frotamiento de estearato férrico previo al depósito, para los tres sustratos empleados (silicio, cuarzo, vidrio). El tipo de películas para este trabajo fueron las de tipo Y.

2. Limpieza, calibración y llenado de la cuba: Véanse los pasos 1.3 al 2.4 del apartado anterior. Se mueve el dipper a la posición tope superior y se coloca el sustrato en la abrazadera del mismo.

3. Ajuste de la posición del dipper: Se baja el dipper a la posición más baja 5 mm arriba de la superficie del agua, se detiene el dipper, se toma la lectura de la posición, la cual será introducida en el software como el parámetro *Dip Top End (h)*. Se debe decidir a que profundidad se sumerge el sustrato a través de la interfase monocapa-agua, en este caso es 30 mm, pues el ancho del sustrato es de 25 mm. Esta variable es la profundidad de inmersión (*d*), entonces se introduce en el software como el parámetro *Dip Bottom End a $h + d$* .



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 26. Vista lateral de las posiciones del sustrato para el depósito.

4. Extendido de la solución: Se tiene que resetear en cero el sensor de presión superficial, se debe esparcir la monocapa como ya se había mencionado en el punto 2.5 del apartado anterior. Para evitar el extendido frecuente por agotamiento de material, debe dispersarse la mayor cantidad posible de solución. Cuando la presión superficial comienza a elevarse es un indicativo de que la superficie está cubierta de moléculas del compuesto.

5. Presión blanco y capas requeridas: Se introduce en el software el parámetro la presión blanco (*Target Pressure*), o sea la presión máxima a la que se depositará la monocapa en el sustrato, y esta dependerá del valor determinado con los isoterms anteriores.

Se habilitara el control de presión Π (*Pi control*), y con esto la barrera se moverá y comprimirá a la monocapa hasta alcanzar la presión blanco, de acuerdo a la relación:

$$v_{barr} = \delta\pi * ganancia$$

donde $\delta\pi$ es la diferencia entre la presión presente y la presión blanco, y la ganancia es un valor numérico. Para ganancias grandes se incrementa la velocidad de barrera y así se alcanza la presión superficial mas rápido, pero puede haber un exceso de presión. Los valores bajos de ganancia significan que la presión blanco nunca será conseguida. Se recomienda un valor critico de 1.0. Se Introducen en el software el numero de capas requeridas (*Layers Req*), por ejemplo 20 capas.

6. Deposito de la monocapa: Se comienza el deposito con el comando en el software *Dipper Progrm Dip*, y el dipper comienza a moverse bajo la superficie del agua. Cada que el sustrato pasa a través de la interfase monocapa-aire, una monocapa es transferida a la superficie de este. La barrera seguirá moviéndose cerrándose cada vez mas para mantener la presión blanco constante.

El dipper continua depositando capas hasta que llega a las capas programadas anteriormente o hasta que el área es reducida de acuerdo a lo siguiente:

$$Area < [(ACIERRE + 2 * ASUSTRATO)]$$

Se puede elegir reabrir las barreras y volver a esparcir la solución, si no ha colapsado la monocapa no hay necesidad de limpiar la superficie, entonces se vuelve a comprimir otra vez y a recomenzar el deposito hasta terminar las capas que han sido programadas.

No debe pararse el deposito mientras una capa esta en proceso de ser transferida, esto reducirá la calidad de las películas LB. No debe limpiarse la memoria en el transcurso del deposito, pues se borra el numero de capas programadas, se puede mantener por una cuenta separada, si se quiere trabajar con una pantalla libre después de cada rociado.

Debe observarse que el menisco de la subfase sea uniforme para comprobar que el deposito esta llevándose a cabo, un menisco "danzante" significa mala calidad de la película y que existen imperfecciones en la superficie del sustrato..

La velocidad de inmersión, la presión blanco, la ganancia de retroalimentación y las posiciones pueden ser cambiadas durante el deposito, sin tener que parar el programa. Las variables del menú (parte superior derecha de la pantalla) permite

seleccionar la variable apropiada y los valores por defecto son cambiados usando las flechas de *up* y *down* junto a la caja.

7. Cuidado de las películas depositadas: Después de depositar las monocapas, el sustrato debe quitarse evitando tocar la superficie y almacenarse en un lugar seco y fresco, y en algunos casos se puede hacer una esqueletización para cambiar el índice de refracción, por ejemplo, aunque para estos polímeros no es necesario. Los datos deben guardarse en la memoria, la cuba debe limpiarse de los restos de material como anteriormente se mencionó en el 3.2 de la sección anterior.

8. Sustrato hidrofílico: Para realizar un depósito sobre un sustrato hidrofílico, solamente realizamos el depósito de la primera capa a manera que el sustrato suba desde el interior de la superficie de la subfase, por lo que debemos sumergirlo previo al inicio del depósito y de preferencia antes de extender la solución. El software puede ser engañado, haciéndole creer que la primera capa ha sido depositada, de aquí el número de capas que se desea depositar debe ser $n + 1$, es decir si se desea solo una capa, debe programarse una mas.

De manera rápida, se introducen los datos en el *Dipper Menu* $n + 1$ capas, las posiciones *Top* y *Bottom* del sustrato. Se cierra la barrera y se limpia la superficie, se abre la barrera, se coloca el sustrato a 1 a abrazadera del dipper y con la barrera abierta se sumerge el sustrato. Parar el movimiento del dipper en la posición deseada, extender la solución, esperar la evaporación del disolvente y comenzar a comprimir de la misma manera ya descrita. Una vez alcanzada la presión blanco, comenzar el depósito, y como el dipper está ya debajo del agua se asume que la primera capa ya ha sido depositada.

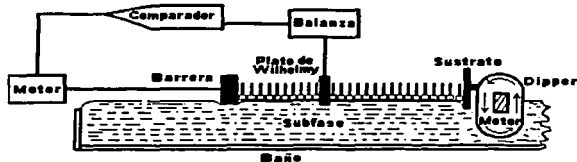


Figura 27. Funcionamiento de una cuba de Langmuir-Blodgett

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Figura 28. Cuba de Langmuir

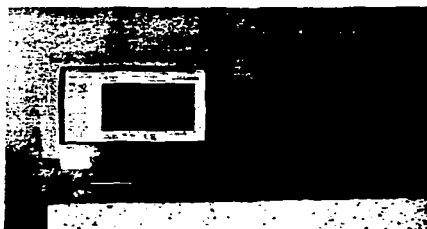


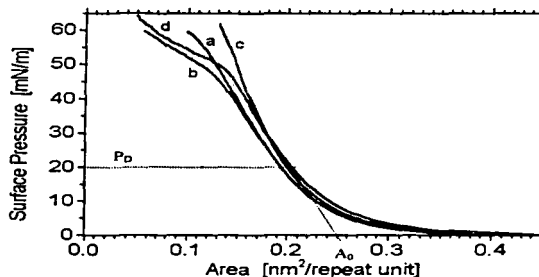
Figura 29. Interfase y monitor

CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 Condiciones de depósito para la formación de películas de Langmuir.

