



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**DENDRÍMEROS CONTENIENDO UNIDADES
 π -CONJUGADAS PARA DIODOS
ELECTROLUMINISCENTES: EFECTO
DE LA GENERACIÓN EN LA FORMACIÓN DE
PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

ING. en MATERIALES BALDEMAR JIMÉNEZ NAVA

TUTORA:

DRA. MA. DEL PILAR CARREÓN CASTRO





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ser parte de su comunidad estos 2 años y hacer uso de sus instalaciones.

Al posgrado en ciencia e ingeniería de materiales por aceptarme, darme mi formación en el área de polímeros y todo el apoyo recibido con material, congresos y trámites.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo económico (registro 160230) para realizar mis estudios de maestría.

A la Dra. Maria del Pilar Carreón Castro por su tutoría, apoyo incondicional, amistad, confianza, tiempo, impulso para dar lo mejor y abrirme las puertas de su laboratorio.

A la DGAPA proyecto IN102905 por el apoyo económico.

Al Dr. Ernesto Rivera García y la Dra. Lioudmila Fomina por haber sido parte de mi comité tutorial, haber otorgado su respaldo a mi plan de trabajo.

A mis sinodales porque con sus observaciones muy acertadas, han contribuido al mejoramiento y enriquecimiento de este trabajo.

A la Q. Violeta Álvarez Venicio y el Dr. Manuel Gutiérrez Nava, por haberme proporcionado los compuestos sobre los cuales se realizó este trabajo.

Al Dr. Ricardo Vera coordinador del posgrado, L. A. E. Lilia García Vázquez y Srita. Griselda Pablo Trinidad encargadas de control escolar por todo su apoyo.

A mis compañeros de laboratorio por su apoyo tanto técnico como personal.

Al físico Luis Flores Morales (F. C. UNAM) por las imágenes de AFM.

Al Sr. Martín Cruz Villafañe, por su ayuda en la optimización del equipo de cómputo y software del laboratorio.

A la Srita. Berta Milla, secretaria del Departamento de Química de radiaciones y Radioquímica, por todas las atenciones brindadas.

A la M. en C. Magdalena Sierra, coordinadora de la Unidad de Biblioteca del ICN, y al Pas. En Bib. Ma. de la Luz Escamilla, por todo su apoyo en la búsqueda bibliográfica.

A todas aquellas personas que de alguna u otra manera contribuyeron al desarrollo y presentación de este trabajo.

DEDICATORIA

A mi madre por ser la mujer más comprensiva, amorosa, paciente, incondicional y tolerante, en una palabra por ser mi madre. Por haberme hecho lo que soy y estar a mi lado siempre sin importar a donde vaya ni como me vaya.

A mi hermano Costa por ser mi padre, amigo y hermano, quien siempre ha estado conmigo aún y con la distancia física, por sus consejos, su apoyo económico y por ayudarme a hacer posible cada uno de mis sueños e impulsarme a nunca dejar de soñar.

A mis hermanos Patricia, Esther y Juan, por su comprensión, tolerancia y cariño, por enseñarme a valorar las cosas más importantes en nuestra vida y siempre apoyar y respetar mis decisiones.

A mis sobrinos Ivonne, Laura, Erika, Jesús y Ángel, por darles una nueva ilusión a mi madre y hermanas, y hacerme recordar lo hermoso de la familia.

A mis familiares que siempre me han brindado su apoyo y cariño.

A Erika por su amor y comprensión, por ser mi inspiración.

A Paty, Miguel y Cruz, por su compañía e inocencia, así como recordarme los sueños que tienen los niños y lo importante de sonreír.

A Eleazar y la Sra. Carmen por su amistad y apoyo incondicional.

A mis amigos los cuales me han enseñado mucho y me han ayudado a descubrirme a mi mismo.

A todos mis profesores por sus enseñanzas y consejos.

INDICE

CAPITULO 1.- INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 2.- MONOCAPAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT (LB).	
2.1 Introducción Histórica.....	3
2.2 Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB).....	4
2.3 Isotherma presión superficial-área.....	7
2.4 Tipos de depósito.....	8
2.5 Técnicas fisicoquímicas modernas utilizadas para la caracterización de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB).....	9
2.6 Principales técnicas de caracterización de películas Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB).....	12
2.6.1 Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM).....	12
2.6.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	17
2.6.3 Espectroscopía UV-Visible.....	21
CAPITULO 3.- DENDRÍMEROS Y DIODOS ELECTROLUMINISCENTES (LED´s).	
3.1 Dendrimeros π -conjugados con estructura de fenilenvinileno.....	25
3.2 Los LED´s (diodos electroluminiscentes).....	27
3.3 Los LED´s orgánicos (OLED´s).....	28
3.4 Compañías trabajando.....	30
3.5 Usos potenciales.....	30
CAPITULO 4.- OBJETIVOS E HIPÓTESIS.	
4.1 Objetivo General.....	31
4.2 Objetivos particulares.....	31
4.3 Hipótesis.....	32
CAPITULO 5.- RUTA DE SINTESIS DE LOS DENDRIMEROS	
5.1 Ruta de síntesis de los dendrímeros usados en este trabajo.....	33

CAPITULO 6.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

5.1 Equipo usado para llevar acabo las isotermas y depósitos.....	37
5.2 Procedimiento para llevar acabo las isotermas y depósitos.....	39
5.3 Equipo usado para la obtención de imágenes de Microscopia de Ángulo de Brewster (BAM).....	41
5.4 Proceso de obtención de imágenes de Microscopia de Ángulo de Brewster (BAM).....	42
5.5 Simulación de los dendrímeros.....	43
5.6 Obtención de espectros UV-Visible de las películas de Langmuir-Blodgett (LB).....	44
5.7 Obtención de imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	45

CAPITULO 7.- OBTENCIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

6.1 Isotermas y curvas de histéresis.....	46
6.2 Imágenes de Microscopia de Ángulo de Brewster (BAM).....	55
6.3 Simulación de los dendrímeros en vacío.....	62
6.4 Depósitos de los de los dendrímeros G1, G2 y G3-C ₃ H ₇ y G1, G2 y G3-C ₁₂ H ₂₅ en sustratos de vidrio.....	64
6.5 Espectros UV-Vis de las películas de Langmuir-Blodgett (LB).	65
6.6 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de las películas de Langmuir-Blodgett (LB) G3-C ₁₂ H ₂₅	68

