



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE  
LANGMUIR-BLODGETT DE NUEVOS DIACETILENOS  
CONTENIDOS EN POLÍMEROS DE TIPO ESTER

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Q U Í M I C A**

P R E S E N T A :

**EDNA CECILIA ROMERO GERMÁN**



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

2005

m. 346256



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.


**Jurado asignado:**

Presidente Prof. S. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA  
Vocal Prof. MARIA EUGENIA COSTAS BASIN  
Secretario Prof. MARGARITA RIVERA HERNANDEZ  
1er. Suplente Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS  
2°. Suplente Prof. MARIA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Macromoléculas, Laboratorio de Langmuir-Blodgett, Instituto de Ciencias Nucleares UNAM.

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Margarita Rivera Hernández  
Asesora

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Ma. Del Pilar Carreón Castro  
Asesora Técnica

  
\_\_\_\_\_  
Edna Cecilia Romero Germán  
Sustentante

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Edna Cecilia  
Romero Germán

FECHA: 1 Julio 2005

FIRMA: 

## Agradecimientos

A todas las personas que de alguna manera u otra apoyaron con la realización del presente trabajo.

Al Instituto de Ciencias Nucleares e Instituto de Física de la UNAM, por todas las facilidades prestadas para la realización de este trabajo de tesis.

A la DGAPA-UNAM (Proyecto IN102905), por el apoyo económico para la realización de este trabajo de tesis.

A la Dra. María del Pilar Carrzón-Castro, por su gran espíritu de colaboración y ayuda hasta concluir el trabajo.

A la Dra. Margarita Rivera Hernández por su colaboración en la técnica de caracterización de AFM.

A los sinodales, la Dra. Guillermina Burillo y Dra. María Eugenia Costas, por sus valiosas contribuciones y observaciones al presente trabajo escrito.

Al Sr. Saúl Trujillo, por su apoyo técnico y ayuda en el laboratorio.

Al Sr. Israel Díaz, por toda su ayuda en la optimización del software para el microscopio de ángulo de Braggster.



Al la QFB Araceli Ordoñez, por su ayuda en la determinación del ángulo de contacto.

Al la Srta. Berta Milla, secretaria del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, por todas las atenciones brindadas que de modo alguno ayudaron en cada momento.

Al la M. en C. Magdalena Sigra, coordinadora de la Unidad de Biblioteca del ICH, y al Pas. en Bib. Ma. de la Luz Escamilla, por todo su apoyo en la búsqueda bibliográfica.

Al Dr. Víctor Manuel Velázquez Aguilar, por su valiosa ayuda técnica y asesoría para algunas determinaciones ópticas de las muestras obtenidas.

## Dedicatoria

A mis padres, y con especial cariño a mi madre por su incansable apoyo.

A David, por su gran amor.

A Araceli, Juan y Otto por su apoyo en cada momento.

A Dieguito Sáez, por su ejemplo de superación de día con día.

## ÍNDICE

1. INTROUCCION .....	1-2
OBJETIVOS.....	6
2. ANTECEDENTES	
2.1. Películas LB de diacetilenos (DA) .....	8
2.2. Reactividad.....	10
2.3. Propiedades de ÓPTICA NO LINEAL (ONL) de compuestos orgánicos.....	11
2.3.1. Relaciones propiedad estructura.....	11
2.3.2. Posición relativa de los grupos donador (D) y aceptor (A) en anillos aromáticos .....	12
2.3.3. Influencia de los grupos dadores y aceptores de electrones.....	13
2.3.4. Longitud del sistema $\pi$ .....	13
2.3.5. Estructura del sistema $\pi$ .....	14
2.4. Técnicas para formar películas delgadas.....	14
2.4.1. Métodos Químicos.....	15
2.4.1.1. Deposición en fase vapor .....	15
2.4.2. Métodos Físicos .....	16
2.4.2.1. Evaporación térmica .....	16
2.4.2.2. Pulverización catódica o sputtering .....	16
2.4.2.3. Técnica de Langmuir-Blodgett.....	17
2.5. Principio de la técnica de LB .....	17
2.5.1. Interfase líquido-gas.....	18
2.5.2. Fases de la isoterma.....	22
2.5.3. Aplicación de la regla de las fases de Crisp a monocapas en la interfase aire-agua .....	24
2.5.4. Estabilidad de las monocapas.....	25
2.5.4.1. Fases de crecimiento.....	25
2.5.4.2. Histéresis .....	26
2.5.4.3. Pérdida de moléculas por evaporación .....	27
2.5.4.4. Pérdida de moléculas por desorción .....	28
2.5.4.5. Pérdida de moléculas por colapso .....	29

2.5.4.5.1. Etapas en el colapso .....	31
2.5.5. Factores que influyen en la estabilidad de las monocapas	
2.5.5.1. Presión superficial.....	33
2.5.5.2. Temperatura .....	34
2.5.5.3. pH de la subfase o solución soporte .....	34
2.6. Películas de Langmuir –Blodgett (LB)	
2.6.1. Estrategias para la preparación de películas poliméricas LB....	35
2.6.2. Tipos de depósitos.....	35
2.6.3. Tipos de sustratos .....	37
2.7. Técnicas para caracterizar películas delgadas .....	39
2.7.1. Balanza de superficies .....	39
2.7.2. Microscopio de Fuerza Atómica .....	39
2.7.2.1. Componentes del Microscopio de Fuerza Atómica .....	40
2.7.2.2. Principio de Funcionamiento de AFM.....	41
2.7.3. Microscopio de Ángulo de Brewsters	
2.7.3.1. Principio de funcionamiento de BAM .....	45
2.7.4. Espectroscopia de UV .....	46
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
3.1. Condiciones experimentales .....	49
3.2. Sustancias utilizadas .....	49
3.2.1. Disolución de extensión .....	49
3.2.2. Disolución soporte o subfase .....	50
3.3. Equipo utilizado	
3.3.1. Descripción del equipo de LB .....	51
3.3.2. Descripción del equipo de AFM.....	51
3.3.3. Descripción del equipo de UV .....	52
3.3.4. Descripción del equipo de lámpara de mercurio. ....	52
3.3.5. Descripción del equipo de BAM .....	53
3.4. Técnica Operatoria	
3.4.1. Obtención de la isoterma .....	54
3.4.2. Obtención Isoterma de reversibilidad (Expansión-compresión)..	55
3.4.3. Obtención de películas LB .....	55
3.4.4. Obtención de imágenes de UV.....	55

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS</b>	
	4.1 Compuestos utilizados .....	57
	4.2. Isotermas .....	57
	4.3 Microscopía de Angulo de Brewster .....	59
	4.4 Espectroscopia de UV-visible.....	61
	4.5 Microscopía de AFM .....	65
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	67
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	69



**CAPÍTULO I**  
**INTRODUCCION**

## 1. INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas con espesores de unos cuantos nanómetros ( una monocapa) son fuente de amplias expectativas para ser componentes útiles en muchas aplicaciones comerciales, tales como sensores, detectores, pantallas y componentes de circuitos electrónicos <sup>(5)</sup>. Una película orgánica delgada puede ser depositada sobre un sustrato sólido por varias técnicas, tales como la evaporación térmica, electrodeposición, adsorción de una solución, sputtering, el método de Langmuir-Blodgett (LB ), etc.

El método de Langmuir-Blodgett (LB), es una de las técnicas más prometedoras para la preparación de películas delgadas, debido a que permite (i ) el control preciso del espesor de la película, (ii) el depósito homogéneo de la monocapa sobre áreas grandes y (iii) la posibilidad para hacer estructuras de multicapas que pueden ser depositadas sobre casi cualquier tipo de sustrato sólido. La posibilidad de confeccionar o ajustar sus arquitecturas y por tanto, sus propiedades ópticas, ha provocado la investigación hacia las aplicaciones potenciales en áreas como la óptica integrada, guías de onda (56-60), dobladores de frecuencia, dispositivos que emiten luz y aún sensores basados parcialmente en efectos ópticos.

Las películas de LB consisten en ensambles de moléculas con una cabeza polar y una cadena alifática, depositadas sobre sustratos desde una superficie acuosa. Un rasgo clave de este tipo de películas, es que las fuerzas en la superficie acuosa y la presión superficial lateral, son usadas para condensar un conjunto desorganizado de tales moléculas, desde una fase gaseosa bidimensional hasta una que esta altamente organizada y estabilizada por las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas. Estas fuerzas son lo suficientemente cohesivas para permitir que las películas sean transferidas a un sustrato como una película coherente y uniforme.

En esta técnica, las moléculas son primeramente extendidas sobre una superficie acuosa donde éstas se orientan, y entonces son transferidas a varios tipos de sustratos ( por ejemplo: vidrio, cuarzo, silicio). De esta sencilla manera, es posible obtener ensambles moleculares con un buen control de sus propiedades específicas, tanto de un solo compuesto, y quizás mas interesante aún, con dos diferentes, en capas alternadas. En este caso la película es no-centro-simétrica, lo cual es esencial para que tenga propiedades ópticas no lineales y para la fabricación de dispositivos electro-ópticos.

Estos estudios fueron iniciados por Benjamín Franklin, Lord Rayleigh y Agnes Pockels, a finales del siglo pasado. La técnica de transferir una monocapa insoluble sobre la superficie acuosa a un sustrato sólido fue desarrollada en 1930's por Irwin Langmuir y Katherine Blodgett. El interés en las películas de Langmuir-Blodgett se intensificó en los años 1960's, cuando Kuhn y Möbius (7) mostraron cómo las monocapas podrían ser usadas para construir estructuras supramoleculares precisas. Muchas posibles aplicaciones de las películas LB en campos de la electrónica, óptica (64), electrónica molecular y biotecnología, están desarrollándose actualmente por diversos grupos de investigaciones en el mundo entero.

Sin embargo, la mayoría de las multicapas LB son preparadas de compuestos orgánicos de baja masa molecular, tales como los ácidos grasos con cadenas alifáticas largas. Los mayores inconvenientes que presentan esas películas son: baja estabilidad térmica y mecánica, además de una baja resistencia a la disolución por disolventes orgánicos, los cuales son los mayores obstáculos para las aplicaciones prácticas.

La preparación de películas poliméricas LB ha sido empleada para mejorar la estabilidad térmica, mecánica y a la disolución. Las películas poliméricas pueden ser preparadas por la selección de una molécula con una unidad polimerizable (dobles o triples enlaces) que puedan ser transformados después de la formación de la película LB, en una estructura polimérica por un tratamiento térmico o por exposición de la película a la radiación UV, electrones o rayos gamma ( $\gamma$ ).



Entre este tipo de compuestos se encuentran los diacetilenos (DA's) los cuales contienen dos triples enlaces en su cadena principal. La polimerización de los diacetilenos fue estudiada por primera vez en estado sólido por Wegner. Las foto-polimerizaciones de una gran variedad de anfífilos diacetilénicos de cadenas alifáticas largas en la forma de películas LB han sido investigadas ampliamente en las dos últimas décadas, principalmente por el grupo de Wegner y Tieke<sup>(10-12)</sup>.

Los polidiacetilenos (PDA) tanto en la forma de cristales, como en la de películas LB han atraído la atención debido a sus superiores susceptibilidades ópticas no lineales de segundo y tercer orden, con potenciales aplicaciones en la electrónica, optoelectrónica y óptica.

Para este trabajo de tesis, se utilizaron una serie de cuatro nuevos compuestos de poliésteres alifáticos que contienen DA, para estudiar la factibilidad de emplear el método LB para obtener películas delgadas.

En la parte de los Antecedentes, se presentan los temas relacionados con la teorías de los DA's, los principios de la técnica de Langmuir-Blodgett, así como también se analizan las técnicas con las cuales se caracterizan las monocapas y películas LB.

En el Desarrollo Experimental se detallan los procedimientos de limpieza, de operación de la cuba de Langmuir-Blodgett y de las técnicas de caracterización.

Por último se presentan los resultados y la discusión de los mismos, concluyendo sobre la factibilidad de preparar películas LB de este tipo de compuestos.

### 1.1. Objetivos

- (a) Determinar las condiciones óptimas para obtener películas LB estables de los cuatro nuevos DA contenidos en poliésteres alifáticos que nos forme películas LB con alto ordenamientos molecular.
- (b) Caracterizar la películas LB de DA contenidos en poliésteres alifáticos.
- (c) Estudiar la reticulación de las películas LB de los poliésteres por medio de la irradiación con luz UV, para mejorar sus propiedades mecánicas.



## **CAPÍTULO II**

### **ANTECEDENTES**

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Películas LB de diacetilenos (DA)

Las películas ultradelgadas, compuestas de polímeros o moléculas orgánicas pequeñas, han llegado a atraer considerablemente la atención en las últimas décadas. La posibilidad de ajustar su arquitectura y por tanto sus propiedades ópticas, ha provocado la investigación hacia

las aplicaciones potenciales en áreas como la óptica integrada, dobladores de frecuencia, guías de onda (56-60) , dispositivos que emiten luz o aún inclusive, como sensores basados parcialmente en efectos ópticos ( 6) .

Entre los compuestos que se han estudiado empleando esta técnica, se encuentran los diacetenos (DA), los cuales resultan interesantes, tanto porque son polimerizables, así como por sus superiores propiedades ópticas no lineales de segundo orden y tercer orden. En las últimas décadas, el grupo de Wegner y Tieke han estudiado una gran variedad de compuestos diacetilénicos alifáticos con cadenas hidrofóbicas largas, estableciendo que ácidos diacetilénicos con un número de átomos de carbono mayor a 20 en la cadena hidrofóbica y puntos de fusión  $\geq 45^\circ\text{C}$  eran útiles para formar multicapas LB.



**Fig. 2.1 Fórmula general de diacetenos**

La calidad de la película depositada, depende de la estructura del compuesto. Una variación en el número de unidades de  $\text{CH}_2$  cerca del extremo polar de la molécula tiene mas efecto en el empaquetamiento, que un cambio en el número  $m$  de unidades de  $\text{CH}_2$  en el extremo hidrofóbico, por tanto un alto ordenamiento en las películas, es obtenida mas fácilmente si están presentes varias unidades de  $\text{CH}_2$  entre la cabeza polar y la unidad diacetilénica, compuestos con  $m=12$  y  $n=8$  forman buenas películas LB <sup>(17)</sup> .

La exposición de multicapas preparadas con DA con luz UV, da como resultado una película azul, que si se continua la irradiación cambia la coloración a rojo. Estas coloraciones son debidas al estado de conjugación de la estructura del polímero. La polimerización procede sin destruir el ensamble u ordenamiento del las multicapas LB.

El ácido carboxílico (Fig.2.1) puede ser reemplazado por un alcohol o un grupo amino como grupos hidrofílicos, en el último caso, los compuestos requieren mezclas con cadenas

largas hidrofílicas como la de los ácidos grasos, debido a que esto ayuda a la deposición de películas LB.

Las monocapas y multicapas de diacetilenos y sus polímeros no son simples cristales, consiste en una variedad de dominios bidimensionales (33, 37).

## 2.2 Reactividad

Los diacetilenos de fórmula general ( fig. 2.1 ), están siendo ampliamente estudiados , como se pueden polimerizar usando radiación UV (Tieke y otros, 1983) o rayos  $\gamma$ .