Las isotermas para los cuatro polímeros analizados nos muestran que son muy parecidos entre si y la presión de colapso esta por arriba de los 50 mN/m, así como que la región de líquido condensado nos indica que una película de Langmuir estable se forma.

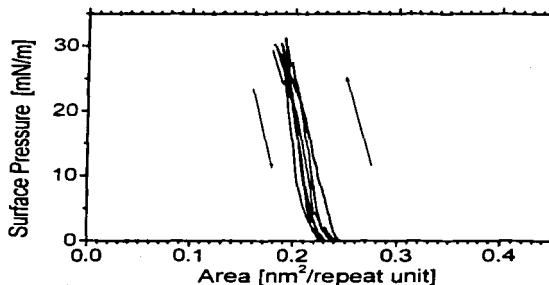
Asimismo, la presión a la que se depositaron las películas en sustratos sólidos fue de 20 mN/m. El área que ocupa cada molécula de polímero a una presión de 0 mN/m y en la región de sólido condensado, es de 4 y 0.24 nm², respectivamente, y se sabe que el azobenceno contenido en ácidos grasos tiene un área de 0.25 nm² cuando esta alineado verticalmente en el agua, por lo que se sugiere que el grupo azo de estos polímeros también esta alineado verticalmente con el grupo nitro sobre el agua, y la cadena principal en el aire.



Gráfica 1. Isoterma presión superficial-área de los cuatro polímeros. a: poli(p-cinamato), b: poli(m-cinamato), c: poli(p-benzoato), d: poli(m-benzoato).

5.2 Reversibilidad de la película.

Las monocapas de Langmuir se sometieron a un proceso de ciclos de compresión-descompresión igualmente a una presión blanco de 20 mN/m para analizar el comportamiento viscoelástico de las mismas y en todos los casos se observaron curvas reversibles de los cuatro polímeros.



Gráfica 2. Curvas de histéresis mostrando la reversibilidad del isoterma para el poli(p-benzoato).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3 Microscopia de Angulo de Brewster.

Las imágenes de microscopia de ángulo de Brewster fueron tomadas en un área de $620 \mu\text{m}$ de ancho por $500 \mu\text{m}$ de altura, empleando un láser de iluminación de argón y una cámara CCD y llevando a cabo la compresión. En las imágenes de BAM se aprecian dos zonas: La zona clara representa la monocapa del polímero diacetilénico; la zona oscura la subfase (en este caso agua).

a) 0.329 nm^2 b) 0.284 nm^2 c) 0.258 nm^2 

d) durante la descompresión

Imagen 3. Pruebas de BAM para el poli(*p*-benzoato).

Las imágenes de BAM para el poli(*p*-benzoato) muestran que una película homogénea y de gran calidad se va formando en *a*), donde el proceso de compresión esta comenzando. Para un área de 0.284 nm^2 en *b*) la monocapa se mantiene estable y no presenta defectos. En *c*) se puede observar que la película de Langmuir del polímero cubre toda la superficie y que es muy homogénea (zona clara libre de defectos) y estable. La imagen *d*) nos indica que en el proceso de descompresión, a la misma velocidad que la de compresión, la reversibilidad de la monocapa es muy buena pues la película no presenta defectos muy grandes.

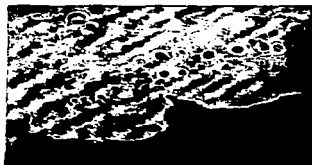
a) 0.466 nm²b) 0.322 nm²c) 0.264 nm²

d) durante la descompresión

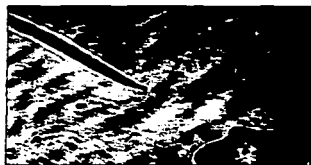
Imagen 4. Pruebas BAM para el poli(m-benzoato).

Para el poli(m-benzoato) las imágenes de BAM muestran en *a)* la formación de una película de Langmuir menos homogénea pues se aprecian una serie de hoyos y de irregularidades en la monocapa, aunque la película es obtenida. A una mayor compresión en *b)* se observa una monocapa con muchos defectos. En la imagen *c)* se obtiene una película de Langmuir con defectos muy visibles, denotados por los hoyos y la formación de agregados. Durante la descompresión, en *d)*, se observan defectos mas visibles lo que indica un comportamiento más irregular que para el polímero *poli(p-benzoato)* y una menor reversibilidad de la monocapa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



a) 450 nm²



b) 320 nm²



c) 265 nm²

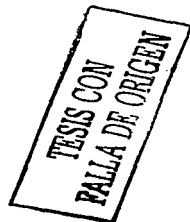
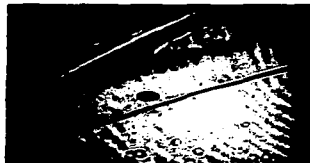


Imagen 5. Pruebas de BAM para el poli(*p*-cinamato).

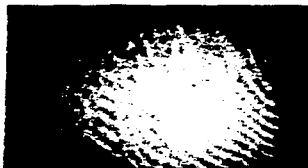
Para el poli(*p*-cinamato) la microscopía de ángulo de Brewster muestra la formación de una película homogénea en *a*) aunque con algunos defectos, estos no son tan apreciables como en el poli(*m*-benzoato), al inicio de la compresión. En *b*) la paulatina compresión va dando como resultado una monocapa del polímero más homogénea y casi libre de defectos. En la imagen *c*) se logra obtener una película de Langmuir bastante homogénea y estable, pues no se aprecian defectos en la superficie.



a) 415 nm²



b) 295 nm²



c) 253 nm²

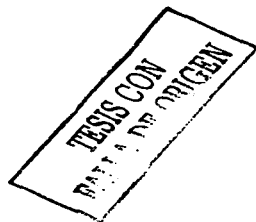


Imagen 6. Pruebas de BAM para el poli(*m*-cinamato).

En el caso del poli(*m*-cinamato), al comienzo de la compresión se puede observar la formación de la película de Langmuir pero con defectos propios de una película que no ha alcanzado la fase sólida. En la imagen *b*) estos defectos disminuyen pues las moléculas del polímero comienzan a alinearse sobre la subfase. Por último, en la fotografía *c*) la película de Langmuir obtenida es homogénea, estable y de buena calidad, casi comparable a la de poli(*p*-benzoato) y poli(*p*-cinamato).

