

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ULTRADELGADAS DE
NUEVOS DERIVADOS ANFIFÍLICOS PARA APLICACIONES DE
NANOTECNOLOGÍA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

CHRISTIAN SELENE CORIA MONROY

MÉXICO, D.F.

2005





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. J. ADRIANA VERDEJO COSS Y LEÓN
Secretario	Prof. MA. DEL PILAR CARREÓN CASTRO
1er. Suplente	Prof. B. LILIA AMENEYRO FLORES
2°. Suplente	Prof. EMILIO BUCIO CARRILLO

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Langmuir-Blodgett del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM.

Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro
Asesora

Dr. José Barea Muñoz.
Supervisor Técnico

Christian Selene Coria Monroy
Sustentante

Dedico esta tesis...

A mi mamá Francisca.

A mi hermanito Luis.

A mi papá José.

A mis abuelitos.

A la Dra. Pili y todos mis profesores.

A mis amigos presentes y ausentes.

Todo lo que tiene un principio tiene un fin,
y este es el final del principio.

Gracias a Dios por darme vida para poder ver este día.

Agradecimientos.

A Dios por darme todo !!!

Este trabajo está dedicado especialmente a mi mamá, Sra. **Francisca Monroy Ángeles**, quien además de ser mamá y papá, ha sido amiga, entrenadora y consejera. Gracias mamá por tu abnegada ayuda y comprensión durante toda la carrera, por los consejos y el apoyo incondicional, por tener la visión de que podía realizar todo esto y más. Por todas esas veces que estuviste a mi lado en las victorias y en las derrotas y más que nada, por ser mi ejemplo a seguir, este logro es tuyo.

A mi hermanito y mejor amigo, **Luis Willyam Coria Monroy**, por tu infinita paciencia, por todas las veces que debí estar a tu lado y tú supiste comprender. Gracias por tu cariño y lealtad.

A mi padre, José Manuel Coria Serrano, porque estás conmigo, tus enseñanzas y toda la confianza que has tenido en mí.

A la **Dra. María del Pilar Carreón Castro**, mi mentora, por el honor de pertenecer a su equipo de trabajo, por todo lo que allí aprendí y la dedicación para con sus alumnos. Porque "Maestro no es quien te enseña, sino, quien te inculca el amor por aprender".

A la Dra. Guillermina Burillo Amescua, la Profra. Adriana Josefina Verdejo Coss y León y el Dr. José Barea por su invaluable ayuda en la corrección de esta tesis.

Al Dr. Manuel Gutiérrez y la Dra. Margarita Rivera por sus contribuciones en lo correspondiente a los espectros de RMN y las imágenes de AFM.

A **Jazmín Valdez**, José Luis Ollivier González, Orell Vega Cataño, Jorge Alberto Dircio Segura, Adriana Josefina Zayas Cardoso, Ignacio y Violeta por toda su ayuda, consejos y apoyo moral, en el largo y sinuoso camino de realizar una tesis, muchísimas gracias!!!

A mis profesores, especialmente al Prof. Camacho, al Prof. José Antonio Ortiz y a la Profra. Judith.

A la Sra. Chuy y a mi familia de toda la carrera de la casa de Aile, por su paciencia, amistad y cariño.

Al proyecto de DGAPA No. 102905 por hacer posible este trabajo.

A todos los que no menciono, pero que en mi corazón los
tendré siempre, colegas y amigos, muchas gracias.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	4
INTRODUCCIÓN.....	5
OBJETIVOS.....	7
I. ANTECEDENTES.....	9
II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	48
III. RESULTADOS Y DISCUSION.....	61
IV. CONCLUSIONES.....	85
ANEXOS.....	88
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
ABREVIATURAS.....	99

RESUMEN

En el presente trabajo se caracterizaron dos nuevos derivados anfífilos del oligo(p-fenileno vinileno) OPV, se determinó que forman películas de Langmuir y Langmuir Blodgett y además se optimizaron las condiciones en que se forman dichas películas, para ello se obtuvieron las isotermas Π -A, en conjunto con las imágenes de Microscopía de ángulo de Brewster BAM, mientras se formaba la monocapa en la interfase agua-aire.

Los compuestos cuya síntesis se reportó previamente⁵⁷ se caracterizaron usando las técnicas de análisis térmico DSC y TGA, Espectroscopía UV-Visible, IR-ATR y RMN ¹H. La morfología de las películas de Langmuir-Blodgett fue observada usando AFM. La homogeneidad del depósito de multicapas fue monitoreado por medio de Espectroscopía UV-Visible.

Se encontró que los compuestos anfífilos derivados del OPV forman películas de Langmuir y Langmuir Blodgett. Las monocapas en la interfase agua aire fueron reproducibles y estables. Los derivados conservaron sus propiedades al formar películas LB y los espectros UV-Visible mostraron una relación lineal entre la absorbancia y el número de capas, lo cual indica que el depósito fue homogéneo. Las películas depositadas en silicio fueron excitadas con luz UV y se observó un cambio conformacional que comprueba que las películas LB de los compuestos han conservado sus propiedades (fluorescencia) como se muestra en las imágenes de AFM.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, los derivados del poli (p-fenilenovinileno) PPV y del oligo(p-fenilenovinileno) OPV; han atraído un gran interés a nivel mundial en varias disciplinas debido a sus novedosas aplicaciones (sensores de gas^{11,33}, diodos emisores de luz LEDs^{28-30, 33, 37, 38, 48}). Esto se debe a que dicha familia de sistemas conjugados es estable en condiciones ambientales y presenta una alta conductividad eléctrica³², fotoconductividad⁴⁰, actividad óptica no lineal de tercer orden^{33,43,53} y electroluminiscencia⁴⁴.

Desde que se descubrió el fenómeno de electroluminiscencia (EL) en el PPV³³, nuevas aplicaciones se están explorando para los derivados orgánicos con fotoluminiscencia y electroluminiscencia, por ejemplo, en pantallas planas y celdas foto-ópticas.

El presente trabajo fue realizado con el objeto de aportar nueva información sobre el proceso de formación de monocapas de Langmuir y películas de Langmuir Blodgett de dos nuevos derivados anfífilicos del OPV, así como la optimización de las condiciones experimentales y el análisis de la morfología de las películas en la interfase agua aire y en soportes sólidos.

Como primer acercamiento se mostrará la caracterización de dichos compuestos mediante Espectroscopía de infrarrojo (IR-ATR), Resonancia magnética nuclear RMN, Espectroscopía UV-Visible, Calorimetría diferencial de barrido, DSC y Análisis termogravimétrico, TGA.

A continuación se mostrará la incorporación de dichos derivados en monocapas de Langmuir y en películas de Langmuir Blodgett, así mismo, se expondrá la caracterización de las películas usando las técnicas Espectroscopía UV-Visible, isothermas Π -A, Microscopía de fuerza atómica y Microscopía de ángulo de Brewster.

Quedará para un trabajo posterior el comprobar la eficiencia foto y electroluminiscente de las películas aquí formadas e incorporarlas en dispositivos de nanotecnología como celdas foto-ópticas y LEDs.

O B J E T I V O S

OBJETIVOS

- Caracterizar los nuevos derivados del oligo (p-fenilenovinileno) OPV mediante Espectroscopía de infrarrojo (IR-ATR), Resonancia magnética nuclear de hidrógeno RMN ^1H , Espectroscopía UV-Visible, Calorimetría diferencial de barrido DSC, y Análisis termogravimétrico TGA.
- Determinar si los compuestos forman películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.
- Optimizar las condiciones de formación de monocapas de Langmuir y la transferencia a sustratos de cuarzo y silicio.
- Caracterizar las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett mediante isothermas presión superficial - área molecular Π -A, Espectroscopía UV-Visible, Microscopía de fuerza atómica AFM y Microscopía de ángulo de Brewster BAM.

Capítulo I

A N T E C E D E N T E S

A N T E C E D E N T E S

1.1. Monocapas de Langmuir Blodgett	11
1.1.1. Trabajos pioneros en el campo.....	13
1.1.2 Técnica Langmuir Blodgett.....	15
1.1.2.1 Formación de una monocapa	17
1.1.2.2 Isotermas Presión superficial/Área.....	18
1.1.2.3 Depósito de películas	22
1.1.2.3.1 Tipos de soportes y su preparación.....	25
1.1.2.3.2 Eficiencia.....	25
1.1.3 Compuestos formadores de películas.....	27
1.1.3.1. Derivados del poli-(p-fenilenovinileno).....	28
1.2 Técnicas de caracterización	32
1.2.1 Espectroscopia de infrarrojo	32
1.2.2 Microscopía de ángulo de Brewster: BAM	37
1.2.3 Espectroscopia UV-Visible	39
1.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica: AFM	41
1.2.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	43
1.2.6 Calorimetría diferencial de barrido.....	45
1.2.7 Análisis Termogravimétrico	46

1.1. Monocapas de Langmuir Blodgett

En la actualidad, el interés en películas del espesor de unas moléculas (Monocapas de Langmuir o LB), va en aumento debido a la variedad de aplicaciones en sensores, pantallas, detectores, circuitos y componentes eléctricos, óptica y biológicamente activos a escala nanométrica, donde se necesita de una alta especificidad^{20, 24, 25}. Estas películas se emplean, por ejemplo, como modelo para entender el funcionamiento de las membranas biológicas, controles en la evaporación de fluidos, para estudios teóricos de interacciones moleculares, obtención de polímeros, materiales con propiedades ópticas no lineales, entre otros.

Es importante señalar que el término monocapa de Langmuir (o flotante) se refiere exclusivamente a aquella que se ha formado en la interfase agua-aire (e incluso la expresión también aplica para multicapas) y el término película de Langmuir-Blodgett (LB) se refiere a la capa o capas transferidas a un soporte sólido.

La formación de una monocapa en una interfase se debe a las fuerzas de cohesión presentes en toda sustancia, que mantienen unidas a las moléculas. En una interfase^a hay un exceso de energía porque las fuerzas que actúan en las moléculas en contacto con la otra fase no están en equilibrio. Una monocapa se forma cuando ciertos compuestos orgánicos se orientan en una interfase líquido-líquido o líquido-gas de forma que se reduzcan las repulsiones y así llegar al estado mínimo de energía libre.

Los compuestos que pueden formar este tipo de películas presentan un comportamiento anfifílico. Un compuesto anfifílico es aquel que cuenta con una cadena hidrofóbica (átomos de carbono que no son afines al agua) y un grupo hidrofílico o polar (afín al agua), como se muestra en la Figura 1.1.

^a La interfase es la zona de transición entre dos fases, tiene una composición y propiedades diferentes a aquellas de las fases que la formaron. Las interacciones que se presentan entre las moléculas de ambas fases determinarán el grosor de la interfase.

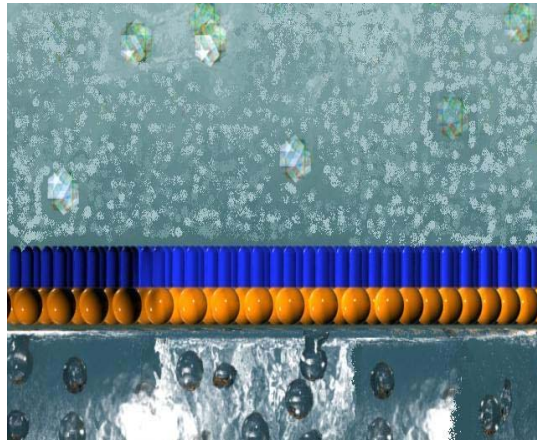


Figura 1.1. Orientación de un compuesto anfifílico en una interfase.

La fuerza que actúa en las moléculas de la interfase es la tensión superficial γ (ver anexo 1). Una sustancia es un tensoactivo (o formador de monocapas), cuando tienen un efecto en la tensión superficial, y la magnitud que cuantifica este cambio es la presión superficial:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1.1)$$

Donde:

γ_0 = Tensión superficial del líquido puro

γ = Tensión superficial de la superficie con la monocapa

La disminución en la tensión superficial ocurre por el cambio en la orientación de las moléculas de agua producido por los momentos dipolares del material que conforma la monocapa²⁰.

Importantes aportaciones al campo se han hecho desde la primera observación del fenómeno como se detalla en la sección 1.2, donde se hablará de la transferencia de las monocapas a soportes sólidos (películas LB).

1.1.1. Trabajos pioneros en el campo

Documentos históricos demuestran que el fenómeno de formación de monocapas era conocido por la antigua civilización babilónica (siglo XVIII AC) y se usaba como método de adivinación. Los primeros pasos hacia la comprensión del porqué ocurría el fenómeno fueron dados en 1774 cuando Benjamín Franklin escribió un artículo donde explicaba el experimento que hizo, que consistió en esparcir una pequeña cucharada de aceite en un ojo de agua para disminuir la agitación producida por el viento²³.

No fue sino hasta 1880 que Lord Rayleigh hizo investigación al respecto, y comenzó a plantearse la idea de que estas películas oleosas podrían tener un grosor del orden molecular. También planteó que la película disminuía la tensión superficial del agua y lo determinó cuantitativamente para el aceite de oliva.

En 1891, Agnes Pockels estableció las bases de la experimentación en monocapas y desarrolló el equipo necesario, ahora llamado cuba de Langmuir. La primera isoterma presión superficial-área Π -A, que sirve para caracterizar las monocapas, fue publicada por ella.

Irving Langmuir en 1915, estudiando compuestos puros, profundizó en los fenómenos que ocurrían a nivel molecular y la orientación de las moléculas en la superficie. Gracias a su trabajo, la investigación en este campo cobró nueva fuerza, y corroboró por fin, que las películas que producía eran del espesor de una molécula. Sus trabajos brindaron información acerca del tamaño y la forma de moléculas orgánicas cuando no había técnicas que lo permitieran.

Katharine Blodgett en 1919, demostró detalladamente como se podían depositar las monocapas en soportes para formar multicapas. Hizo trabajos muy completos del proceso de transferencia a sustratos y estudió en detalle las propiedades ópticas de las películas.

El desarrollo en el campo se detuvo debido a la Segunda Guerra Mundial, pero la versatilidad y el creciente número de aplicaciones de las películas LB han hecho de ésta técnica, que se discute a continuación, una herramienta de gran interés en los campos de frontera en la ciencia moderna.

1.1.2 Técnica Langmuir Blodgett

Una de las formas más novedosas de formar una película monomolecular es la técnica desarrollada por Irving Langmuir y perfeccionada después por Catherine Blodgett. La técnica consiste en la inyección de una cantidad conocida de compuesto anfifílico en una interfase agua-aire (u otras subfases) y después reducir el área disponible hasta obtener una película con un arreglo semejante a un cristal líquido; que se puede transferir a un sustrato sólido. Con esto se logra una película activa químicamente del espesor y arquitectura deseados.

Cuba de Langmuir

Este aparato consta de una base hecha de material hidrofóbico, generalmente Teflón^b, que está lleno con la subfase que puede ser agua, mercurio, glicerol, etilenglicol, entre otros²⁵. Cuenta con unas barreras móviles con las que se controla el área disponible en la superficie del agua y con ello la presión ejercida en la monocapa (Figura 1.2). La cuba usualmente es rectangular, pero también hay arreglos circulares con compresión radial. También hay cubas que cuentan con dos cámaras y se utilizan principalmente para depositar de forma simultánea dos compuestos diferentes.

^b Se usa teflón porque se puede lavar con agentes oxidantes fuertes sin dañarlo, garantizando así la limpieza del equipo.

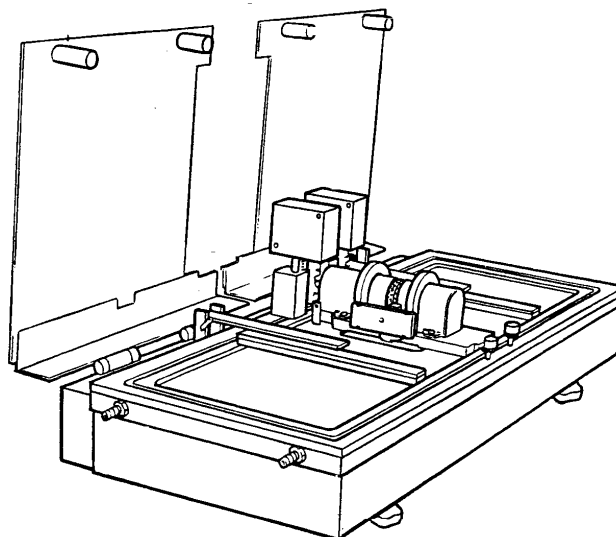


Figura 1.2. La cuba de Langmuir.

Las partes principales son: Cuba, barreras móviles, motor que mueve las barreras, sensor de presión superficial, motor que mueve el soporte del sustrato y el sistema programable para el desplazamiento del sustrato.

El agua es la subfase preferida ya que su tensión superficial es de 73 mN/m , que es un valor muy alto en comparación con otros líquidos a temperatura ambiente.

La tensión superficial se puede medir de dos formas, usando un plato de Wilhelmy o mediante la balanza de Langmuir²⁰.

El primero es un método absoluto. Las fuerzas que actúan en el plato (hecho de platino o papel filtro) se determinan mientras está parcialmente inmerso en la subfase. Las fuerzas que actúan en el plato, como la gravedad, la tensión superficial y las fuerzas de cohesión del agua; se determinan mediante una electrobalanza de gran sensibilidad. Ya que el ángulo de contacto varía cuando lo cubre el material formador de película, se debe usar un plato limpio para cada experimento. Si la monocapa es muy rígida puede haber errores en la determinación de la tensión superficial.

El segundo método es una medición diferencial. La subfase pura se separa de la que está cubierta por la monocapa mediante un flotador que está conectado a una balanza, que mide las fuerzas que actúan en el mismo (para mayor detalle revisar anexo 2).

Las principales fuentes de error al medir la presión superficial son las impurezas que se desprenden de la cuba, las impurezas en la subfase, la solubilidad del material formador de película, el cambio de nivel de la subfase por evaporación, el goteo a través de las barreras y las variaciones en la cantidad de material depositado. Dichos errores se ven reflejados en transiciones de fase confusas y baja reproducibilidad de las isothermas Π -A²⁵.

La estabilidad de una monocapa de Langmuir dependerá de la naturaleza del compuesto, las condiciones del experimento y otros factores, como se detalla en la siguiente sección.

1.1.2.1 Formación de una monocapa

Para formar una monocapa se coloca una cantidad conocida del material anfifílico^c en un solvente volátil e insoluble en agua. Si el compuesto no es soluble en agua, la solución se esparce rápidamente hasta ocupar toda el área disponible. Una vez que se ha evaporado el disolvente, se comprime la monocapa usando las barreras móviles, logrando así orientar a las moléculas.

^c La cantidad debe ser calculada para formar una capa de espesor monomolecular.

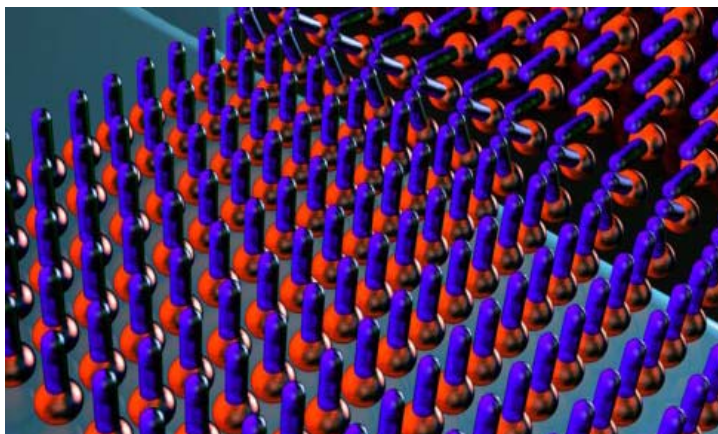


Figura 1.3. Formación de una monocapa de Langmuir

Consideraciones para lograr una buena película

Además de las consideraciones ya mencionadas para evitar errores en la medición de la tensión superficial, se debe procurar que el material formador de película sea lo más puro posible, insoluble en agua y que el peso de la muestra sea determinado con precisión. En cuanto a los factores ambientales, la temperatura debe mantenerse constante, el aire debe estar libre de solventes y otros contaminantes, y se debe evitar toda fuente de vibración. La pureza de los solventes utilizados debe ser garantizada ya que aún en trazas (ppm), la presencia de contaminantes con actividad superficial puede modificar sus propiedades al mezclarse en la monocapa.

1.1.2.2 Isotermas Presión superficial/Área

A medida que la monocapa de Langmuir se comprime, sufrirá varias transiciones de fase, las cuales se manifiestan en la isoterma Π -A. En concreto, una isoterma Π -A es la representación gráfica del cambio en presión superficial en función del área disponible para cada molécula en la superficie de la subfase (análogo a una isoterma Presión-Volumen para un gas, líquido o sólido). Se hace en condiciones de pseudo equilibrio, con compresión continua de la monocapa mientras se monitorea la presión superficial.

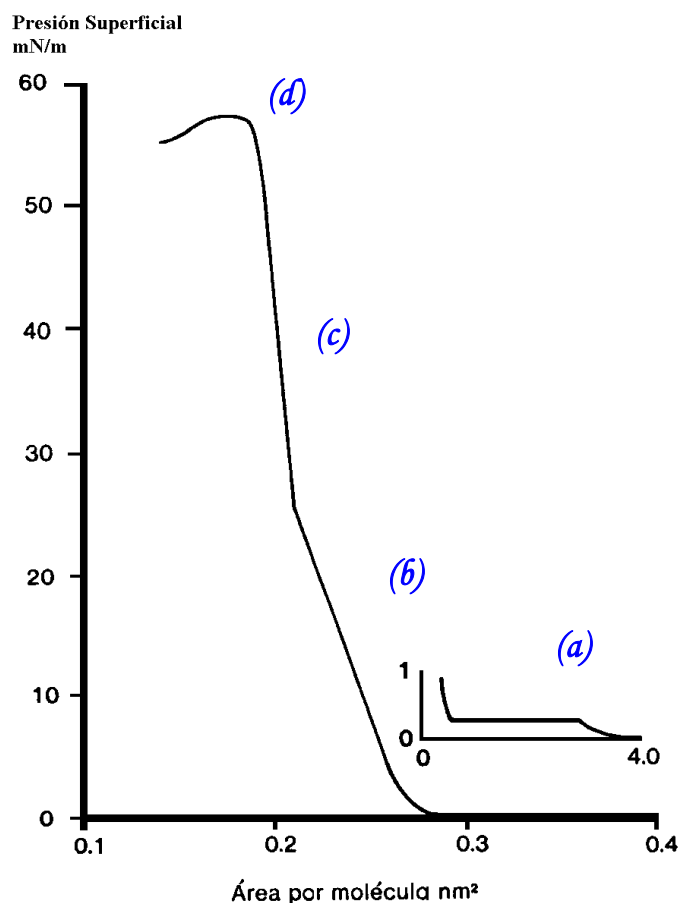


Figura 1.4. Isotherma Π -A del ácido esteárico²⁵ (ver texto).

Una isoterma típica se puede ejemplificar con la del ácido esteárico (Figura 1.4). La isoterma Π -A proporciona información valiosa sobre cómo se está formando la monocapa, el área que ocupa, las fases presentes, el colapso, la compresibilidad, la estabilidad de la monocapa, la orientación de las moléculas, transiciones de fase y transformaciones conformacionales²³. La razón de que se presenten distintas fases a lo largo del proceso de formación de la monocapa es que la conformación a nivel molecular cambia a medida que las interacciones entre los grupos polares y no polares se van modificando.