La polimerización de DA's en estado sólido fue descubierta por Wegner (38) .El mecanismo de polimerización esta siendo estudiado por como una reacción de radicales libres de adición 1,4 según Fig. 2.2.1 ( 38, 39) . Esta es una reacción fotoquímica y requiere que las moléculas estén acomodadas en un arreglo específico ( 39, 54) .

La habilidad de los DA's para polimerizarse se basa en un conjunto de reglas que determinan la polimerización del volumen de la película (34,35), sin embargo la rigidez de los materiales tiende a tensionar y romper la película.

La reacción es iniciada irradiando la muestra o por moderación de la temperatura. Los monómeros son arreglados en un ordenamiento de forma que una unidad de monómero pueda reaccionar con dos vecinas.

Un modelo del empaquetamiento de los monómeros para que ocurra la polimerización, se muestra esquemáticamente a continuación

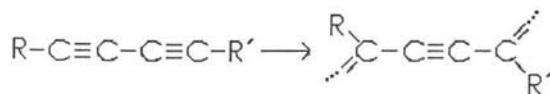


Fig. 2.2.1 Esquema de polimerización de diacetilenos.

La estructura del polímero la cual será formada en la reacción, estará orientada a lo largo como de una escalera definida por la dirección reticulada. El modelo del empaquetamiento se muestra en la Fig. 2.2.2, el cual se caracteriza por la distancia de apilamiento  $d$  de los monómeros en el arreglo y por el ángulo  $\varphi$  entre los diacetilenos y el eje imaginario. En este modelo la aproximación de la molécula vecina esta restringida por la distancia de Van der Waals  $R_v$ .

### 2.3 Propiedades de ÓPTICA NO LINEAL (ONL) de compuestos orgánicos.

Las moléculas orgánicas con propiedades ONL de segundo orden son moléculas que poseen, como característica general, nubes electrónicas fácilmente polarizables siendo moléculas del tipo D- $\Pi$ -A, donde D es un grupo electrodonador (ejemplos:  $\text{NR}_2$ , OR) y A es un grupo electroceptor (ejemplos:  $\text{NO}_2$ , COOR, CN) conectados por un sistema conjugado  $\Pi$  (Fig. 2.3.1)

#### 2.3.1 Relaciones propiedad estructura

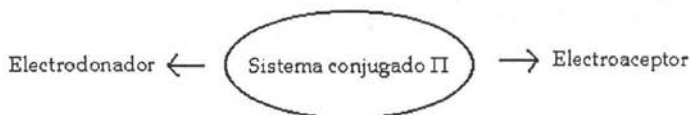
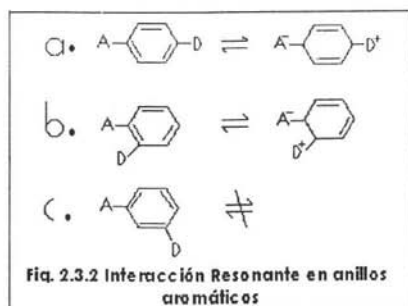


Fig. 2.3.1 Esquema de estructura química con propiedades ONL.

Se han estudiado las influencias que ejercen los distintos parámetros estructurales sobre la hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ). Los resultados de los estudios realizados se recogen a continuación.

#### 2.3.2 Posición relativa de los grupos donador (D) y aceptor (A) en anillos aromáticos



En anillos aromáticos sustituidos con grupos **A** y **D** en distintas posiciones relativas, se produce un mayor aumento del valor de  $\beta$  cuando los sustituyentes se encuentran en posiciones relativas *orto* (1,2) y *para* (1,4), ya que es donde se produce una interacción resonante de transferencia de carga, siendo en la posición *para* donde se produce el mayor valor de  $\beta$ ; en posición *meta* (1,3), no se puede producir esta interacción, por lo que presenta el menor valor de  $\beta$ .

### 2.3.3 Influencia de los grupos dadores y aceptores de electrones
















Compuesto	$\beta$ ( $10^{-33}$ esu) ( a $1,9 \mu\text{m} * 1,06 \mu\text{m}$ )
1 	5.7
2 	20.1
3 	22.0
4 	50.7
5 	19.0
6 	36.0
7 	15.0
8 	28.0
9 	73.0 450 <sup>W</sup>
10 	10.0
11 	61.6
12 	220 <sup>W</sup>
13 	650 <sup>*</sup>

Tabla. 2.3.3 Valores de  $\beta$ 

Cuanto más fortaleza tengan los grupos electrodonadores (D:  $\text{NR}_2 > \text{NH}_2 > \text{OR} > \text{R} > \text{H}$ ) y electroaceptores (A:  $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{CHO} > \text{COR}$ ) mayor aumento de  $\beta$  producen. En la tabla 2.3.3 se puede observar compuestos de estructura similar donde se ha fijado el grupo aceptor A= CN en estructuras 5 y 6, A=  $\text{NO}_2$  en estructuras 7, 8, 9) aumenta el valor de  $\beta$  al aumentar la fortaleza del grupo electroceptor (D); en el caso de fijar el grupo electrodonador D=  $\text{OCH}_3$ , en estructuras 5 y 8, D=  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  en estructuras 6 y 9) el aumento del valor de  $\beta$  se produce al aumentar la fortaleza del grupo electroceptor

### 2.3.4. Longitud del sistema $\pi$

En general, cuanto mayor longitud tenga el sistema  $\pi$  se produce un mayor aumento de  $\beta$  (30-32,60-63), llegando un máximo en el que al aumentar la longitud de la cadena el valor de  $\beta$  disminuye. Esto se debe a que al aumentar el número de eslabones de la cadena, ésta se pliega con lo que se reduce la eficiencia de la conjugación  $\pi$ . En la tabla anterior se puede

observar al aumentar la longitud del sistema  $\pi$  en las estructuras **1**, **2** y **4** o en las estructuras **3** y **9** y **12** y **13** se produce un aumento del valor de  $\beta$ .

### 2.3.5 Estructura del sistema $\pi$

Se ha visto que las unidades de etilenilo (-CH=CH-) son mejores transmisores de carga entre los grupos dador y aceptor que los anillos de fenilo. En la tabla 2.3.3 se puede ver como la molécula **9** con 10 átomos de carbono entre el dador y aceptor tiene menor valor de  $\beta$  que la molécula **13** que sólo tiene 8 átomos de carbono. También se ha comprobado que al cambiar el anillo de fenilo por un anillo de tiofeno se produce una aumento de  $\beta$ , debido a la participación de los orbitales d, a la fácil polarización de los electrones en el átomo de azufre, y a su menor carácter aromático. Por último, también se observa como el cambio de un doble enlace (-C=C-) **9**, por un triple enlace (-C $\equiv$ C-) **10** o por un enlace (-C=N-) **11**, hace disminuir el valor de  $\beta$ .

## 2.4 Técnicas para formar películas delgadas

El desarrollo de la tecnología de películas delgadas debido a su aplicación en dispositivos electrónicos, de diferentes tipos de materiales tales como semiconductores, metales, superconductores, polímeros, etc. han impulsado la investigación hacia este campo.

Existen varias técnicas o métodos para realizar depósitos, dependiendo de las características del compuesto o compuestos a utilizar, y estas técnicas en principio se dividen en dos: métodos químicos y métodos físicos.

### 2.4.1. Métodos Químicos

Dentro de esta categoría cabe incluir a una gran variedad de técnicas basadas en la reacción química de diversos compuestos para producir un material (producto de una reacción) en forma de película delgada. Entre las más utilizadas cabe citar las técnicas de deposición química por fase vapor, las técnicas electroquímicas, las de oxidación y las de reacción a partir de soluciones químicas.

#### **2.4.1.1. Deposición en fase vapor**

Esta técnica también denominada CVD ( Chemical Vapor Deposition ), consiste en la reacción de uno o varios gases para dar un nuevo producto, normalmente en forma de película delgada que quede depositada sobre un sustrato. La técnica consta fundamentalmente de un reactor al cual se hacen llegar los gases de reacción. El reactor a su vez lleva una boca de salida para evacuar la atmósfera inicial de aire y eliminar los gases o subproductos de la reacción.

En la técnica de CVD, se dice que la reacción de los gases ha de ser activada en la superficie del sustrato. Esto implica que la reacción se ha de verificar en la misma superficie del sustrato para que forme una película de material sobre él. En este caso el sustrato juega el papel de catalizador de la reacción.

Entre las ventajas de esta técnica (CVD), cabe citar su gran versatilidad ya que puede ser utilizada para producir una extensa variedad de películas, tanto de elementos simples como de compuestos de diversa naturaleza. De hecho se emplea mucho en la producción de películas conductoras y aislantes para la microelectrónica (óxidos y nitruros de silicio, capas de silicio epistaxial, siliciuros para contactos, etc). También se utiliza para producir recubrimientos de diferente naturaleza para la óptica (películas antirreflejantes) y en metalurgia (metales duros). Se ha extendido el uso de esta técnica al campo de la deposición de numerosos elementos y compuestos que tradicionalmente se depositaban por sputtering u otras técnicas.

#### **2.4.2. Métodos Físicos**

Los métodos físicos como su nombre lo describe, no ocurre algún proceso químico para llevar a cabo los depósitos, resultan fenómenos puramente físicos.

#### 2.4.2.1. Evaporación térmica

De los métodos físicos de preparación de películas delgadas, el de evaporación térmica es uno de los más utilizados, ya que un gran número de metales y otros compuestos pueden ser evaporados con relativa facilidad en vacío.

Esto se consigue simplemente mediante el calentamiento del material que se pretende depositar hasta que alcance la temperatura de fusión. En estas condiciones, una cierta fracción de átomos del material se evapora para condensarse después sobre la superficie fría del sustrato.

La evaporación se realiza en una cámara en la cual se hace un vacío alrededor de 10 torr. Las velocidades de evaporación, y por lo tanto de condensación en forma de película delgada, varían en general sobre límites muy amplios, depende del material utilizado y de la potencia del calentamiento (temperatura).

Una de las ventajas de esta técnica de evaporación en vacío es la relativa sencillez de montaje y utilización. Sin embargo tiene el inconveniente de la posible contaminación del material a evaporar con átomos del filamento (calentamiento por filamento o banda metálica). Además la técnica está limitada a materiales en forma elemental y no para compuestos o para aleaciones metálicas. Esto es debido a que muchos compuestos se descomponen antes de alcanzar la temperatura de fusión.

#### 2.4.2.2. Pulverización catódica o sputtering

En la pulverización catódica el material a depositar es bombardeado por partículas en forma de iones con una gran energía. Estos iones son producidos por descarga entre dos electrodos que se insertan en la cámara de deposición, en los cuales se aplica una diferencia de potencial elevada. Cuando la presión en el sistema de vacío se sitúa en un valor aproximado de

10 millitorr, se produce una descarga entre los dos electrodos, si el potencial es lo suficientemente elevado, durante la descarga, los iones del gas (+) son acelerados y viajan con una cierta energía hacia el electrodo negativo (cátodo), produciendo un bombardeo muy intenso sobre él. Este método es válido incluso para elementos o compuestos con elevado punto de fusión y no es necesario calentar el material para efectuar el depósito.

#### 2.4.2.3. Técnica de Langmuir-Blodgett

La técnica de Langmuir-Blodgett, incluida dentro de la ciencia de la Nanotecnología), que es conocida desde principios de siglo (1917) y fue desarrollada por Irving Langmuir y Katarine Blodgett, permite la *preparación de películas homogéneas, ordenadas y de espesor molecular controlado* (es decir, permite el control de la estructura a escala de nanómetros nanoestructuras). así estudiar y obtener beneficios de las propiedades de los materiales sometidos a esta técnica.

Las monocapas de Langmuir se forman cuando una solución de moléculas anfifílicas, insolubles en agua, se esparcen con un solvente en la superficie del agua. Cuando el solvente se evapora, queda solo una membrana monomolecular formada por las moléculas de interés, que se denomina película de Langmuir (L).

Por otro lado, cuando las monocapas de Langmuir se transfieren de la interfase aire/agua a un sustrato sólido, se conocen como películas Langmuir-Blodgett (LB). Estas películas son de mucho interés desde el punto tecnológico.

#### 2.5. Principio de la técnica de LB

Monocapas son formadas y caracterizadas en un aparato tradicionalmente llamado Cuba de Langmuir, el cual consiste en una cuba usualmente fabricada de teflón que contiene a la subfase acuosa, y las barreras móviles que se desplazan sobre la superficie del agua. Una típica Cuba de Langmuir se muestra a continuación:

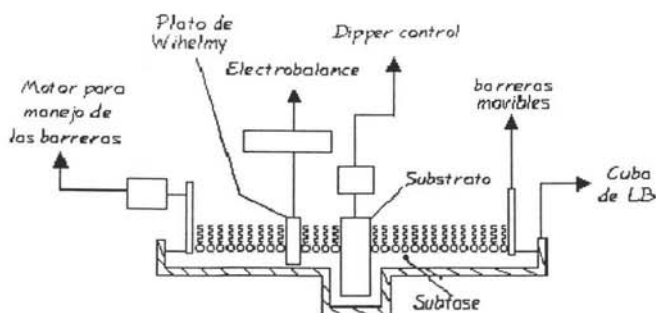


Fig. 2.5. Esquema de la cuba de LB

En una película de LB común, es conocido que el material anfílico no es miscible en el agua y se disuelve en un solvente orgánico volátil como es el cloroformo y dispersado en la superficie del agua. Después de la evaporación, el compuesto de la monocapa es comprimido por las barreras móviles. La formación de la monocapa es monitoreada por la isoterma presión superficial - área, que se registra en un microprocesador el cual además se obtendrán datos de la formación de la película de Langmuir, como tamaños moleculares, interacciones, información termodinámica (áreas de exceso, energía de Gibb, presión de colapso, etc).

En condiciones óptimas la monocapa es transferida a un soporte sólido por un movimiento vertical realizado por el *dipping*. La primera información disponible en la calidad de las películas transferidas puede ser obtenida del radio de transferencia (RT), el cual es el área barrida por las barreras durante la transferencia de la monocapa dividida entre el área del substrato cubierta por la monocapa. Para una proceso de transferencia ideal, RT debe ser 1.

### 2.5.1. Principios Físico-químicos de las monocapas. Interfase líquido –gas

La frontera entre el líquido y gas marca una transición entre la composición y las propiedades del volumen de las dos fases. Una película en la superficie existiría con diferentes propiedades de las fases o con ambas. El grosor de la película en esta región es muy

importante. Si las moléculas son eléctricamente neutras, entonces las fuerzas entre ellas serán pequeñas, y la película superficial no será mas de una o dos moléculas de espesor.

En contraste, las fuerzas coulómbicas asociadas con especies cargadas pueden extender la región de transición considerables distancias.

El modelo microscópico de una interfase real es un movimiento de moléculas dinámicas en el que las moléculas se mueven dentro y fuera de la interfase.

Sin embargo, para la interfase estar en equilibrio, muchas moléculas deben difundirse del volumen del líquido a la superficie y de la superficie al volumen del líquido.

Por lo tanto las moléculas se difundirán inicialmente desde la superficie incrementando la separación atómica entre las moléculas de la superficie y por lo tanto las fuerza intermoleculares.

La energía de activación para las moléculas de la superficie escapando al volumen del líquido se va a incrementar hasta que sea igual al de las moléculas difundidas del volumen a la superficie y entonces se alcanza el estado de equilibrio.

Las fuerzas lineales que actúan sobre la superficie, es la llamada **tensión superficial  $\gamma$** .