5.4 Microscopía de fuerza atómica.

Todas las imágenes fueron tomadas empleando el método de contacto a temperatura ambiente. La velocidad del barrido fue de 1.5 Hz y las fuerzas del mismo de 0.3 mN/m para evitar daños a la superficie. Se muestran películas bicapas tipo Y de cada polímero sobre silicio altamente orientado de carácter hidrofóbico.

En la imagen 17 se puede apreciar la superficie de una placa de silicio puro altamente orientado 100, y el área analizada es de $15 \times 15 \mu\text{m}$. Se observa que la superficie es muy plana. Las zonas oscuras de la imagen corresponden a depresiones, y las zonas más claras representan relieves. La altura máxima que tiene esta muestra es de 20 nm, lo cual indica una gran regularidad en la superficie.

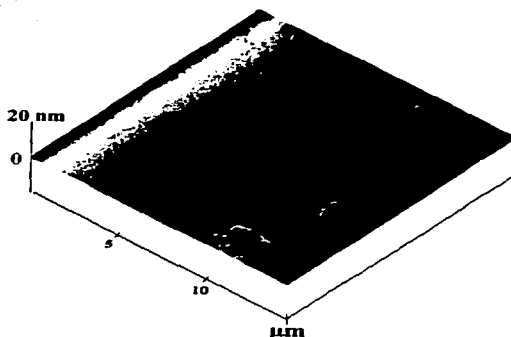


Imagen 7. Análisis de AFM para un sustrato de silicio puro altamente orientado 100.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la imagen 18 se muestra una película LB bicapa tipo Y de *poli(p-cinamato)* sobre silicio 100, la cual tiene un área de $10 \times 10 \mu\text{m}$. Se observa que el polímero presenta una superficie con una especie de fibras en tres distintas distribuciones, así también, se observa que la superficie del silicio ha sido cubierta en gran parte por la orientación del polímero pero no la cubre totalmente como lo indican las zonas oscuras que representan depresiones en la película.

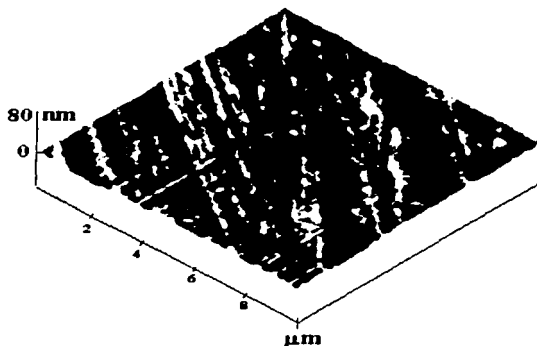


Imagen 8. Análisis por AFM de una película bicapa de *poli(p-cinamato)*.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para el polímero *poli(m-cinamato)*, la imagen 19 nos muestra que la superficie de la película LB. bicapa tipo Y, muestra signos de una mayor cobertura de polímero que el polímero anterior, pues las zonas oscuras son menos grandes. Aunque la morfología de la película es aleatoria, se observan trazas de cierta alineación en la superficie. El área barrida fue de $10 \times 10 \mu\text{m}$ y la altura máxima de la muestra es de 100 nm.

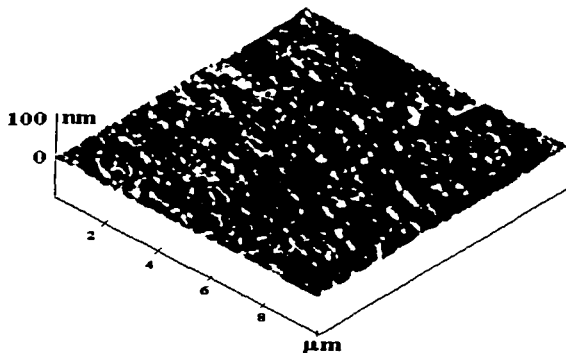


Imagen 9. Análisis por AFM de una película bicapa *poli(m-cinamato)*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como se puede observar en la imagen 20 para el *poli(p-benzoato)*, la película también de dos capas tipo Y, muestra una alta orientación de las moléculas en la superficie y se notan tres tipos diferentes de alineaciones siendo parecida a la del *poli(p-cinamato)*. La superficie analizada es de $15 \times 15 \mu\text{m}$ y se puede observar que al igual que las imágenes anteriores, tampoco esta completamente cubierta como lo señalan las zonas oscuras (depresiones) y las zonas claras (relieves). También es notable que la orientación y el ordenamiento de las moléculas es mayor que para los *poli(m,p-cinamatos)*.

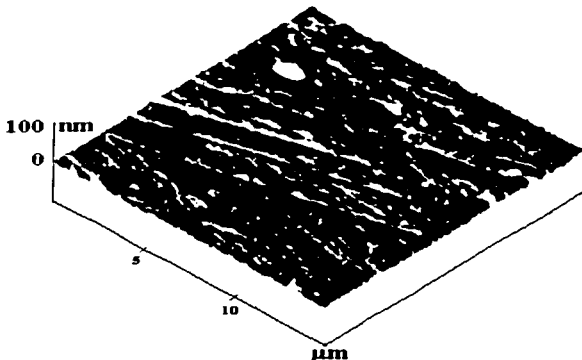


Imagen 10. Análisis por AFM de una película bicapa *poli(p-benzoato)*.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el caso del *poli(m-benzoato)*, la imagen 21 nos muestra una película tipo Y con una superficie totalmente cubierta la cual, no presenta los detalles de orientación y ordenamiento observadas en las otras. El área barrida fue de $15 \times 15 \mu\text{m}$, y de las tres anteriores películas, esta es la que presenta el mas pobre ordenamiento y orientación de las moléculas sobre el sustrato de silicio 100. En todos los casos para la caracterización de las películas por AFM se utilizaron sustratos de silicio hidrofobizados con estearato férrico.

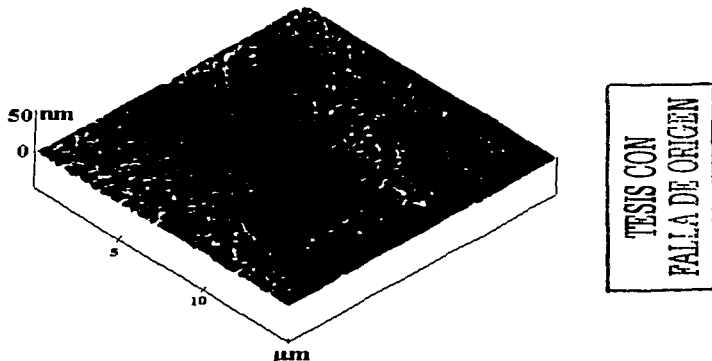
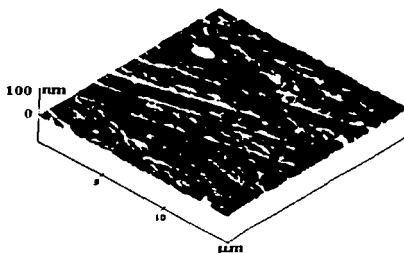


Imagen 11. Análisis por AFM de una película bicapa *poli(m-benzoato)*.