Una discontinuidad en la pendiente de una isoterma esta siempre asociada con la aparición de una fase nueva:

(a). *Fase gaseosa*. A grandes áreas, el anfifilo se comporta como un gas bidimensional, ya que casi no hay interacciones y por lo tanto, la presión superficial casi no cambia.

(b). *Fase Expandida*. Debido a la compresión, la distancia entre moléculas disminuye, comportándose como un líquido.

(c). *Fase Condensada*. A mayor compresión se llega a la región de sólido o cristal. Hay un alto empaquetamiento y todas las moléculas están orientadas verticalmente.

(d). *Colapso*. El espacio es tan reducido que ocurre el colapso de la monocapa (sobreposición de capas). La presión en que se presenta la transición de una monocapa a multicapas, es la presión de colapso. El colapso puede ser irreversible o reversible. Esto se ve en la isoterma como una meseta o una rápida disminución de la presión superficial. Depende también de la velocidad de compresión.

Otras fases que pueden ser apreciadas en algunas isotermas son líquido expandido, líquido condensado, intermedio y sólido condensado. Los factores que influyen en la forma de las isotermas son:

Por las condiciones experimentales

- Temperatura (se modifican los cambios de fases)
- Tiempo de evaporación del disolvente (afecta la estabilidad de la monocapa)

Por la estructura molecular

- Longitud de la cadena hidrofóbica (afecta la solubilidad)
- Tipo de grupos funcionales presentes
- Conformación molecular

Estabilidad de la monocapa

Una forma de saber qué tan estable es la monocapa consiste en hacer curvas de histéresis^d. Para obtener una curva de histéresis (ver Figura 1.5), la monocapa se comprime a una determinada presión superficial y área y luego se expande al estado original cierto número de veces, para saber que tanto cambia la isoterma.

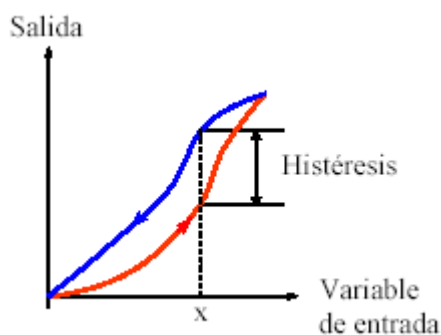


Figura 1.5. Curvas de histéresis.

Otra forma de monitorear la estabilidad es midiendo la viscosidad de la película (que depende del peso molecular del anfifilo, el sustrato, el empaquetamiento y del orden de la monocapa). Este parámetro nos proporciona información acerca de las diferentes fases en la isoterma, y permite distinguir con mayor claridad donde se encuentran las regiones sólida o líquida. También puede servir como referencia para realizar el depósito.

^d Diferentes recorridos de ida y de vuelta. La histéresis se define como la máxima diferencia en la medida dependiendo del sentido en el que se ha alcanzado.

1.1.2.3 Depósito de películas

La monocapa puede ser transferida por dos métodos, el de sumergido vertical y horizontal. A continuación se muestra el método horizontal.

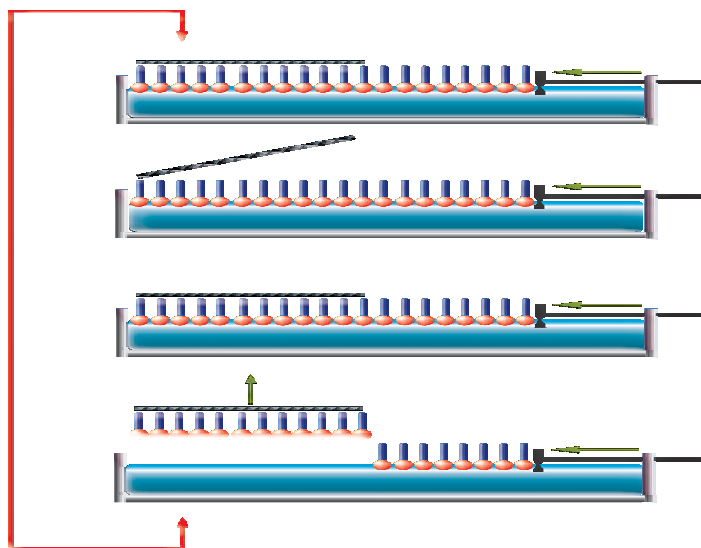


Figura 1.6. Depósito horizontal.

El depósito horizontal (método de Schaefer), consiste en colocar el soporte sobre la monocapa de Langmuir. Luego se levanta el sustrato con la monocapa uniformemente adherida. Este tipo de depósito se utiliza con películas muy rígidas.

El depósito vertical es el más común, consiste en sumergir o elevar el sustrato en la subfase mientras se mantiene la presión superficial constante para que se deposite la película. La velocidad de inmersión del sustrato para el depósito depende de la razón a la que se transfiere la película al sustrato, generalmente es 1mm/s. Si la viscosidad de la monocapa es muy alta, el depósito se dificulta, mientras que otros materiales se pueden depositar a velocidades de hasta 1cm/s^{24} .

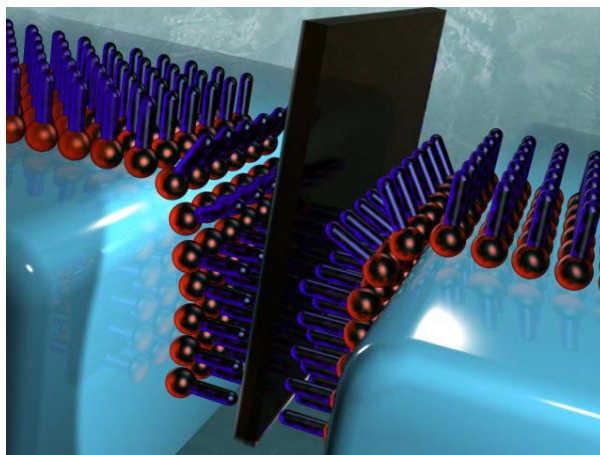


Figura 1.7. Depósito vertical

Tipos de depósito

El depósito puede ser de tipo Y, X o Z. Se dice que es de tipo Y cuando la transferencia de la película se hace durante la inmersión y el ascenso. Éste es un arreglo centrosimétrico, ya que en cada paso varía el carácter del soporte, de hidrofóbico a hidrofílico y viceversa (ver Figuras 1.8 y 1.9). Éste es el arreglo más estable para un depósito²⁷.

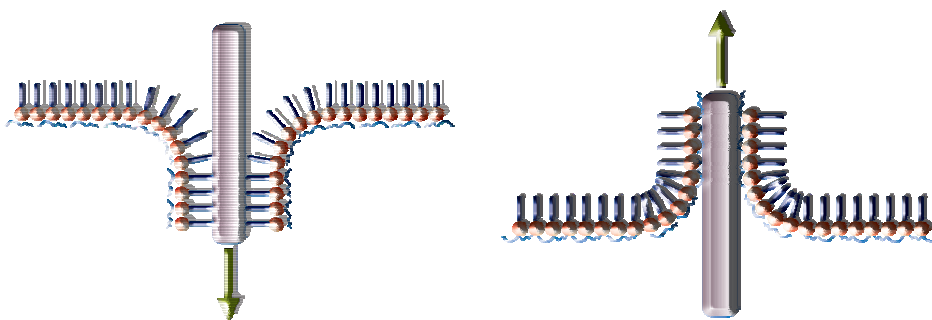


Figura 1.8. Formas de depósito

El depósito de tipo X ocurre durante la inmersión y el de tipo Z cuando sólo se hace durante el ascenso. Usualmente, si se trata de un soporte hidrofóbico, el depósito se hará durante la inmersión (tipo X); y en el caso de que se tenga un soporte hidrofílico, el depósito será durante el descenso (tipo Z).

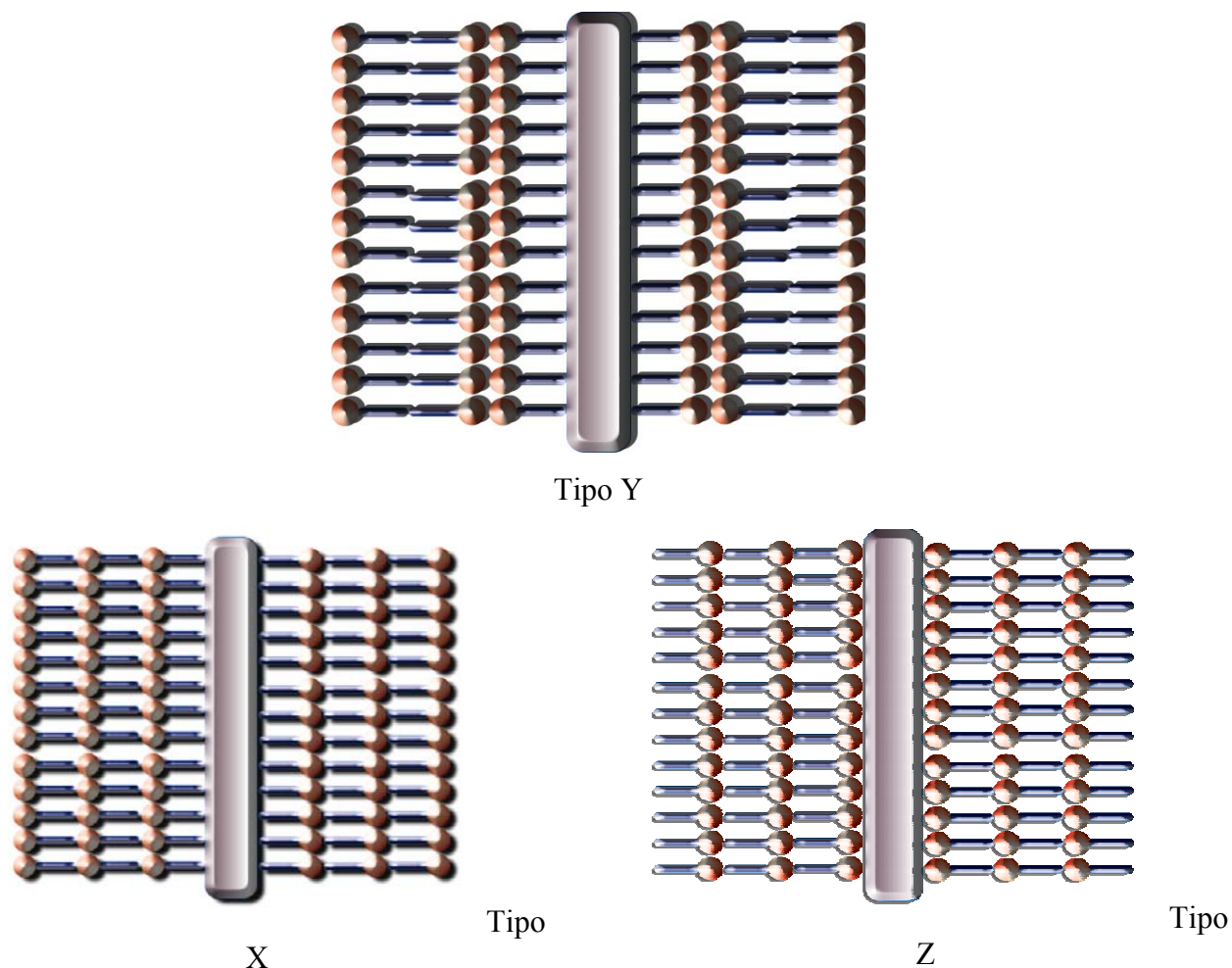


Figura 1.9. Tipos de depósito

Independientemente del tipo de depósito realizado, es posible que la película tenga una orientación diferente. Esto dependerá de qué arreglo sea más estable e incluso, de las condiciones en que se realiza el depósito, como la velocidad de depósito²⁵.

1.1.2.3.1 Tipos de soportes y su preparación

El sustrato puede ser hidrofóbico o hidrofílico, dependiendo del tipo de arreglo deseado. El tipo de sustrato a elegir también está en función de la técnica de caracterización que se vaya a emplear. En general, los soportes de cuarzo y vidrio (tipo hidrofílico) se utilizan para técnicas de espectroscopia de transmisión. Otros sustratos hidrofílicos están hechos de Al, Cr, Si, Al₂O₃ /Al y Au. Este último, por estar libre de óxido es preferido para espectroscopia de reflexión.

La limpieza del sustrato u otro tratamiento previo puede mejorar la calidad del depósito²⁵. Diversos tratamientos de limpieza se usan ampliamente, como frotar los sustratos de silicio con una solución piraña (peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico 30/70 v/v) para obtener una superficie libre de SiO₂²³. Otro tratamiento muy común consiste en cambiar el carácter hidrofílico de un sustrato a hidrofóbico, como se hace al frotar el cuarzo con estearato férrico ([CH₃(CH₂)₁₆COO]₃Fe). La forma más simple de saber si un sustrato es hidrofílico o hidrofóbico es dejar caer una gota de agua, si ésta lo moja, es hidrofílico. Cuando el sustrato es hidrofóbico se forman gotas esféricas (para disminuir el ángulo de contacto).

1.1.2.3.2 Eficiencia

Usualmente el depósito se realiza cuando la monocapa se encuentra en la región sólida, ya que si se hace en una región expandida, el depósito no es homogéneo.

La calidad de la película LB se puede conocer mediante los parámetros factor de transferencia TR (que idealmente debe ser 1), la velocidad del depósito, así como el pH de la subfase. Para aumentar la estabilidad antes del depósito es recomendable usar iones en la subfase, estos pueden ser mono, di y trivalentes. La adición de iones (normalmente divalentes) en la subfase produce la formación de la sal ácida, lo que aumenta la estabilidad de la monocapa y el depósito de la película²³.

Una vez que se ha hecho el depósito se debe esperar a que se seque la película antes de realizar más depósitos. Esto permite que se evaporen las moléculas de agua que pudieron haber quedado entre las moléculas del compuesto de interés. Se pueden hacer múltiples depósitos en el mismo soporte (multicapas) y es común ver reportes de películas de hasta cientos de capas^{20,23,25}.

Cuando la monocapa está depositada en un soporte, las propiedades cambian²⁰, la molécula se puede reorganizar para que el arreglo sea más estable. Por ello es necesario utilizar técnicas que nos den información sobre la conformación real de la película, como se verá en la sección 2.

1.1.3 Compuestos formadores de películas

Tradicionalmente, se han utilizado los ácidos grasos como formadores de películas, pero ya se ha logrado extender esta aplicación a polímeros^{1, 2, 7, 22}, fulerenos^{8, 9, 12, 16, 17, 31}, diacetilenos^{18, 19, 21, 22}, dendrímeros¹⁶, tensoactivos^{3-6, 10, 13-15} entre otros.

Para formar una monocapa debe haber un balance entre los efectos opuestos de atracción del grupo polar hacia el agua así como la repulsión de la parte hidrofóbica que evita la solubilidad en la subfase. En la estabilidad de una monocapa influyen la polaridad, el tamaño y la forma de la molécula, así como las interacciones del agua con el compuesto. En el trabajo de Ulman²³ (1991) se muestra cómo la estabilidad de la monocapa se ve afectada en función del grupo hidrofílico presente en la molécula.

Ácidos grasos

Los ácidos grasos son los tensoactivos estudiados más ampliamente con la técnica LB, ya que están disponibles en forma pura y son los compuestos anfífilicos por excelencia. Un ácido graso (Figura 1.10) está formado por una cadena lineal saturada C_nH_{2n+1} y un grupo ácido carboxílico terminal. Si el valor de n es muy pequeño, el compuesto se disolverá en la subfase.

La hidrofobicidad (y por lo tanto la rigidez) de toda la molécula aumentará proporcionalmente con el valor de n y la solubilidad disminuirá proporcionalmente. Ambos efectos repercutirán directamente en la estabilidad de la monocapa.

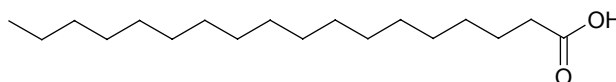


Figura 1.10. Molécula de Ácido Esteárico

1.1.3.1.1 Derivados del poli-(p-fenileno)vinileno)

La fluorescencia es el fenómeno físico mediante el cual ciertas sustancias absorben energía emitiéndola en forma de luz o de otro tipo de radiación electromagnética. A diferencia de la fosforescencia, la fluorescencia tiene lugar únicamente mientras dura el estímulo que la provoca, desapareciendo ambos simultáneamente.

Los compuestos que presentan esta propiedad, cuentan con enlaces conjugados y grupos terminales muy polares, al ser estimulados con fotones de una determinada longitud de onda (λ), denominada de absorción o excitación, emiten otro fotón de mayor valor de λ ; por lo que presentan absorción óptica en la región UV y/o visible. Las monocapas formadas por este tipo de compuestos suelen ser muy estables ya que hay fuertes interacciones electrostáticas entre las moléculas del agua y las de la monocapa.

Sistemas π conjugados

Un sistema π conjugado es aquel en el que se presentan dobles enlaces alternados (Figura 1.11). Esto permite un flujo constante de electrones en resonancia (debido a la deslocalización de la densidad electrónica asociada a los orbitales p), lo que le confiere propiedades como alta conductividad. Uno de los sistemas más estudiados es el poli (p-fenileno)vinileno PPV y sus derivados³³. Cuando las cadenas tienen pocas unidades (fenileno)vinileno se les llama oligómeros. Éste trabajo se ha enfocado sobre dos nuevos derivados del oligo (fenileno)vinileno OPV, que se denominarán en adelante como en MGNOH para el dialcohol y MGNCOOH para el diácido. Las estructuras se muestran en la sección 2.1.2.

El poli (p-fenilenovinileno) o PPV

El poli (p-fenilenovinileno) o PPV (ver Figura 1.11), es un polímero de gran interés porque una vez que se le ha dopado^{26,42} (introducir impurezas), presenta una alta conductividad eléctrica³², fotoconductividad⁴⁰, gran actividad óptica no lineal de tercer orden^{33, 43,49-51, 53} y electroluminiscencia^{44,47}. Desde que el grupo de Cambridge³³ reportara la capacidad de los derivados del PPV en 1990 para ser empleados en LEDs (Diodos Emisores de Luz)^{28-30, 37-38}, la investigación alrededor de los derivados, materiales compuestos y copolímeros del PPV ha ido en aumento.

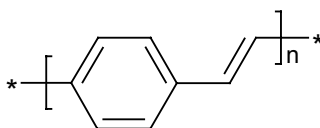


Figura 1.11. Estructura del poli (p-fenilenovinileno).

Diferentes rutas se han desarrollado para la síntesis del PPV y sus derivados, pero se distinguen tres principalmente: síntesis de un precursor, derivación de cadena lateral y polimerización *in situ*.

El método más común se basa en la síntesis de precursores solubles, que pueden ser transformados en películas mediante un paso de eliminación térmica, química (reacciones redox) o fotoquímica^{12, 35, 52}.

El método de cadena lateral consiste en la polimerización de un monómero altamente sustituido, a un polímero conjugado soluble que se puede laminar sin necesidad de llevar a cabo el paso de eliminación. A este tipo pertenece la ruta de polimerización de Gilch^{41, 44-46} (que es útil cuando se desea obtener un derivado de alto peso molecular y buena estabilidad térmica), la reacción de Wittig, el método Wessling-Zimmerman y la reacción de Heck⁵³.

Al tipo de polimerización *in situ* pertenece la condensación de McMurry⁵³, la electroreducción⁵³ y polimerización por deposición de vapor³⁵.

Propiedades del PPV

Las películas de PPV presentan una morfología lamelar suave y 50% de cristalinidad^{44, 55}. Las propiedades mecánicas de las películas de PPV son anisotrópicas y dependientes del grado de orientación molecular⁵⁴. Los cristales miden 5 nm aproximadamente. La estructura del PPV puede ser descrita por una celda unitaria monoclinica⁵³ con los parámetros de red: $a = 0.80$ nm, $b = 0.60$ nm, c (ejes de cadena) = 0.66 nm, $\alpha = 123^\circ$, ángulo de ubicación = 50° y ángulo dihedral de aproximadamente 10° .

El PPV cuenta con una transición óptica de baja energía (2.4 eV), altas afinidades electrónicas y potenciales de ionización bajos. Las bandas de absorción del espectro de PPV son 6.12, 5.06 y 3.09 eV (para mayor detalle consultar el trabajo de Obrzut⁵⁶ et. al. (1987)). Los procesos de fotoexcitación del PPV que le confiere aplicaciones potenciales en optoelectrónica se detallan en el trabajo de Gagnon³⁶ et. al. (1984) y Olivati⁴⁴ et. al. (2003).

El PPV es insoluble en los solventes orgánicos comunes, lo cual limita la síntesis, el análisis y las aplicaciones del mismo³⁵. Es por esto que se busca funcionalizar al PPV para obtener derivados que produzcan la respuesta deseada y magnificar las propiedades del PPV; por ejemplo, ajustar la diferencia de energía de transición HOMO-LUMO^e para mejorar la eficiencia electroluminiscente (EL)^{26, 39, 42}, como se mostró en el trabajo de Wang y colaboradores, por la inserción de un éter cíclico lateral al PPV²⁹.

^e HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital. LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

Liao y Pang (2002)²⁸ proporcionan un estudio detallado del efecto producido en la banda de emisión del derivado de PPV por la introducción de grupos espaciadores, enlaces de carbono no conjugados, e introducción de grupos en posición meta del fenileno; lo cual aumenta las eficiencias foto (PL) y electroluminiscentes (EL)⁴⁶.

Aplicaciones

La aplicación comercial pionera en la industria de los fotoconductores orgánicos como el PPV fueron las fotocopiadoras e impresoras. Desde que se descubrió el fenómeno de electroluminiscencia (EL) en el PPV, nuevas aplicaciones se están explorando para los derivados orgánicos con fotoluminiscencia y electroluminiscencia, por ejemplo, en pantallas planas. Entre estos, los derivados del PPV presentan las ventajas de tener un menor costo, alta flexibilidad, ser fáciles de procesar y diseñar, así como facilidad para formar láminas que cubran áreas grandes^{34,41}.

Es posible establecer el color de la emisión **EL** controlando la conversión del derivado o funcionalizando el polímero. Por otra parte, la vida útil de los equipos poliméricos depende en gran medida de la electro y fotoestabilidad del compuesto, lo cual es prometedor en los materiales compuestos⁴¹ y los derivados del PPV^{42,48}.

Otras aplicaciones potenciales de los derivados del PPV son como sensores de gas^{40, 48} Celdas fotovoltaicas, transistores de efecto de campo, LEDs (en Tang 2005 se detalla la construcción de un típico LED), diodos Schottky^{43, 53}. Los derivados del PPV, también representan una alternativa para obtener dispositivos de nanotecnología, particularmente celdas foto-ópticas⁴⁶.

1.2 Técnicas de caracterización

Hay una gran cantidad de técnicas novedosas que pueden ser de gran utilidad para entender mejor lo que ocurre con la película a nivel de organización y orientación. A continuación se detalla el principio de funcionamiento de aquéllas que se han contemplado en el presente trabajo. Es importante hacer uso de estas técnicas para optimizar las condiciones en que se forman las monocapas y así éstas serán más eficientes en la aplicación deseada.