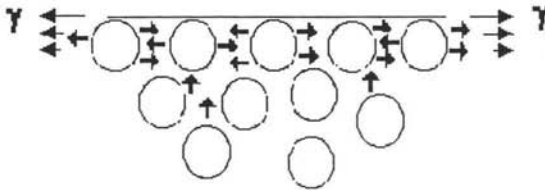


Fig. 2.5.1.a Representación de fuerza que actúan en la presión superficial

En equilibrio termodinámico la tensión superficial de la interfase planar, puede mostrarse en relación a la función de la derivada parcial de la energía libre con respecto al área de la superficie.

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

La presencia de una monocapa en la superficie líquida afectará la tensión superficial. Esta presión  $\Pi$ , es igual a la diferencia de presiones del líquido puro ( $\gamma_0$ ) con la tensión de la monocapa  $\gamma$ .

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

Compuestos orgánicos con cadena larga con terminación o cabeza que no sea ácido carboxílico (COOH), puede formar monocapas condensadas en la interfase aire / agua. La polaridad del grupo de la cabeza determina la estabilidad de la monocapa. La ausencia del grupo polar o simplemente un grupo polar muy débil, resultará en caídas en la superficie del agua. Por otro lado, si el momento dipolar asociado entre las cabezas polares es grande (ejemplo  $\text{SO}_3^-$ ) entonces el compuesto será soluble en la subfase.



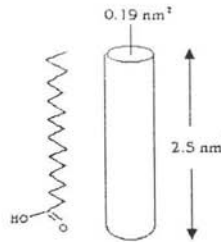


Fig. 2.5.2. b Volumen de ácido esteárico

Las moléculas de ácido esteárico semejan en la forma a un cilindro, con una longitud aproximada de 2.5 nm, y del área de la base de 0.19 nm<sup>2</sup>.

El grupo ácido le confiere solubilidad en el agua, mientras que la cadena hidrocarbonada le previene. Es este balance de fuerzas que le provee la habilidad para formar monocapas. Si la cadena hidrocarbonada fuese más corta, o el grupo polar (ácido) más fuerte el material podría disolverse en la subfase.

Para obtener el área por molécula  $a$ ,

$$a = \frac{AM}{cN_A V} = \frac{A}{cN_A VC}$$

Donde  $M$  es el peso molecular del material,  $C$  es la concentración de la solución extendida en masa por unidad de volumen (mg/mL),  $c$  es la concentración molar específica de la solución y  $V$  es el volumen.

### 2.5.2. Fases de la isoterma

Como la monocapa es comprimida en la superficie del agua, esto deriva severas transformaciones de fase. Hay al menos 3, análogas a las fases tridimensionales sólido, líquido y gas.

Los cambios de fase pueden ser identificados monitoreando la presión superficial como función del área ocupada por la película.

En el estado gaseoso (G) las moléculas están lo suficientemente apartadas, que las moléculas ejercen pequeñas fuerzas entre ellas, al ir disminuyendo el área, las cadenas hidrocarbonadas están aleatoriamente repartidas, más que una orientación regular están con su grupo polar el contacto con el agua, donde las cadenas hidrocarbonadas empezarán a interactuar (E).

Como el área es progresivamente reducida podría aparecer la fase condensada (C), Puede haber más de una de estas fases y la formación de cada fase condensada esta acompañada de una región de presión constante en la isoterma.

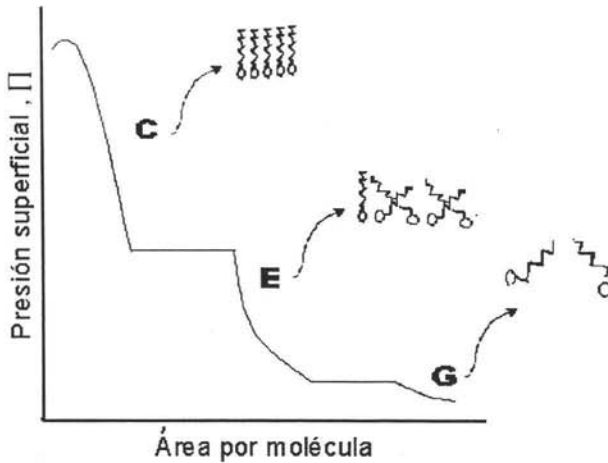


Fig. 2.5.2 a Isoterma Presión superficial v Área por molécula

### Fase Gaseosa ( G )

El área por molécula en el estado gaseoso es grande, y no debería haber interacciones (adhesión lateral) entre las moléculas, y por lo tanto, la presión superficial es baja. Para una fase gaseosa ideal bidimensional las moléculas deben tener tamaños insignificante, comparado al área de la interfase, y esto obedece a la ecuación siguiente :

$$\text{Ecuación 2.5.2} \quad \pi A = k T$$

Donde A, es el área por molécula,  $\pi$  es la presión superficial, y T es la temperatura absoluta. Notar que A es equivalente a V, y  $\pi$  es equivalente a P en la ley del gas ideal.

### Fase expandida ( E )

La naturaleza de la fase expandida y condensada formada por la compresión de la monocapa en fase gaseosa, es conveniente analizarla con la referencia de la isoterma presión vs. área para cada material en específico.

### Fase condensada (C)

La fase condensada incluye  $L_2$ ,  $L_2'$  (líquido condensado), LS (superlíquido), S (sólido) y CS (sólido estrechamente empaquetado), nomenclatura adoptada por Harkins (1952).

Estas regiones están relacionadas con el cambio de entalpía en la monocapa. En el estado de la monocapa condensada, las moléculas están empaquetadas sin espacio entre ellas y orientadas con la cadena hidrocarbonada fuera de la superficie del líquido.

El área por molécula en esta fase es similar al área de la base del cilindro comparado con las moléculas aproximadamente  $0.19 \text{ nm}^2$

#### 2.5.3. Aplicación de la regla de las fases de Crisp a monocapas en la interfase aire-agua

Monocapas de un solo componente.

Si se extiende una monocapa de un solo componente en la interfase aire/agua (o en la interfase entre dos líquidos puros), se tendrá que :

$$C_v = 2 \text{ (agua y aire)}$$

$$C_s = 1 \text{ (sustancia extendida)}$$

$$F_v = 2 \text{ (aire y agua)}$$

La aplicación de la siguiente ecuación :

$$\text{Ecuación 2.7.4 a.} \quad L = C_v + C_s - F_v - (q - 1)$$

En donde  $L$  son los grados de libertad del sistema;  $C_v$  es el número de componentes en la fase volumen,  $C_s$  los que se encuentran en la superficie y  $q$  es el número de fases superficiales existentes en la única superficie que se está considerando.

Entonces :

**Ecuación 2.7.4.b**

$$L = 2 - q$$

Se pueden dar 2 situaciones:

1. Si la capa es homogénea, existe una sola fase superficial ( $q=1$ ) (gas, líquido expandido, líquido condensado, etc) y entonces el sistema presenta solo un grado de libertad ( $L=1$ ), de modo que se establece una relación mono variante entre la presión superficial y el área molecular del filme tal como la que se observa en la isoterma  $\pi$ - $A$  de una monocapa constituida por un solo componente. En este caso a cada presión superficial ( $\pi_i$ ) le corresponde un área molecular ( $A_i$ ) fija .
2. Si la monocapa es heterogénea, es decir, si existen dos fases superficiales en equilibrio (gas-líquido expandido, líquido expandido-líquido condensado, etc)  $q=2$  y entonces el sistema es invariante ( $L=0$ ), por lo que la presión superficial correspondiente a la transición ( $\pi_c$ ) permanece constante mientras las dos fases se encuentran en equilibrio, explicándose así la existencia de mesetas en las curvas  $\pi$ - $A$ . Lo mismo ocurre cuando colapsa la monocapa, en cuyo caso existe una fase volumen adicional (la correspondiente al compuesto segregado), por lo que  $F_v=3$ . La aplicación de la ecuación anterior conduce a  $L=0$ .

## 2.5.4. Estabilidad de las monocapas

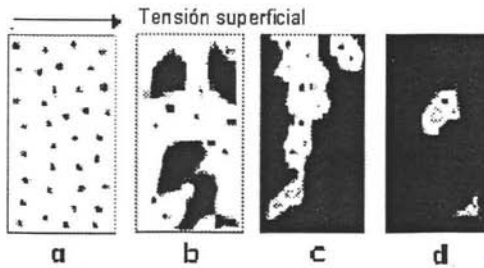
### 2.5.4.1. Fases de crecimiento

Durante la formación de una película delgada se pueden distinguir algunas fases: La nucleación y formación de islas, la coalescencia, la formación de canales y huecos y la película

uniforme. En el primer estado aparecen los núcleos, es decir conglomerados de las moléculas depositadas en gotas con la micro-jeringa

El número de núcleos empieza a disminuir al ir barriendo la superficie, de tal manera que empiezan a tocarse con los núcleos vecinos y se forman islas. Como consecuencia de una notoria disminución del área por el aumento de la tensión superficial, las islas se unen formando una película casi uniforme pero con canales y huecos, para después formar quedar una película uniforme.

Las diferentes fases del crecimiento de las películas han sido observadas directamente con diferentes técnicas de microscopía. La figura siguiente muestra esquemáticamente el crecimiento de una película en todas sus etapas.



**Fig. 2.6.5.1 Estados consecutivos durante el crecimiento de películas delgadas.**  
a). Nucleación; b). Crecimiento de los núcleos; c) y d) Canales y huecos.

#### 2.5.4.2. Histéresis

Desde los primeros trabajos de Langmuir (40), que pusieron de manifiesto la existencia de histéresis en las curvas  $\pi$ -A, se ha observado que las monocapas son inestables, lo que fue atribuido en un principio a la reorientación de las moléculas (41) o a fenómenos de "nucleación", que provocan la formación de cristales tridimensionales (42). Zoehler y Stiebel (42) observaron monocapas mediante un ultramicroscopio de campo oscuro y revelaron la aparición de estructuras que incluían filas, estrías o grupos de núcleos. Por otra parte, Langmuir y Schaefer (44) publicaron fotografías de filmes sobre-comprimidos rápidamente, que mostraban la existencia de una sucesión continua de arrugas. Micrografías de Ries y Kimball (45), revelaron también la existencia de estrechas estrías alargadas a elevadas presiones

superficiales ( $> 58 \text{ mN/m}$ ), que fueron interpretadas como la formación de bucles en la monocapa, para originar pliegues trimoleculares.

La mayor parte de esta información fue obtenida a partir de la determinación de la presión de colapso y de fenómenos de relajación de las monocapas mantenidas a presión constante, por encima de la presión de extensión de equilibrio. No obstante, aparte de del colapso de los filmes (que se tratará con detalle más adelante) existen otras causas de inestabilidad de las monocapas tales como la evaporación y la disolución. Ambos procesos son similares, ya que implican la pérdida de moléculas del filme hacia el seno de una fase de volumen: aire, en el caso de la evaporación, o subfase líquida en el caso de la disolución.

Para monocapas pobremente estables, usualmente es observado un cambio continuo en isotermas consecutivas hacia una baja área molecular (10).

Especialmente en el caso de monocapas del tipo expandidas, el fenómeno de histéresis también depende en gran medida de la compresión, es decir la presión superficial-área a la cual la monocapa es comprimida (12).

#### 2.5.4.3. Pérdida de moléculas por evaporación

La pérdida de moléculas por evaporación puede ser importante cuando se trata de compuestos tales como alcoholes (23) o ácidos grasos, su determinación es complicada, por lo que los resultados de distintos investigadores no concuerdan (24, 25).

La cinética de evaporación sigue la ecuación (26) siguiente:

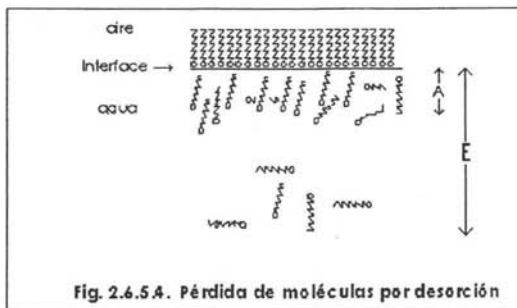
$$-\ln \frac{A}{A_0} = kt$$

donde A es el área a determinado tiempo t,  $A_0$  es el área al inicio del experimento y k es la constante de proporcionalidad que mide la pérdida de moléculas por evaporación.

#### 2.5.4.4. Pérdida de moléculas por desorción

Las monocapas de sustancias ligeramente solubles se desorben de la superficie a distintas velocidades, que en gran medida dependen de la temperatura, presión superficial, naturaleza de la subfase, pH y el factor más importante son las características de la sustancia extendida en la interfase agua – aire (masa molecular, pK, balance hidrofílico-lipofílico, etc.). La cuantificación del grado de desorción puede realizarse mediante el análisis de la variación del área molecular con el tiempo, a presión constante, o por variación de la presión superficial con el tiempo a presión constante, o por variación de la presión superficial con el tiempo, a área constante. No obstante, los estudios de relajación a área constante (50) son difíciles de interpretar, debido a la interferencia de otros procesos de relajación y al hecho de que la monocapa pasa continuamente a través de una secuencia de estados superficiales termodinámicos durante el desempeño del experimento. Por el contrario, los datos de estabilidad a presión superficial constante, son más frecuentes y fácilmente interpretados desde el punto de vista cinético (51).

Según el autor Ter-Minnassian-Saraga (52), el proceso de desorción tiene lugar en dos etapas:



Inmediatamente después de la extensión, las moléculas del filme entran en contacto con la subfase y adquieren la energía de activación necesaria para superar la barrera de potencial que se oponen a su penetración en el sustrato, mezclándose con las moléculas adyacentes de esta fase. Se trata en definitiva, de un proceso de disolución, durante el cual las



moléculas disueltas se van acumulando en una región A del sustrato, de dimensiones muy reducidas como se observa en la figura 2.6.5.4.

La desorción de moléculas puede producirse a cualquier valor de presión superficial, como por debajo de la presión de equilibrio, como por encima de esta. En este caso, el proceso de desorción compite con el de colapso de la película, produciéndose ambos fenómenos paralelamente.

#### 2.5.4.5. Pérdida de moléculas por colapso

Un parámetro de gran importancia para establecer la estabilidad de la monocapa es la presión de extensión del equilibrio (ESP,  $\pi_e$ ) que se define como la presión a la cual la monocapa está en equilibrio con su fase estable, sólida o líquida, bajo las condiciones experimentales. Es la presión que se genera cuando, después de poner en contacto con la superficie del agua una muestra del material de la película, en su estado físico normal (sólido cristalino o líquido), se espera un tiempo para que se alcance el equilibrio entre las moléculas desprendidas de la muestra, extendidas sobre la subfase, y las que permanecen en el estado normal.

El conocimiento de  $\pi_e$  es importante a la hora de determinar la estabilidad de la monocapa, puesto que la película sólo es estable termodinámicamente a presiones inferiores o igual a  $\pi_e$ .

Si la película es comprimida a  $\pi > \pi_e$ , tiene lugar el colapso de la misma, iniciándose la formación de la fase volumen del surfactante. Por ello la ESP representa la máxima presión superficial a la que puede comprimirse la monocapa sin que se produzca el colapso.

Cuando la velocidad de compresión no es suficientemente lenta el colapso puede ocurrir a presiones inferiores de  $\pi_e$  y después del mismo se observa un ligero aumento de  $\pi$ , aproximadamente a  $\pi_e$ , a medida que prosigue la compresión.