5.5 LB versus Spin-Coating.

Se llevo a cabo una comparación entre las dos técnicas de formación de películas delgadas, la principal diferencia es que por LB (imagen 22) las moléculas de *poli(p-benzoato)* presentan el ordenamiento ya mencionado anteriormente. En la película hecha por la técnica de spin-coating para el mismo compuesto (imagen 23), es imposible conseguir este ordenamiento, además de que las películas son mucho mas gruesas y no se puede controlar con precisión el espesor de las mismas.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Imagen 12. Análisis por AFM de una película bicapa de poli(p-benzoato) fabricada por LB.

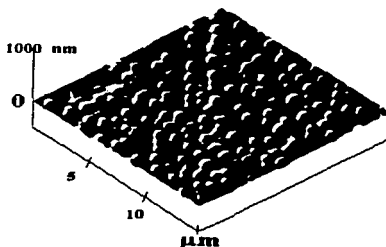
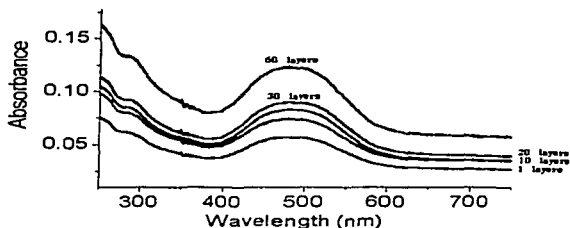


Imagen 13. Análisis por AFM de una película de poli(p-benzoato) fabricada con spin-coating.

5.6 Espectroscopia UV-Vis.

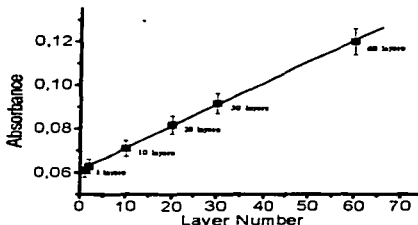
El espectro UV-Vis de películas LB del *poli(p-benzoato)* se muestra con dos tipos de graficas, una de absorbancia en función de la longitud de onda (Gráfica 3) donde se observa un incremento de la absorbancia a medida que crece el número de capas, de 1, 10, 20, 30, y 60 capas; la otra grafica es de absorbancia en función del número de capas (Gráfica 4) y en ella se observa que el aumento de la absorbancia tiene un comportamiento lineal, lo cual indica una excelente homogeneidad en el depósito de las películas.

Las películas fueron depositadas en un sustrato de cuarzo hidrofóbico siendo de tipo Y.



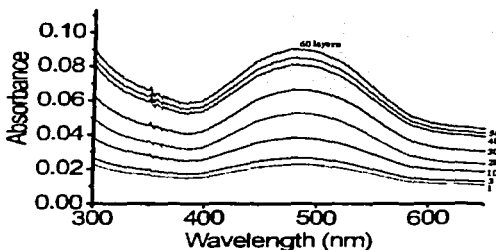
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Gráfica 3. Absorbancia del poli(p-benzoato) en función de la longitud de onda, la longitud de onda de la máxima absorbancia es cerca de 480 nm, debida al grupo azo del cromóforo.

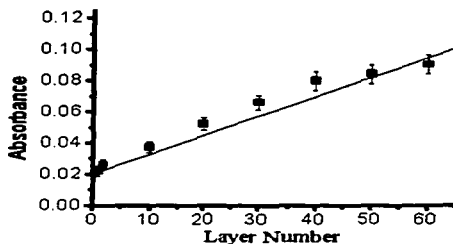


Gráfica 4. Absorbancia del poli(p-benzoato) en función del número de capas, donde se observa un comportamiento lineal por lo menos hasta 60 capas depositadas.

Las mismas graficas se realizaron para películas LB de *poli(m-benzoato)* con las mismas características mencionadas anteriormente. En la primera grafica se observa nuevamente el aumento de la absorbancia conforme aumenta el número de capas en la película (Grafica 5). Sin embargo este comportamiento no sigue un comportamiento tan lineal como en el caso del isómero *para* (Grafica 6), y se observa que a partir de cincuenta capas, el aumento de la absorbancia comienza a sufrir desviaciones en la linealidad, lo que significa que las películas de este polímero se depositan de forma menos homogénea que el anterior.



Gráfica 5. Absorbancia del poli(m-benzoato) en función de la longitud de onda.



Gráfica 6. Absorbancia del poli(m-benzoato) en función de la longitud de onda, el comportamiento no es lineal a partir de las 40 capas depositadas.

TESIS CON
PALLA DE ORIGEN

CAPITULO 6 CONCLUSIONES

Los cuatro polímeros estudiados, *poli(benzoatos)* y *poli(cinamatos)*, forman películas de Langmuir estables y homogéneas, alcanzando una presión de colapso cerca de 50 mN/m, lo cual se comprueba con las imágenes obtenidas por microscopía de ángulo de Brewster y de las isoterms realizadas. Así también, de acuerdo a las medidas de área molecular (0.25 nm^2 aproximadamente en promedio), las moléculas de polímero se alinean con el grupo cromóforo orientado verticalmente con su grupo nitro hacia la subfase polar, y con la cadena principal en el aire.

Los polímeros *para* presentan un mejor ordenamiento y orientación en las capas depositadas (LB) sobre silicio, siendo el *poli(p-benzoato)* el más ordenado, siguiendo el *poli(p-cinamato)*, por lo que se deduce que estos compuestos tienen la tendencia a auto-ensamblarse de manera natural.

Los isómeros *meta* presentan escaso o nulo ordenamiento en su morfología, por lo que se piensa que la posición de la cadena principal tiene un efecto en la orientación. Es decir, en los compuestos *para* la cadena principal se encuentra más extendida por lo que favorece la orientación de las moléculas en las películas, no siendo así en los compuestos *meta*, cuya cadena principal es más cerrada.

La formación de las películas de los compuestos *para* es más regular y homogénea que en los compuestos *meta*, como lo demuestran las pruebas de espectroscopía de UV-Vis realizadas para el *poli(m,p-benzoato)*.