CAPITULO 8.- CONCLUSIONES.....70

CAPITULO 9.- BIBLIOGRAFÍA.....72

ABREVIATURAS

A	Área por molécula.
AFM	Microscopia de Fuerza Atómica.
AO	Analizador óptico.
BAM	Microscopía de Ángulo de Brewster.
c	Concentración.
CCD	Dispositivos de acoplamiento de carga.
CO	Colimador óptico.
CRT	Tubo de rayos catódicos.
d.C.	Después de Cristo.
DC	Corriente Directa.
FTIR	Transformada de Fourier en Infrarrojo.
G1	Dendrímero de primera generación.
G2	Dendrímero de segunda generación.
G3	Dendrímero de tercera generación.
H	Hidrógeno.
He-Ne	Helio-Neón
HOMO	Orbital molecular de mayor energía ocupado.
HPLC	Funcionamiento alto en cromatografía líquida.
UV-Vis	Ultravioleta y visible.
Kcal/mol	Kilocalorías/mol.
L	Fase líquida.
Láser	Amplificación de luz por emisión estimulada de radiación.
LB	Langmuir-Blodgett.
LCD	Pantalla de cristales líquidos.
LED	Diodo electroluminiscente.
L-G	Fase líquido-gas.
lm	Lumen.
LUMO	Orbital molecular de menor energía desocupado.
mN/m	Milínewton por metro.(1×10^{-3} Newtons)

mm	Milímetros. (1×10^{-3} metros)
n	Índice de refracción.
nm	Nanómetros. (1×10^{-9} metros)
OLED	Diodo electroluminiscente orgánico.
P	Polarizador.
PTFE	Politetrafluoroetileno.
R	Coefficiente de correlación.
RT	Razón de transferencia.
S	Fase sólida.
SD	Desviación estándar.
T	Temperatura.
v	Volumen.
V	Voltios.
W	Potencia.
X	Tipo de depósito que se realiza al sumergir el sustrato.
Y	Tipo de depósito que se realiza al sumergir y extraer el sustrato.
Z	Tipo de depósito que se realiza al extraer el sustrato.
Å ²	Ángstrom al cuadrado. (1×10^{-20} m ²)
3D	Tres dimensiones.
π	Presión superficial.
θ	Ángulo de Brewster.

CAPITULO 1**INTRODUCCIÓN.**

Los dendrímeros no centrosimétricos π -conjugados (con un grupo polar en un extremo y cadenas alquílicas en el otro extremo) son moléculas las cuales cumplen con uno de los requerimientos básicos para la formación de películas de Langmuir, que es tener un grupo hidrofílico y un grupo hidrofóbico, además de las propiedades electrónicas que presenta por ser π -conjugado.

El estudio de monocapas es una rama fascinante de la química, con implicaciones considerables en muchos campos de la ciencia y tecnología, tales como química, física, ciencia de los materiales y biología. Una comprensión completa del comportamiento de las monocapas es esencial para explotar la técnica Langmuir-Blodgett (LB), la cual involucra básicamente la formación de una monocapa sobre la superficie de agua, así como la transferencia subsecuente a un sustrato sólido, como una ruta viable para formar películas delgadas activas con un espesor y arquitectura controlables para ser aplicadas en dispositivos eléctricos y ópticos basados en moléculas. En este sentido, los investigadores alrededor del mundo han desarrollado un número de métodos experimentales de sensibilidad superficial para probar "*in situ*" la organización de las moléculas sobre la superficie del agua, los cuales incluyen técnicas espectroscópicas y microscópicas. Éstas son usadas normalmente en conjunto con métodos tradicionales, que involucran mediciones de presión y potencial superficial.¹ Apoyándose en todas las técnicas de caracterización existentes se puede ver desde la formación de la monocapa, su utilidad para el fin que se esta buscando, y si se pueden explotar las ventajas (espesores del orden de nanómetros y un orden manipulable y monomoléculas) de esta técnica comparada con otras tales como: centrifugación, electrodeposición o evaporación usadas para la formación de películas delgadas

y ordenadas. Dentro de la gran variedad de aplicaciones que tienen las películas Langmuir-Blodgett (LB) están la fotónica y transferencia de carga, ya que ésta puede mejorar en gran escala las propiedades de un compuesto (aquellas que dependen del ordenamiento a nivel molecular y la organización entre capas monomoléculares), gracias al incremento en el orden y organización de las películas, representa hacer un proceso muy eficiente en cuanto a flujo de carga y conductividad.

CAPITULO 2

PELICULAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT (LB).

2.1 INTRODUCCIÓN HISTÓRICA.

Los primeros registros de películas flotantes sobre agua fueron escritos en forma de cuña sobre tablas de arcilla de Babilonia durante el siglo 18 a.C. Los babilónicos fueron muy supersticiosos y una de sus formas de adivinar el futuro fue basada en vaciar aceite sobre agua (o agua sobre aceite) y observar el esparcimiento subsecuente. Unos mil años después, esta práctica fue adoptada por los griegos quienes la nombraron como lecanomancia (lekami=Taza; manteia=adivinación). Tabor¹³ describe a detalle este método de adivinación y analiza el significado del fenómeno particular que ocurre en la superficie del agua, como la formación de rayas o gotas de aceite. El antiguo arte del mármol japonés, llamado suminagashi, el cual literalmente significa “tinta-flotante” o “tinta-corriente”, es reconocido como la primera aplicación técnica de películas superficiales. Siendo originada en China hace cerca de 2000 años, ésta fue practicada por los japoneses en el siglo 12, originalmente con el propósito de adivinación, después como arte. Así mismo la tinta japonesa, sumi, fue goteada cuidadosamente para flotar sobre una superficie de agua y entonces soplada para formar delicados remolinos, después de lo cual la imagen es recogida para colocarla en una hoja de papel sobre la tinta cubierta en la superficie de agua¹⁴.

Los registros de monocapas estudian el efecto de calma de pequeñas ondas sobre la superficie del agua causada por el aceite extendido, el cual fue observado por marineros en tiempos remotos y descrito por Plutarco, Aristóteles y Plinius. Fulford¹⁵ menciona el vaciado de aceite sobre mares tempestuosos entre 429 y 451 d.C aproximadamente. La primera investigación científica de este fenómeno

fue hecha en 1774 por Benjamín Franklin, con su famoso experimento estanque Clapham¹⁶. Lord Rayleigh fue el primero en medir cuantitativamente la tensión superficial más baja del agua debido al depósito de aceite de oliva¹⁷. Sobre la base de esa medida de área-densidad, él estimó el espesor de la película de aceite de 16 Å. Después, Agnes Pockels realizó un estudio sistemático por compresión de capas con diferentes cantidades de aceites sobre la superficie del agua con “barreras”, observando que la tensión superficial caía rápidamente cuando la monocapa era comprimida por debajo de cierta “área”¹⁸. Lord Rayleigh especuló que cerca de esta área, las moléculas de aceite fueron cercanamente empaçadas y esta especulación fue la base para el estudio de películas monomoléculares¹⁹. En 1917, Irving Langmuir mostró evidencia sobre la naturaleza monomolecular de las películas, así como la orientación de las moléculas en la interfase agua-aire²⁰. Él fue el primero en investigar sustancias químicamente puras en lugar del aceite usado por sus antecesores. Unos pocos años después, Langmuir mostró como estas películas monomoléculares podían ser transferidas sobre sustratos sólidos. En 1935, Katharine Blodgett demostró la transferencia secuencial de monocapas sobre un sustrato sólido para formar películas monomoléculares, las cuales son conocidas actualmente como películas Langmuir-Blodgett (LB)²¹.