Las monocapas de surfactantes sólidos o líquidos de elevada viscosidad, por lo general, pueden ser comprimidas a presiones  $\pi_e$  y permanecer en estado metaestable durante

considerables periodos de tiempo antes de colapsar. En estos casos la película no está en equilibrio termodinámico, aunque puede comprimirse y expandirse reversiblemente (sin histéresis) siempre que la velocidad de compresión sea superior a la de colapso. La estabilidad de la película se debe, en parte, a la elevada energía de activación para la formación de la fase volumen, y también a la existencia de un número muy limitado de núcleos de condensación presentes en la superficie (53). No obstante su estabilidad es limitada, ya que llega un momento en que la película se rompe por efecto de la compresión, expulsándose de la superficie fragmentos del filme.

Se ha encontrado que la monocapa puede ser comprimida a presiones considerablemente altas que la presión de equilibrio se extiende. En estos casos la película no está en equilibrio termodinámico. Este proceso es visible en las isotermas  $\Pi$ -A por la existencia de un cambio brusco de la pendiente, que da lugar a la aparición de una meseta o de un agudo pico (Fig. 2.6.5.5.) en un área relativamente pequeña, a una presión denominada presión de fractura o presión de colapso.

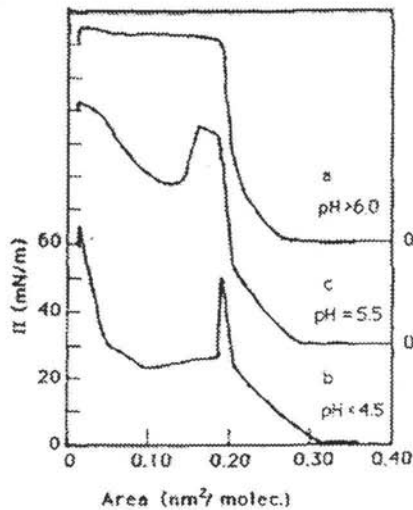


Gráfico 2.6.5.5 Isotermas de ácido esteárico mostrando la fractura de la monocapa.

#### 2.5.4.5.1. Etapas en el colapso

La presión de fractura depende mucho de las condiciones experimentales, y a menudo, no es reproducible inclusive a la misma velocidad ( 9). Ries y Kimbal ( 10) proponen un mecanismo para la fractura o colapso, que consta de una serie de etapas, como las representadas en la figura 2.6.5.5.1.

La sobre-compresión origina inicialmente una distorsión del empaquetamiento de la monocapa, “ arrugándose” la misma. Al continuar la compresión, se produce el plegamiento del filme hacia fuera de la subfase acuosa, orientándose los grupos polares hacia el interior de la doble capa y las cadenas hidrocarbonadas hacia el aire. Finalmente, si el filme es rígido, la doble capa se inclina y se rompe, originándose un fragmento separado, independientemente de la monocapa original. Si el filme es elástico, la doble capa permanece unida a la original, descansando sobre la misma. En el momento del colapso existe más o menos agua asociada con los grupos polares de la monocapa, por lo que es razonable suponer que los fragmentos “ recientemente formados” contengan varias capas de moléculas de agua entre los grupos polares.

La tensión superficial continua incrementándose con el decrecimiento del área superficial, en un punto donde ya no es posible el incremento de la presión y el área de la película decrece si es mantenida constante el área, esto es referido como un colapso. El principio de colapso depende de muchos factores, incluyendo la rapidez con la cual esta siendo comprimida así como también de las características de cada compuesto. Cuando el colapso ocurre, las moléculas son forzadas con se ilustra a continuación.

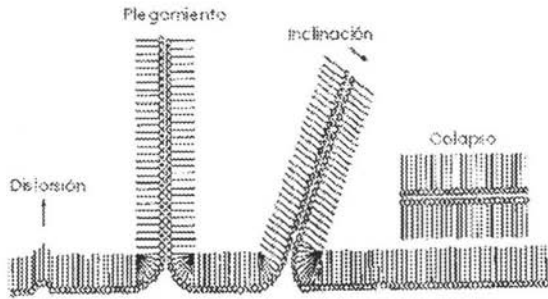


Fig.2.5.4.5.1 Etapas de colapso de la monocapa

Son posibles otras estructuras, si las moléculas son anfifílicas. Por ejemplo, si las moléculas poseen una cabeza relativamente polar y otra parte no polar, se forman micelas si la concentración del compuesto anfifílico es por encima de cierto valor (concentración micelar crítica CMC). En este arreglo, las moléculas son ordenadas en esferas, con las cadenas no polares en el centro y las cabezas polares en contacto con el agua.

Si la cabeza polar no es suficientemente fuerte comparada con la parte no polar, las moléculas pueden formar vesículas en el cual forma una esfera con agua en el centro fuera de ella.

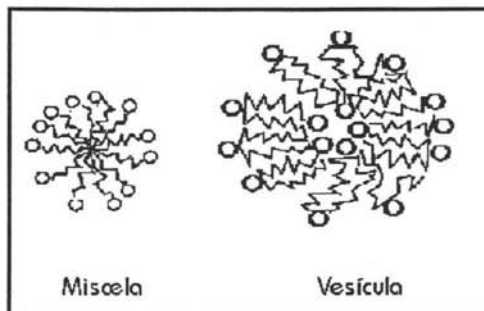


Fig. 2.5.4.5.1 b. Formación de vesículas y micelas

Cuando la inestabilidad de la monocapa se debe exclusivamente al proceso de colapso por nucleación, como en este caso, la cinética de pérdida de moléculas de la película ecuación siguiente (53) .

$$\text{Ecuación 2.5.4.5.1} \quad -\ln \frac{A}{A_0} = \alpha \cdot t + \beta \cdot t^2$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son coeficientes que cuantifican la formación de núcleos y la velocidad de crecimiento de los mismos, respectivamente. Estos coeficientes dependen de la presión superficial y del número de moléculas del surfactante en los núcleos. Una representación lineal de  $\ln(A / A_0)$  frente a  $t$  sugiere que la pérdida de moléculas de la monocapa se debe al proceso de formación de núcleos cristalinos, mientras que una pendiente inicial igual a cero significa que el proceso predominante en el colapso es el de crecimiento de los núcleos.

## 2.5.5. Factores que influyen en la estabilidad de las monocapas

La presión superficial y la temperatura de la monocapa son primeramente controladas que la película orgánica está en estado condensado y estable. Para materiales de características de los ácidos carboxílicos, generalmente procede de cualquiera de las fases condensada,  $L_2'$ , LS o S (en el rango de 20-40  $\text{Nm}^{-1}$  y temperaturas de 15-20°C). Sin embargo es posible comenzar en uno de los otros estados de la monocapa. El resultado de la organización molecular dependerá de estas condiciones iniciales.

### 2.5.5.1. Presión superficial

Por lo general, en aumento de presión superficial provoca un aumento de la inestabilidad de la monocapa si el mecanismo controlante de la misma es la difusión de moléculas o el colapso por formación de núcleos. En este último caso, la presión afecta al coeficiente  $\beta$  de la ecuación anterior 2.5.4.5.1.

Incrementándose este exponencialmente con la presión superficial (46). es decir, al aumentar la presión superficial los núcleos críticos aumentan de tamaño, provocando la inestabilidad de la monocapa; sin embargo, el número de núcleos no es afectado por la presión.

### 2.5.5.2. Temperatura

La estabilidad también depende de la temperatura y como es de esperarse, la velocidad de pérdida de moléculas se incrementa con la temperatura (Fig 2.6.6.2) debido a que disminuyen las fuerzas de atracción entre las moléculas de la monocapa y entre éstas y las de la subfase, incluyendo entre estas las de puentes de hidrógeno. No obstante, en algunos casos se ha encontrado efectos contrarios con la temperatura (47).

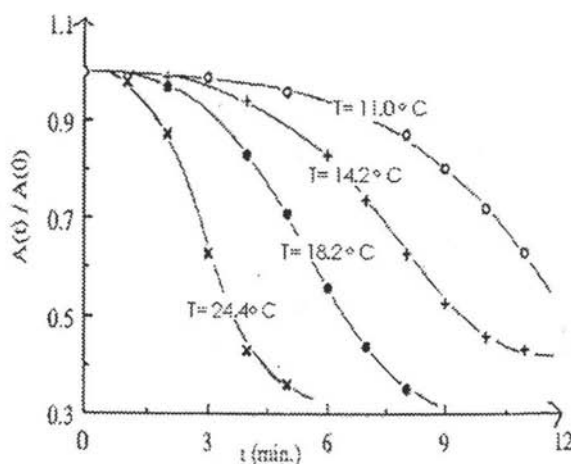


Fig.2.6.6.2 Efecto de la temperatura sobre la estabilidad de las monocapas colapsadas de ácido esteárico.

### 2.5.5.3. pH de la subfase o solución soporte.

En el caso de las monocapas no ionizables, el pH de la subfase no influyen en la estabilidad de película. Por el contrario, la variación del pH modifica de forma considerable su estabilidad cuando se trata de monocapas ionizables.

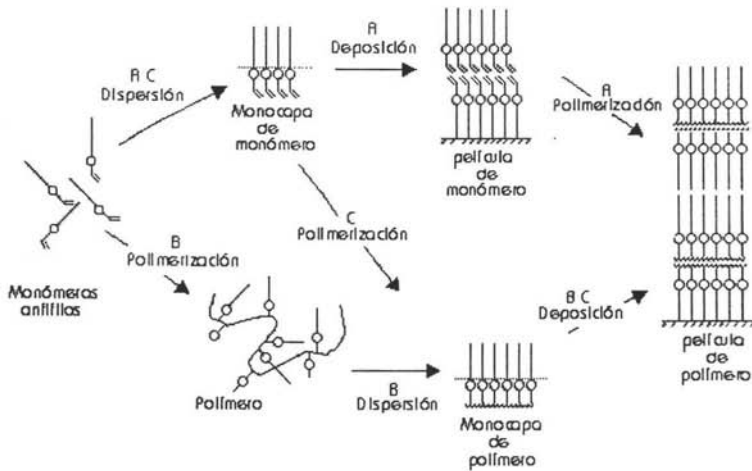
La composición de la subfase ejerce una importante influencia sobre la estabilidad de las monocapas, ya que la variación de la misma va acompañada de modificaciones de las propiedades físicas que influyen en el proceso de desorción ( coeficiente de difusión, densidad y viscosidad principalmente ). Por otro lado, la presencia de solutos en la subfase puede dar lugar a la existencia de nuevas interacciones entre la monocapa y el sustrato. Por ejemplo, cationes (  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ), en la subfase pueden establecer interacciones electrostáticas con los grupos carboxílicos ionizados de los ácidos grasos, formando un complejo que estabiliza la monocapa (48). Incluso, cationes monovalentes como  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  provocan un aumento de la estabilidad por el mero hecho de que al aumentar la fuerza iónica del sustrato se incrementa el potencial de superficie y la densidad de carga superficial del filme (48), lo que lleva consigo una disminución del número de núcleos de colapso y de su crecimiento.

La incorporación a la subfase de compuestos no iónicos provoca un aumento de la estabilidad en unos casos, y una disminución de la misma, en otros. Así, polímeros neutros, tales como polivinil pirrolidona y polivinil alcohol, estabilizan las monocapas de ácido esteárico, como consecuencia de que disminuyen la velocidad de colapso (49). Por el contrario azúcares, tales como la glucosa y sacarosa, disminuyen la estabilidad de la monocapas de monoglicéridos saturados (monopalmitina y monoestearina), aunque aumentan las de los insaturados (monoleína) en determinadas condiciones (48,49).

## 2.6. Películas LB

### 2.6.1. Estrategias para la preparación de películas poliméricas LB

Tres formas esquematizados según la siguiente figura: (A, B, C) pueden ser considerados para la preparación de películas LB poliméricas:



**Fig.2.6.1 Estrategias para la preparación de películas poliméricas LB**

En el primer modo (A), los monómeros anfífilos polimerizables son dispersados sobre la superficie del agua y entonces la capa monomérica condensada se transfiere sobre el soporte sólido (substrato), y entonces la película LB de polímero es obtenida a través de la polimerización de la película LB de monómeros mediante los tratamientos apropiados como luz UV, haz de electrones o rayos  $\gamma$ . Las películas LB poliméricas derivadas sufren en ocasiones roturas o defectos causadas por tensiones o reorganizaciones internas provocadas por la polimerización bajo movilidad restringida de las películas LB.

En el segundo modo (B), el monómero anfílico es polimerizado por un método de polimerización usual y el polímero anfílico resultante es dispersado por el agua, formando la monocapa polimérica condensada, consecuentemente la deposición de la monocapa otorga la película polimérica LB deseada.

Por último el modo (C), se trata de un punto intermedio entre los modos anteriores (A y B), que consiste en que una monocapa monomérica se forma según el método primero (A), y la polimerización de la monocapa monomérica condensada sobre la superficie del agua produce la monocapa polimérica, con la deposición de esta tal y como se produce en el modo



B resulta la película LB polimérica. ( Se trata de un método de inusual aplicación (C), hay pocos ejemplos prácticos usando este modelo).

Los principales procesos en la preparación de películas LB de polímeros son la formación de la película LB (orientación) y la polimerización. Elegir un modo u otro depende de que proceso es el más importante para la película polimérica deseada.

### 2.6.2. Tipos de depósitos

La figura siguiente muestra la forma más común de la deposición de las películas LB. El substrato es hidrofílico, la primera monocapa es transferida como una alfombra cuando el substrato alcanza la monocapa a través del agua. Por lo tanto el substrato puede colocarse antes de dispersar y formar la monocapa para no irrumpir con el equilibrio del agua y por lo tanto de la monocapa. Como puede mostrarse la primera capa tienen contacto las cabezas polares con el substrato, y la segunda capa cola – cola, la tercera cabeza polar – cabeza polar y así consecutivamente, Esta forma de ir depositando las monocapas de LB es llamada tipo Y.

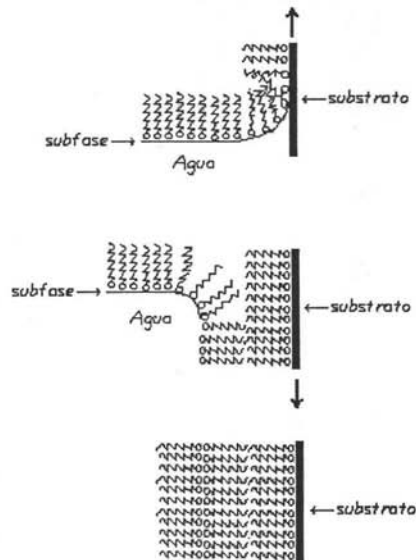


Fig.A 2.6.2 Depósito tipo Y

Aunque esta situación es encontrada más frecuentemente, también se puede transferir la monocapa flotante cuando es esta insertando el sustrato en la monocapa por el aire. Este modo de realizar los depósitos es llamada tipo X.

El sustrato deberá ser hidrofóbico, ya que las colas no polares quedarán en contacto con el mismo. Al ir depositando la primera monocapa, ira bajando por el agua y regresará volver a depositar por el mismo lado o sitio por donde se inició el depósito. Así quedará cola -cabeza, cola - cabeza, terminando al última monocapa en cabeza.