Las películas de realizadas con la técnica de Langmuir-Blodgett son superiores en calidad que las realizadas por la técnica de spin coating, ya que las primeras presentan un ordenamiento y orientación en su morfología, el espesor es mucho menor y por tanto con un mejor control, además de la versatilidad y facilidad para realizar diferentes tipos de películas.

APÉNDICES

A. Tensión Superficial y cantidades de exceso.

Un modelo microscópico de una interfase real es de movimiento dinámico molecular en donde las moléculas entran y salen de esta interfase. Pero para la interfase en equilibrio, muchas moléculas deben difundirse del seno del líquido a su superficie en determinado tiempo, tanto como las que dejan la superficie del seno.

Las moléculas en la superficie de un líquido están rodeadas de menos moléculas que las situadas en el seno del líquido. Por tanto, mas moléculas se difundirán inicialmente de la superficie aumentando la separación atómica promedio (γ por ende las fuerzas intermoleculares) entre las moléculas de la superficie (ver figura 30).

La energía de activación para una molécula superficial que se desplaza al seno líquido aumentara hasta que esta sea igual a la de las moléculas que se desplazan del seno líquido a la superficie y, el equilibrio se alcance. La fuerza lineal que actúa sobre las moléculas de la superficie es la tensión superficial γ ^[120].

Otra forma de definir la tensión superficial es considerándola como la energía que se necesita para la expansión de la superficie por área unitaria.

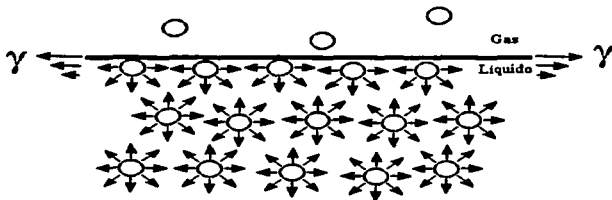


Figura 30. Representación de las fuerzas que experimentan las moléculas en la superficie y en el seno del líquido.

En el equilibrio termodinámico, la tensión superficial de una interfase plana, es representada con las relaciones de las derivadas parciales de las funciones de energía libre, con respecto al área de la superficie ^[121]:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_i}$$

Las propiedades en exceso describen las propiedades de las superficies. Para un líquido en equilibrio con su vapor saturado en una interfase plana, la tensión superficial es igual al energía libre en exceso de Helmholtz por unidad de área.

$$\gamma = \frac{F^S}{A}$$

Donde F^S se refiere a la energía libre en exceso de la superficie. Otra manera de abordar la termodinámica de las superficies es considerando a la interfase como una fase separada de volumen muy pequeño pero finito con sus propios valores de variables extensivas (como en el caso de las variables de estado para las fases en bulto, que se consideran constantes) ^[122].

Análogamente a la presión de vapor, la tensión superficial permanece constante para dos fases en equilibrio si la temperatura es constante, pero cambia si lo hace esta última. A diferencia de la presión de vapor, la tensión superficial aumenta si se aumenta la temperatura y llega a ser de cero en el punto crítico.

B. Regla de las Fases para Superficies.

La regla de las fases de Gibbs puede ser extendida a las fases de una monocapa en equilibrio, ^(121,122). La relación matemática es:

$$F = (C^b + C^s) - (P^b + P^s) + 3$$

donde C^b es el número de componentes en bulto, C^s es el número de componentes confinado a la superficie, P^b es el número de fases del bulto y P^s es el número de fases en equilibrio con alguna otra de la superficie. Para una monocapa monocomponente en la interfase entre un líquido puro y un gas puro:

$$C^b = 2 \quad C^s = 1 \quad P^b = 2 \quad P^s = 1$$

Hay tres grados de libertad. Si la temperatura y la presión externa son fijadas (como en muchos experimentos), entonces hay una sola variable independiente. Consecuentemente la presión superficial, variara con el área de la monocapa. Si hay dos fases presentes en la monocapa (por ejemplo la fase expandida y la fase condensada), entonces hay solo dos grados de libertad.

Normalmente, la presión externa y la temperatura ya están fijadas. La presión superficial debe por tanto, permanecer constante durante la transformación de fase, como se muestra en los diagramas correspondientes. Para tres fases superficiales es un equilibrio simultaneo donde no hay grados de libertad adicionales. Esto es evidente en el diagrama mostrado, las áreas correspondientes a las fases L_2 , L_2' y LS se encuentran en un punto definido por la temperatura y la presión superficial.

C. Placa de Wilhelmy

La placa de Wilhelmy se suspende en una interfase aire-agua y es jalada hacia abajo del agua (subfase) debido a la tensión superficial de esta, y a la gravedad. Contraria a estas fuerzas, la fuerza de flotación debida al desplazamiento de agua actúa hacia arriba, podemos hacer este balance de fuerzas de la manera siguiente:

$$F = (\rho_P l a \varepsilon)g - (\rho_L h a \varepsilon)g + 2(a + \varepsilon)(\gamma_L) \cos \theta$$

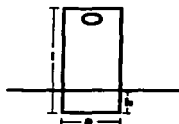
donde ρ_P es densidad, l la longitud, a es el ancho y ε el espesor de la placa, h es la profundidad a la que esta sumergida en el agua. ρ_L es la densidad y γ_L la tensión superficial del líquido; θ el ángulo de contacto de la placa y el líquido; g es la aceleración de la gravedad. Suponiendo que el termino del peso es despreciable, que la placa se mantiene siempre a un nivel constante por la balanza, y que el ángulo de contacto entre la placa y el líquido es de 0° queda:

$$F = 2(a + \varepsilon)(\gamma_L)$$

La tensión superficial es: $\gamma_L = \frac{F}{a + \varepsilon}$ donde γ_L [=] mN/m, F [=] mN y $a + \varepsilon$ = perímetro [=] m.

Así que para la placa de 10 mm de ancho, 0.15 mm de espesor, un peso de 100 mg dará una lectura de 48.3 mN/m.

Para un anillo la tensión superficial esta dada por: $\gamma_L = \frac{F}{\pi d + \pi(d - 2\varepsilon)}$ donde d es el diámetro externo y ε el espesor del alambre en metros.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 31. Dimensiones de la placa de Wilhelmy utilizada.