1.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

Los compuestos que absorben la radiación infrarroja (número de onda^f entre 600 y 4000 cm⁻¹) lo manifiestan mediante movimientos vibratorios de los enlaces (cambios en el momento dipolar). Así es posible determinar la presencia de grupos funcionales por los movimientos de flexión y deformación (simétricos o asimétricos) de sus enlaces. También es posible conocer el grado de ionización, la orientación y puentes de hidrógeno de las moléculas; así como para monitorear cambios químicos y estructurales en monocapas²⁴.



Figura 1.12. Algunos tipos de movimientos vibratoriales.

Los movimientos de compresión y expansión de un enlace se pueden representar con la Ley de Hooke. La energía asociada al movimiento vibratorio está dada por:

$$E_v = h \nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (1.2)$$

Donde:

h = Constante de Plank

ν = frecuencia de la radiación

ν = número cuántico de vibración.

^f El número de onda (ν) es el inverso de la longitud de onda.

Una molécula de n -átomos tiene $3n-5$ tipos de vibración si es lineal (si todo el conjunto se mueve con la misma frecuencia, oscilación y fase) y $3n-6$ si no lo es. En general, no es toda la molécula quien responde a la absorción de la radiación. Si un grupo terminal X es pesado con respecto al grupo que está unido, se tendrá una vibración o conjunto de vibraciones características a cierta longitud de onda representativas del grupo funcional X e independiente del resto de la molécula²⁴.

Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
-OH	3600
-NH ₂	3400
=CH ₂	3030
-CH ₃	2960 (flexión asimétrica) 2870 (flexión simétrica) 1460 (deformación asimétrica) 1375 (deformación simétrica)
-CH ₂ -	2920 (flexión asimétrica) 2850 (flexión simétrica) 1470 (deformación)
>C=O	1750-1600
>C=C<	1650

Tabla 1.1. Números de onda de algunos grupos funcionales.

Cuando hay un fuerte acoplamiento entre los movimientos vibratorios de una molécula (vibraciones estructurales), se genera toda una serie de bandas en la región por debajo de los 1600 cm⁻¹, que son únicas para cada molécula, por lo que se le conoce como región de huella digital²⁴.

La absorción de un haz de infrarrojo va a depender de la orientación del campo eléctrico y de la transición del momento dipolar. Solo el componente de la radiación en la dirección del momento dipolar producirá la vibración. Si p es paralelo al campo eléctrico, hay absorción de infrarrojo.

$$I \propto \left| p \circ \vec{E} \right|^2 \quad (1.3)$$

Donde:

I = Intensidad de absorción de la radiación
p = Momento dipolar de transición

\vec{E} = Vector de campo eléctrico

Como las concentraciones del material formador de película son bajas, la absorción de radiación es baja. La polarización de la radiación incidente también puede mejorar la sensibilidad a la superficie^{24, 25}.

El método ATR (*Attenuated Total Reflection*) aumenta la sensibilidad a la interfase depositando la película LB en un cristal de transmisión de IR (Si, Ge, ZnSe) y mediante un sistema de reflexión múltiple.

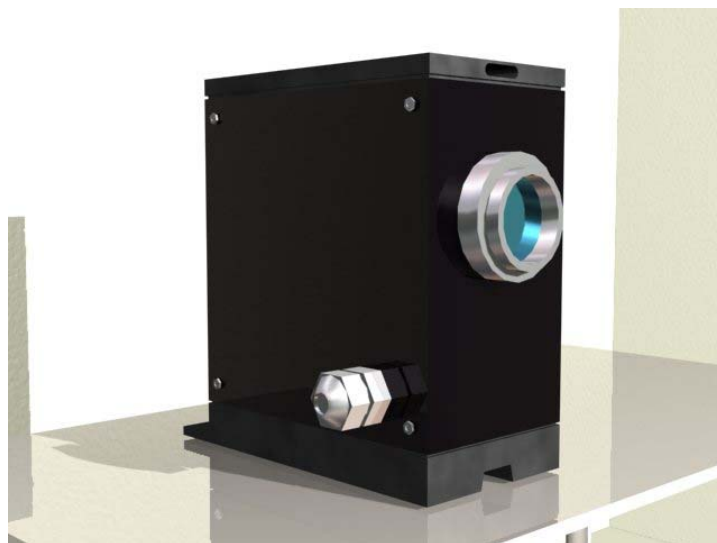


Figura 1.13. Accesorio de ATR

Esta es una variante de IR del tipo transformada de Fourier. En la Figura se muestra el arreglo para una medición típica de ATR. Se toma un espectro del haz incidente (para las dos componentes polarizadas s y p). Hay un polarizador de ángulo de Brewster giratorio de germanio frente al haz de IR (área transversal de 1cm^2 , con lo que cubre toda la cara C), frente al cristal de transmisión (Figura 1.14).

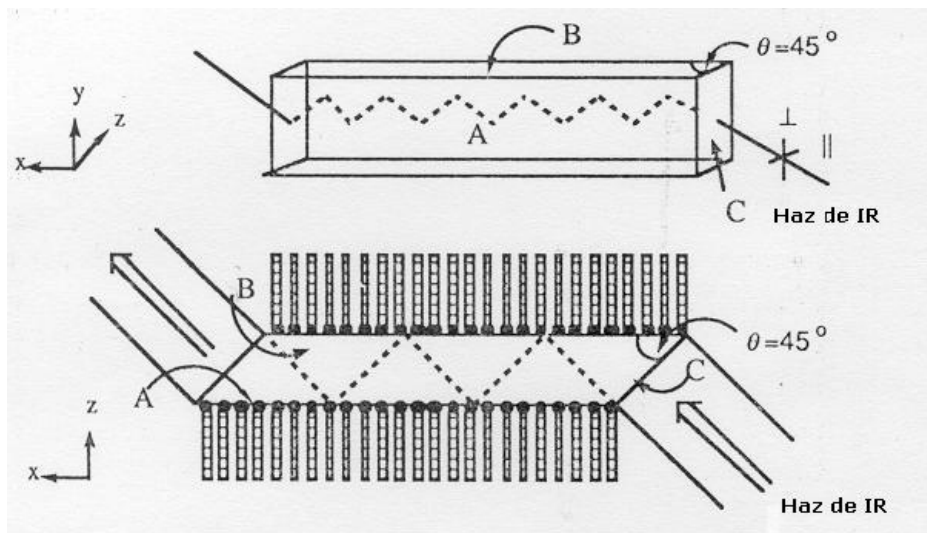


Figura 1.14. Arreglo óptico para mediciones de ATR²³

La absorbancia es proporcional a la fracción cubierta del área total (caras A y C). Todas las caras del cristal están cubiertas con la monocapa, sin embargo, siendo la contribución de las caras C poco significativas y no existiendo diferencias de transición, se puede decir que sólo las caras A contribuyen a la reflexión.

El Coeficiente dicróico D^{g} , se determina según la orientación de las moléculas en la monocapa. Para los diferentes cristales de ATR toma los valores de: $D = 1.223$ (Ge), 1.211 (Si), 1.153 (ZnSe).

^g Algunos minerales transparentes presentan dos colores diversos, dependiendo de la relación transparencia-reflexión del sistema, o coeficiente dicróico.

El ángulo ϕ es el ángulo que se forma entre el momento dipolo de transición M y la normal de la superficie. $0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$

Si el cristal es de seleniuro de cinc (ZnSe), $\phi = 45^\circ$ (para los equipos Perkin-Elmer), y hay doce reflexiones. La profundidad de penetración d_p , está dada por:

$$d = \frac{\lambda/n_c}{2\pi[0.25 - (n_s - n_c)^2]^{1/2}} \quad (1.4)$$

Donde:

λ = Longitud de onda en (mm)

n_c = Índice de refracción del cristal

n_s = Índice de refracción de la muestra

La longitud de paso efectiva EPL para ATR se define:

$$EPL = 12 \times d_p \quad (1.5)$$



Figura 1.15. Equipo IR-ATR

1.2.2 Microscopía de ángulo de Brewster: BAM

BAM es una técnica no destructiva que permite el análisis *in situ* de las monocapas de Langmuir en las interfaces sólido/gas o líquido/gas. El fundamento teórico se esquematiza en la siguiente Figura.

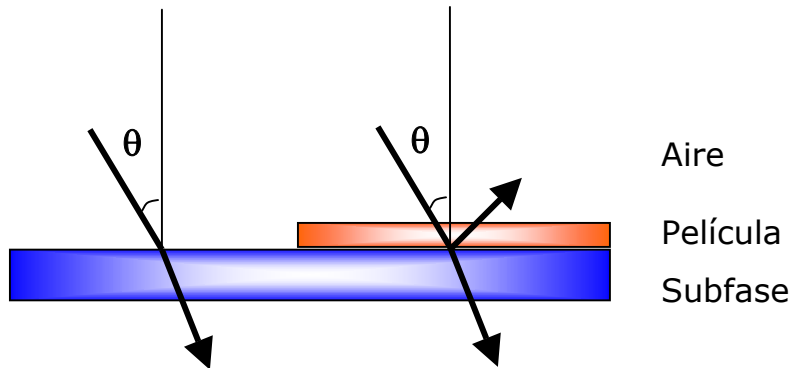


Figura 1.16. Reflexión de luz p-polarizada en una monocapa de Langmuir

Cuando en la interfase el índice de refracción cambia vertiginosamente, y la polarización es de tipo p (el campo eléctrico está en el plano de incidencia), la reflectividad desaparece en el ángulo de Brewster θ . La polarización máxima se da cuando el haz incidente y el reflejado son perpendiculares.

$$\tan \theta = \frac{\eta_{agua}}{\eta_{aire}} \quad (1.6)$$

Donde:

η = índice de refracción de la fase correspondiente.

La presencia de la monocapa cambia las propiedades ópticas del sistema, por lo que una cantidad de la luz incidente es reflejada con un estado de polarización que puede ser diferente a aquella del haz inicial. La luz reflejada puede ser fácilmente registrada en un detector y expresada en imágenes.

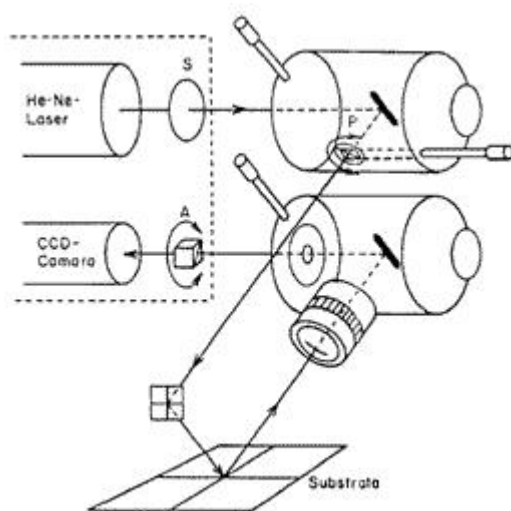


Figura 1.17. Esquema del equipo BAM. El haz (luz polarizada Ne) incide en la muestra a un ángulo aproximado de 53.1° . El haz reflejado es analizado y transformado en imágenes.

Un microscopio de ángulo de Brewster se compone de una fuente de luz (láser), dos filtros polarizantes (uno para polarizar el haz de luz antes de la deflexión y otro para analizar la polarización de la parte reflejada) y un detector de luz (cámara). El microscopio se adapta a un equipo de LB y se coloca sobre una base especial para evitar las vibraciones.



Figura 1.18. Equipo BAM acoplado a la cuba de Langmuir.

Todo tipo de compuestos orgánicos anfífilos que formen LB pueden ser observados en el momento en que la monocapa se forma mediante esta técnica que es sensible al espesor, a la densidad de la superficie y distingue dominios en la monocapa (también permite el estudio de la formación de multicapas). A mayor grado de compresión de la película, la intensidad del haz reflejado es mayor. A medida que se acerca al punto de colapso, el contraste disminuye ya que la estructura se va perdiendo. En el trabajo de Vollhardt y colaboradores (2000) se hace un análisis detallado de las transiciones de fase de monocapas de Dodecanol en la interfase agua aire mediante ésta técnica.

1.2.3 Espectroscopia UV-Visible

El objetivo de la Espectroscopía UV/Visible es medir la longitud de onda del máximo de absorción y la intensidad de esta absorción de una muestra. La Espectroscopía UV-Vis permite detectar la presencia de compuestos cromóforos, se aplica a moléculas orgánicas, iones inorgánicos o complejos en disolución y moléculas que presentan conjugación, dobles y triples enlaces.

La espectroscopia UV aporta información sobre la agregación y las interacciones intermoleculares. Una de las ventajas que ofrece esta técnica es que hace posible el análisis *in situ* y además, el agua no absorbe en esta región del espectro (de suma importancia en el caso de las monocapas de Langmuir, donde la razón del volumen subfase/monocapa es muy grande).

La gama espectral UV-Visible es aproximadamente de 190 a 900 nm, para los espectrofotómetros típicos comerciales. El límite inferior es la absorción de longitudes de onda UV menores de 180 nm por gases atmosféricos. La fuente luminosa es generalmente una lámpara de descarga de deuterio para mediciones UV y una lámpara de halógeno de tungsteno para mediciones en la región del visible y cercano IR. Los

instrumentos cambian lámparas automáticamente explorando entre el UV y la región del visible. Las longitudes de onda de estas fuentes luminosas continuas son dispersadas típicamente en una rejilla holográfica por uno o dos monocromadores (para que el haz incidente tenga una longitud de onda definida). Los diseños de espectrómetro y componentes ópticos son optimizados para rechazar la luz de fondo, que es uno de los factores restrictivos en medidas cuantitativas de absorbancia. El detector puede ser un fotodiodo, un fototubo o un fotomultiplicador.



Figura 1.19. Equipo de espectroscopia UV-Visible. El equipo consiste en una lámpara incandescente de tungsteno, un monocromador, un fotómetro (divide el haz), celdas de muestra y de referencia; y detector del haz transmitido.

El trabajo de Alekseev²¹ y colaboradores (2000) muestra un estudio de películas de diacetilenos modificados, donde se hace el seguimiento de la polimerización de la película mediante espectroscopia UV-Visible *in situ*. Por otra parte, el estudio de Gao³¹ y colaboradores (2005) muestra que la absorbancia es proporcional a la cantidad de material depositado en un sustrato, con lo que es posible hacer un seguimiento de la eficacia del depósito de multicapas mediante espectroscopia UV-Visible, como se probó para películas LB de fulerenos anfífilicos.

Otros ejemplos de trabajos donde se ha empleado esta técnica para la caracterización de películas LB son: Tachibana et. al. (2001)¹², Wu et. al. (2002), Kang et. al. (2005)⁴⁸, Tang et. al. (2005)⁴¹, Yang et. al. (2005)⁴⁰ y Li et. al. (2000)⁴².

1.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica: AFM

La técnica de microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy) AFM, se usa para obtener información sobre morfología, tamaño y forma de dominios, la heterogeneidad de los agregados, fases y coexistencia de éstas; así como el comportamiento en el punto de colapso de la monocapa. Las imágenes topográficas que se pueden obtener con este dispositivo van de la escala atómica a la micrométrica.

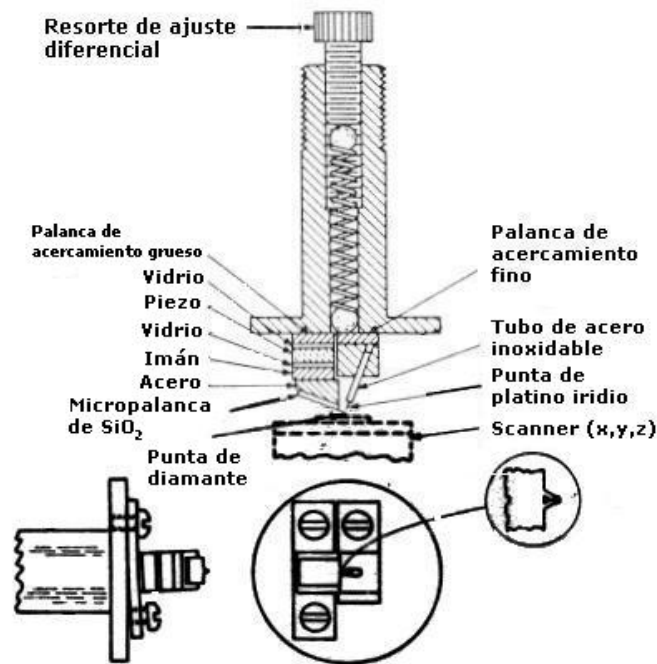


Figura 1.20 Esquema del equipo de AFM.

En esta técnica la muestra es barrida por un detector con punta de diamante montado en un resorte menor a 1mm. La interacción entre los átomos del detector y de

la muestra produce fuerzas de atracción o repulsión que desvían el resorte (ver Figura 1.21).

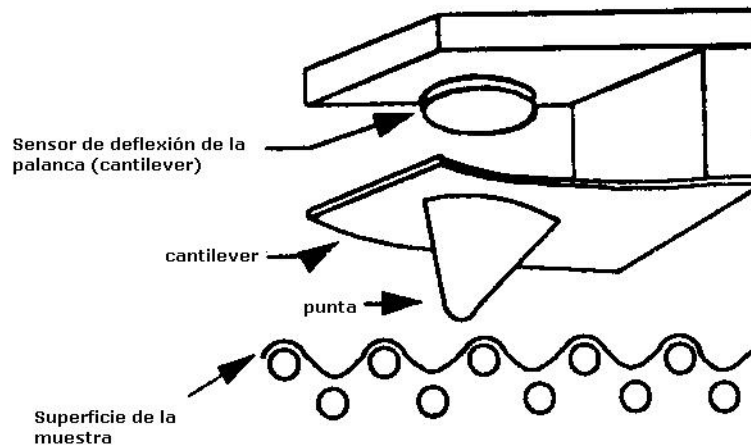


Figura 1.21. Esquema del equipo de AFM. La punta del sensor es desplazada sobre la muestra siguiendo una trayectoria horizontal con desplazamientos periódicos en la dirección y para cubrir toda la muestra y obtener así la imagen topográfica.

La desviación del resorte es monitoreada mediante la detección del rayo láser reflejado hacia un fotodiodo. El rayo láser proviene de un espejo en la parte posterior del cantilever. La señal del fotodiodo se envía a un circuito de control por retroalimentación que modifica el voltaje aplicado. Así, la muestra se moverá verticalmente acorde a la reflexión del cantilever. Como las fuerzas implicadas son muy pequeñas (siempre menor a 10^{-8} N), no hay peligro de que se dañe la muestra.

Esta técnica mide interacciones entre la muestra y el sensor producidas por efecto de las fuerzas débiles del tipo van der Waals, electrostáticas, magnéticas, entre otras. Además no hay interferencia en las mediciones si el material es conductor o no, tampoco es necesario usar un sistema de vacío como en otras técnicas de microscopía que se rigen por el mismo principio de funcionamiento (Gunzler 2001)²⁶.

Las vibraciones normales de los inmuebles pueden afectar las lecturas, por lo que se debe procurar que la zona de muestreo esté bien protegida de ellas.

Es importante mencionar que la técnica permite realizar la exploración de la muestra en dos modalidades, contacto y tapping. En la primera, la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra proporcionando imágenes topográficas y morfológicas de la muestra. Las fuerzas laterales asociadas pueden ocasionar daños en el caso de materiales suaves. En este caso, el método tapping es el más adecuado, ya que la punta no se desplaza, sino que oscila sobre la superficie, proporcionando una imagen que puede diferir a aquella obtenida en el modo de contacto.

1.2.5 Resonancia Magnética Nuclear: RMN ^1H

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) permite el análisis molecular estructural de compuestos que contengan átomos con momento magnético de spin nuclear. Fundamentalmente se utiliza para la determinación de estructuras de compuestos orgánicos y organometálicos.

El fundamento consiste en que, todas las partículas con spin no apareado (protones -H-, C-13, cualquier núcleo con spin diferente de 0, e incluso electrones) se alinean cuando son sometidas a un campo magnético. Cada núcleo se alinea con un campo magnético diferente, por ello hay variedades diferentes de espectroscopias de RMN, ya que los protones se alinean a un campo, el spin electrónico a otro.

Por otra parte, además de la interacción entre los núcleos y los electrones, los núcleos propiamente dichos se comportan como pequeños imanes (si su spin nuclear es diferente de cero), esto hace que también influyan unos sobre otros, esto es conocido como acoplamiento entre núcleos.

Cuando la energía asociada a la radiofrecuencia de irradiación coincide con la de transición entre dos niveles, se produce una absorción y se obtiene una línea en un espectro RMN (ver figura 1.22). En resumen, los núcleos se alinean con campos

magnéticos. El desplazamiento químico origina que ese campo magnético se modifique ligeramente. El acoplamiento es el causante de que se produzca el desdoblamiento de las señales.

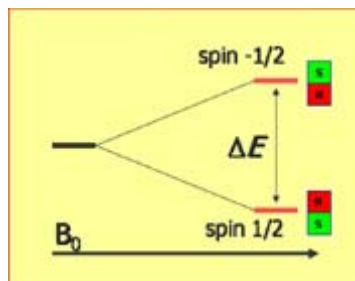


Figura 1.22 Transición entre dos niveles por absorción de energía.

Los espectros de RMN más comunes son los de hidrógeno y de carbono que son precisamente los átomos más abundantes en una molécula orgánica. En la Figura 1.23 se esquematiza un aparato de RMN.

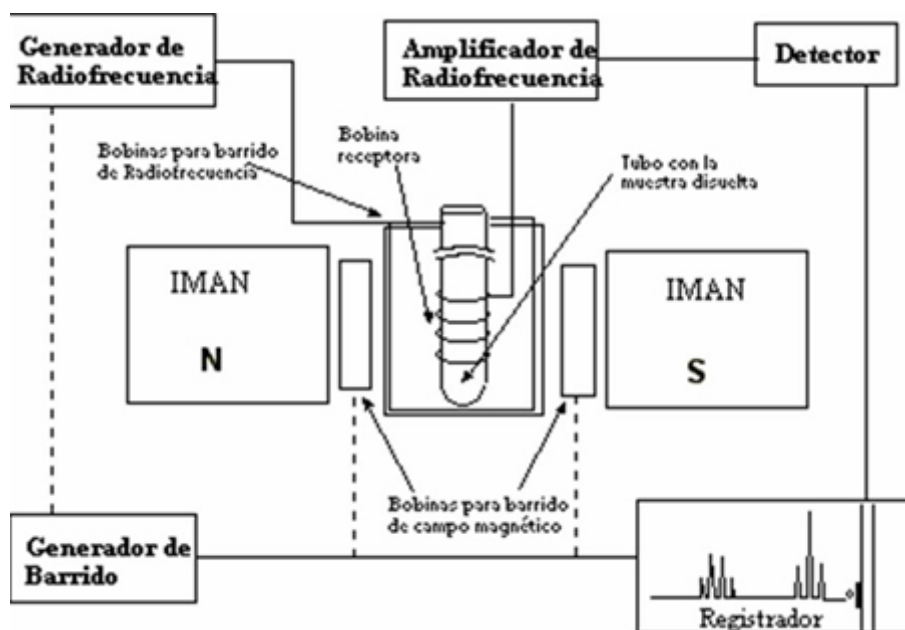


Figura 1.23 Un aparato de RMN se compone de un imán, una fuente de radiofrecuencia variable, una antena emisora receptora que rodea el tubo de muestra para detectar absorción/emisión de energía y un detector.