En la deposición tipo Z, el sustrato es hidrofílico, solo se inicia dicho depósito dentro del agua, por lo tanto queda la cabeza junto del sustrato, y así sucesivamente quedarán los demás depósitos partiendo del mismo sitio, cabeza – cola, cabeza – cola, terminando la ultima monocapa en cola.

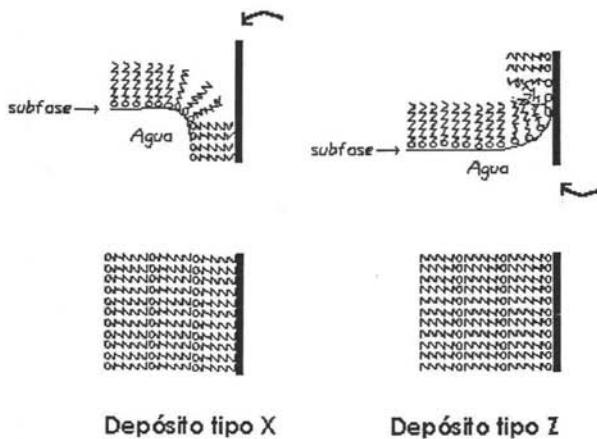


Fig. B 2.6.2

### 2.6.3. Tipos de sustratos

Las monocapas condensadas pueden ser transferidas a una variedad de sustratos sólidos, algunos de estos sustratos son usados simplemente como un soporte inerte para las películas L-B, otros como una parte integral del sistema de estudio, (ej. Metales como electrodos o semiconductores para mediciones de conductividad). Sustratos transparentes

hidrofílicos, los cuales son vidrios (27, 28) y cuarzo (29), que permiten el estudio en técnicas espectroscópicas.

Para Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se utiliza Silicio cristalino (100).

## 2.7. Técnicas para caracterizar películas delgadas

Además de la medida de la presión superficial, que constituye una de las fuentes de datos más importantes para el estudio termodinámico de las monocapas, se pueden utilizar otras técnicas complementarias, como son técnicas espectroscópicas (espectroscopia de ultravioleta) y las microscópicas (de Fuerza Atómica y de Ángulo de Brewster), las cuales permiten profundizar en el conocimiento estructural y morfológico de las películas o monocapas. El fundamento y la instrumentación se describen a continuación:

### 2.7.1. Balanza de superficies

La balanza superficial permite obtener la isoterma  $\Pi$ -A, como consecuencia de la compresión a la que se somete la monocapa cuando se desplazan las barreras desde los extremos de la cuba hacia el centro de la misma, en donde se localizan las láminas de papel filtro que registran la presión ejercida por el filme. Todas las operaciones de la balanza están controladas por el ordenador, que permite controlar las condiciones del experimento como: velocidad de barrido, sentido del movimiento de las barreras, presión superficial máxima a alcanzar, etc. registrándose las isotermas correspondientes.

### 2.7.2. Microscopio de Fuerza Atómica

La Microscopía de fuerza atómica (AFM) es hoy en día una herramienta muy usada para el estudio de la morfología de superficies de materiales (13,14,15) y de manera específica es muy útil en el estudio de superficies de películas delgadas. Dentro del estudio morfológico se incluyen estudios de formación de granos (16,17) estudios de rugosidad superficial (18,19,20) y rugosidad de superficies límites entre dos películas unidas en forma de multicapas. De esta manera la aplicabilidad de estas técnicas ha llevado a un desarrollo acelerado de la física de superficies y ha permitido la confrontación de estudios experimentales y teóricos.

Estas técnicas están respaldadas por numerosas investigaciones las cuales garantizan que la información obtenida es realmente confiable. Así, se han llevado a cabo estudios sobre la interacción en el sistema punta-superficie y la influencia de la punta en las medidas de rugosidad (19,21). Otros estudios han sido encaminados a determinar la geometría de la punta, a partir de los datos obtenidos de imágenes de superficies de calibración (superficies con morfología conocida (22,23)).

### 2.7.2.1. Componentes del Microscopio de Fuerza Atómica

Para entender el funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica, primeramente se muestran a continuación los componentes principales .

#### Sistema de exploración.

El componente más importante y el corazón del microscopio es el escáner. Dependiendo del diseño individual de cada equipo, la muestra puede ser movable o fija. Para conseguir la precisión deseada, es utilizado un escáner de tubo piezoeléctrico y puede ser controlado para proporcionar movimientos de ángstrom.

#### Tip o Punta.

Otro componente clave en el sistema es la punta o el tip. Este puede estar estacionario o tener movimiento sobre la muestra.

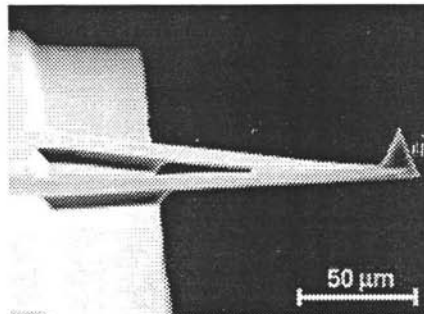


Fig.2.7.2.1 Ensamble Cantilever-Punta

El ensamble cantilever-punta pueden ser fabricados con una amplia gama de propiedades designadas para una variedad de tecnologías de exploración.

### **Sensor de movimiento de la punta**

Esta unidad detecta las fuerzas entre el tip - muestra , y le provee al sensor una fuerza constante.

### **Controlador electrónico**

Esta unidad provee la comunicación entre la computadora , el sistema de escaneo y el sensor de movimiento del tip. Contiene un sistema de control de la retroalimentación para mantener constante la fuerza tip-muestra.

### **Aislante del ruido /vibraciones.**

Para alcanzar la más alta resolución, el equipo debe ser aislado de todo tipo de vibración, como las del suelo, acústicas.

### **Procesador de datos.**

Finalmente, la exploración del tip no sería factible sin una computadora, ya que permite la exposición y análisis de los datos producidos, obteniéndose gráficos que nos den información topográfica de la superficie.

#### **2.7.2.2. Principio de Funcionamiento de AFM**

La intención de esta sección es describir la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) teniendo en cuenta la interacción punta-superficie y la manera como se reconstruyen las superficies por medio de líneas de perfil

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (las interacciones atractivas y repulsivas entre átomos de la superficie y los átomos de la punta) a través de la medición óptica del movimiento sobre la

superficie de un *cantilever* muy sensible terminado en una punta con un cristal de forma piramidal y cuya deflexión y/o torsión va a ser proporcional a la fuerza neta de interacción.

Teniendo en cuenta todas las posibles interacciones entre la punta y la superficie, se distinguen tres tipos de deformación del *cantilever*

- a. Flexión longitudinal
- b. Torsión longitudinal
- c. Torsión transversal

Se asume, que cualquier deformación que sufre el *cantilever*, es el resultado de la combinación de estas tres deformaciones fundamentales. En el cabezote del microscopio se encuentra el sistema óptico de detección de la deflexión en el *cantilever*, ver Fig. A 2.7.2.2.

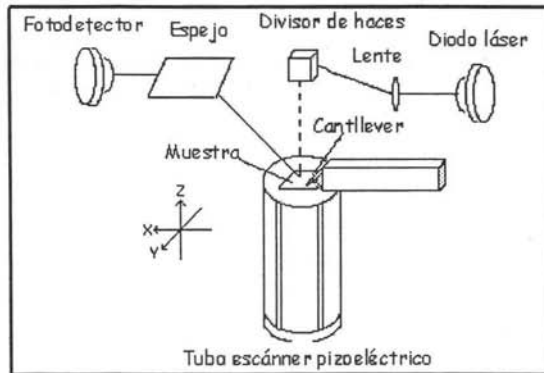


Fig. A. 2.7.2.2 Partes del sistema óptico del Microscopio de Fuerza

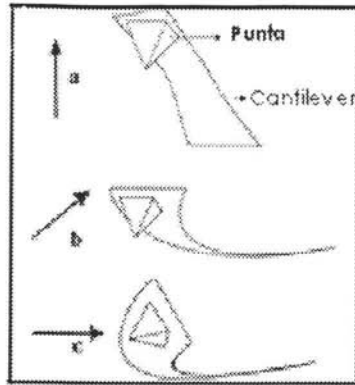


Fig. 8 2.7.2.2. Deformaciones del cantilever

Deformaciones fundamentales del *cantilever*:

- a) Flexión longitudinal.
- b) Torsión longitudinal.
- c) Torsión transversal.

II) Sistema de detección óptico para la deflexión del *cantilever*. Este consta de un haz láser que incide sobre el *cantilever*, un espejo ajustable que dirige este haz sobre un arreglo de fotodetectores quienes a su vez darán información del desplazamiento del haz a medida que la punta barre la superficie.

Estos desplazamientos del haz amplifican los movimientos angulares de la punta y finalmente esta señal es traducida en términos de alturas. La imagen de la superficie es generada a partir de la información de posición y altura respectiva ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Las dos deformaciones longitudinales del *cantilever* resultan en un cambio direccional del haz del láser, mientras que la tercera se refleja en una inclinación en un eje perpendicular al primero. Esta combinación genera una imagen topográfica (tridimensional) de la superficie de la muestra

La flexión longitudinal es la respuesta a las fuerzas de atracción y repulsión de las interacciones moleculares y atómicas normales a la superficie y en consecuencia el *cantilever* se flexiona en forma atractiva o repulsiva hacia la superficie de la muestra. Este tipo de respuesta del *cantilever* depende de la distancia entre los átomos interactuantes.

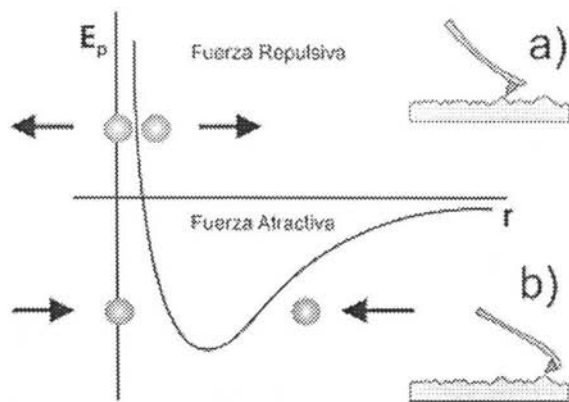


fig. C. 2.7.2.2 Fuerza de Interacción entre átomos de la punta y la muestra

La zona (b) en la figura anterior indica el caso atractivo, mientras una distancia menor (a) indica el caso de fuerzas repulsivas. Respecto a la respuesta del *cantilever* existen dos modos básicos de operación, el primero llamado *de contacto*, en el cual la punta realiza un barrido sobre la superficie y resulta en un desgaste mayor de la punta. Es comúnmente usado en muestras en un medio líquido. El segundo modo es el de *no-contacto*, el cual no es nocivo para la superficie y en general, el *cantilever* es atraído a la superficie sin un contacto directo.

La resolución del instrumento es de menos de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones.



## 2.7.3. Microscopio de Ángulo de Brewster (BAM)

### 2.7.3.1. Principio de funcionamiento de BAM

Cuando la luz blanca incide sobre la superficie de separación de dos medios transparentes, no absorbentes, parte de la misma se refracta y parte se refleja Fig. 2.8.3.1 La luz reflejada está siempre parcialmente polarizada, con su plano de polarización perpendicular al plano de incidencia. De la misma manera, la luz refractada también está polarizada, pero en este caso la dirección del plano de polarización es paralela a la incidencia. La intensidad de la luz depende del ángulo de incidencia ( $\theta_i$ ), así como de la naturaleza de la interfase, utilizándose la reflectancia o (reflectividad) como una medida de la misma. Esta magnitud viene definida por la relación entre la intensidad de la luz reflejada y la luz incidente.

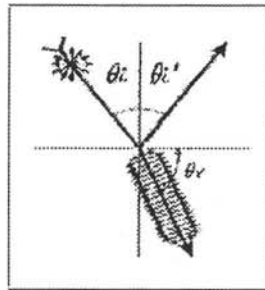


fig.2.8.3.1 Polarización de la luz por reflexión

Para una interfase Fresnel, es decir, una interfase plana entre dos medios isotrópicos, en la que el índice de refracción cambia bruscamente desde  $n_1$  (índice de refracción del medio incidente) hasta  $n_2$  (índice de refracción del segundo medio), la reflectancia viene dada por la fórmulas de Fresnel:

- a) La reflectancia del rayo reflejado p-polarizado (polarización paralela al plano de incidencia) es:

$$\text{Ecuación A. 2.9.3.1} \quad R_p = \left[ \frac{\text{tg}(\theta_i - \theta_r)}{\text{tg}(\theta_i + \theta_r)} \right]^2$$

- b) La reflectancia del rayo reflejado s-polarizado (polarización perpendicular al plano de incidencia) es:

$$\text{Ecuación B. 2.9.3.1} \quad R_s = \left[ \frac{\text{sen}(\theta_i - \theta_r)}{\text{sen}(\theta_i + \theta_r)} \right]^2$$

en donde  $\theta_r$  es el ángulo de refracción:

$$n_1 \text{ sen}\theta_i = n_2 \text{ sen}\theta_r$$

#### 2.7.4. Espectroscopia de UV

Las longitudes de onda de la luz UV que una molécula absorbe están determinadas por las diferencias de energía entre los orbitales de la molécula. Los enlaces sigma son muy estables, y los electrones de en estos enlaces normalmente no se afectan por longitudes de onda mayores de 200 nm. Los enlaces  $\pi$  tienen electrones que se excitan mas fácilmente y pasan a orbitales de mayor energía. Es más probable que los sistemas conjugados tengan orbitales inferiores vacíos, y las transiciones electrónicas en esos orbitales producen absorciones en la región del ultravioleta.

Los máximos de absorción se deben a la presencia de cromóforos en la molécula.

Dependiendo del tipo de enlace que consideremos como cromóforo la excitación electrónica que puede observarse es:

$$\text{Absorbancia} = \epsilon \cdot l \cdot c$$

donde:

$\epsilon$  = Coeficiente de extinción molar, es una constante relacionada con el área de incidencia del cromóforo y la probabilidad de que produzca la absorción.

$l$  = recorrido en cm de la radiación a través de la muestra

$c$  = concentración de la muestra en mol/litro



**CAPÍTULO III**  
**DESARROLLO EXPERIMENTAL**



### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las condiciones experimentales deben ser rigurosas para obtener resultados reproducibles. En estas condiciones se incluyen:

1. - El uso de compuestos puros y solventes con grado HPLC y las sales grado de reactivo analítico.
2. - El peso exacto del compuesto a utilizar en la monocapa.
3. - Selección del solvente adecuado ( que disuelva el compuesto y con alta presión de vapor.
4. - Filtración cuidadosa del compuesto no disuelto.
5. - Limpieza meticulosa de la cuba y de las barreras.
6. - Uso de agua ultra pura para la subfase.
7. - Los alrededores limpios y la cuba soportada por una mesa ante vibraciones.

#### 3.1. Sustancias utilizadas

Cloroformo grado HPLC para la preparación de las soluciones.

Etanol, diclorometano, acetona limpieza del instrumental e implementos.

Estearato férrico, para preparación de sustratos hidrofóbicos.

Peróxido de hidrógeno, hidróxido de amonio, se emplearon para la limpieza de los sustratos.