**CAPÍTULO 7
BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Wegner, G.; Z. Naturforsch. 24b, 824 (1969).
- [2] Kaiser, J., Wegner, G., Fischer, E. W.; Israel J. Chem. 10, 157 (1972).
- [3] Wegner, G.; Makromol. Chem. 145, 885 (1971).
- [4] West, Anthony. Solid State Chemistry and applications. 1989. Wiley and Sons. P.666-671.
- [5] (a) Baughman, R.H. J. Polym. Sci. Polym. Phys., Ed. 1974. 12, 1511-1535.
(b) Chance, R.R.; Patel, G.N. J. Polym. Sci. Polym. Phys., Ed. 1978. 16, 859-881.
- [6] Ogawa, T. "Diacylenes in Polymeric Systems". Prog. Polym. Sci. 1995. 20, 943-985.
- [7] Ogawa, T.; Fomine, S. "Diacylene-containing Polymer Films". Trends in Polym. Sci. 994. 2(9). 308-313.
- [8] Fomine, S.; Ogawa, T. Diacylene containing Polymers III: Novel materials for preparation of transparent polydiacylene containing films". Polymer J. 1994. 26(1), 95-99.
- [9] Kwock, E.W.; Baird, T., Jr. and Miller, T. M. Macromolecules. 1993. 26, 2935.
- [10] Tieke, B., Lieser, G. and Weiss, K. (1983) Parameters influencing the polymerization and structure of long-chain diynoic acids in multilayers. Thin Solid Films, 99, 95-102.
- [11] Bubeck, C., Weiss, K. and Tieke, B. (1983) Sensitized photoreaction of diacylene multilayers, Thin Solid Films, 178, 81-92.
- [12] Tsibouklis, J., Pearson, C., Song, Y., Warren, J., Petty, M., Yarwood, J., Petty, M. C. and Feast, W. J. (1993) Pentacos-10,12-dynoic acid/henicosa-2,4-diynylamine alternate-layer Langmuir-Blodgett films: synthesis, polymerization and electrical properties, J Mater. Chem., 3, 97-104.
- [13] Winter, C.S., Tredgold, R. H., Vickers, A. J., Khoshdel, E. and Hodge, P. (1985) Langmuir-Blodgett films from pre-formed polymers: derivatives of octadec-1-ene-Maleic anhydride copolymers, Thin Solid films, 134, 49-55.
- [14] Schaub, M., Mathauer, K., Schwiegk, S., Albouy, P.-A., Wenz, G. and Wegner, G. (1992) Investigation of molecular superstructures of hairy rodlike polymers by X-ray reflection, Thin Solid films, 210/211, 397-400.

- [15] Kalita, N., Cresswell, J. P., Petty, M. C., McRoberts, A., Lacey, D., Gray, G., Goodwin, M. J. and Carr, N. (1992) Nonlinear optical properties of several siloxane polymer Langmuir-Blodgett films, *Optical Materials*, **1**, 259-65.
- [16] Allen, S., Ryan, T. G., Hutchings, M. G., Ferguson, I., Swart, R., Froggatt, E. S., Burgess, A., Eaglesham, A., Cresswell, J. and Petty, M. C. (1993) Characterization of nonlinear optical Langmuir-Blodgett oligomers, *Proc. OMNO92 Conference*, eds. G. J. Ashwell and D. Bloor, pp. 50-60, Roy. Soc. Chem., London.
- [17] Agbor, N. E., Petty, M. C., Monkman, A. P. and Harris, M. (1993) Langmuir-Blodgett films of polyaniline, *Synthetic Metals*, **57**, 3789-94.
- [18] Paloheimo, J., Stub, H., Yli-Lahti, P., Dyeklev, P. and Inganäs, O. (1992) Electronic and optical studies with Langmuir-Blodgett transistors, *Thin Solid Films*, **210/211**, 283-6.
- [19] Era, M., Shinozaki, H., Tokito, S., Tsutsui, T. and Saito, S. (1989) Preparation of highly ordered poly(p-phenylenevinylene) thin film by using Langmuir-Blodgett technique, *Chemistry Letters*, 1097-100.
- [20] Hernández, S.; Ogawa, T. *Polym.Bull.* **2001**, *47*, 127.
- [21] Hernández, S.; Ogawa, T.; Watanabe, T.; Miyata, S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *374*, 503.
- [22] D. Tabor, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 240 (1980).
- [23] J. C. Scott, in: *History of Technology* (A. R. Hall and N. Smith, eds.), Vol.3, p. 63, Mansell, London (1978).
- [24] C. H. Giles, *Chem. Ind. (London)*, 1616 (1969).
- [25] J. Aitken, *Proc. R. Soc. Edinburgh* **12**, 56 (1882-4).
- [26] Lord Rayleigh, *Proc. R. Soc. London*, **47**, 364 (1890).
- [27] C. H. Giles and S. D. Forrester, *Chem. Ind. (London)*, 80 (1970).
- [28] A. Pockels, *Nature (London)*, **46**, 418, (1892).
- [29] A. Pockels, *Nature (London)*, **48**, 152, (1893).
- [30] H. Devaux, *Kolloid-Z.*, **53**, 260 (1932).
- [31] H. Devaux, *Annu. Rep. Smithsonian Inst.*, 261 (1913).

- [32] W. B. Hardy, Proc. R. Soc. London, Ser. A **86**, 610 (1912); **88**, 303 (1913).
- [33] W. B. Hardy. Collected Scientific Papers. **508**, 550, Cambridge University Press (1939).
- [34] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **39**, 1848 (1917).
- [35] I. Langmuir and V. J. Schaefer, Chem. Rev., **24**, 181 (1939).
- [36] K. B. Blodgett, Phys. Rev., **51**, 964 (1937).
- [37] Iwahashi, M., Maehara, N., Kaneko, Y., Seimiya, T., Middleton, S. R., Pallas, N. R. and Pethica, B. A. (1985) Spreading pressures for fatty-acid crystals at the air/water interface, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **81**, 973-981.
- [38] Harkins, W. D. (1952) Physical Chemistry of Surface Films, Reinhold, New York.
- [39] Pallas, N. R. and Pethica, B. A. (1985) Liquid-expanded to liquid condensed transitions in lipid monolayers at the air-water interface, Langmuir, **1**, 509-513.
- [40] G. L. Gaines, Jr., From monolayer to multiplayer: Some unanswered questions, Thin Solid Films, **68**, 1-5 (1980).
- [41] A. Barraud, C. Rosilio, and Ruaudel-Teixier. Reactivity of organic molecules in monolayers, Thin solid films, **68**, 7-12 (1980).
- [42] E. P. Honig, Molecular constitution of X-and Y-type Langmuir-Blodgett films, J. Colloid Interface Sci., **38**, 557-566 (1972).
- [43] M. Saint Pierre and M. Dupeyrat, Measurement and meaning of the transfer process energy in the building up of Langmuir-Blodgett multilayers, Thin Solid Films, **99**, 205-213 (1983).
- [44] I. Langmuir, V. K. Schaefer, and H. Sobotka, Multilayers of sterols and adsorption of digitonin by deposited monolayers, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1751-1759 (1937).
- [45] E. P. Honig, J. H. Hengst, and D. den Engelsen, Langmuir-Blodgett deposition ratios, J. Colloid Interface Sci., **45**, 92-102 (1973).
- [46] I. Langmuir, Overturning and anchoring of monolayers, Science, **87**, 493-500 (1938).
- [47] K. B. Blodgett, Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1007-1022 (1935).
- [48] K. B. Blodgett and I. Langmuir, Built-up films of barium stearate and their optical properties, Phys. Rev., **51**, 964-982 (1937).