2.2 PELICULAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT (LB).

Las monocapas de Langmuir son producidas y caracterizadas en un aparato que ha sido tradicionalmente conocido como cuba Langmuir (**figura 1**), la cual consiste de una cuba, usualmente hecha de un material hidrofóbico como teflón para contener la subfase, generalmente agua, y barrera(s) móviles(s) que cruzan sobre la superficie del agua¹.

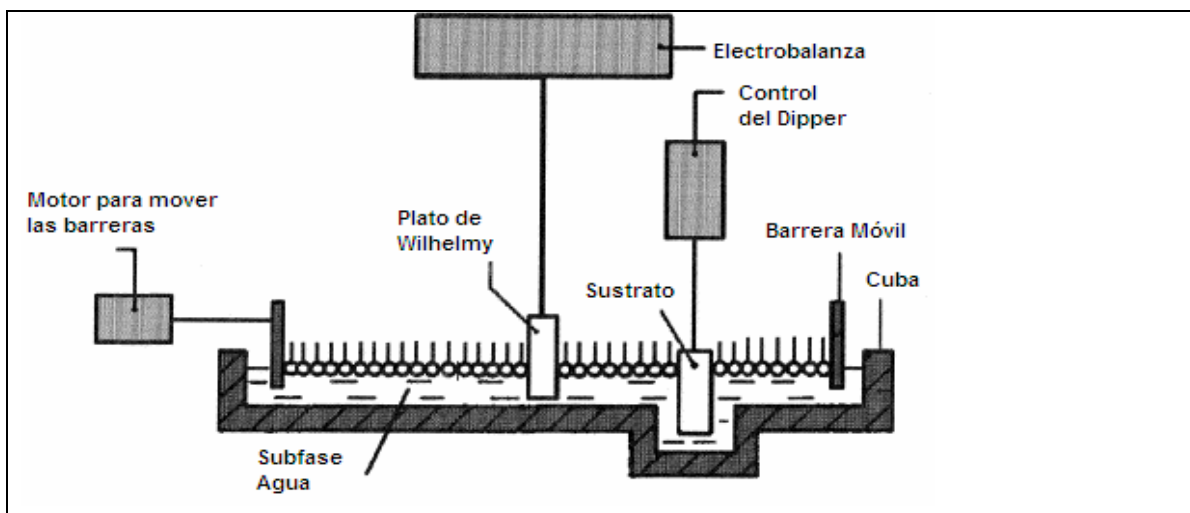


Figura 1. Esquema del montaje necesario para la formación de las películas de Langmuir y la transferencia de éstas a un sustrato para obtener las películas de Langmuir-Blodgett¹.

En un experimento común para obtener una película de Langmuir, una cantidad conocida de material anfílico es disuelta en un disolvente orgánico inmiscible en agua y volátil tal como cloroformo, el material es depositado sobre la superficie del agua. Después de la evaporación del disolvente, la monocapa del material es comprimida con las barreras móviles. La formación de la monocapa es normalmente monitoreada por medio de una gráfica de presión superficial (π)-área molecular(A), la cual se realiza a temperatura constante y de manera generalizada se denomina a esta gráfica simplemente *isoterma*. Deben ser tomadas condiciones estrictas para obtener resultados reproducibles con la película Langmuir. Estas incluyen: (i) el uso de materiales puros y disolventes orgánicos generalmente grado HPLC y sales grado AR son normalmente recomendados; (ii) una concentración exacta de la disolución de la monocapa; (iii) seleccionar un disolvente disponible, insoluble en agua, que se evapore rápido y que disuelva totalmente al compuesto por estudiar; (iv) filtración cuidadosa del material insoluble, también tomar en cuenta el material filtrado durante el cálculo del área; (v) limpieza normal y completa de la cuba y barreras; (vi) uso de agua ultrapura para la subfase; y (vii) un ambiente limpio y libre de vibraciones para realizar los experimentos, con temperatura controlable de la subfase, la cual puede ser

lograda por circulación de agua bajo la cuba. En la práctica usual, los experimentos de películas Langmuir son realizados en cuartos con limpieza clase 1000, con la cuba soportada por una base anti-vibraciones. Las cubas normalmente tienen una forma rectangular con varios tamaños, incluidas algunas pequeñas que pueden ser colocadas convenientemente dentro de la cámara de muestra de espectrofotómetros de FTIR²². Un ejemplo de una cuba inusual es con compresión extrema, la cual presenta la ventaja- comparada con cubas con barreras deslizables- de que elimina la presión en exceso causada por deflexión del plato de Wilhelmy durante la compresión y descompresión de la monocapa²³.

Al paso de los años, estudios de películas Langmuir han sido principalmente realizados con moléculas anfifílicas que contienen un cabeza con un grupo polar y una cola con un grupo no polar. Como el ejemplo típico de un ácido esteárico, COOH como cabeza polar con C₁₇H₃₅ como cadena alquílica unida. Sin embargo, en años recientes un gran número de moléculas semi-anfifílicas y no-anfifílicas, con o sin cadenas hidrofóbicas largas, también han sido empleadas, incluyendo polímeros^{24, 25, y 26}, derivados de fullerenos (C₆₀)²⁷, compuestos organometálicos^{28, 29, 30 y 31}, pseudo-rotáxanos³², dendrímeros anfifílicos y anfifilos^{33 y 34}.

PELICULAS LANGMUIR-BLODGETT (LB).

El término películas **Langmuir-Blodgett (LB)** se usa para nombrar monocapas o multicapas que han sido transferidas de la interfase agua-aire (o líquido-gas en general) a un sustrato sólido⁴. Este proceso consiste en sumergir y extraer un sustrato sólido a través de la monocapa y mantener la presión superficial constante simultáneamente, a través del sistema de retroalimentación controlado por una computadora entre las mediciones de la presión superficial por la electrobalanza y el mecanismo de movimiento de las barreras³.