1.2.6 Calorimetría diferencial de barrido: DSC

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que se emplea para estudiar las transiciones térmicas de un polímero. Al agregar una cierta cantidad de calor al compuesto, la temperatura se incrementará en una cierta cantidad, que se trata de la capacidad calorífica, o C_p . La capacidad calorífica es el cociente del calor suministrado y el incremento resultante de temperatura.



Figura 1.24 Equipo de DSC

Un cambio en flujo de calor que experimenta la muestra representa una transición física, es decir un cambio de estado. Estos cambios pueden corresponder a una temperatura de transición vítrea T_g , una temperatura de cristalización T_c , o una temperatura de fusión T_m . Esto va depender de si el compuesto gana o cede calor al ocurrir el cambio de fase. En la práctica, una transición generalmente se aprecia en un rango de temperatura así que generalmente se toma el punto medio de la región.

1.2.7 Análisis Termogravimétrico: TGA

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.



Figura 1.25 Equipo de DSC

Las mediciones se llevan a cabo bajo reflujo programado de un gas apropiado. El contenido porcentual de pérdida, G , se calcula por la fórmula siguiente:

$$G (\% \text{ de pérdida}) = 100 Dm/m_0$$

Donde:

Dm es la pérdida de masa y m_0 es el peso inicial de la muestra.

La técnica también permite determinar impurezas e identificar cristales, descomposición térmica, pirólisis, polimerización, estabilidad térmica, descomposición oxidativa y cinética de reacción; dependiendo del compuesto y de que condiciones se deseen estudiar.

Capítulo II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

D E S A R R O L L O E X P E R I M E N T A L	
2.1	Nuevos derivados anfifílicos del OPV 50
2.1.1	Síntesis 50
2.1.2	Estructuras y caracterización..... 51
2.1.2.1	RMN..... 52
2.1.2.2	Espectroscopia IR-ATR 52
2.1.2.3	Calorimetría de barrido diferencial DSC..... 53
2.1.2.4	Análisis termogravimétrico TGA..... 53
2.1.2.5	Espectroscopia UV- visible 53
2.2	Incorporación de los derivados en películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett..... 54
2.2.1	Monocapas de Langmuir 54
2.2.2	Caracterización de las monocapas de Langmuir..... 56
2.2.2.1	Isotermas Presión superficial/Área..... 56
2.2.2.2	Microscopía de ángulo de Brewster 57
2.2.3	Películas LB y su caracterización..... 58
2.2.3.1	Tipos de soportes y su preparación..... 58
2.2.3.2	Transferencia de la monocapa a los sustratos 59
2.2.3.3	Espectroscopia UV- visible 60
2.2.3.4	Microscopía de Fuerza Atómica..... 60

2.1 Nuevos derivados anfífilos del OPV

2.1.1 Síntesis⁵⁷

Los derivados del oligo (fenilenoivinileno) OPV, fueron proporcionados por el grupo del Dr. Manuel Gutiérrez Nava⁵⁷. Se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono 13 (RMN ¹H y RMN ¹³C). El esquema de síntesis de cada uno de los compuestos se presenta en las Figuras 2.1 y 2.2.

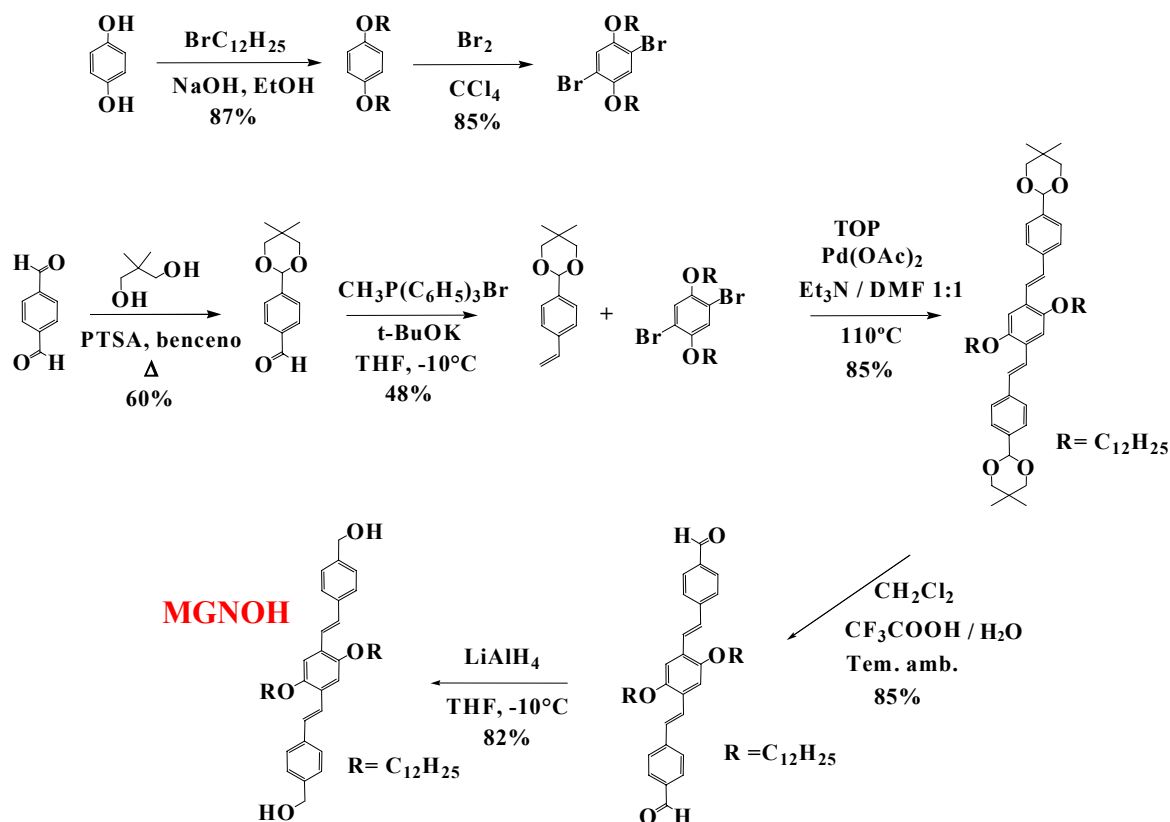


Figura 2.1. Ruta de síntesis del MGNOH.



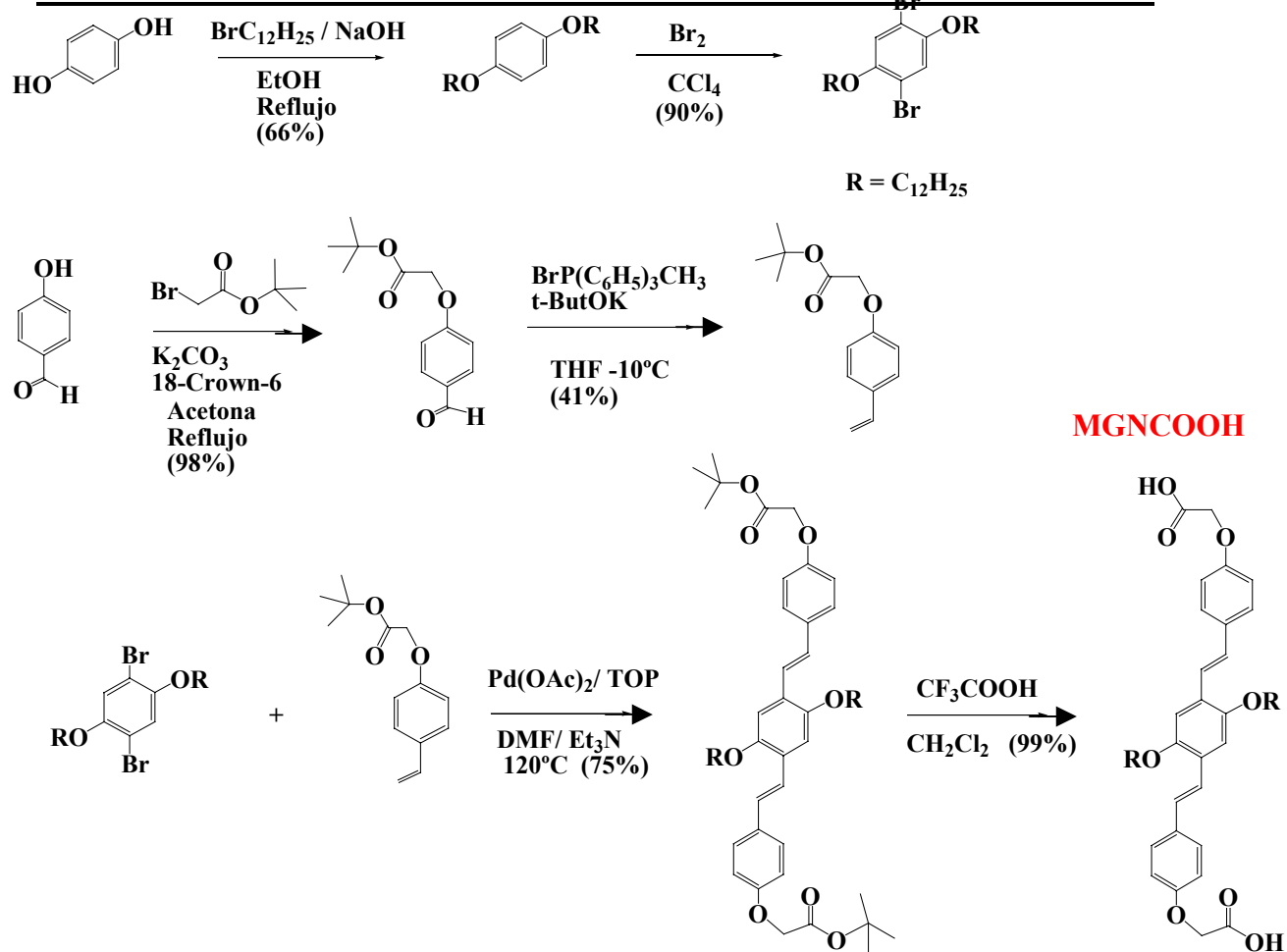


Figura 2.2. Ruta de síntesis del MGNCOOH.

2.1.2 Estructuras y caracterización

El MGNOH tiene un peso molecular de 711.09 g/mol y el MGNCOOH de 799.11 g/mol. Ambos son sólidos de color amarillo, el MGNOH es cristalino y el MGNCOOH es viscoso a temperatura ambiente. Las estructuras se muestran en la figura 2.3. Se caracterizaron dichos compuestos mediante Espectroscopía de infrarrojo (IR-ATR), Resonancia magnética nuclear RMN, Espectroscopía UV-Visible, Calorimetría diferencial, DSC y Análisis termogravimétrico, TGA.

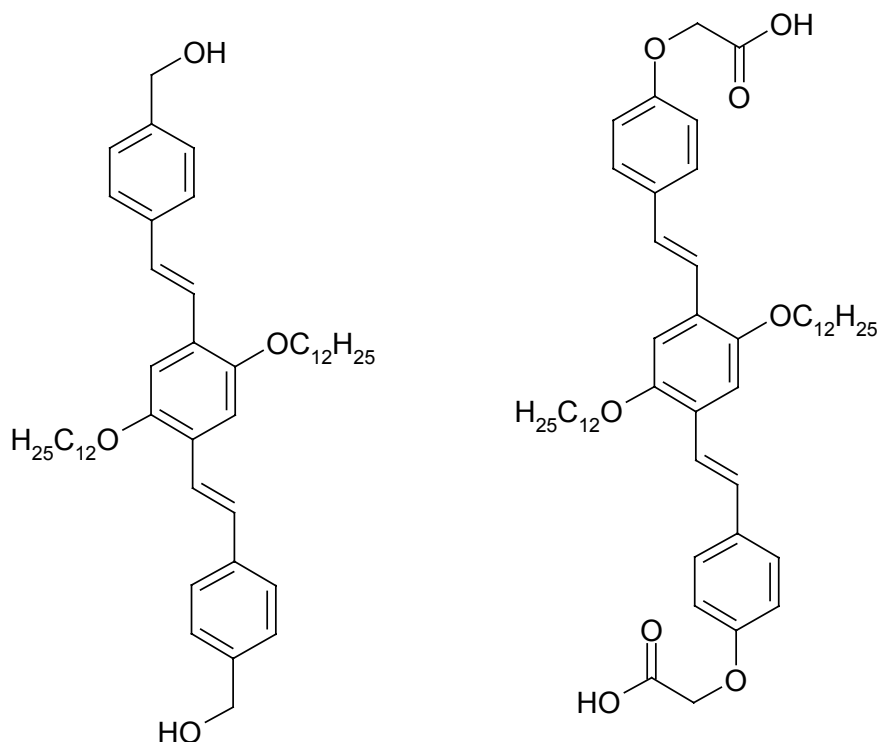


Figura 2.3. Estructura molecular del MGNOH y el MGNCOOH

2.1.2.1 RMN

Los espectros de RMN de los compuestos en solución se corrieron en un espectrofotómetro Varian, operado a 300 MHz para ^1H utilizando cloroformo deuterado como disolvente.

2.1.2.2 Espectroscopia IR-ATR

Se usó un espectrómetro FTIR de Perkin Elmer Paragon 500, con el accesorio de ATR con un cristal de Selenuro de Cinc, ZnSe. Se limpió el cristal de ZnSe con cloroformo y se depositaron unas gotas de la solución diluida de los derivados de OPV. Se dejó evaporar el disolvente 10 min y a continuación se realizaron las lecturas. Se realizaron 16 barridos con una resolución de 4cm^{-1} con las películas de los compuestos.

2.1.2.3 Calorimetría diferencial de barrido DSC

El punto de fusión (T_m) se determinó en un equipo Dupont Instruments Modelo 910 en un rango de temperatura ambiente a 250°C con un incremento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno. Para ello se requirió de una muestra encapsulada de los compuestos fluorescentes.

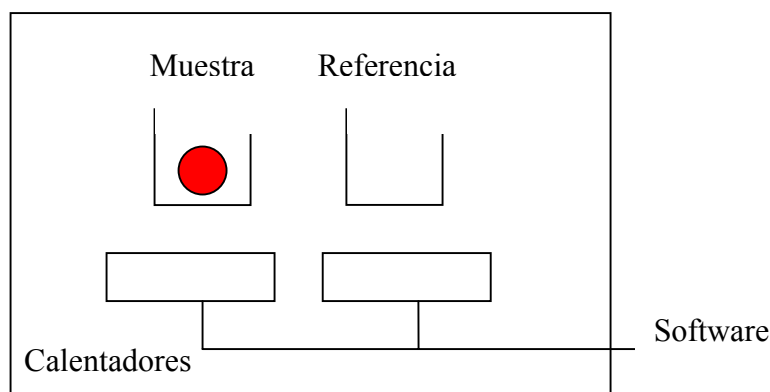


Figura 2.4. Ubicación de la muestra en el equipo

Se colocan dos platos (ver figura 2.4), en uno va la muestra y el otro es el platillo de referencia. Se encienden los calefactores y se especifica la velocidad de calentamiento. Los dos platillos se calientan a la misma velocidad, y lo que se mide es medir el calor adicional suministrado.

2.1.2.4 Análisis termogravimétrico TGA

La estabilidad térmica se determinó por análisis termogravimétrico en un equipo Dupont Instruments Modelo 951 en el rango de 20 a 500°C con un incremento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

2.1.2.5 Espectroscopia UV- visible

Se usó un espectrofotómetro UV-Visible Cary 100 Scan de Varian con soluciones muy diluidas de los compuestos. Para caracterizarlos se usó cloroformo grado espectroscopía. Se hizo un barrido de absorbancia para longitudes de onda en el intervalo de 200 - 900nm , usando corrección por línea base.

2.2 Incorporación de los derivados en películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett

2.2.1 Monocapas de Langmuir

Manejo del equipo

Se usó una cuba de Langmuir-Blodgett de teflón de dos compartimentos para depósito alternado de capas de NIMA^a Technology UK, tipo 622; con sensores de presión del tipo plato de Wilhelmy y sistema de compresión asimétrico, de perímetro constante. Para la limpieza del equipo se utilizó cloroformo y etanol, antes y después de cada experimento y una bomba de succión con boquilla de teflón. Se utilizó agua desionizada como subfase con una fuerza iónica de 18.2 MΩ cm, usando simultáneamente un sistema Milli-DI y un equipo Simplicity 185; ambos de Millipore.



Figura 2.5. Cuba de Langmuir Blodgett

^a National Imagery and Mapping Agency.



Figura 2.6.b Cuba de Langmuir Blodgett

La temperatura se mantuvo constante mediante un termostato Samsung a $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ $^{\circ}\text{C}$, la cantidad de partículas suspendidas en el ambiente (polvo, disolventes) se redujeron al mínimo con un extractor de aire.

Una vez limpio el equipo, éste se llenó con la subfase y se colocó el plato de Wilhelmy tocando la superficie. Cuando el plato ya no sigue absorbiendo agua (la presión superficial no cambia, valor cercano a 70 mN/m), se calibra a cero. Para la aplicación del material formador de monocapa se utilizaron microjeringas de 100, 50 y $25 \mu\text{L}$.

Las soluciones se prepararon con cloroformo grado HPLC. La homogeneidad de los solutos se garantizó mediante la agitación en un baño de ultrasonido. Ya que los derivados del PPV son fotosensibles, la formación de las monocapas y el depósito se realizaron en semi-oscuridad.

2.2.2 Caracterización de las monocapas de Langmuir

2.2.2.1 Isotermas Presión superficial/Área

Para determinar las condiciones óptimas de formación de las monocapas se obtuvo las isotermas Π -A a diferentes cantidades de material anfílico y considerando los siguientes parámetros:

- Temperatura: 20°C
- Volúmenes de la disolución empleados: 25- 125 μ L
- Tiempo de evaporación del disolvente: 15 min
- Velocidad de la barrera: 20 cm²/min
- Concentración de la solución 1 mg/mL

Una vez que se determinaron las condiciones óptimas para formar las monocapas en la interfase agua- aire, se realizó un ensayo de reproducibilidad para comprobar la eficacia de las condiciones experimentales. Para ello se utilizó un volumen de muestra de 125 μ L y se realizaron ciclos continuos de compresión y expansión de las monocapas entre 18 y 40 Å^2 .

2.2.2.2 Microscopía de ángulo de Brewster

Las imágenes fueron tomadas con un equipo Jeol SPM Microscope J SPM 4210 con un láser de iluminación clase IIIb de 30mW a 688nm y una cámara CCD en un área de 4mm X 6mm con un ángulo $52^\circ < \theta > 54^\circ$. Esto se hizo simultáneamente con la compresión de la monocapa y la elaboración de la isoterma Π -A para ir monitoreando el área disponible por molécula y el aspecto de la monocapa.



Figura 2.7 Equipo miniBAM acoplado a la cuba de Langmuir Blodgett

2.2.3 Películas LB y su caracterización

2.2.3.1 Tipos de soportes y su preparación

La limpieza del sustrato es un punto crucial, ya que está fuertemente relacionada con la eficiencia del depósito. Los sustratos de silicio altamente orientado 100 se utilizan para caracterizar las películas LB mediante Microscopía de fuerza atómica por presentar una superficie muy homogénea. Las placas de silicio son de 1cm^2 . Los sustratos de cuarzo se emplearon para la caracterización mediante Espectroscopía UV-Visible ya que no absorbe en el rango UV-Visible y se puede modificar su carácter hidrofílico a hidrofóbico con un tratamiento con estearato férrico.

Limpieza de los sustratos

Primero se lavan con una solución piraña de peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico 30/70 v/v en un baño de ultrasonido durante 24 h. A continuación se enjuagan con agua destilada y se lavan con acetona durante 15 min. Se lavan con etanol 15 min y finalmente con cloroformo 15 min más. Se enjuagan con agua destilada y finalmente se guardan en un recipiente lleno con etanol.

Hidrofobización de los sustratos de cuarzo

Una vez que se han lavado los sustratos, éstos se secan usando pañuelos para material óptico y se frotan todas las superficies con estearato férrico ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_3\text{Fe}$) en polvo procurando no dejar excesos del compuesto. Posteriormente se realiza la prueba de la gota, es decir, se deja caer una gota de agua sobre la superficie del sustrato, cuando el sustrato es hidrofóbico se forman gotas esféricas para disminuir el ángulo de contacto. Si ésta lo moja, hay que seguir frotando con estearato férrico.

2.2.3.2 Transferencia de la monocapa a los sustratos

Las monocapas fueron transferidas por el método de sumergido vertical con los siguientes parámetros:

- *Velocidad del dipper (velocidad de depósito):* 20 mm/min
- *Presión superficial de depósito π_d :* se determina de las isothermas Π -A y se mantiene constante mediante el parámetro “ Π control” del equipo LB.
- *Posiciones superior e inferior del dipper:* Se determinan para cada experimento dependiendo del tamaño del sustrato.
- *Número de capas requeridas:* depende del tipo de depósito ya que el equipo cuenta con dos cámaras y este permite hacer de una sola vez múltiples depósitos, aunque siempre se dejó secar por lo menos 24h entre la primera y la segunda capa.

Presión de depósito

Generalmente, lo mejor es llevar a cabo el depósito en la fase condensada, justo por encima de la transición fase expandida- fase condensada. En este trabajo, se realizaron los depósitos a 25mN/m para el MGNOH y 20 mN/m para el MGNCOOH.

Tipos de depósito

Se probaron los depósitos tipo Y, X y Z para ver cual era más estable mediante espectroscopia UV-Vis. Se tomo en cuenta también el carácter del sustrato en la eficiencia de depósito, por lo que se probó con sustratos de cuarzo hidrofóbicos e hidrofílicos. Se hicieron depósitos de 1, 5, 6, 50 capas tipo Y para el MGNCOOH y 1, 5, 15 y 40 para el MGNOH.

2.2.3.3 Espectroscopia UV- visible

Una vez que la primera monocapa ha sido depositada se deja secar 24 h para mejorar la transferencia de las capas sucesivas. Para verificar que la primera capa ha sido transferida se usó un espectrofotómetro UV-Vis Cary 100 Scan de Varian. Se hizo un barrido de absorbancia para longitudes de onda en el intervalo de 200-900nm, usando corrección por línea base. Comprobada la transferencia del compuesto se procedió al depósito de las capas sucesivas.

2.2.3.4 Microscopía de Fuerza Atómica

Las imágenes fueron tomadas usando el método de contacto y tapping. La velocidad de barrido fue de 1.5Hz. Se usaron sustratos de silicio altamente orientado 100 para microscopía de 1cm² de área, tipo hidrofílico. El depósito fue tipo Z de 1, 2, y 4 capas a la misma presión de depósito que en los sustratos de cuarzo. Una vez que las películas LB estuvieron secas se les hizo una exploración. El software del equipo detecta zonas que sean estadísticamente representativas y a continuación se puede ampliar las imagen en ciertas zonas de interés hasta 0.5 μm². Para comprobar que las películas conservaron su funcionalidad se usó excitación con luz UV mientras se tomaba la imagen de AFM.