- [49] I. R. Peterson, G. J. Russell, and G. G. Roberts, A new model for the deposition of ω -tricosenoic acid Langmuir-Blodgett film layers, *Thin Solid Films*, 109, 371-378 (1983).
- [50] I. R. Peterson, optical observation of monomer Langmuir-Blodgett film structure, *Thin Solid Films*, 116, 357-366 (1984).
- [51] G. Veale, I. R. Girling, and I. R. Peterson, A comparison of deposition speed, epitaxy and crystallinity in Langmuir-Blodgett films of fatty acids, *Thin Solid Films*, 127, 293-303 (1985).
- [52] M. R. Buhahenko, J. W. Goodwin, R. M. Richardson and M. F. Daniel, The influence of shear viscosity of spread monolayers on the Langmuir-Blodgett process, *Thin Solid Films*, 134, 217-226, (1985).
- [53] M. f. Daniel and J. T. T. Hart, the effect of surface flow on the morphology of Langmuir-Blodgett films, *J. Mol. Electron.*, 1, 97-104 (1985).
- [54] B. R. Malcom, The flow of molecular monolayers in relations to the design of Langmuir troughs and the deposition of Langmuir-Blodgett films, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 21, 603-607 (1988).
- [55] L. S. Miller, D. E. Hookes, P. J. Travers, and A. P. Murphy, A new type of Langmuir-Blodgett trough, *J. Phys. E; Sci. Instrum.*, 21, 163-167 (1988).
- [56] W. M. Heckl, A. Miller, and H. M \ddot{o} hwald, Electric-field-induced domain movement in phospholipid monolayers, *Thin solid Films*, 159, 125-132 (1988).
- [57] E. F. Porter and J. Wyman, Jr., Further studies on the electrical properties of stearate films deposited on metal, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2855-2869 (1938).
- [58] M. W. Charles, Optimization of multiplayer soap crystal for ultrasoft X-ray diffraction, *J. Appl. Phys.*, 42, 3329-3356 (1971).
- [59] J. W. Ellis and J. L. Pauley, The infrared determination of the composition of stearic acid multilayers deposited from salt substrata of varying pH, *J. Colloid Sci.*, 19, 755-764 (1964).
- [60] C. W. Pitt and L. M. Walpita, Lightguiding in Langmuir-Blodgett films, *Thin solid Films*, 68, 101-127 (1980).
- [61] G. Farris, J. B. Lando, and S. E. Rickert, Phase controlled surface reaction-Reaction of a monolayer at the gas-water interface, *J. Mater. Sci.*, 18, 3323-3330 (1983).
- [62] L. M. Walpita, Langmuir films in integrated optics, Ph. D. thesis, University of London (1977).

- [63] G. Lieser, B. Tieke, and G. Wegner, Structure, phase transitions and polymerizability of multilayers of some diacetylene monocarboxylic acids, *Thin Solid Films*, **68**, 77-90 (1980).
- [64] L. R. McLean, A. A. Durrani, M. A. Whittam, D. S. Johnston, and D. Chapman, Preparation of stable polar surfaces using polymerizable long-chain diacetylene molecules, *Thin Solid Films*, **99**, 127-131 (1983).
- [65] M. Breton, Formation and possible applications of polymeric Langmuir-Blodgett films. A review, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C21**, 61-87 (1981).
- [66] A. Banerjee and J. B. Lando, Radiation-induced solid state polymerization of oriented ultrathin films of octadecylacrylamide, *Thin Solid Films*, **68**, 67-75 (1980).
- [67] K. Fukuda, Y. Shibashaki, and H. Nakahara, effects of molecular arrangement on polymerization reactions in Langmuir-blodgett films, *Thin Solid Films*, **99**, 87-94 (1983).
- [68] B. Tieke, G. Lieser, and K. Weiss, Parameters influencing the polymerization and structure of long-chain diynoic acids in multilayers, *Thin Solid films*, **99**, 95-102 (1983).
- [69] C. Bubeck, K. Weiss, and B. tieke, Sensitized photoreaction of diacetylene multilayers, *Thin solid films*, **99**, 103-107 (1983).
- [70] A. Barraud, Polymerization in Langmuir-Blodgett films and resist applications, *Thin Solid Films*, **99**, 317-321 (1983).
- [71] C. Bubeck, Reactions in monolayers and Langmuir-Blodgett films, *Thin solid Films*, **160**, 1-14 (1988).
- [72] R. W. Roberts and G. L. Gaines Jr. Stability of fatty monolayers in vacuum, *Trans. 9th. Natl. Vac. Symposium*, Los Angeles, 515-518 (1962).
- [73] Stephens, J. F. (1972) Mechanism of formation of multylayers by the Langmuir-Blodgett technique, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 557-66.
- [74] Neugenbauer, C. A. (1970) Condensation, nucleation and growth of thin films, in *Handbook of Thin Film Technology*, eds. L. I. Maissel and R. Glang, Chapter 8, McGraw-Hill, New York.
- [75] Jones, C. A., Russell, G. J., Petty, M. C. and Roberts, G. G. (1986) A reflection high-energy electron diffraction study of ultrathin Langmuir-Blodgett films of 22-tricosenoic acid, *Phil. Mag. B*, **54**, L89-L94.