2.3 ISOTERMA PRESIÓN SUPERFICIAL-ÁREA.

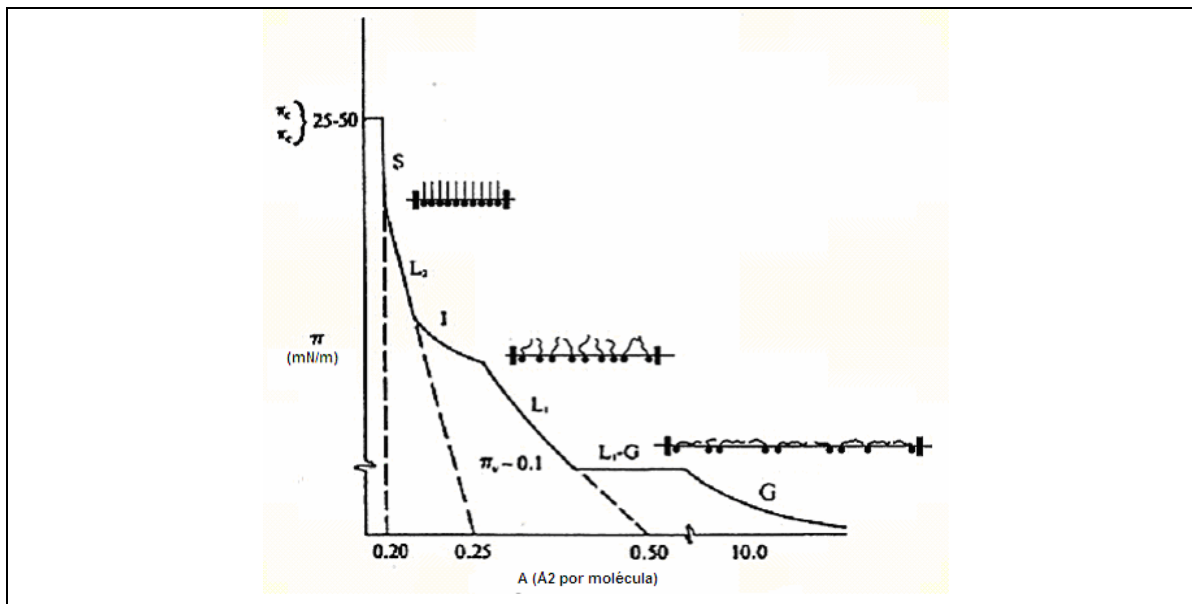


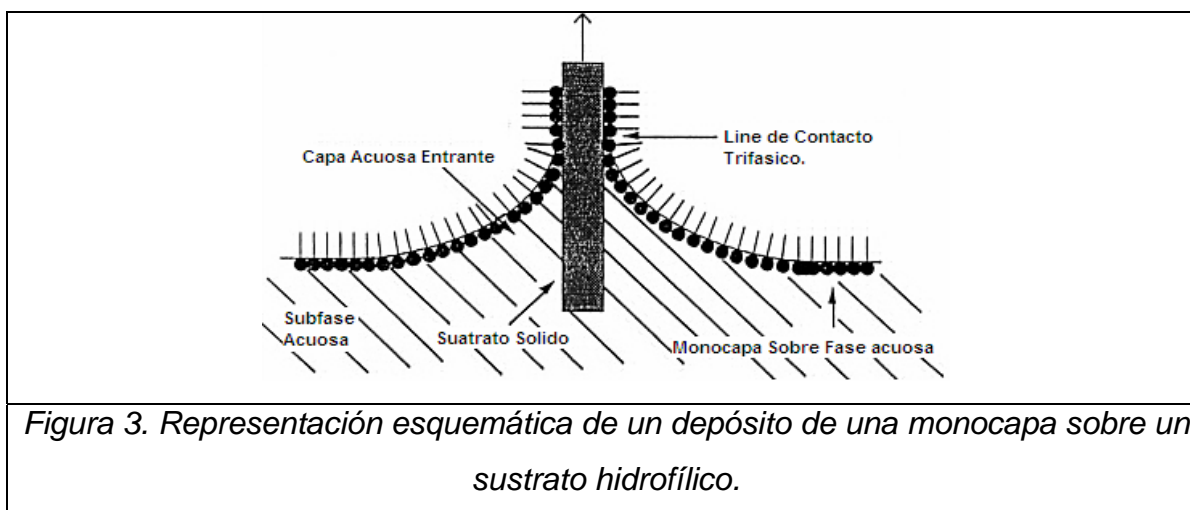
Figura 2. Isoterma π -A esquemática para ilustrar las diferentes transiciones de fase que puede sufrir una monocapa durante la compresión para ácido estéarico³.

La técnica básica y ampliamente usada para caracterizar una monocapa Langmuir es la isoterma presión superficial (π)-área molecular (\AA^2) (**figura 2**), la cual es una gráfica del cambio de la presión superficial (una medida de la disminución de la tensión superficial, es decir un análogo de la presión en dos dimensiones) como una función del área disponible para cada molécula en la superficie de la subfase generalmente acuosa. La medida es realizada usualmente bajo una condición de pseudo-equilibrio, por medio de un monitoreo de presión superficial durante la compresión continua de la monocapa, una cuba puede obtener valores de equilibrio por una compresión de la monocapa en una base de punto a punto. Hay dos métodos principales para medir la presión superficial durante la compresión de la monocapa: la balanza Langmuir y el plato de Wilhelmy. La primera es esencialmente una medida diferencial en la cual la superficie del agua limpia(o acuosa) es separada de la superficie cubierta por la monocapa por un flotador conectado a una balanza convencional que mide la fuerza que actúa sobre el flotador. El método de Wilhelmy es un método absoluto en el cual la fuerza actúa sobre el plato (usualmente hecho de platino o papel filtro) parcialmente inmersos

en la subfase. Tales fuerzas son las descendentes, tales como la gravedad y la tensión superficial, y fuerzas ascendentes, como la boyante debido al desplazamiento del agua, tales fuerzas son normalmente medidas con una electrobalanza sensible. Una desventaja del método de Wilhelmy es el cambio en el ángulo de contacto cuando el plato es cubierto por material de la monocapa. Esto puede ser corregido usando un papel filtro nuevo y limpio (usualmente Cromatografía Whatman de ceniza de papel Chr1) para cada experimento de monocapa. Para monocapas rígidas se usan dispositivos experimentales hechos de papel secante para evitar el movimiento del plato³⁵.

Las fuentes de errores experimentales durante las mediciones de presión superficial, en general son: impurezas en el material de estudio de la monocapa; impurezas de residuos en la cuba; impurezas en la subfase acuosa; solubilidad del material de la monocapa; fluctuaciones en el sistema de medida de la presión superficial; cambios en el nivel de agua por la evaporación de ésta; goteo a través de las barreras; y cambios de la densidad superficial del material de la monocapa por inyección de diferentes cantidades (exceso de material). Estos problemas pueden impedir la observación de transiciones de fase claras y la reproducibilidad de la isoterma³⁶.

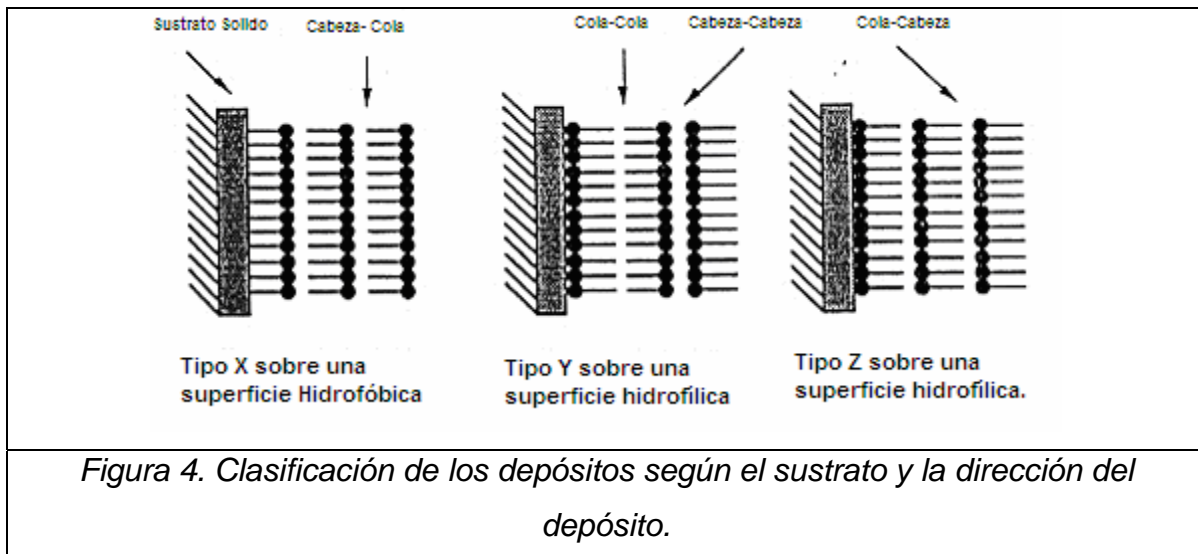
2.4 TIPOS DE DEPÓSITO.