Capítulo III

R E S U L T A D O S Y D I S C U S I Ó N

R E S U L T A D O S Y D I S C U S I Ó N

3.1 Caracterización de los nuevos derivados anfílicos	63
3.1.1 Resonancia magnética nuclear RMN.....	63
3.1.2 Espectroscopia IR-ATR.....	65
3.1.3 Calorimetría de barrido diferencial DSC.....	67
3.1.4 Análisis termogravimétrico TGA.....	68
3.1.5 Espectroscopia UV- Visible	69
3.2 Monocapas de Langmuir	71
3.2.1 Isotermas Presión superficial/Área.....	72
3.2.2 Microscopía de ángulo de Brewster	75
3.3 Caracterización de películas LB	77
3.3.1 Espectroscopia UV- Visible	77
3.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica.....	81

3.1 Caracterización de los nuevos derivados anfílicos

Los derivados anfílicos derivados del OPV ya se han caracterizado previamente por RMN e IR. En el presente trabajo además se han incorporado los espectros de UV-Visible y el análisis térmico (DSC, TGA). Se ha complementado la caracterización para poder tener una idea más precisa del porqué de los resultados obtenidos en las películas LB.

3.1.1 Resonancia magnética nuclear RMN

En la Figura 3.1 se muestra el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno (RMN ^1H) del MGNOH^a. En la tabla 3.1 se presentan las señales de los tripletes y multipletes, así como el grupo al que corresponden.

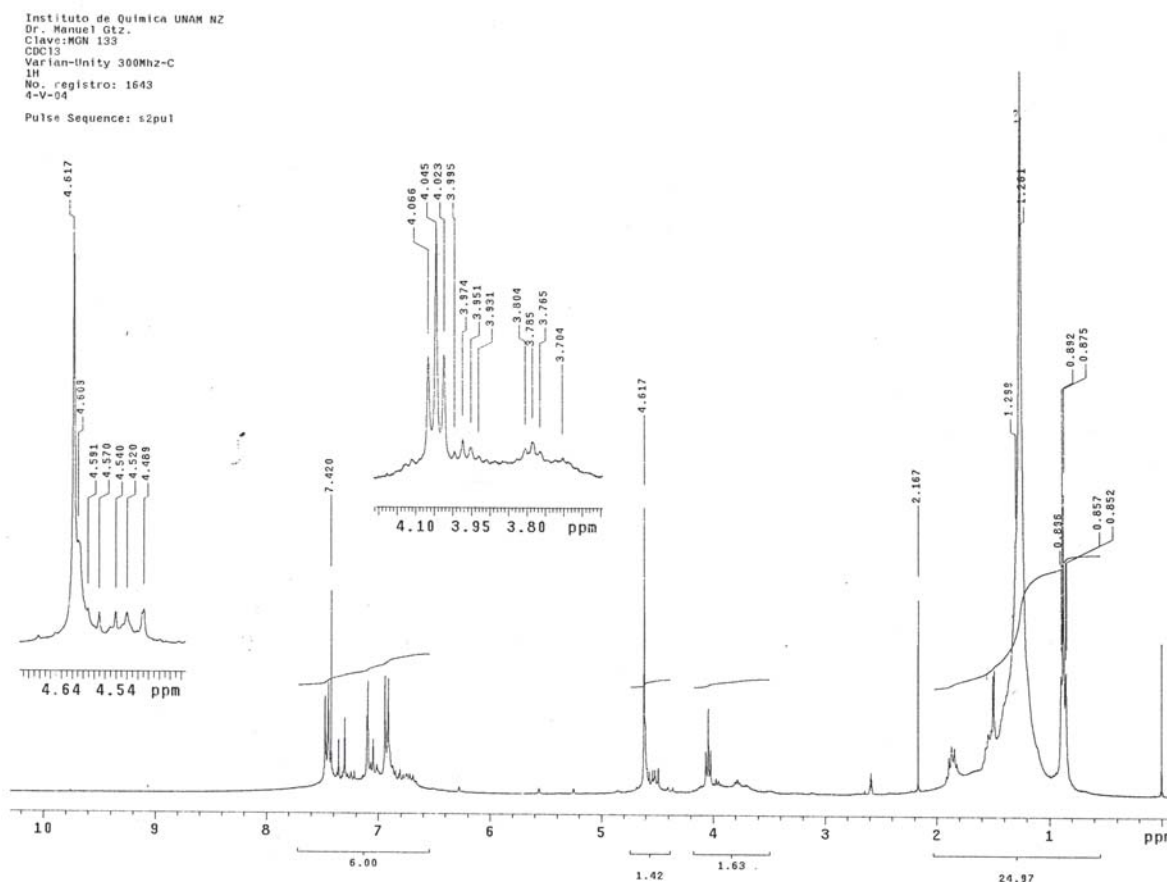


Figura 3.1a. Espectro de RMN ^1H del MGNOH.

^a Ya que la síntesis y algunas pruebas de caracterización se han reportado previamente⁵⁷, para ejemplificar en conjunto con la nueva caracterización, sólo se presentarán las figuras correspondientes al MGNOH.

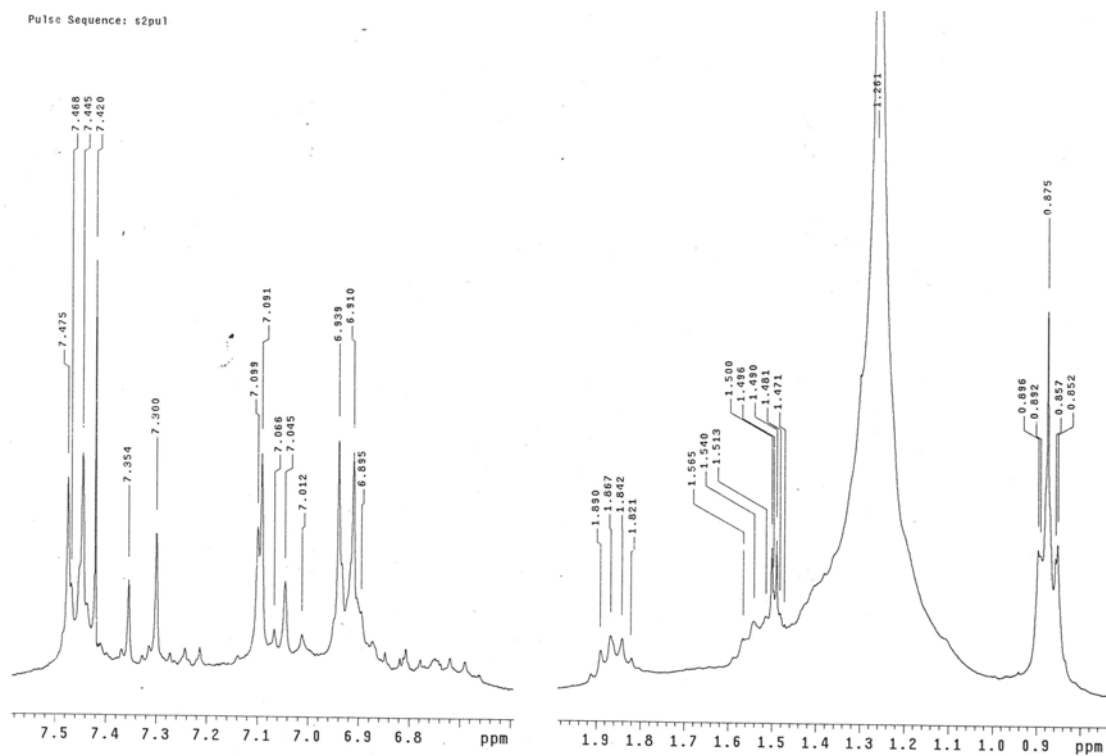
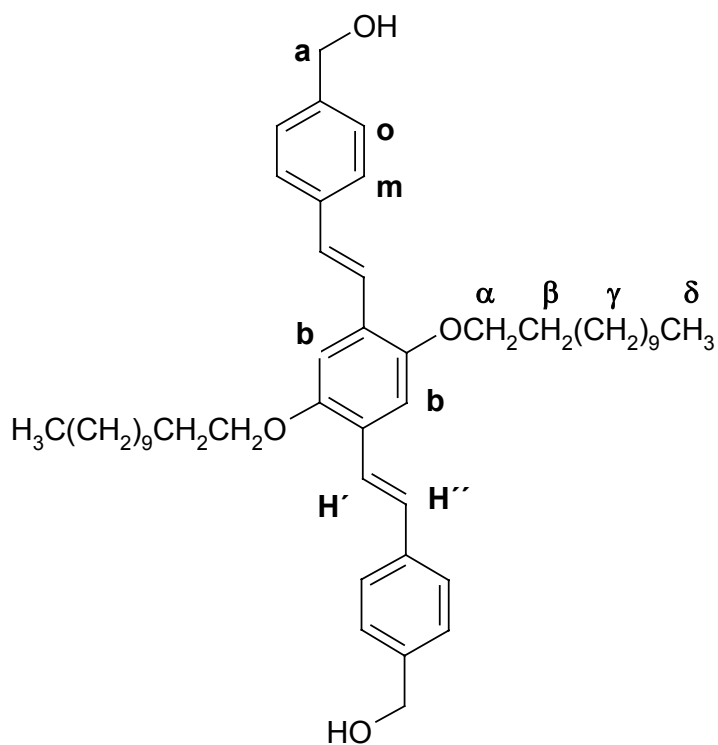


Figura 3.1b. Espectro de RMN ^1H del MGNOH.



ppm	Grupo
0.87	δ
1.26	γ
1.82-1.91	β
4.04	α
4.6	A
7.11	B
7.13	H'' (16.5 Hz)
7.35	O
7.47	H' (16.8 Hz)
7.52	M

Tabla 3.1. Resumen RMN ^1H .

3.1.2 Espectroscopia IR-ATR

Los compuestos fueron caracterizados usando espectroscopia IR-ATR. La Figura 3.2 muestra el espectro del MGNOH. Se muestra una banda a 3339 cm^{-1} que se debe a la presencia del grupo alcohol. Las bandas en la región $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (2849 y 2900 cm^{-1}) corresponden a las flexiones simétricas y asimétricas del CH saturado. La presencia de las bandas en la región entre $1525\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$; y $3040\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ se deben a los anillos aromáticos (Tabla 3.2).

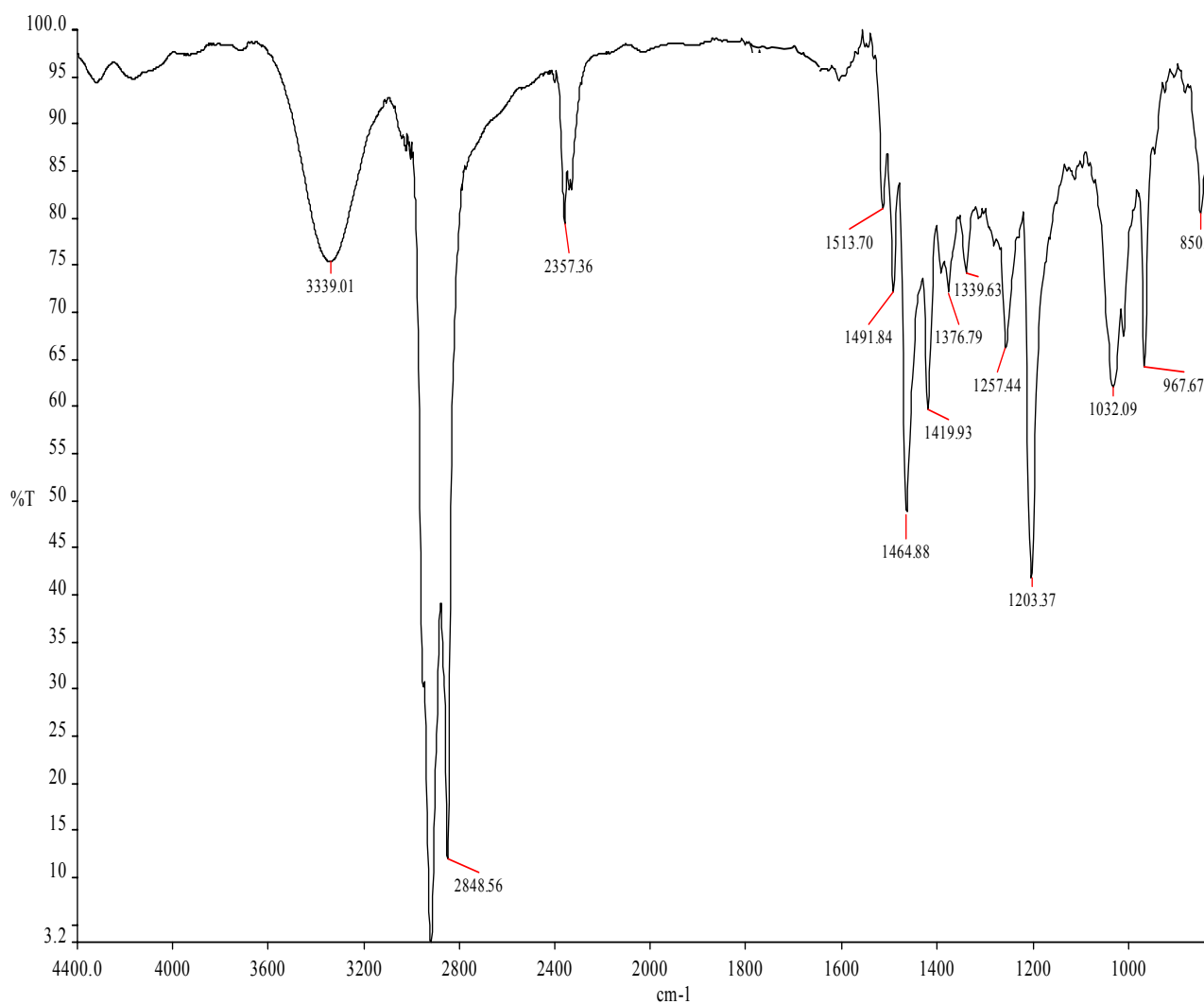


Figura 3.2. Espectro de IR del MGNOH

MGNOH		MGNCOOH	
ν (cm ⁻¹)	Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3339	-OH	3352	-OH
3040,	-CH ins	3040,	-CH ins
3000	(aromático)	3000	(aromático)
2849,	CH sat (CH ₂ , CH ₃)	2849,	CH sat (CH ₂ ,
2900		2900	CH ₃)
1513, 1491,	C=C (anillo	1739	C=O
1464	aromático)		
1419	CH ₂	1513, 1491,	C=C (anillo
		1464	aromático)
1376	CH ₃	1420	CH ₂
1203	C-O (alcohol)	1377	CH ₃
1032	-C-OH	1032	-C-OH

Tabla 3.2. Resumen IR-ATR.

3.1.3 Calorimetría de barrido diferencial DSC

Los compuestos se analizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en la Figura 3.3 se observa que el punto de fusión del MGNOH empieza a 111.13 °C. El MGNCOOH comienza a fundir a 180 °C, más alto que para el anterior por la mayor estabilidad del diácido.

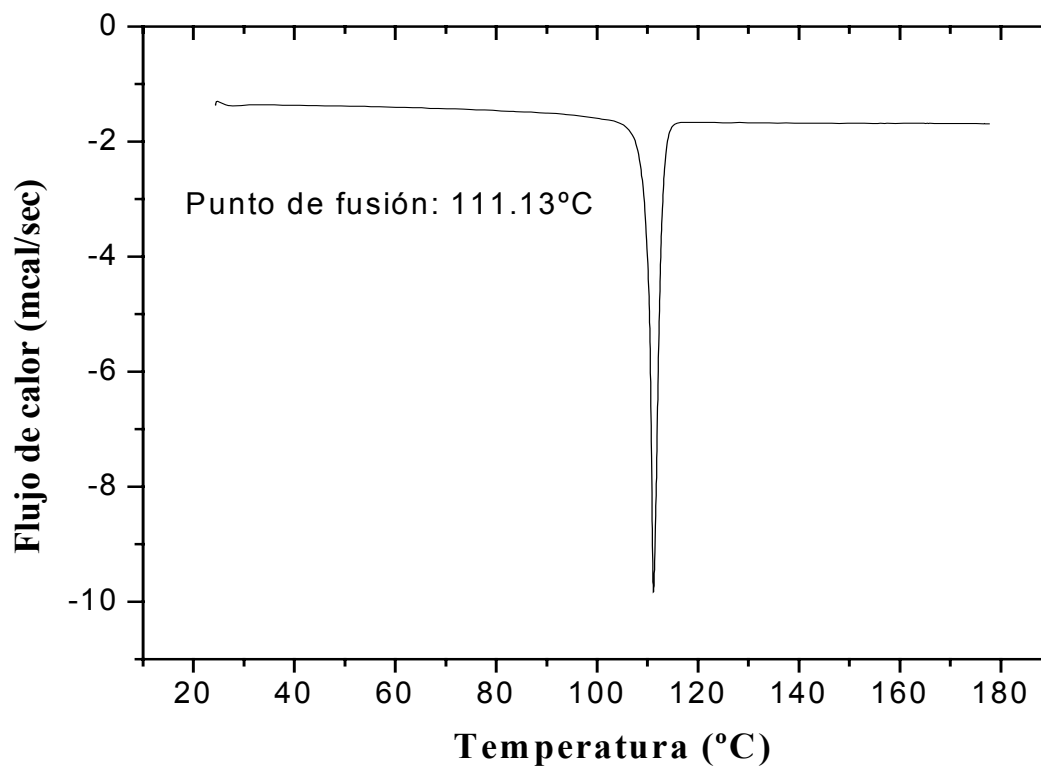


Figura 3.3. DSC del MGNOH.

3.1.4 Análisis termogravimétrico TGA

El MGNOH mostró una estabilidad térmica media T_{10} de 377.05 °C. Este compuesto mostró una degradación térmica drástica en el intervalo comprendido entre 377.05 y 495.81 °C, dejando 15.13 % de residuos a 500 °C. Ambos compuestos se mostraron térmicamente estables con valores de descomposición superiores a 350°C.

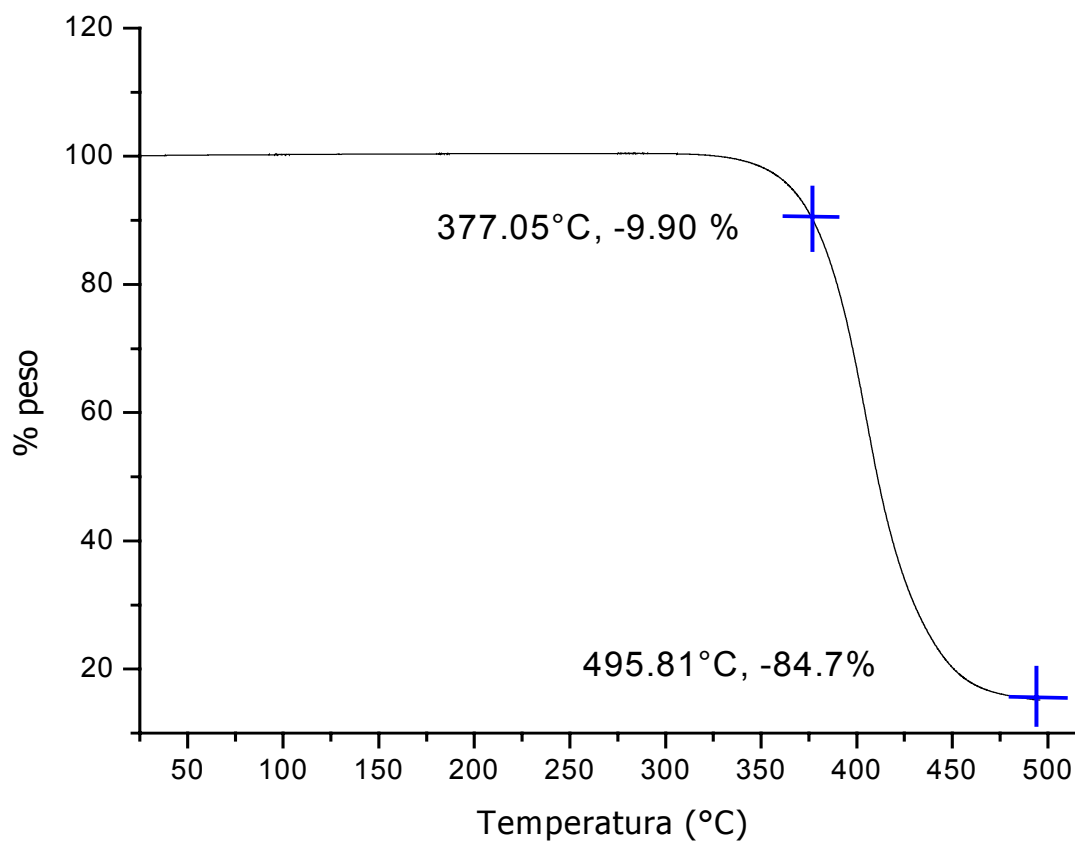


Figura 3.4. TGA del MGNOH

3.1.5 Espectroscopia UV- Visible

La Figura 3.5 muestra el espectro de absorción UV-Visible del MGNOH en solución, en el cual se puede observar los dos máximos de absorción a 393nm y 330nm, lo cual es congruente con los valores reportados para compuestos similares^{28, 39,47}.

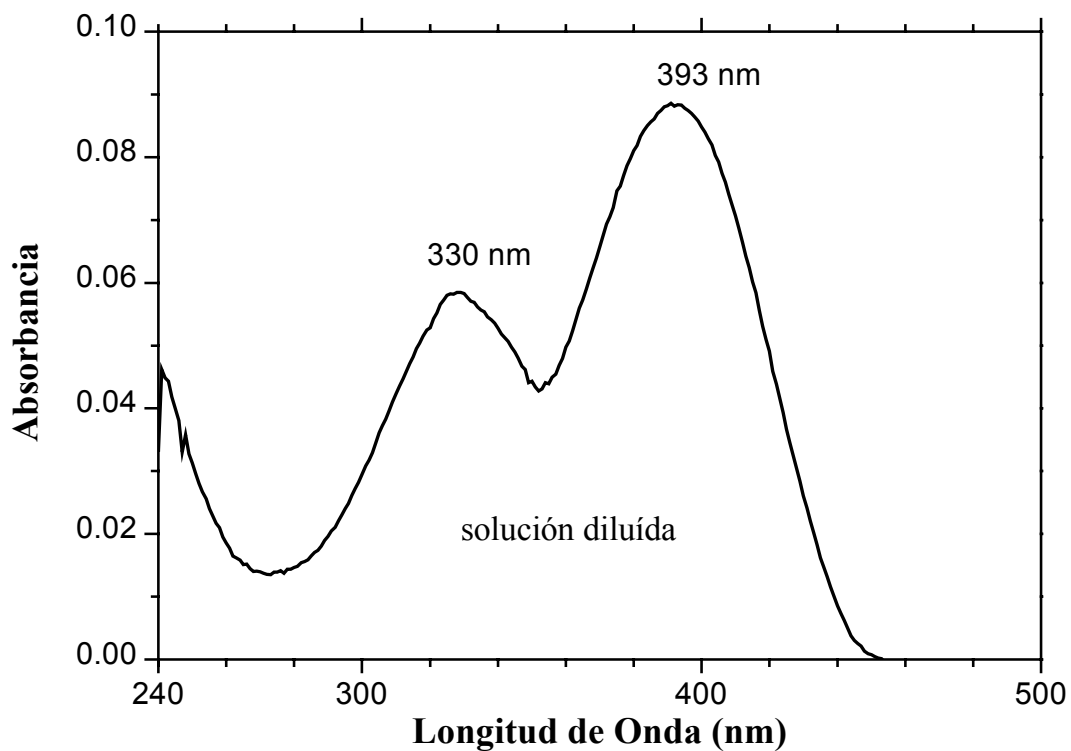


Figura 3.5 Espectro UV-Visible del MGNOH

El espectro UV-Visible del MGNCOOH se muestra en la Figura 3.6, en la cual se observan los dos máximos de absorción, uno a 384 nm y el otro a alrededor de los 330nm. Durante la preparación de las muestras se observó que ambos compuestos son muy fluorescentes tanto en estado sólido como en solución.