- [76] Peterson, I. R., G. J., Earls, J. D. and Girling, I. R. (1988) Surface pressure dependence of molecular tilt in Langmuir-Blodgett films of 22-tricosenoic acid, *Thin Solid Films*, 161, 325-341.
- [77] Tredgold, R. H. (1994) *Order in Thin Organic Films*, Cambridge University Press.
- [78] G. L. Gaines, Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Wiley-Interscience, New York (1966).
- [79] K. Fukuda and T. Shiozawa, Conditions for formation and structural characterization of X-type and Y-type multiplayer of long-chain esters, *Thin Solid Films*, 68, 55-66 (1980).
- [80] G. Hedestrand, *J. Phys. Chem.*, 28, 1244 (1924).
- [81] V. K. LaMer, retardation of evaporation by monolayers, Academic Press, New York (1962).
- [82] H. Kuhn, D. Möbius, and H. Bücher, in: *Physical Methods of Chemistry (A. Weissberger and B. Rossiter, eds.)*, Vol. 1, New York, John Wiley, p577 (1972).
- [83] H. Kuhn, *Thin Solid Films*, 99, 1 (1983).
- [84] T. Haseda, H. Yamakawa, M. Ishizuka, Y. Okuda, T. Kubota, M. Hata, and K. Amaya, *Solid State Commun.*, 24, 599 (1979).
- [85] T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, and K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 368 (1986).
- [86] N. P. Franks and K. A. Snook, *Thin Solid Films*, 99, 139 (1983).
- [87] Li, S. C. *Ferroelectric* 1983, 46,209.
- [88] R. J. Stirn and Y. C. Yeh, *Appl. Phys. Lett.* 27,95 (1975).
- [89] R. L. van Meirhaeghe, F. Cardon, and W. P. Gomes, *Phys. Status Solidi*, 59, 477 (1980).
- [90] R. L. van Meirhaeghe, W. H. C. Laftere, and F. Cardon, *Solid State Electron.*, 26, 1180 (1983).
- [91] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, Ch. *Phys. Rev. Lett.* 1986, 56,930.
- [92] Binnig, G.; Gerber, Ch.; Stoll, E.; Albrecht, T. R.; Quate, C.F. *Europhys. Lett.* 1987, 3, 1281.

- [93] McCelland, G. M.; Erlandsson, R.; Chiang, S. *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation 6*, Plenum: New York, 1987.
- [94] Marti, O.; Drake, B.; Hansma, P. K. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 484.
- [95] Marti, O.; Ribi, H. O.; Drake, B.; Albrecht, T.R.; Quate, C. F.; Hansma, P. K.. *Science* 1988, 239, 50.
- [96] Marti, O.; Drake, B.; Gould, S.; Hansma, P. K. *Proc. SPIE* 1988, 897,22.
- [97] Binnig, G.; Smith, D. P. E. *Rev. Sci. Instrum.* 1986, 57, 1688.
- [98] Sonnenfeld, R.; Schneir, J.; Drake, B.; Hansma, P. K.; Aspnes, D. E. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 50, 1742.
- [99] Marti, O.; Ribi, H. O.; Drake, B.; Albrecht, T. r.; Quate, C.F.; Hansma, P. K. *Science* 1988, 239,50.
- [100] Flörsheimer, M., Steinfert, A. J. and Günter, P. (1994) Submolecular details of Cd arachidate Langmuir-Blodgett films detected by atomic force microscopy. *Thin solid Films*, 244, 1078-82.
- [101] Zhong Q, Innis D, Kjoller K, Elings VB. *Surf Sci Lett* 1993; 290:L688.
- [102] Whangbo M-H, Magonov SN, Bengel H. *Probe Microscopy* 1997; 1:23.
- [103] Schmitt CC, Elings JR. *Nanoindenting, Scratching and Wear Testing Using Scanning Probe Microscopy: Application Note*. Santa Barbara: Digital Instruments Inc.,1997.
- [104] <http://www.fisica.unam.mx/liquids/tutorials/brewster.html>
- [105] <http://www.personal.leeds.ac.uk/~prcgg/BAM/>
- [106] <http://www.um.es/LEQ/laser/Ch-7/C7s5t1p2.htm>
- [107] H. E. Ries, Jr., *Monomolecular films*, *Sci. Am.* 204 (1961) 152-164.
- [108] J. M. R. Patino, C. C. Sanchez, M. R. R. Nino, Morphological and structural characteristics of monoglyceride monolayers at the air-water interface observed by Brewster angle microscopy, *Langmuir* 15 (1999) 2484-2492.
- [109] X. Chen, K.-Z. Yang, Q.-B. Xue, Q.-Z. Zhang, Mesogenic structural effects on monolayers behaviours of the liquid crystalline polysiloxanes at the air/water interface. *Thin Solid Films*, 327/329 (1998) 145-149.

- [110] S. Wang, S. Vidon, R. M. Leblanc, Chemical and photochemical dual polymerization in a mixed Langmuir monolayer of diacetylene derivatives and octadecyltrimethoxysilane. *J. Colloid Interface Sci.* 207 (1988) 303-308.
- [111] T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, Molecular hybrids of azobenzene polymer and liquid crystal molecule. A new approach for understanding the command surface system, *Macromol. Symp.* 137 (1999) 25-31.
- [112] X. Chen, Q. B. Xue, K. Z. Yang, Q. Z. Zhang, Behaviour of a chiral liquid-crystalline polysiloxane at the air/water interface. *Macromolecules* 29 (1996) 5658-5663.
- [113] Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M *Ellipsometry and polarized Light*; North Holland Publishing Company: Amsterdam, 1977.
- [114] McCrackin, F. L.; Pasaglia, E.; Stromberg R. R.; Steinberg, H. L. *J. Res. Natl. Bur. Stand, Sect A.* 1963, 67, 363.
- [115] Iwamoto, M.; Susuki, M.; Hino, T. *Shin Ku* 1986, 28, 693.
- [116] Birzer, J. O.; Schulzer, H. J. *J. Colloid. Polym. Sci.* 1986, 264, 642.
- [117] Francon, M. *Rev. Opt.* 1952, 2.
- [118] Francon, M. *Le Microscope á contraste de Phase et la Microscopie Interferencial*, p.121, Paris, 1953.
- [119] Nomarski, G. *Rev. Mét* 1955, 2.
- [120] Walton, A. J. (1976) *Three Phases of Matter*, McGraw-Hill, Maidenhead.
- [121] Birdi, K. S. (1989) *Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces*, Plenum Press, New York.
- [122] Gaines, G. L., Jr. (1966) *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. Wiley-Interscience, New York.
- [123] HE. Guang S.; S.H. 1999. *Physics of Nonlinear Optics*. World Scientific Publishing Co. Singapoure. P. 1-60.
- [124] Bloembergen, N. "Conservation laws in nonlinear optics". *J. Opt. Chem. Soc. Am.* 1980. 70(12), 1429-1436.
- [125] *Langmuir-Blodgett films* / Ed. by Gareth Roberts. New York and London : Plenum Press. 1990

7. BIBLIOGRAFÍA.

- [126] Langmuir-Blodgett films : An introduction / Michael C. Petty. Cambridge ; New York : Cambridge University Press, 1996.
- [127] An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. Ulman Abraham. Academic Press Inc. USA 1991.
- [128] Spectrometric Identification of Organic Compounds. Robert H. Silverstein. G. Clayton Bassler. Terence C. Morrill. John Wiley & sons, Inc. N.Y, 1974. p.231-255.
- [129] Química Orgánica. Ralph J. Fessenden..Joan S. Fessenden. Grupo Editorial Americana. México 1983. p.924-938.
- [130] Tensiometers and LB Troughs Operating Manual. NIMA. 5th ed. England. 1999.