Bajo condiciones óptimas, la monocapa puede ser transferida sobre un soporte sólido hidrofílico ó hidrofóbico por el método de sumergido vertical (**figura 3**) o por el método de contacto horizontal. Información de primera mano puede ser obtenida de la **razón de transferencia** (RT), la cual se define como lo muestra la **ecuación (1)**. Para un proceso de transferencia ideal, RT debe ser 1.

$$RT = \frac{\text{Área desplazada durante la transferencia de la monocapa}}{\text{Área del sustrato sumergido en la subfase.}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

El depósito puede ser de tres tipos: del tipo Y sustrato hidrofílico o hidrofóbico (transferencia durante la inserción y extracción del sustrato), tipo Z sustrato hidrofílico (transferencia solamente durante la extracción) o tipo X sustrato hidrofóbico (transferencia solo durante la inserción) **figura 4**¹.



2.5 TÉCNICAS FÍSICOQUÍMICAS MODERNAS USADAS PARA CARACTERIZAR PELÍCULAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT.

TÉCNICAS	INFORMACIÓN OBTENIDA
<i>Isoterma superficial presión-área.</i>	Información sobre la formación de la monocapa, área molecular, fases de la monocapa, comportamiento de

	colapso, compresibilidad, secuencia de las reacciones químicas/fotoquímicas, interacción de especies en la subfase con la monocapa, estabilidad de la monocapa, nivel de mezclado en las monocapas mezcladas.
Isoterma superficial potencial-área	Orientación de los dipolos moleculares, grupos moleculares en las primeras etapas de compresión, agregación, secuencia de reacciones químicas/fotoquímicas, interacción de especies de la subfase con la monocapa.
Medida de la conductancia	Interacción intermolecular del grupo cabeza, puentes de H, protón libre, interacción entre los grupos cabeza en las primeras etapas.
Medida del desplazamiento de corriente de Maxwell	Agregación, curso de la reacción fotoquímica.
Microscopia de ángulo de Brewster	Rasgos morfológicos, formación de dominios, agregación, fases de la monocapa, fase coexistente, comportamiento de colapso, diagrama de fase π -T.
Microscopia de fluorescencia	Formación de dominios, fases y sus fases coexistentes.
Espectroscopia UV-Vis	Presencia de cromóforos, agregación, interacciones intermoleculares.
Espectroscopia Infrarroja	Grupos funcionales presentes, grado de ionización, orientación de los grupos cabeza/cola, puentes de H.

Espectroscopia Raman	Grupos funcionales presentes, conformación de cadenas alquílicas, ordenamiento de la monocapa.
Difracción de rayos X suaves.	Orden posicional, estructura de red en el plano, Fases diferentes de la monocapa,
Reflectividad de rayos X y neutrones	Nanoestructura de la superficie e interfase, secuencia de reacciones en la monocapa, espesor de la monocapa, interacción monocapa contraíón.
Segunda generación armónica (SGH)	Densidad superficial de la monocapa, pK_a y grado de ionización de los grupos cabeza, orientación de las moléculas dentro de la monocapa.
Generación de suma de frecuencias.	Cambios orientacionales y conformacionales, estructura de la interfase, transiciones de fase, densidad superficial de la monocapa.
Microbalanza de cristal de cuarzo	Naturaleza monomolécula, agua incorporada en la monocapa.
Elipsometría	Espesor de la monocapa.
Mediciones reológicas	Comportamiento viscoelástico de la monocapa, modulo de corte, transiciones reológicas (fases microestructurales).

Tabla 1. Técnicas de caracterización de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB)¹.

2.6 PRINCIPALES TÉCNICAS DE CARACTERIAZACIÓN DE PELÍCULAS LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT (LB).

2.6.1 MICROSCOPIA DE ÁNGULO DE BREWSTER (BAM):

La luz que es reflejada de una superficie plana de un material dieléctrico (o aislante) en la mayoría de los casos es parcialmente polarizada, con los vectores eléctricos de la luz reflejada vibrando en un plano paralelo al de la superficie del material. Ejemplos comunes de superficies que reflejan luz polarizada son agua no disturbada, vidrio, hoja de plástico, y autopistas. En los casos, de ondas de luz que tienen los vectores del campo eléctrico paralelo a la superficie son reflejadas en un grado mayor que las que tienen diferentes orientaciones.

Las propiedades ópticas de las superficies aislantes determina la cantidad exacta de luz reflejada que es polarizada. Los espejos son malos polarizadores, por otro lado un amplio espectro de materiales transparentes actúan como muy buenos polarizadores, pero sólo si el ángulo de la luz incidente dentro de ciertos límites. Una propiedad importante de la luz polarizada reflejada es que el grado de polarización es dependiente del ángulo incidente de la luz, encontrándose un incremento de la polarización con el decremento del ángulo incidente.

Cuando se considera una luz no polarizada sobre una superficie plana aislante, hay sólo un ángulo al cual las ondas de luz reflejadas son todas polarizadas dentro de un mismo plano. Este ángulo es comúnmente llamado ángulo de Brewster, y puede ser fácilmente calculado utilizando la siguiente ecuación para un rayo de luz viajando a través del aire.

$$n = \sin(\theta_i) / \sin(\theta_r) = \sin(\theta_i) / \sin(\theta_{90-i}) = \tan(\theta_i) \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde n es el índice de refracción del medio del cual la luz es reflejada, $\theta(i)$ es el ángulo de incidencia, y $\theta(r)$ es el ángulo de refracción. Examinando la **ecuación (2)**, se vuelve obvio que el índice de refracción de una muestra puede ser

determinado por medio del ángulo de Brewster. Esto es particularmente útil en el caso de materiales opacos que tienen coeficientes de absorción altos para luz transmitida, volviendo a la usual ley de Snell. Determinando la cantidad de polarización a través de técnicas de reflexión también se facilita la búsqueda para los ejes de polarización sobre una hoja de película polarizadora que no está marcada.