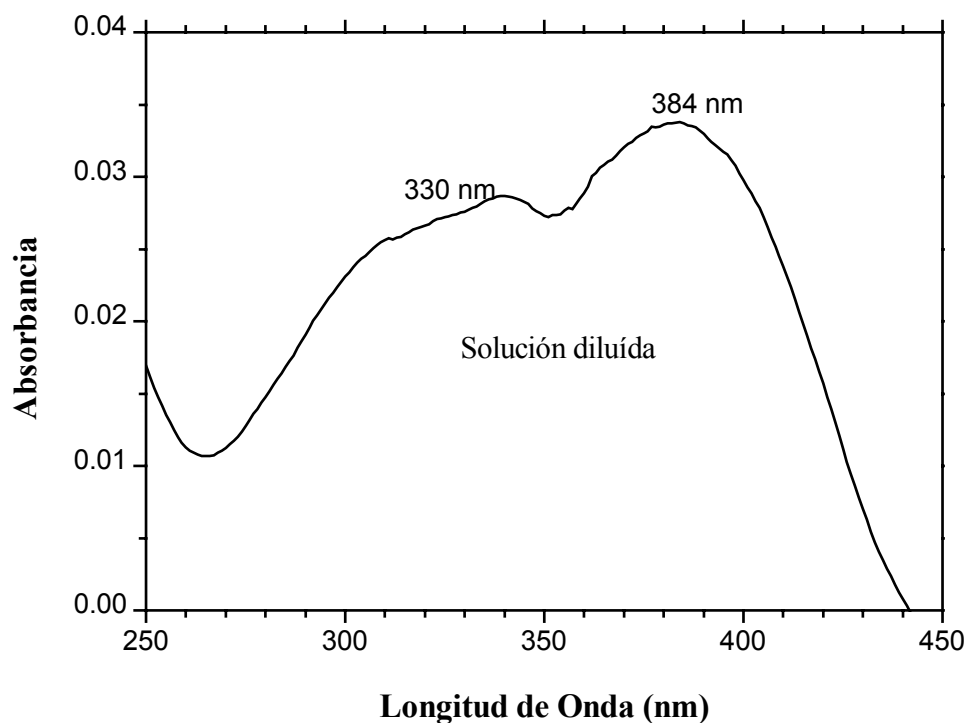


Figura 3.6 Espectro UV-Visible del MGNCOOH

3.2 Monocapas de Langmuir

Formación de monocapas de Langmuir

La Figura 3.7 muestra el fenómeno de dispersión del material anfifílico en la interfase aire-agua visto con una lámpara de luz ultravioleta. La alta polaridad de los grupos funcionales alcohol y ácido carboxílico se pone de manifiesto en el momento de realizar la inyección del material formador de monocapa. Las monocapas formadas por los compuestos son muy estables ya que hay fuertes interacciones electrostáticas entre las moléculas del agua y las de la monocapa.

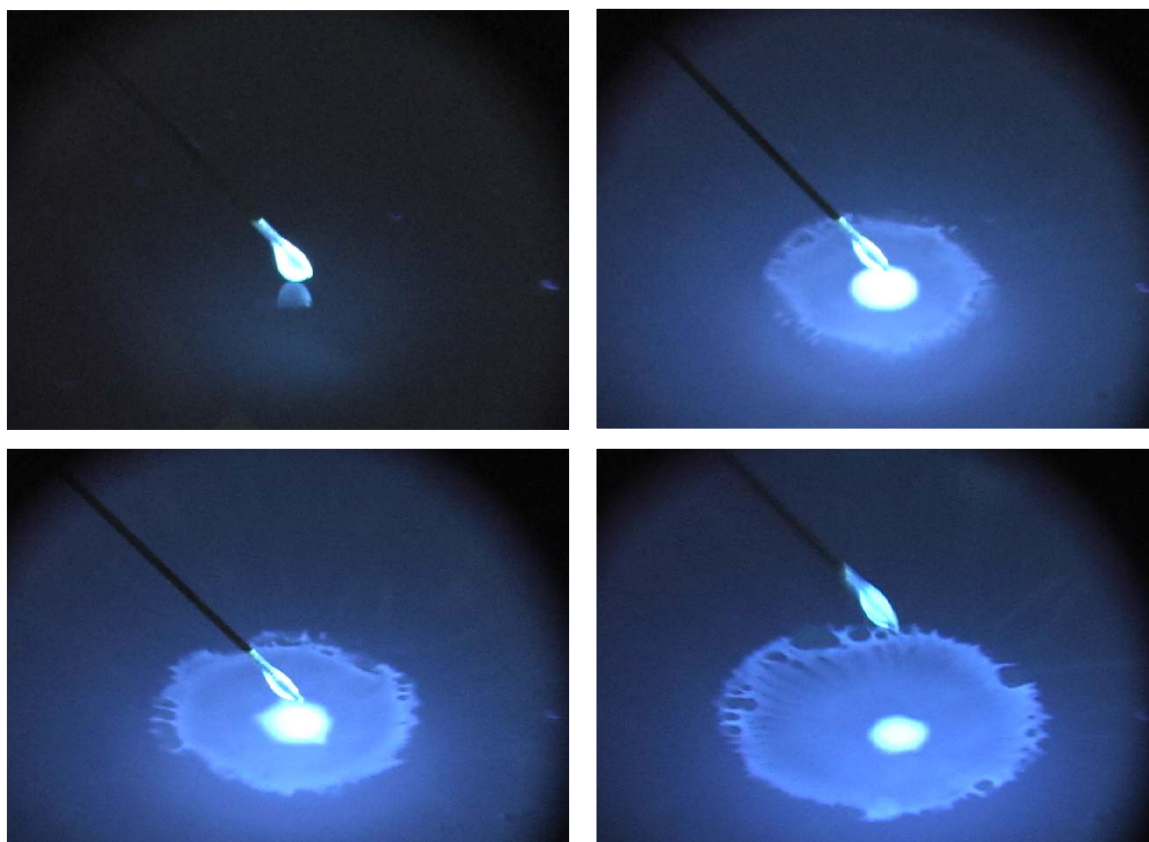
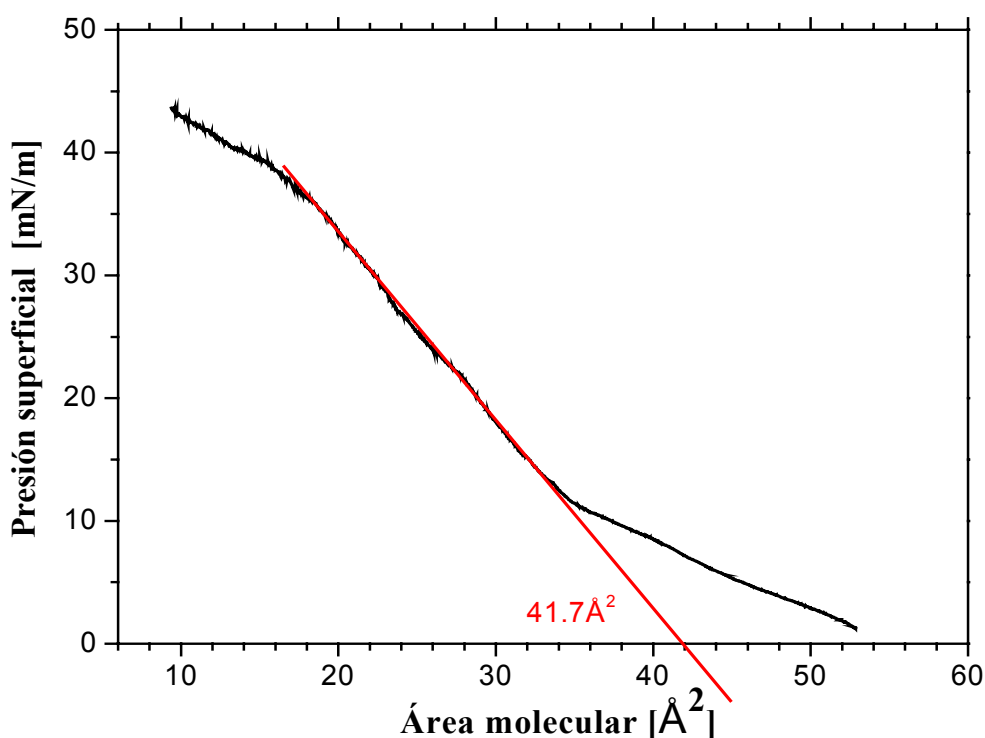


Figura 3.7. Formación de una monocapa de Langmuir de MGNOH visto con luz UV.

3.2.1 Isotermas Presión superficial/Área

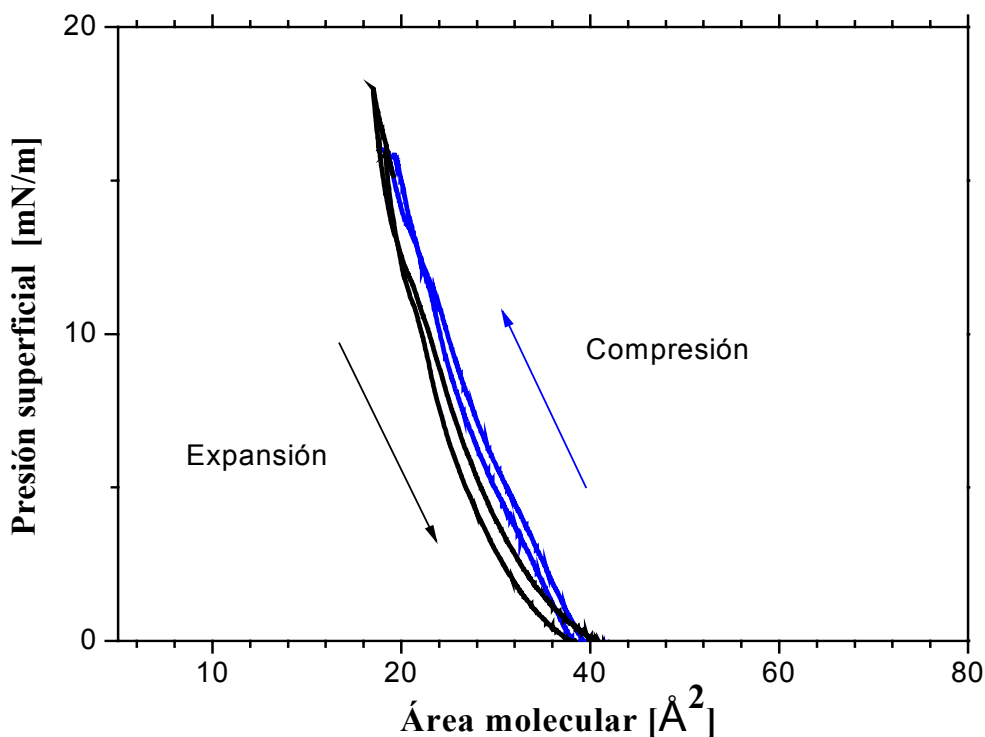
Las isotermas Π -A de MGNOH a diferentes volúmenes de muestra se presentan en la gráfica. Se observa que a medida que disminuye el área por molécula se obtienen presiones superficiales más altas y la región de la fase gaseosa se reduce, es decir que hay una expansión de la monocapa²¹. Las fases que se pueden observar para este compuesto son: gas, líquido expandido y líquido condensado. Basándose en dichas observaciones y considerando que entre mayor sea la presión superficial alcanzada las películas LB serán mas estables, se realizó el depósito a 125 μ L.



Gráfica 3.8a. Isoterma Π -área de MGNOH a 25°C. Concentración 1 mg/mL. Volumen de muestra 125 μ L.

La Figura 3.8a muestra la isoterma Π -A del compuesto MGNOH en la interfase aire-agua. El incremento inicial en presión superficial ocurre a 53 Å². La distancia

intermolecular para un empaquetamiento compacto fue de 41.7 \AA^2 . En la gráfica se pueden observar tres fases bien definidas. El cambio de fase gas- líquido se da a un área molecular de 35 \AA^2 y el cambio líquido-sólido a 15 \AA^2 . El colapso se presentó a una presión de 44 mN/m .

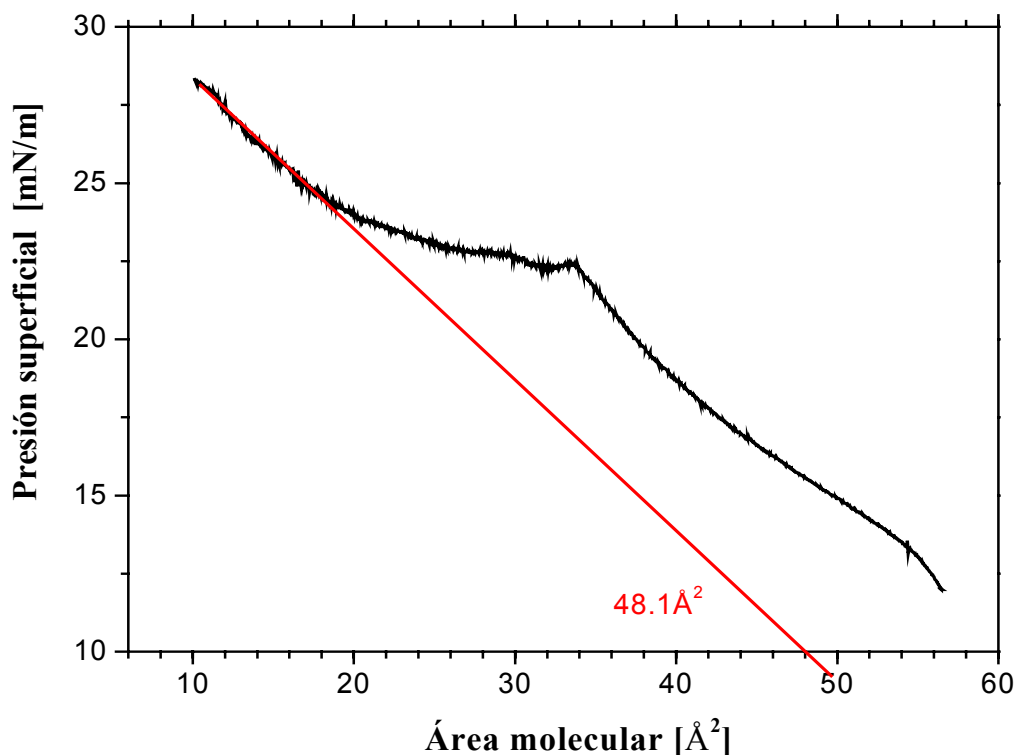


Gráfica 3.8b. Curvas de histéresis de MGNOH a 25°C . Concentración 1 mg/mL . Volumen de muestra $125 \mu\text{L}$.

La Figura 3.8b muestra las curvas de histéresis del MGNOH. Para ambos derivados se observó que el proceso de formación de monocapa es reversible, por lo que las monocapas son de buena calidad.

En las isothermas Π -A de MGNCOOH a diferencia de las del MGNOH, el aumento en el volumen de muestra utilizado tiene un efecto mínimo en la forma de la isoterma, lo que se debe a la mayor estabilidad del diácido. Para este compuesto se presentan cuatro

tipos de agregación que corresponden a las fases gas, líquido expandido, líquido condensado y sólido. Con 50 μ L de la solución es posible apreciar la fase gas hasta un área molecular de 100 Å^2 . En este caso también se realizó el depósito a 125 μ L por alcanzar presiones más altas.



Gráfica 3.9. Isoterma Π -área de MGNCOOH a 25°C. Concentración 1 mg/mL. Volumen de muestra 125 μ L.

El notorio cambio de pendiente en la gráfica Π -A del MGNCOOH indica una transición de fase importante, la transición líquido condensado a sólido al alcanzar una presión superficial de 22.5 mN/m, lo cual corresponde a un área molecular alrededor de 33 Å^2 . A nivel molecular se estarán formando dominios en fase sólida rodeados de una fase líquida, y éstos irán en aumento al reducirse el área molecular hasta alcanzar la presión de colapso que para éste sistema fue 28.5 mN/m.

3.2.2 Microscopía de ángulo de Brewster

Las imágenes de BAM del compuesto MGNOH (Figuras 3.10 a la 3.12) nos dan una panorámica de la interfase a medida que las moléculas se van reacomodando durante la compresión. Las zonas claras representan la monocapa y las zonas oscuras la subfase. Las figuras mostradas aquí son congruentes con las observadas para compuestos similares¹⁶.

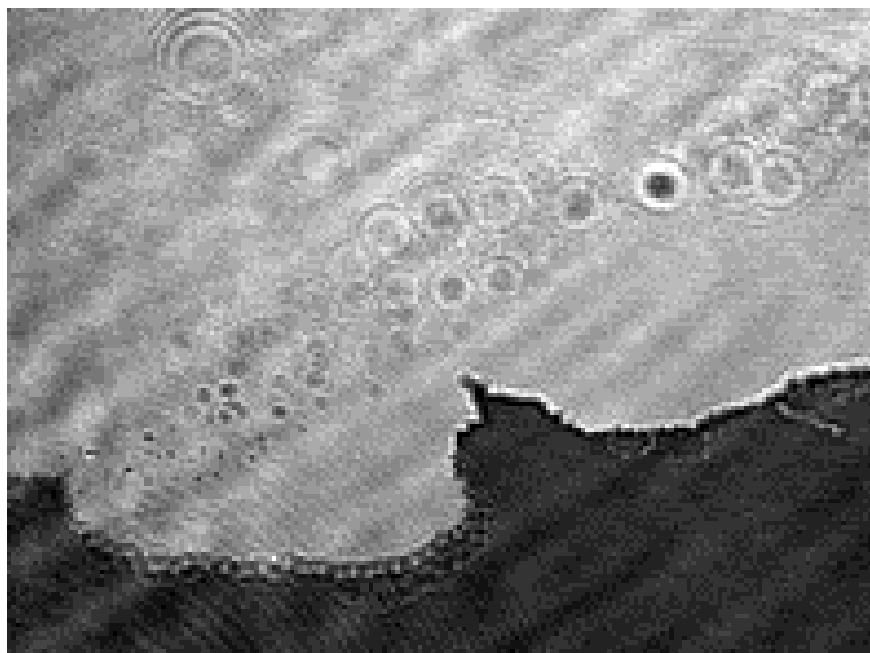


Figura 3.10. Imagen de BAM del MGNOH (54\AA^2).

En la Figura 3.10 se ha hecho una toma de las fronteras de un dominio donde se observa que a un área molecular de 54\AA^2 (fase gas) las moléculas ya se han comenzado a asociar formando “islas” con bordes suaves conocidas como dominios, donde aún se observan huecos (es posible ver la subfase), ya que las moléculas están en proceso de ordenarse. En la figura 3.11 se observa que los dominios se han fundido dando origen a una monocapa muy homogénea y estable, ya que no se observan defectos. En la Figura 3.12 se puede observar el estado de la película una vez que se ha superado la presión de colapso. En la zona señalada por la flecha se observa la sobreposición de las capas inherente a dicho

colapso de la monocapa, debido a que el proceso no es completamente reversible, lo que es congruente con las curvas de reversibilidad.

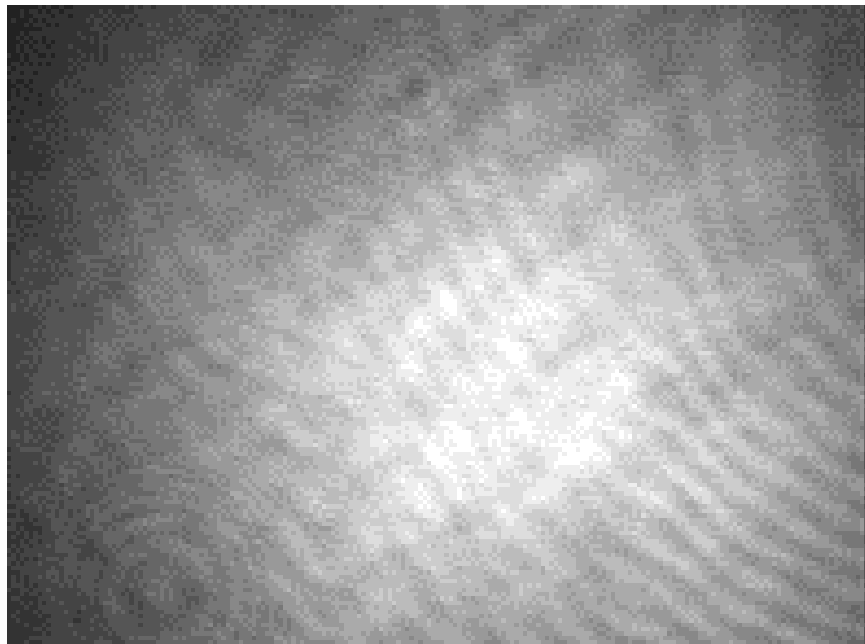


Figura 3.11. Imagen de BAM del MGNOH (20\AA^2).

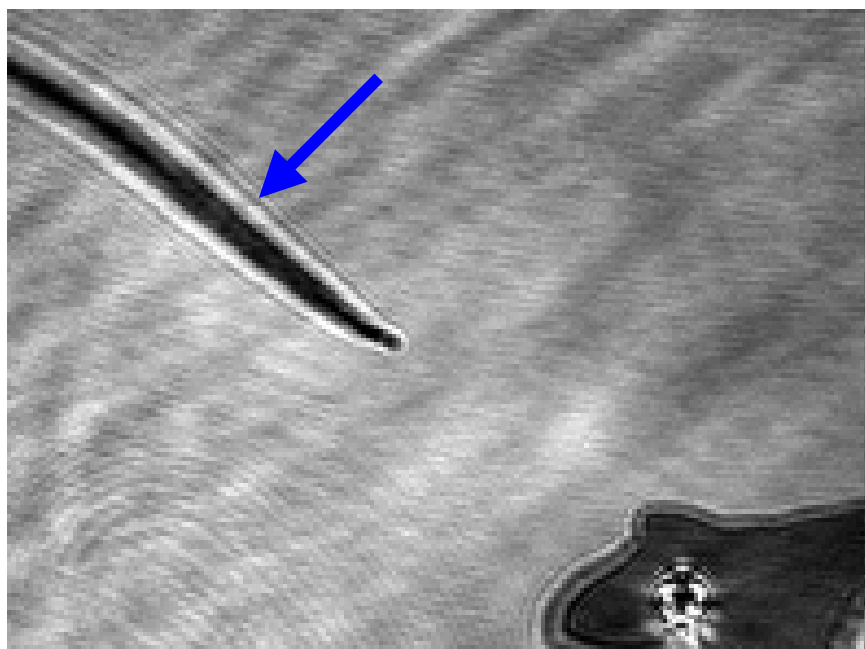


Figura 3.12. Imagen de BAM del MGNOH (Colapso).