##### 3.1.1. Disolución de extensión

Los compuestos que se utilizaron para realizar este trabajo de investigación son poliésteres alifáticos conteniendo DA ( tabla 3.2.1 ), los cuales están basados en unidades de 2,4-hexadi-inileno, éstos fueron reportados previamente (55).

Las soluciones para extender los compuestos a estudiar fueron preparadas disolviendo los compuestos en cloroformo (grado HPLC) en concentraciones de 1-1.5 mg/mL. por la solubilidad que presentan los compuestos.

Las disoluciones se guardaron en matraces volumétricos, envueltos en papel aluminio y en metidos en el refrigerador para evitar descomposiciones por la luz y se pudiesen polimerizar.

Los compuestos que se utilizaron fueron:

Fórmula semi-desarrollada	Monómero
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCO}(\text{CH}_2)_6-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	1-6 Suberate
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCO}(\text{CH}_2)_7-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	1-7 Azelate
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCO}(\text{CH}_2)_8-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	1-8 Sebacate
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	1-10 Decanedicarb oxylate

**Tabla 3.2.1.** Estructura semi-desarrollada de los diacetilenos usados en este estudio.

### 3.1.2. Disolución soporte o subfase

Agua desionizada de resistividad 18.2 M $\Omega$  cm, obtenida por el sistema Milli-Q de ósmosis inversa, fabricado por la firma Millipore.

Este sistema consiste en un prefiltro "Rogard" de 10 micras, que se encarga de eliminar el cloro del agua y que va colocado en serie con un cartucho de RO de acetato de celulosa, el cual permite eliminar el 90% de los iones y el 99% de la materia orgánica presente en el agua, obteniéndose esta con la calidad de grado de laboratorio.

Se utilizó agua de calidad grado reactivo, obtenida a partir de la anterior y después de haber pasado a través del sistema Milli-Q, formado por un filtro de carbón activo, dos cartuchos de resinas de cambio iónico y un filtro "Organex" que permite eliminar las últimas trazas de materia orgánica. También posee un filtro "Millipak", que se encarga de retener las partículas o microorganismos de tamaño superior a 0.22  $\mu\text{m}$ .

### 3.2. Equipo utilizado

#### 3.2.1. Descripción del equipo de LB

En el desarrollo del trabajo experimental, se utilizó el equipo Alternate layer Langmuir-Blodgett trough, type 622 fabricado por NIMAN technology, ltd Inglaterra; con interface para automatizarla y sea programable desde un ordenador, que controla el movimiento del motor que mueve la barrera y el del plato de Wilhelmy. La disolución soporte o subfase está contenida en dos cubetas rectangulares, de teflón conectadas entre sí por medio de un depósito común. El Teflón es un material hidrofóbico que evita la cesión de iones a la interfase. Apoyándose sobre los bordes de cada cubeta, se desplazan longitudinalmente dos barreras móviles también de teflón, comprimiendo la monocapa. El movimiento de las barreras puede realizarse de forma conjunta e independiente entre sí, estando controlado el mismo por un motor de alta precisión. Cada barrera puede desplazarse a una rapidez comprendida entre 0.01 mm/min y 400mm/min. El volumen total del líquido soporte o subfase para llenar las dos cubetas es aproximadamente 2 litros.

#### 3.2.2. Descripción del equipo de AFM

El microscopio empleado en el desarrollo de este trabajo, fue el Microscopio JEOL SPM Microscope JSPM-4210, el cual se encuentra en el Laboratorio Central del Instituto de Física de la UNAM. El microscopio de fuerza atómica fue empleado en el modo *tapping mode*, con el objeto de proveer la más alta resolución del sistema. Este consiste en un *cantilever* oscilante a frecuencia resonante de 28kHz. Cuando éste oscila verticalmente el haz del láser reflectado se defleca en un patrón regular sobre el arreglo de los fotodiodos generando una señal electrónica sinusoidal. Esta señal se convierte a DC con un filtro pasabajos con amplitud RMS (Raíz cuadrada de la señal medida en el detector) la cual es proporcional a la amplitud de la oscilación del *cantilever*.

El sistema de retroalimentación compara la magnitud RMS con el voltaje de *set point*. Los dos voltajes se igualan controlando el movimiento del *cantilever*. Como la superficie esta muy cercana a la punta del *cantilever* entonces se realizará un contacto con la superficie sólo en los puntos más bajos de su oscilación.



La relación entre los valores de RMS y *set point*, permite el acercamiento de la punta a la superficie, cuando se va a iniciar el proceso de obtención de imagen. Igualmente la razón entre estos valores es empleada por el sistema de retroalimentación responsable del desplazamiento vertical de la punta durante el rastreo.

A diferencia del modo de contacto tradicional del AFM, en el modo *tapping mode*, el sistema de feedback, mantiene la vibración del *cantilever* a una amplitud constante en lugar de mantener el *cantilever* a una deflexión constante. La ventaja de modo de funcionamiento es que elimina las fuerzas laterales de fricción que originan torques sobre el *cantilever*. De esta manera se reducen la interacción a las fuerzas normales entre la punta y la superficie. Este modo de funcionamiento también reduce los daños sobre las muestras manteniendo alta resolución.

Al realizar una medida de AFM se obtiene una matriz de alturas en dimensiones relativas (eje Z), la cual puede ser analizada para obtener las distintas variaciones de la altura relativa y obtener así la rugosidad de la interfaz. Esta rugosidad es local y por lo tanto debe ser aplicado un modelo estadístico que nos permita obtener una medida que no dependa, ni de la escala utilizada para observar la morfología, ni del tamaño finito de la película depositada.

### 3.3.3 Descripción del equipo de UV

Los espectros de absorción fueron realizados usando un espectrofotómetro Modelo Scan Cary 100 Marca Varian, con porta muestras para sólidos, con una resolución de  $2 \text{ nm}^{-1}$  y una velocidad de  $600 \text{ nm min}^{-1}$ .

### 3.3.4 Descripción del equipo de lámpara de mercurio.

Para la polimerización se utilizó una lámpara fluorescente, de vapor de mercurio a baja presión (0.8 Pa). En estas condiciones, en el espectro de emisión del mercurio predominan las radiaciones ultravioletas en la banda de 253.7 nm.

### 3.3.5 Descripción del equipo de BAM

Se empleó un microscopio de Ángulo de Brewster (BAM) BAM2plus de Nanofilm Technologies, utilizando un láser de argón para la iluminación y una cámara CCD para grabar. El campo de observación fue de 620  $\mu\text{m}$  de ancho y 500  $\mu\text{m}$  de alto.

## 3.4 Técnica Operatoria

### 3.4.3 Obtención de la isoterma.

Para obtener las isotermas de compresión  $\pi$ -A, es decir, una representación de la presión superficial ( $\pi$ ) frente al área molecular (A) ocupada por la sustancia extendida en monocapa, previamente deben limpiarse los cabezales con alcohol absoluto (Merck), al igual que las barreras, repitiendo varias veces el proceso.

A continuación se llena el depósito con la disolución soporte, en este caso agua desionizada, de tal forma que la subfase quede al ras de los bordes de la cuba. Luego se procede a la limpieza de la superficie del sustrato, utilizando una pipeta de succión de teflón conectada a una bomba de agua. Dicha limpieza se realiza sobre la superficie que resulta de haber aproximado las barreras hasta una distancia pequeña entre las mismas y el dipper. Finalizada la limpieza de la superficie del agua, las barreras se vuelven a su lugar de partida (máxima área), y se revisa que el nivel de agua, reponiéndose esta si es necesario. Seguidamente se coloca la placa de Wilhelmy (papel filtro) que se sumerge una tercera parte del mismo en la subfase. Finalizada esta operación, y cuando el papel filtro este empapado, y la presión superficial de 72.8 mN/m (a 293 K), que es el primer criterio de limpieza de la subfase, se ajustan a cero las posiciones de las barreras, mediante el programa del microprocesador, introduciéndose en el mismo las condiciones del experimento que se va a realizar (masa molecular de la sustancia que se va a extender, concentración de la disolución de esparcimiento, volumen del depósito, temperatura, velocidad de barrido, tipo de depósito, etc).

La monocapa se formó extendiendo de 50-100  $\mu\text{l}$  de la solución en la subfase, para ello se utilizó una micro-jeringa depositando con el suficiente cuidado para que la gota no se vaya al fondo de la cuba por gravedad.

Una vez realizada la inyección, esperar de 10-15 minutos a que el disolvente orgánico se evapore y las moléculas del compuesto queden en la superficie de la subfase formando la monocapa, tal y como dicta su naturaleza anfifílica; es decir, los grupos polares inmersos en el agua, y las colas hidrofóbicas fuera de la superficie en un orden aleatorio. Las moléculas tienden a ocupar toda la superficie, de modo que la distancia entre ellas es grande (*dispersión*).

A continuación las moléculas se comprimen con la barrera que se desplaza sobre la superficie y a medida que se van aproximando, comienzan las interacciones entre ellas formándose una monocapa de Langmuir (*compresión*). Se registra en el ordenador la isoterma presión superficial – área por molécula ( $\pi$ -A).

Realizados varios ensayos, modificando las variables: concentración de la solución, velocidad de barrido y volumen inyectado, se determina la mejor isoterma, y se vuelve a reproducir para proceder a realizar el depósito.

#### 3.4.4 Obtención Isoterma de reversibilidad (Expansión-compresión)

Con el fin de conocer la estabilidad de la monocapa, se sometió a diferentes ciclos de expansión – compresión.

Una vez obtenida la isoterma  $\pi$ -A, se obtiene la presión de equilibrio, y entonces se registra esta y otros datos (número de ciclos) en el ordenador, para que se proceda la realización de las isotermas de reversibilidad.

### 3.4.5 Obtención de películas LB

Para la producción de sistemas de multicapas la adhesión de la primera capa al sustrato es particularmente crítica, y este paso puede ser controlado fácilmente. Hay muchos parámetros asociados con la superficie del sustrato, los cuales podrían influenciar los depósitos.

#### Transferencia de la monocapa

Una de las variables experimentales más importantes durante el proceso de transferencia es la velocidad a la cual el sustrato es movido a través de la interface. Como el sustrato es bajado dentro de la subfase, si es movido rápidamente afectará la transferencia de la monocapa. Sin embargo, en la retirada a través de la monocapa flotante es importante no bajar el sustrato más rápido que la velocidad a la que el agua se drena del sólido. Este drenaje no es debido a la gravedad, sino al resultado de adhesión entre la monocapa que esta siendo transferida y el material sobre el sustrato que actúa a lo largo de la línea de contacto y que entonces expulsa la película de agua. La velocidad a la que las películas pueden ser construidas esta limitada por la velocidad a la que el sustrato ascendente emerge del agua, es normal transferir la monocapa inicial a un sustrato sólido relativamente lento. Sin embargo velocidades más rápidas son posibles una vez que es transferida la primera capa.

### 3.4.6 Obtención de imágenes de UV

La polimerización de las películas LB fueron realizadas según la estrategia A, (ver apartado 2.8.1) en el cual después de transferir la monocapa monomérica condensada a un sustrato de cuarzo (ya que éste no presenta absorción en el espectro UV-visible), se induce la polimerización con una fuente de luz UV.

Los espectros de absorción fueron realizados a diferentes tiempos de mantener constante la irradiación con la luz UV.

La limpieza de los sustratos es importante y además de manejarles con guantes con la finalidad de no impregnarles grasa natural de las manos y afecten las mediciones.

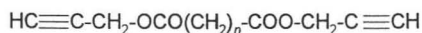
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Compuestos utilizados

Los poliésteres alifáticos conteniendo DA basados en unidades de 2,4-hexadiinileno, presentan los siguientes puntos de fusión:



donde  $n$  es 6, 7, 8, y 10.

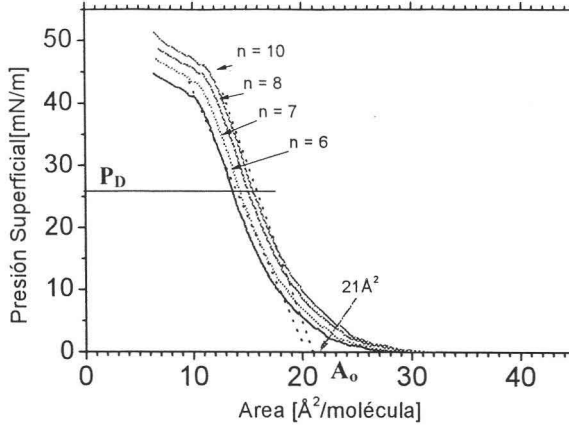
**Figura 4.1** Fórmula general de los compuestos utilizados

**Tabla 1. Monómeros biacetilénicos (dirpropargil alcanodicarboxilatos)**

Monómero	Punto de fusión (°C)
1-6 (suberato)	líquido
1-7 (azelato)	líquido
1-8 (sebacato)	27
1-10 (decanedicarboxylato)	38

### 4.2 Isotermas

La figura 4.1 muestra las isotermas de presión superficial-área de los cuatro monómeros, de  $n = 6, 7, 8$  y  $10$ . Los cuatro monómeros mostraron una lata presión de colapso, alrededor de  $50 \text{ mN/m}$ , así como una gran región de fase condensada (sólido), lo cual indica la formación de películas estables sobre el agua (películas de Langmuir). Se observa que la isoterma más estable corresponde al monómero 1-10, en comparación con el de menor cadena alifática de 1-6, lo que demuestra que la longitud de la cadena alifática juega un papel muy importante en la estabilidad de la monocapa en la interfase agua-aire. Con fines ejemplificativos, se mostrarán únicamente los resultados para el monómero más estable, el 1-10, sin embargo, los resultados son extrapolables a los tres monómeros.



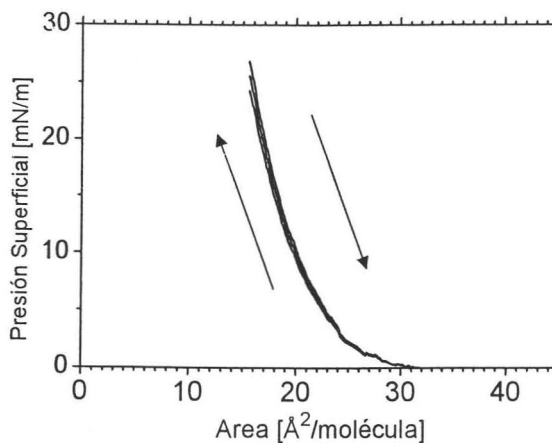
**Figura 4.2** Isotermas Presión Superficial – Área de los cuatro monómeros

El comportamiento de los monómeros sobre la subfase fue examinado por ciclos de compresión-expansión de las isotermas de la presión superficial-área moléculas a una presión superficial de 25 mN/m, y en todos los casos se observaron curvas reversibles, tal como se muestra en la figura 4.3 para el monómero 1-10 como ejemplo.

Los resultados muestran que no ocurren re-arreglos irreversibles por estos ciclos de compresión-expansión, lo que indica la formación de películas de Langmuir estables.

Para obtener multicapas de los monómeros, se eligió la presión de depósito ( $P_D$ ) de 25 mN/m, en el cual se obtiene un buen empaquetamiento en la fase sólida. Se estudió principalmente el depósito tipo Y, considerando que este nos permite obtener películas centrosimétricas, las cuales muestran una mayor estabilidad entre capas. En todos los casos se obtuvieron valores altos de la razón de transferencia,  $T_R = 0.9 - 1.0$ .