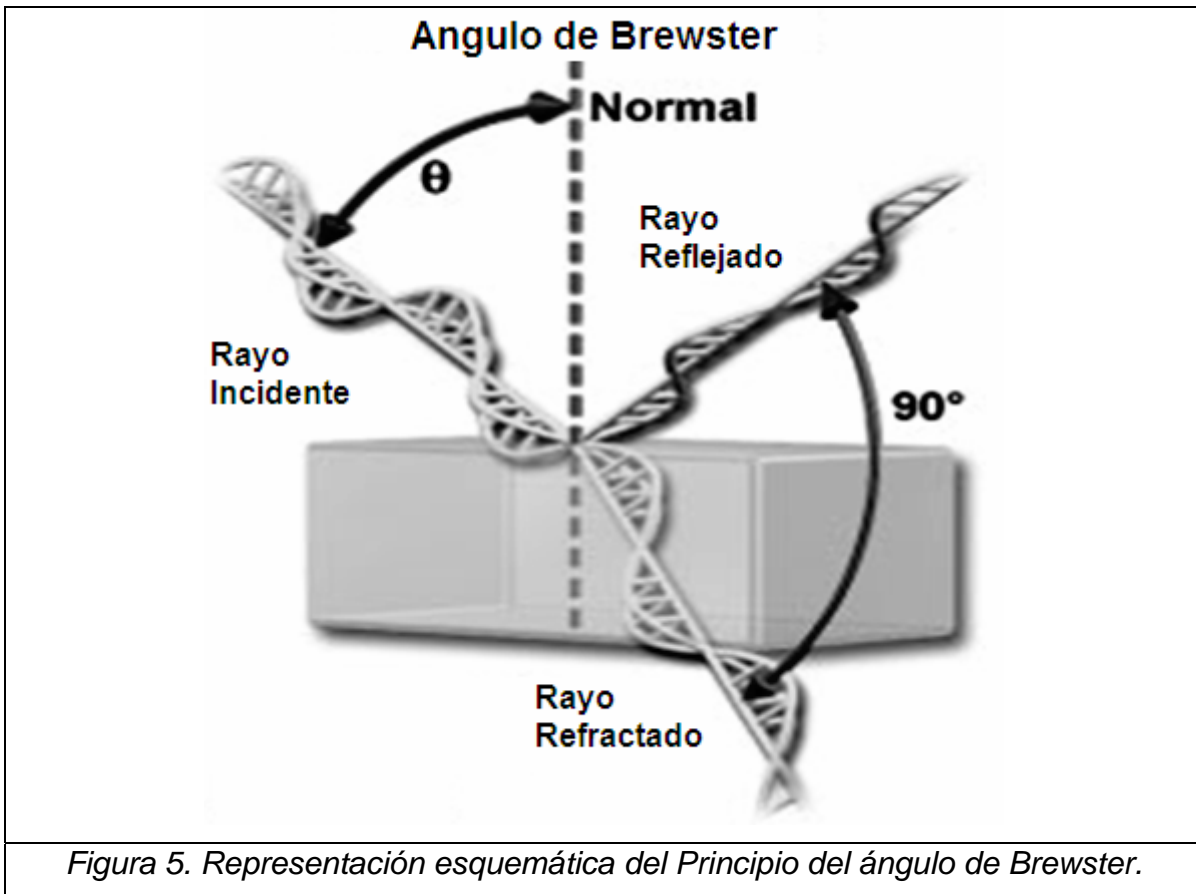


Figura 5. Representación esquemática del Principio del ángulo de Brewster.

El principio detrás del ángulo de Brewster es ilustrado en la **figura 5** para un sólo rayo de luz reflejando de la superficie de un medio transparente que tiene un índice de refracción mayor que el aire. El rayo incidente es dibujado sólo con dos planos del vector de vibración eléctrico, pero se pretende representar luz que tiene vibraciones en todos los planos perpendiculares a la dirección de propagación. Cuando el rayo incide sobre la superficie al ángulo crítico (ángulo de Brewster; representado por la variable θ en la figura 5), el grado de polarización del rayo reflejado es 100 por ciento, con la orientación del vector eléctrico siendo

perpendicular al plano de incidencia y paralelo a la superficie reflectante. El plano de incidencia es definido por las ondas incidentes, refractadas y reflejadas. El rayo reflejado es orientado a un ángulo de 90 grados del rayo reflejado y es solo polarizado parcialmente.

Para agua ($n = 1.333$), vidrio ($n = 1.515$), y diamante ($n = 2.417$), los ángulos críticos (Brewster) son 53, 57, y 67.5 grados, respectivamente. Los láseres modernos comúnmente toman ventaja del ángulo de Brewster para producir luz linealmente polarizada de las reflexiones de la superficie espejeada posicionada cerca del final de la cavidad del láser.

Es una técnica relativamente nueva que permite la observación directa de las películas sobre la superficie agua/aire. Esta técnica es sensible a la densidad superficial y a la anisotropía de las fases en los dominios presentes en las monocapas, donde la reflectividad de una interfase plana entre dos medias depende de la polarización de la luz incidente y del ángulo de incidencia. Para una interfase de Fresnel (una interfase donde el índice de refracción cambia excesivamente) y para una polarización donde el campo eléctrico esta en el plano de incidencia, la reflectividad se desvanece al ángulo de Brewster. Para una interfase real, la intensidad de la luz reflejada tiene un mínimo en el ángulo de Brewster, pero no desaparece. Sin embargo, la intensidad reflejada en el ángulo de Brewster es fuertemente dependiente de las propiedades interfaciales y es particularmente sensible a monocapas en la interfase. La reflectividad de una interfase real al ángulo de Brewster para la polarización mencionada tiene tres orígenes: (a) el espesor de la interfase, (b) la rugosidad de la interfase real (c) la anisotropía de las monocapas. La **figura 6** muestra un microscopio de ángulo de Brewster en forma esquemática. La interfase es iluminada al ángulo de Brewster de incidencia ($\sim 53^\circ$) con un rayo láser polarizado de He-Ne. El rayo reflejado es recibido por un microscopio. El rayo es analizado por un analizador de polarización y recibido por una cámara de video CCD para desarrollar una imagen de la monocapa.