3.3 Caracterización de películas LB

Se realizaron depósitos de 1 capa de los compuestos de OPV en cuarzo como sustrato hidrofóbico e hidrofílico (ver sección 2.2.1.3). El segundo mostró mayor reproducibilidad y ser más homogéneo, por lo que los depósitos posteriores fueron del tipo Z (AFM) y Y (Espectroscopia UV-Visible) con soporte hidrofílico que además es más sencillo de preparar.

3.3.1 Espectroscopia UV- Visible

El depósito fue tipo Y a 25 mN/m. La forma de los espectros fue la misma para todas las películas. Como se puede apreciar en la Figura 3.13, el máximo de absorción se observa a $\lambda_{max} = 410$ nm con un hombro a 437 nm. Se observa otro máximo de absorción alrededor de 336 nm con un hombro a 348 nm. En el recuadro se muestra una ampliación de la región entre 200 y 500 nm donde se observa que la forma de los espectros fue la misma para todas las películas.

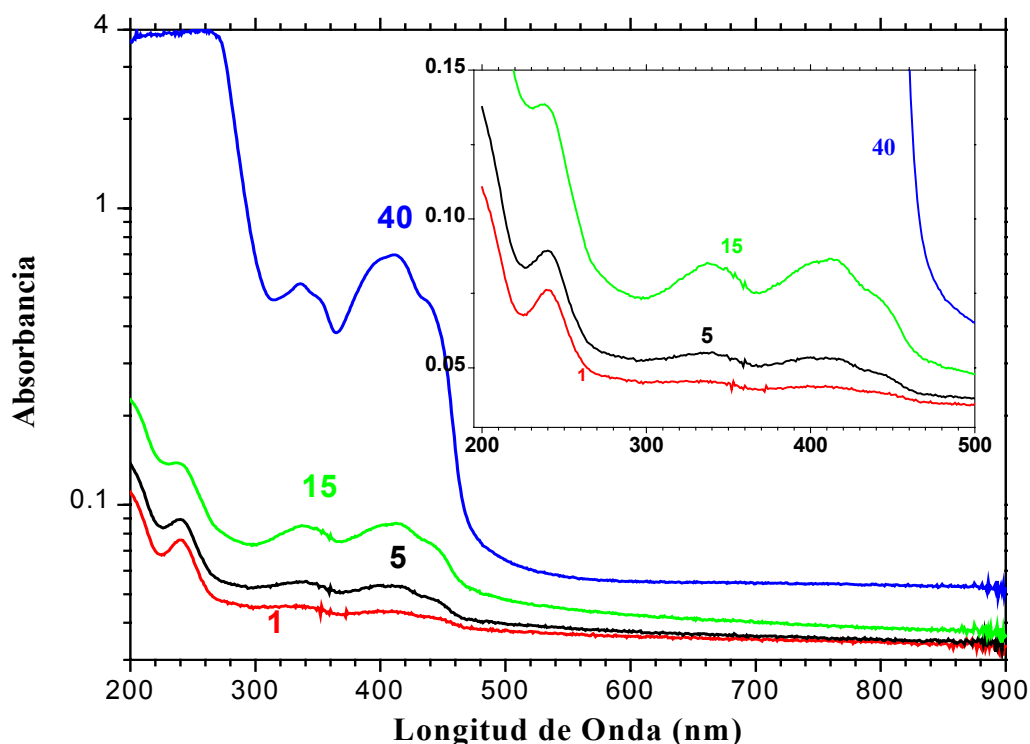
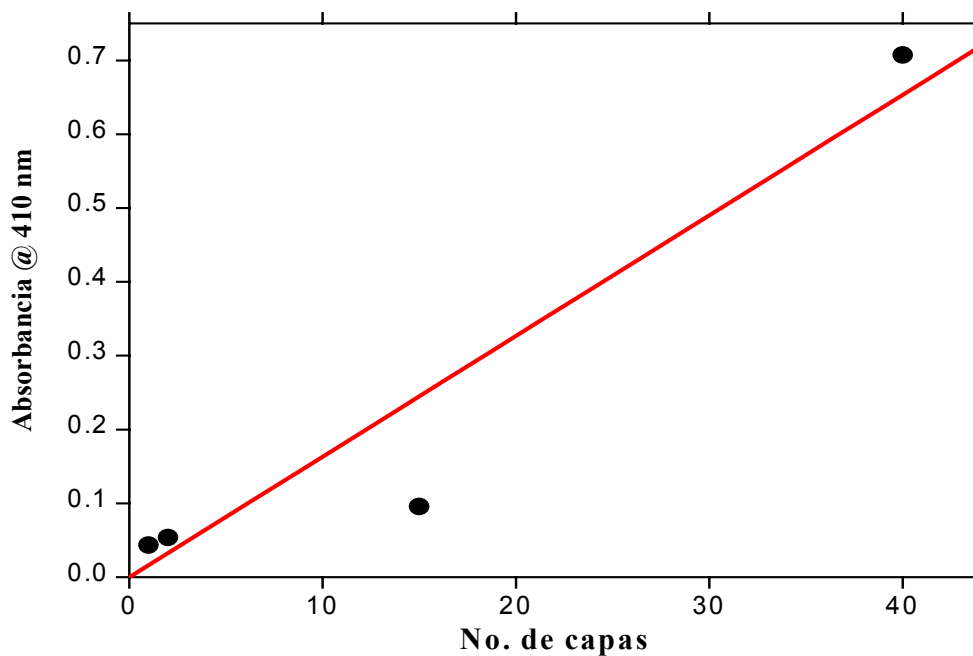
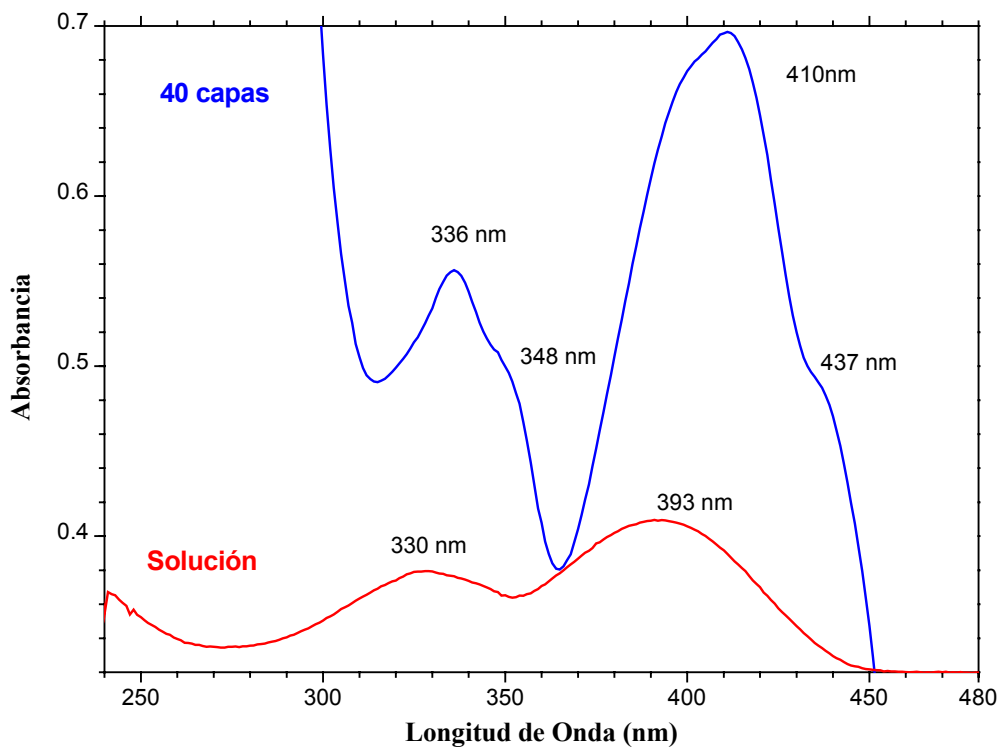


Figura 3.13. Espectros UV-Visible de MGNOH multicapas en cuarzo (1 mg/mL, 125 μ L).**Gráfica 3.14.** Relación entre la absorbancia y el No. de capas de MGNOH**Figura 3.15.** MGNOH en solución y en película LB (40 capas) en cuarzo.

La intensidad de cada banda de absorción es casi proporcional al número de capas depositadas, como se observa en la gráfica 3.14, lo que indica que si se ha llevado a cabo la transferencia al sustrato. La Figura 3.15 muestra el espectro UV-Visible del MGNOH en solución y en película LB. El valor de λ_{\max} está desplazado hacia el rojo en la película. Esto se debe a las interacciones intracapas de los grupos hidrofóbicos.

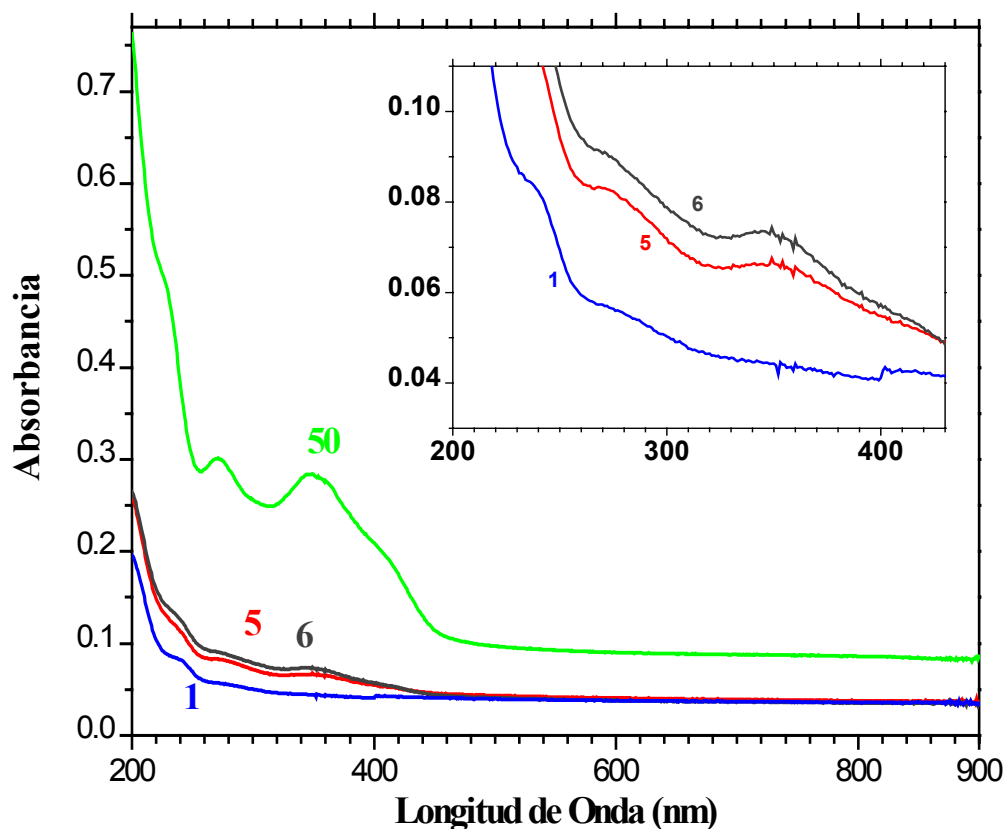
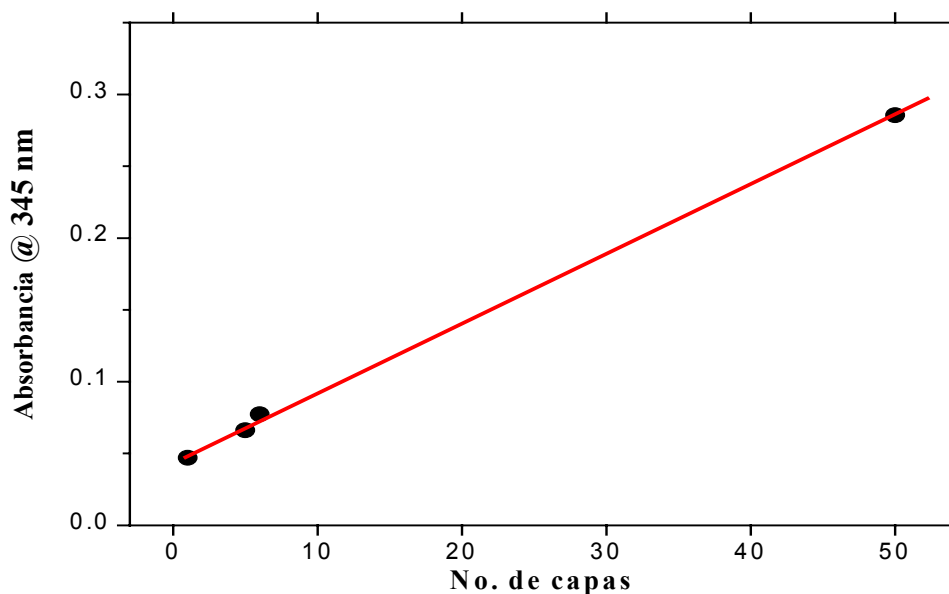


Figura 3.16. Espectros UV-Visible de MGNCOOH multicapas en cuarzo (1 mg/mL, 125 μ L).

La Figura 3.16 muestra los espectros UV-Visible de las películas LB de 1 hasta 50 capas depositadas en cuarzo del MGNCOOH. En el recuadro se muestra una ampliación de la región entre 200 y 330 nm del mismo espectro. El depósito se realizó a 20mN/m. La forma de los espectros se va acentuando conforme el número de capas aumenta. En el recuadro se muestra una ampliación de 200-450nm. La calidad de las películas LB formadas con los derivados del PPV se aprecia en la gráfica 3.17, que muestra una relación lineal entre la absorbancia y el número de capas.



Gráfica 3.17. Relación entre la absorbancia y el No. de capas de MGNCOOH

El espectro de MGNCOOH (Figura 3.18) está ligeramente corrido hacia el azul, esto se debe a que las cadenas alquílicas de capas adyacentes están interactuando entre sí y esto se hace más notorio a mayor número de capas³⁹.

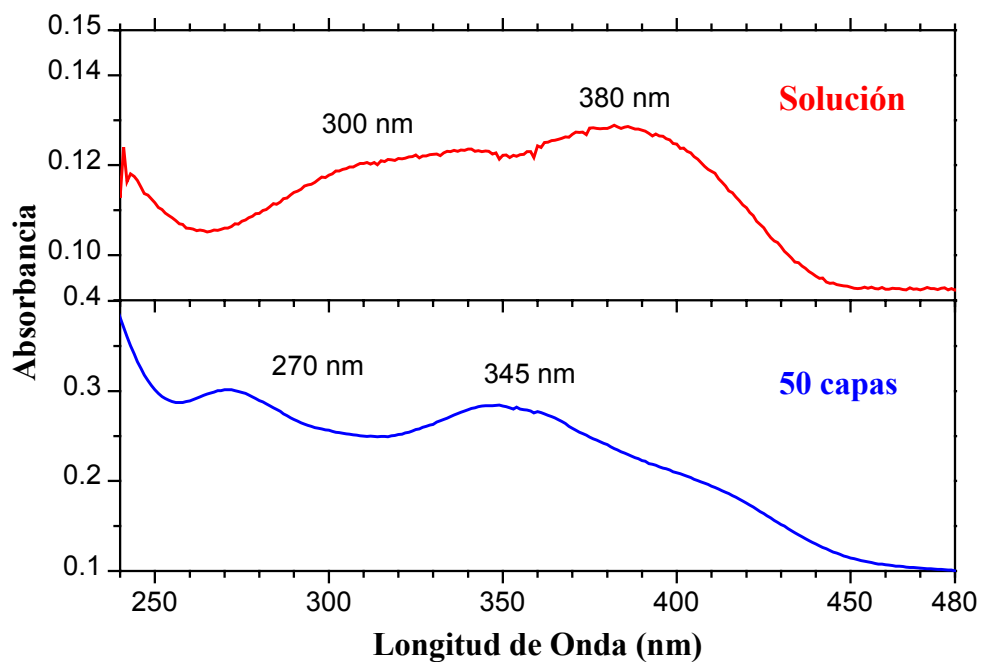


Figura 3.18. MGNCOOH en solución y en película LB (50 capas) en cuarzo.

3.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica

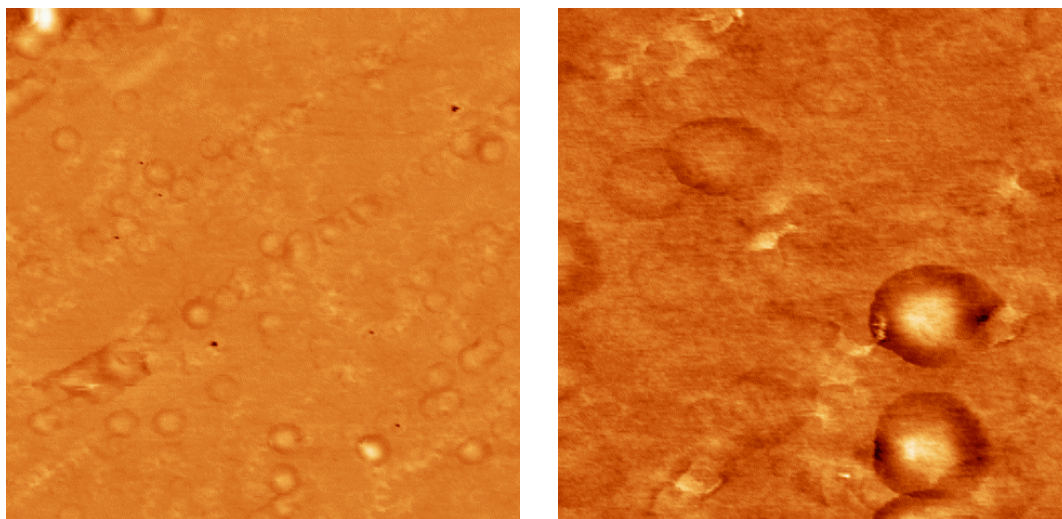


Figura 3.19. MGNOH (1 capa) en silicio. Modo de contacto. (a). 10 μm . (b). 5 μm .

La Figura 3.19 muestra una imagen topográfica de AFM de MGNOH de una capa de silicio. Se observa que hay transferencia de material anfílico y la dispersión de éste en la superficie.

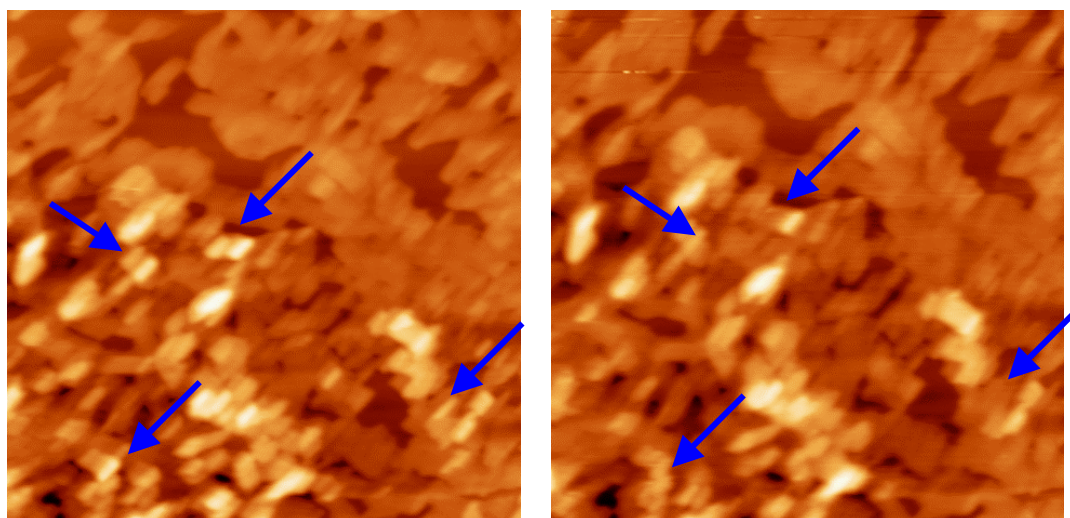


Figura 3.20. MGNOH (2 capas) en silicio, modo contacto 5 μm . (a). Normal (b). Con UV.

La Figura 3.20 muestra la imagen de AFM de MGNOH de dos capas de silicio. Las zonas más brillantes representan grandes agregados. Se observa que el material depositado no ha perdido su fluorescencia al excitar la película con luz UV. La imagen muestra los cambios conformacionales que sufren las moléculas (flechas azules). Lo mismo se observa también en las Figuras 3.21 y 3.22.

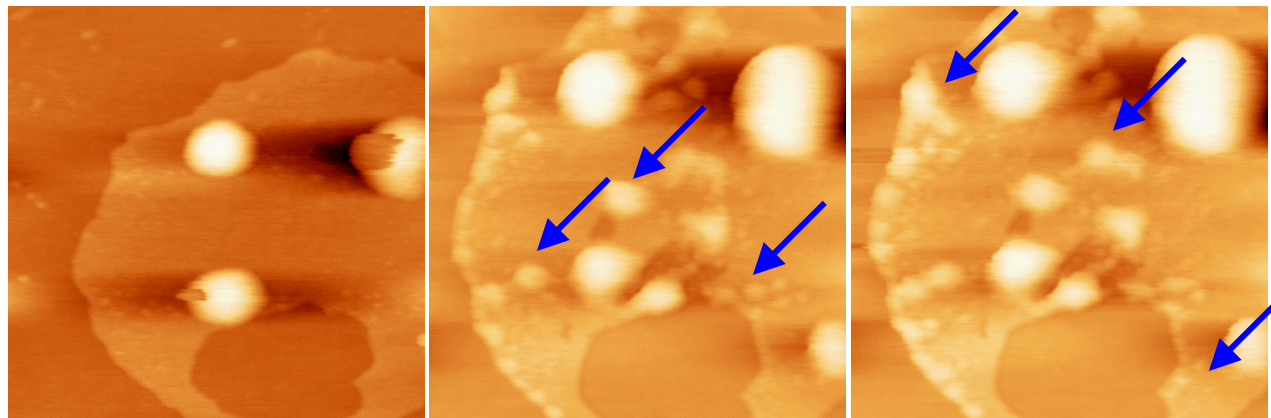


Figura 3.21. MGNCOOH (1 capa) en silicio, modo contacto 2 μ m. (a). Normal (b). Con UV (c). Con UV.