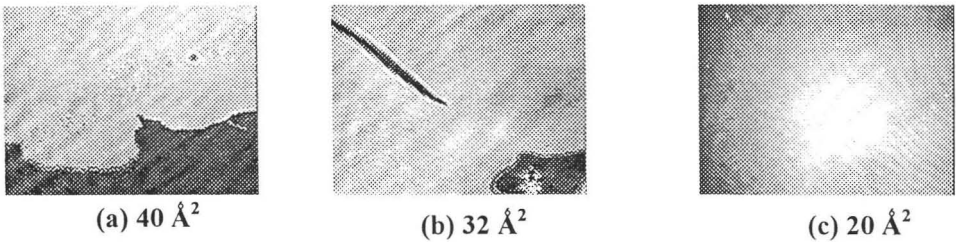


**Figura 4.3** Curvas de histéresis mostrando la reversibilidad de la isoterma para el Monómero 1-10

El área ocupada por molécula a una presión superficial de  $\pi = 0$ , y en la región condensada es de 30 y 21  $\text{\AA}^2$  ( $A_0$ ), respectivamente. Esto sugiere que los grupos diacetilénicos se encuentran parados verticalmente sobre la superficie acuosa. La posición del grupo DA en medio de la cadena alquílica facilita la polimerización topoquímica, debido a la alta flexibilidad necesaria para el cambio de estructura cristalina durante la polimerización. El diseño molecular de un anfifilo DA debe garantizar un razonable compromiso entre una buena orientación de los grupos DA en la cadena, así como el espaciado adecuado para que la polimerización se lleve a cabo.

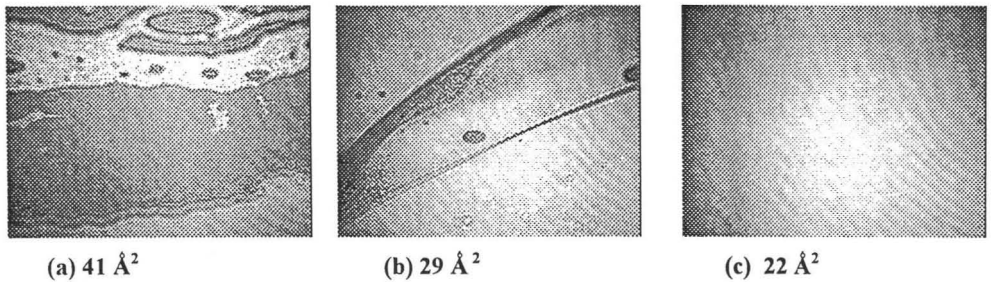
### 4.3 Microscopia de Angulo de Brewster (BAM)

Las imágenes BAM de las películas de Langmuir de los cuatro monómeros examinados, demuestran que en todos los casos se obtienen películas homogéneas de buena calidad. La figura 4.4 muestra las imágenes BAM para el monómero 1-10.



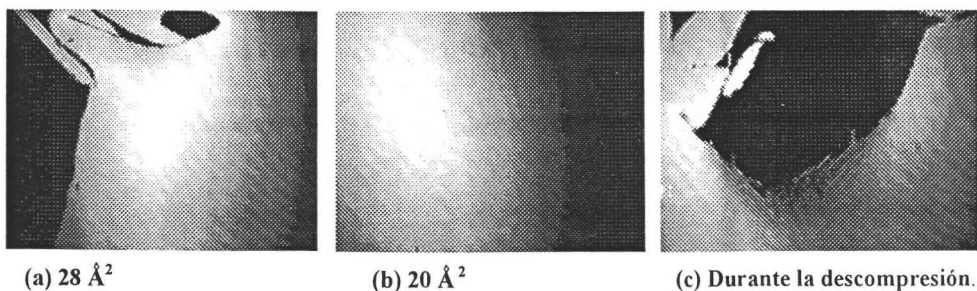
**Figura 4.4** Imágenes BAM para el monómero 1-10

La figura 4.4 (a), muestra el inicio de la formación de la monocapa, la cual indica que la película se forma incluso a áreas grandes, en la fase gaseosa, a medida que se va comprimiendo, figura 4.4 (b), se nota como la calidad de la monocapa aumenta considerablemente, tendiendo de manera espontánea a agregarse, lo que se comprueba con la figura 4.4 (c), la cual muestra la monocapa homogénea y de buena calidad, lo que comprueba la estabilidad de la monocapa.

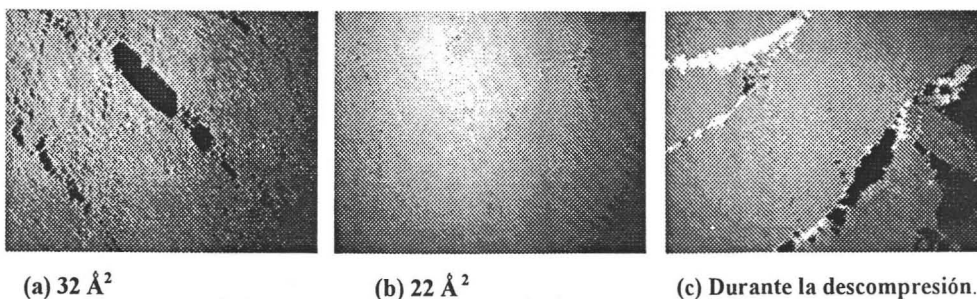


**Figura 4.5** Imágenes BAM para el monómero 1-8

En la figura 4.5 (a) se observa claramente cómo a medida que la cadena alifática va disminuyendo la calidad de la película de Langmuir decrece también, sin embargo al ir comprimiendo la calidad va mejorando considerablemente, hasta formar una monocapa completamente homogénea, figura 4.5 (c).



**Figura 4.6** Imágenes BAM para el monómero 1-7



**Figura 4.7** Imágenes BAM para el monómero 1-6

Las figuras 4.6 y 4.7 muestran las imágenes BAM de los monómeros 1-7 y 1-6 respectivamente. En estas figuras vemos claramente cómo a longitudes de cadenas alifáticas cortas, la calidad de la monocapa disminuye considerablemente, aunque aún es posible obtener monocapas estables, sin embargo en la figura 4.7 (b), vemos cómo la monocapa muestra varios defectos.

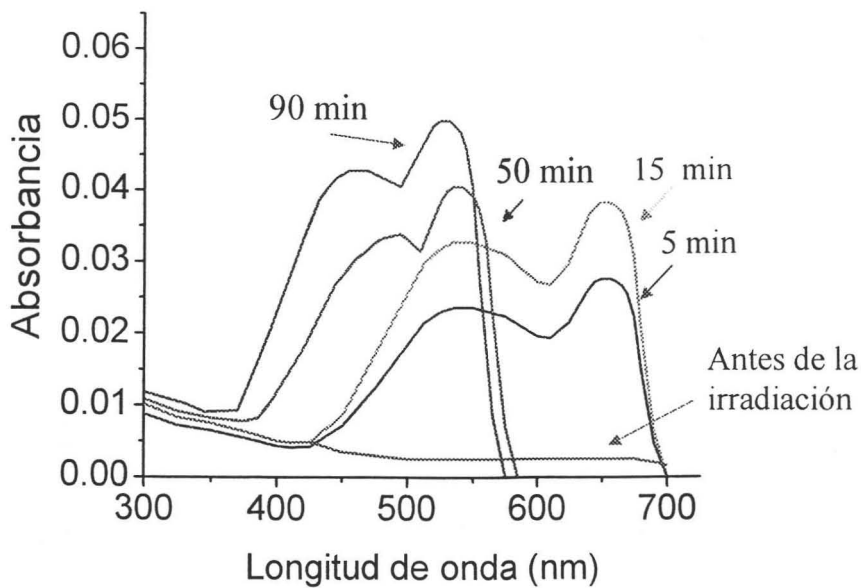
#### 4.4 Espectroscopia UV-Visible

Concerniente a aplicaciones prácticas, las películas sólidas obtenidas de moléculas anfifílicas diacetilénicas obtenidas por la técnica LB tienen varias ventajas en comparación con los cristales simples de los PDAs, considerando la posibilidad de incrementar la estabilidad térmica y mecánica de la película delgada, al mejorar el ordenamiento que se tiene a nivel molecular, además de poder orientar de manera

adecuada los grupos funcionales de los compuestos utilizados para la formación de la monocapa.

La ventaja de los DA es la posibilidad de formar películas delgadas, altamente ordenadas, y la posibilidad de producir de manera sencilla películas poliméricas ordenadas por la simple irradiación de las estructuras mono o multicapas por luz UV. El proceso de polimerización puede ser fácilmente seguido por espectroscopia UV-Visible, debido al hecho de que la película de PDA muestra una fuerte absorción en la región del Visible.

La figura 4.8 muestra el espectro de absorción UV-Visible para una película de 2 capas del monómero 1-10. En esta figura es posible observar claramente cómo a medida que aumenta el tiempo de irradiación, la película LB empieza a polimerizar rápidamente. A un tiempo de 5 minutos de irradiación con luz UV, observamos claramente los dos máximos de absorción, a 560 y 640 nm, característicos de los PDAs. A 15 minutos, obtenemos una película completamente polimerizada. Observamos que si continuamos irradiando, ocurre un desplazamiento hipsocrómico (al azul), lo cual indica una gradual fotodegradación de la estructura polimérica, debido al oxígeno remanente en la cámara de irradiación, el cual se intenta eliminar burbujeando argón, sin embargo, considerando los espesores nanométricos de las películas obtenidas, pequeñas cantidades de oxígeno, afectan considerablemente la calidad de las películas estudiadas.



**Figura 4.8** Espectro de absorción UV-Visible para una película LB de 2 capas del monómero 1-10, después de ser irradiada con luz UV

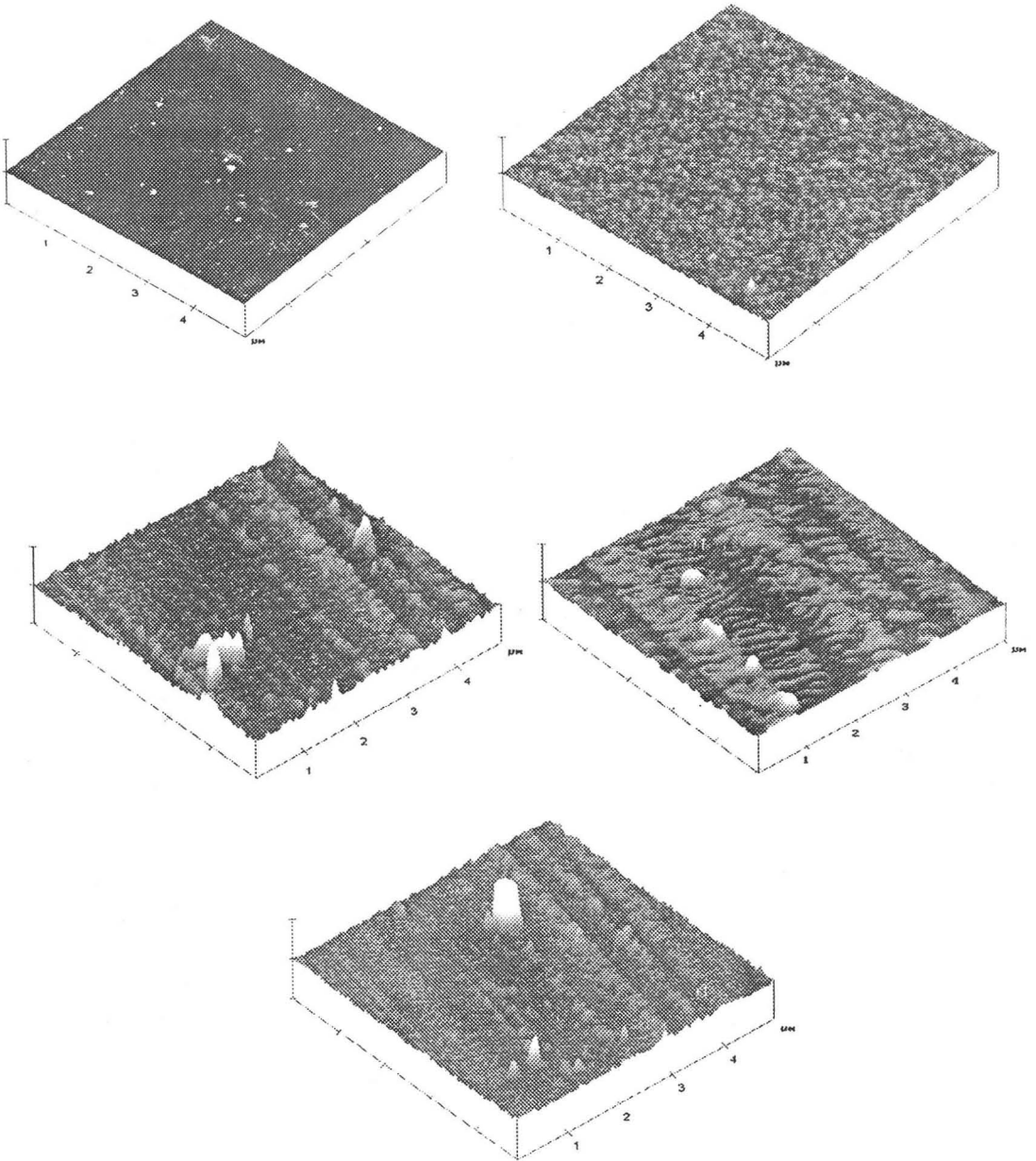
### 4.5 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

En la figura 4.9 se muestran las imágenes de AFM en la cual observamos la evolución de la película a diferentes tiempos de irradiación. La imagen en la figura 4.9 (a), presenta pequeños puntos posiblemente debidos a la presencia de agregados al formar la película por LB. La distribución de estos agregados no es uniforme y se observan además, zonas aisladas que presentan mayor cobertura en la superficie. Los agregados mas grandes tienen un diámetro promedio de 0.1 micra con alturas de 20 nm. En la figura 4.9 (b), que corresponde a la superficie después de 5 minutos de irradiación muestra un crecimiento irregular pero homogéneo de agregados en forma de granos que cubre la superficie casi en su totalidad. Los agregados tienen tamaños similares cuyos tamaños promedio son de 0.09 micras de diámetro. El valor medio de la rugosidad cuadrática media, que nos da un estimado de la calidad de la película en términos de su homogeneidad, es de 21 nm.