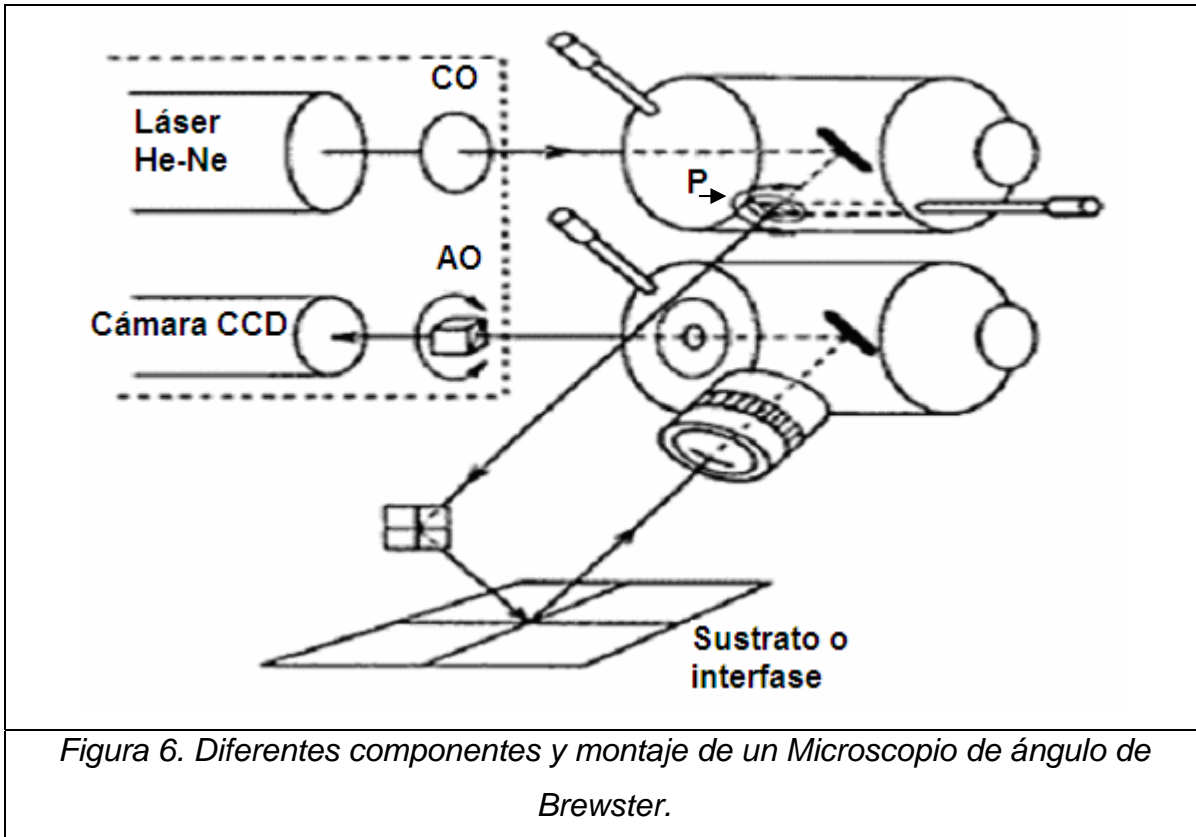
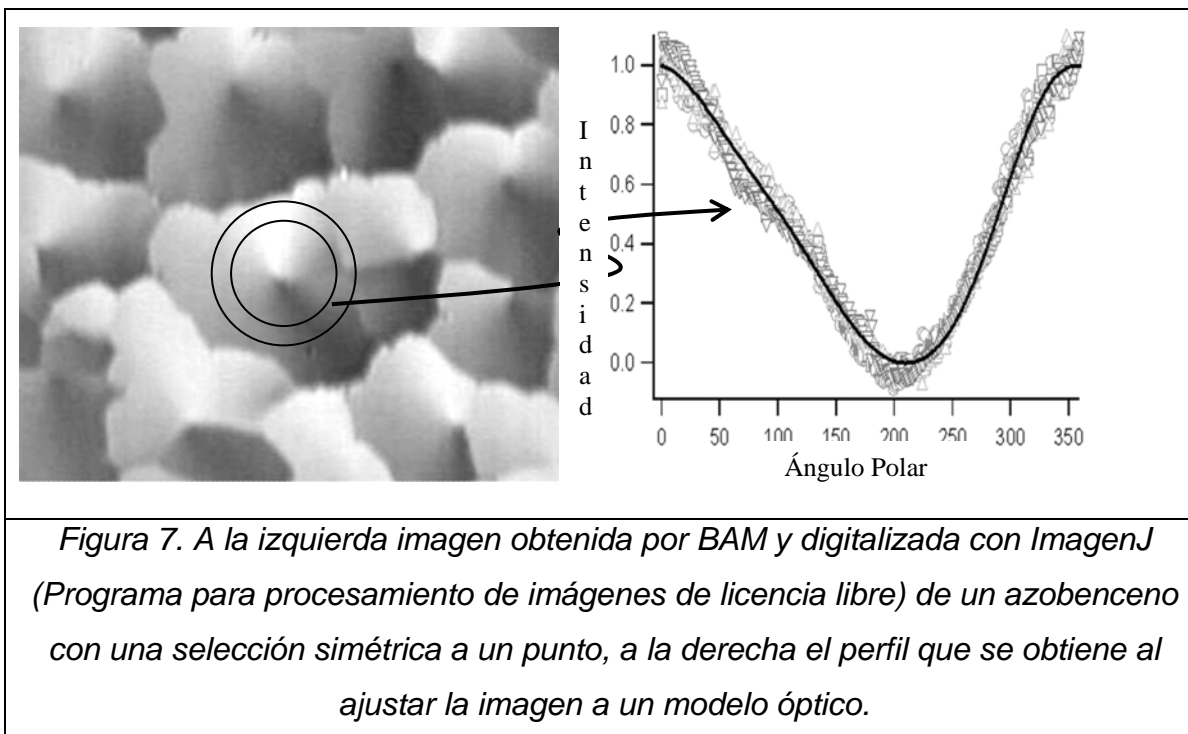


Figura 6. Diferentes componentes y montaje de un Microscopio de ángulo de Brewster.

INTERPRETACIÓN DE IMÁGENES BAM:

Los objetivos de obtener imágenes BAM son:(ilustrados en **la figura 7**).

- 1.- Imágenes BAM de fases condensadas con orden de largo alcance.
- 2.- Medir un perfil de reflectividad alrededor de puntos simétricos.
- 3.- Ajustar con un modelo óptico, para extraer orientación molecular (azimut, inclinación polar) y otros parámetros físicos (coeficientes dieléctricos).



Necesitamos ser capaces de interpretar las imágenes del BAM para extraer información estructural de éstas. La reflectividad local de una monocapa depende de la densidad promedio del empaquetamiento molecular y la orientación molecular promedio. Para fases isotrópicas, solo la densidad de empaquetamiento es relevante. Para fases anisotrópicas, las diferencias en orientación molecular son relevantes. Para la mayoría de las moléculas con colas simples, las fases condensadas de monocapas son caracterizadas por una inclinación polar uniforme, relacionado al área uniforme por molécula en equilibrio mecánico. Por lo tanto, diferentes reflectividades en regiones cercanas esta relacionado con diferencias en el azimuth de las moléculas. Usando el cálculo de la propagación de la luz en un medio uniaxial se puede obtener una curva de reflectividad, que relaciona la escala de grises de las imágenes digitalizadas con el azimuth local bajo las condiciones experimentales dadas y parámetros del material. Dando la configuración óptica seleccionada, en las imágenes aquí seleccionadas, los dominios más negros corresponden a moléculas inclinadas para la izquierda del observador y los dominios más brillantes corresponden a las moléculas inclinadas a la derecha del observador (**figura 8**).