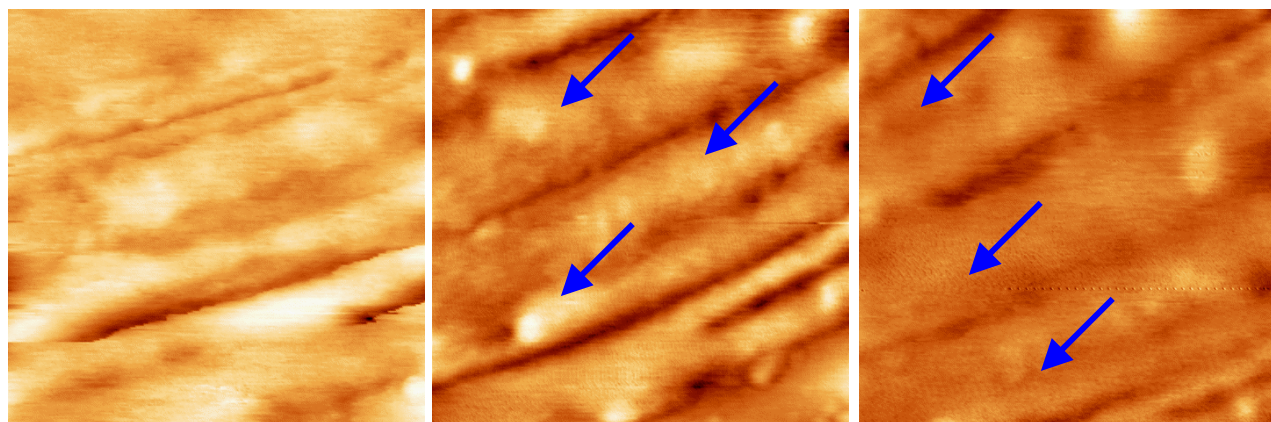


Figura 3.22. MGNCOOH (2 capas) en silicio, modo contacto 0.5 μ m. (a). Normal (b). Con UV (c). Con UV.

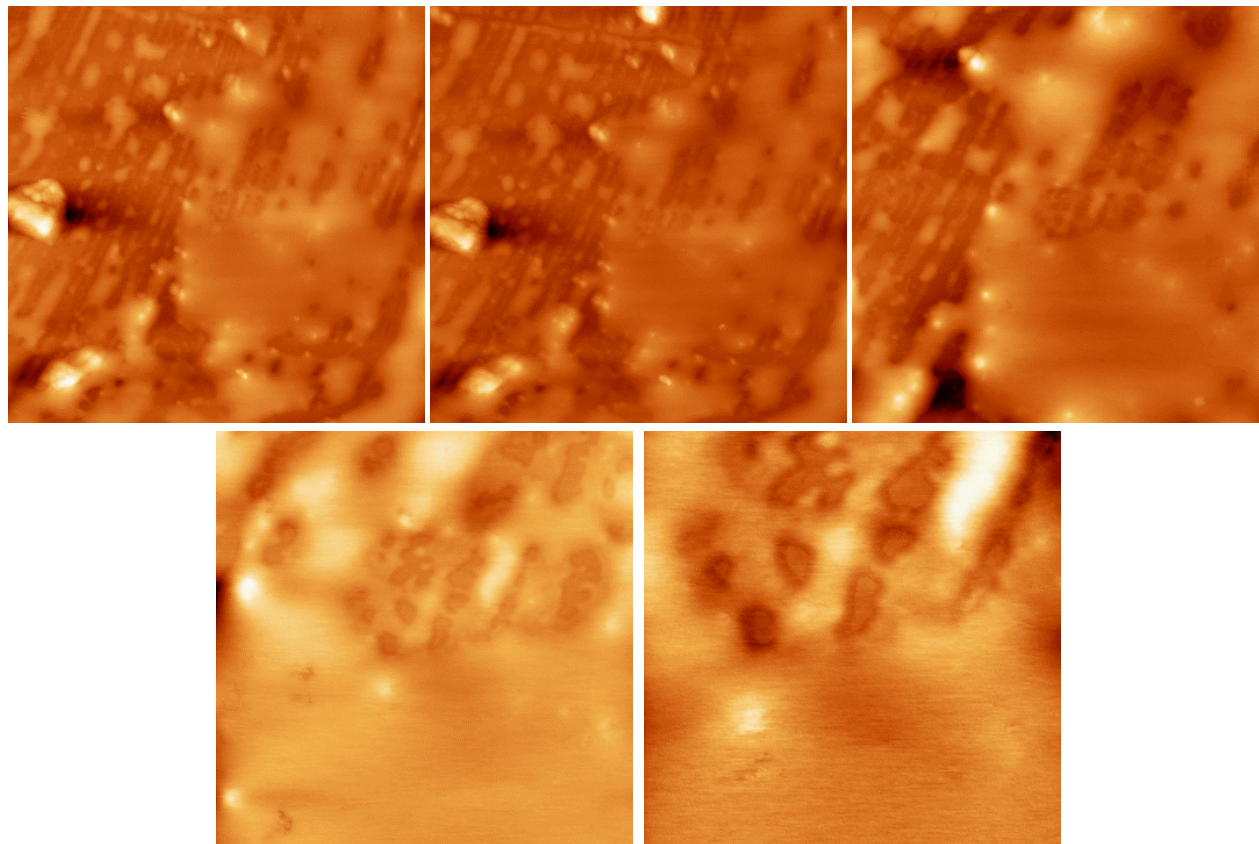


Figura 3.23. MGNCOOH (4 capas) en silicio, modo contacto. (a). 10 μ m, (b). 5 μ m, (c). 2 μ m, (d). 1 μ m, (e). 0.5 μ m.

La Figura 3.23 muestra las imágenes de AFM de MGNCOOH de cuatro capas de silicio. Las zonas libres de material anfílico se representan como huecos, lo que se distingue muy bien en la imagen (e).

En resumen, las películas de Langmuir y Langmuir Blodgett de los compuestos anfílicos derivados del OPV fueron reproducibles y estables. La relación lineal entre la absorbancia y el número de capas que mostraron los derivados indica que el depósito fue homogéneo.

Las imágenes de AFM muestran que los derivados conservaron sus propiedades al formar películas LB en Silicio. También se observó un cambio conformacional que comprueba que las películas LB de los compuestos han conservado sus propiedades (fluorescencia).

Respecto a los espectros UV-Visible de las películas LB con respecto a la solución diluida (Figuras 3.15 y 3.18), se observa un desplazamiento batocrómico (al rojo) en el caso del dialcohol. En el caso del diácido se observa que el desplazamiento es hipsocrómico (al azul). Esto puede deberse a que en las películas de diácido se están formando puentes de hidrógeno para estabilizar más la monocapa y por ello se da el desplazamiento de la banda de absorción a energías más altas.

Capítulo IV

C O N C L U S I O N E S

CONCLUSIONES

Fue posible caracterizar los nuevos derivados del OPV mediante las técnicas: Espectroscopía de infrarrojo (IR-ATR), Resonancia magnética nuclear de hidrógeno RMN ^1H , Espectroscopía UV-Visible, Calorimetría diferencial de barrido DSC, y Análisis termogravimétrico TGA.

Los compuestos anfílicos derivados del OPV forman películas de Langmuir y Langmuir Blodgett reproducibles y estables, ya que las isothermas Π -A son reversibles, alcanzan altas presiones de depósito π_d y existe una relación lineal entre la absorbancia y el número de capas en el caso de las películas LB.

Fue posible comprobar mediante AFM que los derivados del OPV conservan sus propiedades al formar películas LB. En depósitos de multicapas las interacciones intercapas de grupos hidrofóbicos produce un cambio conformacional al excitar las películas con luz UV.

Mediante espectroscopía UV-Visible fue posible observar que dependiendo de la naturaleza química de los derivados del OPV, se tiene un desplazamiento batocrómico (al rojo) cuando el grupo hidrofílico es el $-\text{OH}$. Por otra parte, cuando el grupo hidrofílico es el $-\text{COOH}$ se observa un efecto opuesto, es decir, un desplazamiento

hipsocrómico (al azul); lo cual puede deberse a la formación de puentes de hidrógeno para estabilizar la monocapa.

En un futuro se pretende realizar un estudio de dinámica no lineal de las monocapas de Langmuir de los derivados del OPV, ya que en la formación de la monocapa vista con luz UV se observan interacciones electrostáticas debido a la alta polaridad de los compuestos que podrían ser explicadas con dichos estudios.

Potencialmente, las películas de Langmuir Blodgett aquí obtenidas tendrían aplicación en diodos emisores de luz LEDs^{28-30, 33, 37, 38, 48}, celdas foto-ópticas³³, celdas fotovoltaicas⁴¹, entre otros; para lo que también será necesario comprobar su eficiencia foto y electroluminiscente (PL y EL).

Anexo 1. Termodinámica de superficies

En una interfase, las moléculas se encuentran en un campo no isotrópico de fuerzas, (ver figura 1), debido a que las interacciones solo son laterales y hacia el interior del líquido. Esto produce que las moléculas se encuentren en un estado de energía alto. La energía adicional, por unidad de área, es la tensión superficial.

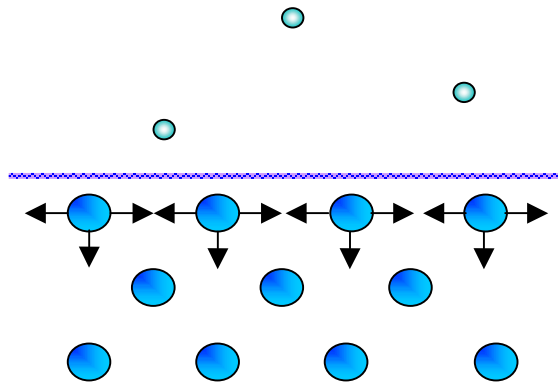


Figura 1 Moléculas en la interfase

Una molécula localizada en la superficie tiene aproximadamente un 25% de energía en exceso con respecto a una molécula en la masa⁵⁸. Para que esta energía extra sea observable, las partículas deben tener un diámetro menor a 0.5 μm , que en una película monomolecular ya se aprecia.

Si se considera una película en una interfase aire agua a la que se desea aumentar el área en dA , el trabajo que sería necesario realizar aumentará la energía de Gibbs de la película:

$$F dx = \gamma dA \quad (1)$$

Para una película rectangular de longitud l :

$$F dx = \gamma 2l dx \quad (2)$$

La fuerza que se opone a la expansión de la película por unidad de longitud es la tensión superficial γ (N/m), que es de la misma magnitud que la energía de Gibbs superficial por unidad de área (J/m^2). Ya que la fuerza F es consecuencia del bajo valor de

la tensión superficial debido a la presencia de la monocapa en comparación con la superficie limpia, dicha fuerza es la presión superficial, Π . Ya que la presión superficial comienza a ser significativa hasta que la película empieza a compactarse, las isothermas Π -Área se parecen mucho a las de un gas real.

Modelo de Gibbs para sistemas con efectos superficiales

Se contempla una interfase bidimensional σ , entre dos fases α y β . El volumen de la interfase es cero y tiene valores para el resto de las propiedades termodinámicas. El volumen total del sistema se define:

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (3)$$

La energía total del sistema:

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \quad (4)$$

Donde U^σ es la energía en exceso superficial.

Para un sistema cerrado, proceso reversible y considerando una interfase plana:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA \quad (5)$$

En un sistema bifásico en equilibrio:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (6)$$

Donde μ_i es el potencial químico del componente i .

De la ecuación 4,

$$dU^\sigma = dU - dU^\alpha - dU^\beta \quad (7)$$

De forma análoga para dS^σ , dn_i^σ , la ecuación 6 resulta:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^\sigma \quad (8)$$

Si se integra la ecuación 8 para un proceso a n , T y P constantes, pasando de un estado 1 en que el estado del sistema corresponde a cero, a un estado 2 que es un estado genérico:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum \mu_i n_i^\sigma \quad (8)$$

Isoterma de Gibbs de la concentración en la superficie:

$$d\gamma = -RT\Gamma_2 \frac{dc_2}{c_2} \quad (1)$$

Donde:

R = constante universal de los gases

Γ_2 = concentración en la superficie del material formador de monocapas

c_2 = concentración molar del material de la monocapa

Anexo 2. Medición de la tensión superficial con la placa de Wilhelmy

El método consiste en colgar una lámina delgada de un alambre conectado a una balanza y sumergir la placa hasta que toque la superficie de la subfase (ver figura 2).

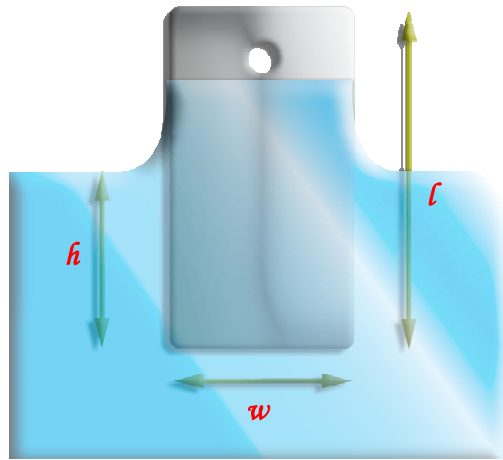


Figura 2. Placa de Wilhelmy

Las fuerzas que actúan sobre la placa se contemplan en la siguiente expresión:

$$F = (\rho_p l w t)g - (\rho_L h w t)g + 2(w+t)\gamma \cos \phi \quad (1)$$

Donde:

ρ_p = densidad del plato

l = longitud del plato

w = ancho del plato

t = espesor

g = aceleración de la gravedad

ρ_L = densidad del líquido

h = longitud del plato inmersa en la subfase

γ = Tensión superficial

El primer término se refiere al peso del plato, el segundo al empuje ascendente y por último, la tensión superficial. El primer término se descarta al establecer la presión inicial en cero, y al estar la placa al nivel de la superficie del líquido, la expresión se reduce a:

$$F = 2(w+t)\gamma \cos \phi \quad (1)$$

El ángulo de contacto entre el líquido y el plato es 0° , así la tensión superficial está dada por:

$$\gamma = \frac{F}{2(w+t)} \quad (2)$$

Para un anillo:

$$\gamma_{anillo} = \frac{F}{perimetro} = \frac{F}{\pi d + \pi(d - 2t)} \quad (1.1)$$

Donde:

d =diámetro externo

t = espesor del alambre, m

Referencias

1. Baskar, G.; Mandal, A. B.; *Langmuir*. **2000**, 16(8); 3957-3963.
2. Nahrungbauer, I.; *Langmuir*. **1997**, 13(8), 2242-2249.
3. Vollhardt, D.; Brezesinski, G.; Siegel, S.; Emrich, G.; *J. Phys. Chem. B.*; **2001**, 105(48); 12061-12067.
4. Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Emrich, G.; *J. Phys. Chem. B.*; **2001**, 105(19); 4324-4330.
5. Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Kolev, V. L.; Broze, G.; Mehreteab, A.; *Langmuir*; **2003**, 19(12); 5004-5018.
6. Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Emrich, G.; *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104(35); 8536-8543.
7. Staples, E.; Tucker, I.; Penfold, J.; Warren, N.; Thomas, R. K.; Taylor, D. J. F.; *Langmuir*; **2002**, 18(13); 5147-5153.
8. Hernandez, M.-P.; Monroy, F.; Ortega, F.; Rubio, R. G.; Martin-Domenech, A.; Priego, E. M.; Sanchez, L.; Martin, N.; *Langmuir*. **2001**, 17(11); 3317-3328.
9. Maierhofer, A. P.; Brettreich, M.; Burghardt, S.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A.; Langridge, S.; Bayerl, T. M.; *Langmuir*. **2000**, 16(23); 8884-8891.
10. Ferreira, M.; Wohnrath, K.; Riul, A., Jr.; Giacometti, J. A.; Oliveira, O. N., Jr. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106(29); 7272-7277.

11. Zheng, Y.; Orbulescu, J.; Ji, X.; Andreopoulos, F. M.; Pham, S. M.; Leblanc, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(9); 2680-2686.
12. Tachibana, H.; Azumi, R.; Ouchi, A.; Matsumoto, M.; *J. Phys. Chem. B.* **2001**; 105(1); 42-45.
13. Remillard, J. T.; McBride, J. R.; Nietering, K. E.; Drews, A. R.; Zhang, X.; *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104(18); 4440-4447.
14. Gaffo, L.; Constantino, C. J. L.; Moreira, W. C.; Aroca, R. F.; Oliveira, O. N., Jr. *Langmuir*, **2002**, 18(9); 3561-3566.
15. Bai, B.; Hankins, N. P.; Hey, M. J.; Kingman, S. W.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**.
16. Zhang, S.; Rio, Y.; Cardinali, F.; Bourgogne, C.; Gallani, J.-L.; Nierengarten, J.-F. *J. Org. Chem.* **2003**, 68(25); 9787-9797.
17. Tkachenko, N. V.; Vuorimaa, E.; Kesti, T.; Alekseev, A. S.; Tauber, A. Y.; Hynninen, P. H.; Lemmetyinen, H. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104(27); 6371-6379.
18. Huang, X.; Jiang, S.; Liu, M. *J. Phys. Chem. B.* **2004**.
19. Morigaki, K.; Baumgart, T.; Jonas, U.; Offenhausser, A.; Knoll, W. *Langmuir*; **2002** 18(10); 4082-4089.
20. Dynarowicz-tka, P; Dhanabalan, A.; and Oliveira, O. N. Jr. *Advances in Colloid and Interface Science.* **2001**. 91(2); 221-293.
21. Alekseev, A. S.; Viitala, T.; Domnin, I. N.; Koshkina, I. M.; Nikitenko, A. A.; Peltonen, J. *Langmuir.* **2000**, 16(7); 3337-3344.

22. Carpick, R. W.; Mayer, T. M.; Sasaki, D. Y.; Burns, A. R.. *Langmuir*. **2000**, *16*(10); 4639-4647.
23. Ullman, A. **An introduction to ultrathin organic films: From Langmuir-Blodgett to self-assembly**. Boston, *Academic Press*, **1991**, 442 p.
24. Petty, M. C. **Langmuir-Blodgett films: an introduction**. Cambridge, *Cambridge University*, **1996**. 234 p.
25. Roberts, Gareth. **Langmuir-Blodgett films**. New York. *Plenum*, **1990**. 425 p.
26. Gunzler H; Williams A. **Handbook of analytical techniques**. Weinheim, *Wiley-VCH*, **2001**. (2), 1182 p.
27. **NIMA technology operating manual**. England, *Nima technology Ltd*, **1999**. 161p.
28. Liao, L.; Pang, Y.; Karasz, F. E. *Macromolecules*, **2002**, *35* (14); 5720-5723.
29. Wang, S.; Liu, Y.; Liu, H.; Yu, G.; Xu, Y.; Zhan, X.; Xi, F.; Zhu, D. *J. Phys. Chem. B*. **2002**. 106 (41); 10618-10621.
30. De Paoli, M; Gazotti, W. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13* (4); 410-424.
31. Gao, Y; Tang, Z; Watkins, E; Majewski, J; Wang, H. L *Langmuir* **2005**, *21*; 1416-1423.
32. Kim, K.; Jin, J.-I.; *Nano Lett.* **2001**; *1*(11); 631-636.
33. Burroughes, J. H. Bradley, D. D. C. Brown, A. R. Marks, R. N. Mackay, K. Friend, R. H. Burns, P. L. Holmes. A. B. *Nature*, **1990**, *347*, 539 – 541.

34. Iqbal, R. S. C., Moratti, A. B. Holmes, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **1993**, 11 (2), 97 – 103.
35. Li, A. K. Janarthanan, N. Hsu C. S. *Polymer Bulletin*. **1991**, 45(2), 129 – 135.
36. Gagnon, D. R. Capistran, J. D. Karasz, F. E. et al. *Polymer Bulletin*. **1984**, 12(4), 293 – 298.
37. Sauer, G. Kilo, M. Hund, M. et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **1996**, 353(5-8) 642 – 646.
38. Herold M, Gmeiner J, Drummer C. *Journal of Materials Science*, **1983**, 32(21), 5709 – 5715.
39. Yang, S. H. Chen, J. T. Li, A K. Huang, C. H. Chen, K. B. Hsieh, B. R. and Hsu C, R. *Thin Solid Films*, **2005**, 477 (1-2) 73-80.
40. Yang, S. H. Nguyen, T. P. Rendu, P. L. and Hsu C. S. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2005**, 36(4), 509-513.
41. Tang, R. Xu, X. Cheng, C. Yu, G. Liu, Y. Xi, F. *Synthetic Metals*, In Press, Corrected Proof in March 2005.
42. Yang, S. H. Nguyen, T. P. Rendu, P. L. and Hsu C. S. ; *Thin Solid Films*, 471 (1-2) 2005, 230-235.
43. Burroughes, J. H. Bradley, D. D. C. Brown, A. R. Marks, R. N. Mackay, K. Friend, R. H. Burns, P. L. Holmes, A. B. *Nature*, **1991**, 347,539.
44. Olivati, C. A. Ferreira, M. Cazati, Balogh, D. T. Guimarães, F. G. Oliveira, O. N. Jr. and Faria, R. M. *Chemical Physics Letters*, **2003**, 381(3-4), 404-409.

45. Zhongkui W, Sanxie W, Yingqiu L. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2003**, 59(7), 1631-1641.
46. Wu, Z. K. Wu, |S. X. Liao, J. H. Fu D. G. and Liang,Y. G. *Synthetic Metals*, **2002**,130(1), 35-38.
47. Sluch M. I., Pearson C., Petty M. C., Halim M.. Samuel I. D. W. *Synthetic Metals*, **1998**, 94 (3), 285-289.
48. Kang, S Z, Xu, S L, Han, M J, Lei S, Wang, C, Wan,L J, Bai, C L. *Collids and surfaces A: Physicochem. Eng Aspects*. **2005**, 257-258, 195-198.
49. Rikukawa M., Rubner M. F.; *Langmuir*; **1994**; 10(2); 519-524.
50. Zyss, J. *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**,47, 211-226.
51. Williams, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690-703.
52. Kim, J. H. Kim, Y. K. Sohn, B. C. Kang, D. Y. Jin, Y. I. Kim C. H. and Pyun, C. H. *Synthetic Metals*, **1995**,71(1-3),1 2023-2024.
53. Salamone, Bausch and Lomb. **Polymeric Materials Encyclopedia**. Florida, USA. **1996**, 8, 6532-6548.
54. Shah, H. V. Scheinbeim, J. I. Arbuckle, G. A. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1999**, 37, 605–614.
55. Masse, M. A. Martin, D. C. Thomas, E. L. Karasz, E. F. and Petermann, J. H. **1990**, 25(1), 311 – 320.

56. Obrzut J, Karasz, F. *J Chem Phys.* **1987**, 87, 2349-2352.
57. Álvarez, V. *Tesis de Licenciatura, Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.* **2004.**
58. Castellan, G. W. *Fisicoquímica.* Addison Wesley Longman, **1987**, 1057 p.

ABREVIATURAS

AFM	Microscopía de fuerza atómica
BAM	Microscopía de ángulo de Brewster
D	Coefficiente diótrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E	Vector del campo eléctrico
EL	Electroluminiscente
EPL	Eficiencia fotoluminiscente
E_v	Energía de movimiento vibratorio
η	Índice de refracción
h	Constante de Plank
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
I	Intensidad de absorción de la radiación
IR-ATR	Espectroscopía de infrarrojo por reflectancia total atenuada
λ	Longitud de onda
LB	Langmuir Blodgett
LEDs	Diodos emisores de luz
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MGNCOOH	Diácido derivado del OPV
MGNOH	Dialcohol derivado del OPV
ν	Número de onda
OPV	Oligo (p-fenilenovinileno)

Π	Presión superficial
P	Momento bipolar de transición
PL	Fotoluminiscente
ppm	Partes por millón
PPV	Poli (p-fenilenovinileno)
RMN ^1H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
T_{10}	Temperatura de pérdida del 10% en peso por descomposición térmica.
TGA	Análisis termogravimétrico
T_m	Temperatura de fusión
TR	Factor de transferencia
ν	Frecuencia de la radiación
γ	Tensión superficial