Al continuar aumentado el tiempo de radiación, la formar irregular de la película inicial la forma de agregados nanoscópicos desaparece y en su lugar se empiezan a observar un arreglo cuasi-periódico de formaciones elongadas que da la impresión de una polimerización de tipo lineal bidimensional en una dirección preferencial de la película, como vemos en la figura 4.9 (c). La formación dendrítica que se observa muestra líneas de polimerización de aproximadamente 1 micra que asemeja la formación de bandas en donde uno de los extremos presenta mayor formación de agregados que el otro. Esto sugiere que el polímero empieza a crecer de unos extremos de la banda y se propaga en dirección transversal a esta disminuyendo su tamaño. Esto se podría deber que esta incorporando material a la cadena y por tanto, el crecimiento es más limitado en esta sección. Conforme el tiempo de irradiación continua aumentando, ver figura 4.9 (d), el crecimiento polimérico aumenta y formación dendrítica se hace más evidente. Ahora los pequeños brazos dendríticos contienen mayor cantidad de material por lo que su tamaño vertical se incrementa también. Se puede observar que en las zonas en donde hay ausencia de dendritas, la superficie se ve mas limpia lo que significa que el material se incorpora a la formación polimerizada dejando rastros de una superficie libre de material a su paso. También se observa la formación de agregados de mayor tamaño lo que indica que el crecimiento del polímero no solo se realiza en la dirección en el plano sino que empieza a

crecer en la dirección perpendicular a él. El tamaño promedio de los agregados de mayor tamaño es de 50 nm. Finalmente, la última imagen (figura 4.9 (e) ) se tomó después de 90 minutos de ser irradiada. Como se observa, la polimerización en la dirección de la superficie cubre más homogéneamente la misma aunque no de manera total. La formación dendrítica disminuye en tamaño posiblemente debido a que el material trata de formar una red más grande en la dirección del plano XY. Aun así, ahora se alcanzan a ver algunos crecimientos de material en la dirección z. Aunque en cantidad estos agregados de mayor tamaño son menos que en caso anterior, su tamaño vertical es considerablemente más grande llegando a tener 90 nm de altura. Estos crecimientos pueden deberse posiblemente a defectos en la superficie que disparan el crecimiento del polímero en la dirección vertical. El tamaño de los agregados más pequeños se mantiene en 40 nm.

La secuencia de evolución temporal de estas imágenes en función del tiempo de irradiación de la película nos dice que existe un proceso de polimerización que se extiende preferencialmente en la dirección del plano y que sugiere que las etapas iniciales de formación requieren que el material se una para empezar a propagarse posteriormente.



**Figura 4.9** Imágenes de AFM para una película LB de 2 capas del monómero 1-10, después de ser irradiada con luz UV (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min y (e) 90 min





**CAPÍTULO V**

**CONCLUSIONES**

### Conclusiones.

Durante las tres pasadas décadas, los derivados DA han sido objeto de un gran número de estudios concernientes tanto a su producción como a su caracterización estructural y procesamiento en forma de películas delgadas, obtenidas por métodos como el de Langmuir-Blodgett. El método de LB ofrece un gran número de ventajas, comparado con otros para obtener películas delgadas, baste mencionar la posibilidad de diseñar a nivel molecular el tipo de película deseada, considerando que es posible controlar tanto el espesor (número de capas depositadas), así como la orientación deseada (tipo de depósito), lo cual hace de esta técnica una poderosa herramienta para aplicaciones en nanotecnología, considerando los espesores (décimas de nanómetro), que es posible obtener por este método.

El empaquetamiento de las moléculas en mono- y multi-capas, se debe a varios factores, tales como la composición de las partes hidrofílicas e hidrofóbicas de la molécula, la composición de la subfase y la temperatura, presión y disolvente utilizado para dispersar el compuesto. Una combinación óptima de estos factores o propiedades puede permitir obtener de una monocapa flotante en una interfase agua-aire, comprimirla a un estado sólido, con su subsecuente depósito en un sustrato sólido. Sin embargo, uno debe tener en mente, que no siempre es posible obtener el empaquetamiento adecuado para obtener películas que polimericen en estado sólido. En este trabajo se estudiaron una serie de cuatro nuevos monómeros DA contenidos en poliésteres alifáticos, basados en unidades 2,4-hexadiinileno.

Se comprobó que el diseño molecular de un anfífilo DA debe garantizar un compromiso razonable entre dos aspectos importantes: la posición de la unidad DA en la cadena principal, para conferir la flexibilidad necesaria para el cambio de la estructura cristalina, así como la óptima distancia u orientación entre las unidades di-inicas, para lograr polimerizar topoquímicamente los compuestos.

En este trabajo de investigación, se logró determinar las condiciones óptimas para obtener películas de Langmuir estables, así como películas LB, estudiando principalmente películas tipo Y. Siendo el principal objetivo de este trabajo investigar las relaciones entre la morfología, la estructura química y las propiedades ópticas de las películas LB contenidas en las cadenas principales de las películas obtenidas por irradiación con luz UV.

En todos los casos se logró obtener películas L y LB estables, sin embargo, concluimos que la longitud de la cadena alifática es muy importante tanto en la estabilidad como en la calidad de las películas, por lo que el monómero 1-10, resultó ser el monómero más adecuado para el estudio de la fotopolimerización que se llevó a cabo posteriormente. Esto fue comprobado por BAM, en donde observamos como en el caso del monómero 1-6, la calidad de la película disminuye drásticamente.

Fue posible polimerizar topoquímicamente la película del monómero 1-10 por irradiación con luz UV, obteniendo una estructura completamente polimerizada a 15 minutos de irradiación, sin embargo, ocurrió un desplazamiento hipsocrómico (al azul) al aumentar el tiempo de irradiación, debido a la fotodegradación de la unidad DA, debida al oxígeno remanente que queda en la superficie y que es difícil eliminar completamente. Esto se comprobó por el espectro de absorción UV-Visible, en el que observamos los dos máximos de absorción típicos de los PDAs.

Por AFM fue posible monitorear de manera adecuada el cambio en la morfología en función del tiempo de irradiación con luz UV.

La estabilidad térmica y mecánica de los DA polimerizados en forma de películas delgadas en conjunto con las características específicas de la película en sí, o de las características implementadas por otros grupos funcionales, podría progresivamente en el futuro ser empleadas en microelectrónica, óptica integradas, biosensores, así como el desarrollo de otros dispositivos moleculares.



**CAPITULO VI**  
**BIBLIOGRAFÍA**

1. *Polymer Bulletin* Springer-Verlag. **2001** 47,127-134.
2. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 18, 263-294. Pergamon Press Ltd **1993** 3. *Advances in Colloid and Interface Science*. 91, Elsevier **2001** 221-293.
3. *Non linear Optics*, Academic Press, New York **1992** chapter 1, 1-5.
4. Wade, L.G. Jr. ; *Química Orgánica*, Prentice Hall Hispanoamericana **1991** 2da Edición. 705-711<sup>a</sup>
5. Ulman, An introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, New York, **1991**, 182
6. ToKuji Miyashita. Recent Studies on functional Ultrathin polymer films prepared by the Langmuir-Blodgett technique. *Prog. Polym. Sci.*, **1993** Vol. 18, 263-294.
7. Miñones C.J.; *Estudio de las características morfológicas y estructurales de la anfotericina B, de sus fosfolípidos y de sus mezclas extendidas sobre la interfase aire-agua*. Universidad Santiago de Compostela, **2001**.
8. Rabinowitch, W.; Robertson, F.R.; Mason, S.G. *Cand. J. Chem.* **1960**, 38, 1881.
9. Ries, H.E.; Kimball, W.A. *En Proc. 2nd. Int. Congress Surface Activity*, Academic Press. New York, **1957**; Vol I, pp.75-84.
10. Barros, A.M., Dhanabalan A., Constatino C.J.L., Balogh D. T., Oliveira O.N. Jr . *Langmuir monolayers of lignins obtained with different isolation methods*, *Thin Solid Films* (in press).
11. Dynarowicz -Latka P., Dhanalaban A., Oliveira O.N., Jr., A Study on two-dimensional phase transition in Langmuir monolayers of a carboxylic acid with triphenylbenzene ring system, *J. Phys. Chem. B* **103.1999**. 5992-6000.
12. Kim T.M., Park J-S., J.-Schoi , D.-Y. Kang;  *$\pi/A$  isotherms and electrical properties of polyamic acid alkylamine salt (PAAS) Langmuir-Blodgett films* 284/285 . **1996** . 500-504.
13. E. Baca, M. Chacon, W. Lopera, M.E. Gómez, P. Prieto, J. Heiras, R. Di Leo, P. Romano, and A.M. Cucolo. Planar-type tunnel junctions with  $\text{Bi}^{\text{Z}} \text{Sr}^{\text{Z}} \text{CaCu}^{\text{Z}} \text{O}^{\text{X}}$  + high-temperature superconducting electrodes and  $\text{Bi}^{\text{Z}} \text{Sr}^{\text{Z}} \text{YCu}^{\text{Z}} \text{O}^{\text{X}}$  + artificial barriers. *J. App. Phys.*, **1998**. 84:2788.
14. Haitao Yang, Hongjie Tao, Yingzi Zhang, Duogui Yang, Lin Li, and Zhongxian Zhao. *Afm study of growth of thin films*. IOP Publishing Ltd **1997**. 89:0953-2048.

15. Xin Wang, Sveinn Olafsson, Per Sandstrom, and Ulf Helmersson. Growth of SrTiO<sub>3</sub> thin films on LaAlO<sub>3</sub> (001) substrate; the influence of growth temperature on composition, orientation, and surface morphology. **2003**. (99):0622.
16. E. Bardet, J.E. Bourée, M. Dixmier, P. Elkaim, J.Le Duigou, A.R. Middy, and J. Perrin.  
The grain size in microcrystalline silicon: correlation between atomic force microscopy, uv reflectometria, ellipsometry and X-ray diffractometry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**. 198-200:867-870.  
G.R. Jones, M. Jacson, and K. OGrady. *Determination of grain size distributions in thin films*. *Journal of Non-Crystalline Solid*. **1999**. 193:75-78.
17. Huajian Gao and Willian D. Nix.  
Surface roughening of heteroepitaxial thin films.  
*Annu. Rev. Mater. Sci*, **1999**. 29:173-209..
18. G. Palasantzas, D. Tsamouras, and J.Th.M. de Hosson. Roughening aspects of room temperature vapor deposited oligomer thin films onto Si substrates. *Surface Science*, 507-510:357-361.
19. Dana L. Sedín and Kathy L. Rowlen. Influence of tip size on AFM roughness measurements. *Applied Surface Science*, **2001**.182:40-48.
20. Raúl Muñoz, Ricardo Finger, Claudio arenas, German Kremer, and Luis Moraga.  
Surface-induced resistivity of thin metallic films bounded by a rough fractal surface. *Phys. Rev. B*, . **2002** 66:205-401.
21. J.S. Villarrubia. Morphological estimation of tip geometry for scanned probe microscopy.  
*Surface Science*, 321:287-300, **1994**.
22. F. Atammy and A. Baiker. Direct imaging of the tip shape by AFM. *Surface Science*, 323:L314-L318, **1995**.
23. Brooks, J. H.; Alexander, A.L. *En retardation of Evaporation by Monolayers*; La Mer, V.K. Ed: Academic Press. New York, **1962**.
24. Muramatsu, M., Ohno, T.J., *Colloid Interface Sci*. **1969**. 29,623.
25. Bikaldi, Z.; Newman, R.D.; *Colloid Interface Sci*. **1981**. 82, 480
26. Smith, T.J. .; *Colloid Interface Sci*. **1967**. 25, 443.

27. Mann, B.; Kuhn, H. *J. Appl. Phys.* **1971**, 42, 4398
28. Polymeropoulos, E.E. *Solid State Commun.* **1978**, 28, 883.
29. Polymeropoulos, E.E. Sagiv, J.; *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 1836.
30. Rustagi, K.C.; Ducuing, J. *Opt Commun.* **1974**, 10, 258.
31. Cojan, C.; Agrawal, G.P., Flytzanis, C. *Phys. Rev. B* **1977**, 15, 909.
32. Agrawal, G.P., Cojan, C., Flytzanis, C. *Phys. Rev. B* **1978**, 17, 776.
33. Tieke, B., Graf, H.J.; Wegner, G.; Naegele, B., Ringsdorf, A, Banerjee, A., Day, D. and Lando, B.; *Polymerization of mono and multilayer forming diacetylenes, Colloid Polym. Sci.* **1977**, 255, 521-523.
34. Tieke, B., Lieser, G. and Weiss, K.; Parameters Influencing the Polymerization and Structure of long chain dienoic acids in multilayers, *Thin Solid Films*. **1983**, 99, 95-102.
35. Tieke, B., Lieser, G.; Influences of the structure of long chain dienoic acids on their polymerization properties in Langmuir-Blodgett multilayers. *J. Colloid interface Sci.* **1982**, 88, 471-486.
36. Petr Klapetek and Ivan Ohlídal. Theoretical analysis of the atomic force microscopy characterization of columnar thin films. *Ultramicroscopy*. **2003**, 94 (19-29).
37. Day, D. and Ringsdorf, H. Polymerization of diacetylene carbonic acid monolayers at the gas-wafer interface. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1978**, 16, 205-210.
38. Wegner, G.Z., Naturforsch., Teil, B., **1969**, 24, 824.
39. Wegner, G. *Pure Appl. Chem.* **1977**, 49, 443.
40. Langmuir, I.J. *Amer. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848
41. Adam, N.K. En: *The Physics and Chemistry of surfaces*: Oxford Univers. Press London, **1941**; p.93
42. Cotisel; M.T.; Chifu, E.J. *Colloid Interface Sci.* **1983**, 95, 355
43. Zoecher, H.; Stiebel, F.Z. *Physic Chemistry (Leipzig)*. **1930**, A147, 401
44. Langmuir, I.; Schaefer, V.J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1937**, 59, 2400
45. Ries Jr., H.E.; Walker, D.C. *J. Colloid Sci*, **1961**, 16, 361.
46. Chaiko, D.J.; Ossco-Asare, K.J. *Colloid Interface Sci.* **1988**, 121, 13
47. Binks, B.P. *Advances Colloid Interface Sci.* **1991**, 34, 343
48. Perzon, E.; Claesson, P.; Berg J.M.; Vollhardt, D.; *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 38, 245.
49. Ariga, K.; Shin, J.S.; Rodriguez-Patino, J.M. *Langmuir*. **1994**, 10, 2317. *Ibid.* **1995**, 11, 2090

50. Baglioni, P.; Gabrielli, G.; Guarini, G.G.T. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 78, 347
51. Neuran, R.D. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 74, 273
52. Ter-Minassian-Saraga, L. *J. Chim.Phys.* **1955**, 52 181.
53. Smith, R.D.; Berg, J. C. *J. Colloid Interfaec Sci.* **1980**, 74, 273
54. Baughman, R.H.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, 11,60
55. Mc Fate, C.; Ward, D.; Olmsted III.; *J. Langmuir.* **1993**, 9,1037.
56. Winful, H.G.; Harburber, J.H.; Garmire, E.; *Appl. Phys. Len.* **1979**, 35, 379.
57. Seaton, C.T.; Mau, X.; Stegeman, G.I.; Winful, H G. *Opt. Eng.* **1985**,24,593.
58. Sarid, D.; *Opt. Lett.* **1981**, 6, 552.
59. Lattes, A.; Haus, H.A.;Leonberger; F.J.; Ipen, E.P.; *IEEE J. Quant. Elect.***1983**, QE-19, 1718.
60. Seymour; R.J.; Carter, G. M.; Chen, Y.J.; Elman, B.S.; Jaagannath, C.J.; Rubner; M.F.; Sandman, D.J.; Thakur, M.K.; Triphathy, S.K.; *Proc. SPIE.***1985**, 578, 137.
61. Rustagi, K.; Ducuing; J.; *J.Opt. Commun.* **1974**, 10 ,258.
62. Cojan, C.; Agrawal, G.P.; Flytzanis, C.; *Phys. Rev. B* **1977**,15 909.
63. Agrawal, G.P.; Cojan, C.; Flytzanis, C.; *Phys. Rev. B* **1978**, 17, 776.
64. Lochner, K.; Bassler, H.; Tieke, B.; Wegner, G. *Phys. Stat. Solidi B* **1978**, 82, 633.