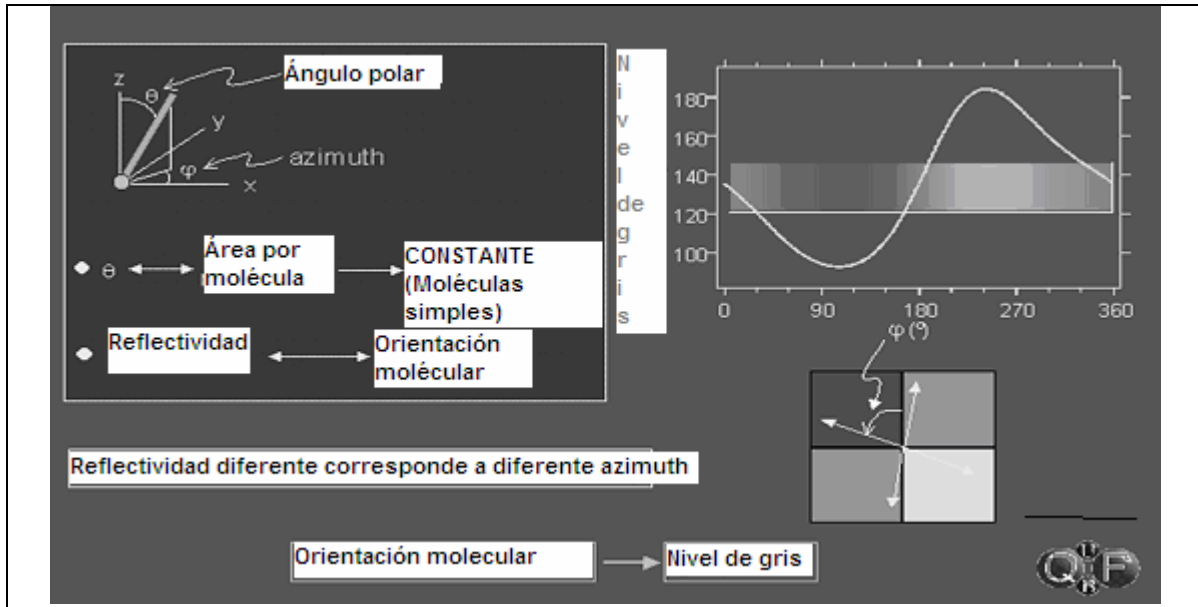


Figura 8. La reflectividad depende de los parámetros físicos de la monocapa: longitud de la cola (tail), ángulo polar de la cola (tail) (θ), Tensor dieléctrico de la cola (tail) (usualmente asumido como uniaxial y anisotrópico), ángulo azimutal de la cola (tail) (ϕ), y sobre los detalles de la observación: longitud de onda de la luz, ángulo de incidencia y orientación del analizador y polarizador. Áreas con alta reflectividad aparecen brillantes y áreas con baja reflectividad aparecen oscuras.

2.6.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.

El microscopía de fuerza atómica o AFM por sus siglas en inglés, explora la superficie mediante una punta muy pequeña de unos pocos micrones de largo y un diámetro más pequeño aún, de unos diez nanómetros.

La punta esta adherida a una barra flexible o cantilever. Esta barra es como una "viga en voladizo" miniaturizada y se dobla cuando la punta hace contacto con la muestra. La flexión del cantilever se mide a través de un detector al mismo tiempo que se efectúa un barrido sobre la superficie de la muestra (**figura 9**). Dado que todo esto ocurre dentro de unas dimensiones muy pequeñas el barrido ocurre a

gran velocidad, en comparación con lo que sucedería con una sonda y una barra flexible macroscópica.

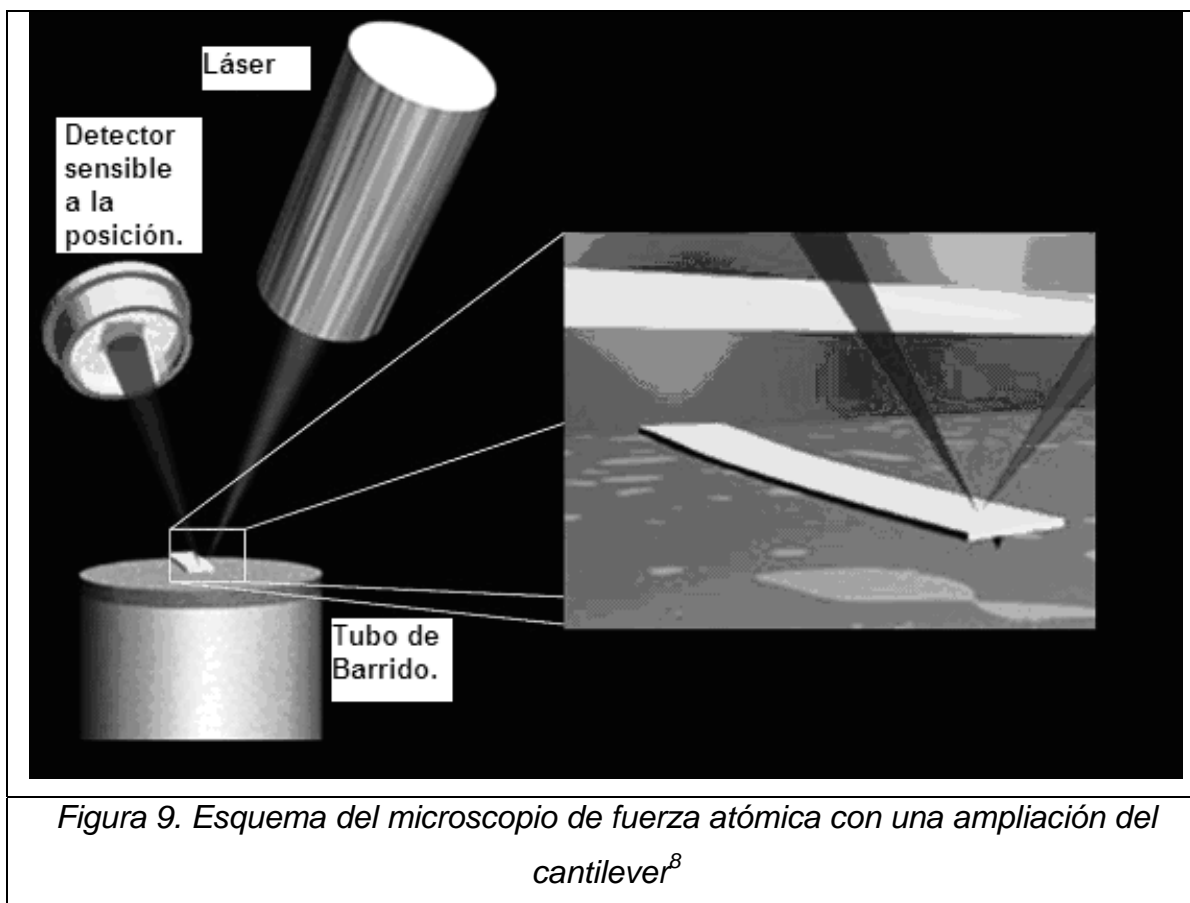


Figura 9. Esquema del microscopio de fuerza atómica con una ampliación del cantilever^B

El barrido puede consistir en mover la punta en distintas partes de la muestra o mover la muestra y dejar la punta fija. La deflexión del cantilever en cada punto se registra mediante la computadora y se genera un mapa del relieve de la muestra. Los microscopios de fuerza atómica a diferencia del microscopio de efecto túnel se pueden usar para todo tipo de muestras, ya sean conductores, aislantes o semiconductores. Las fuerzas que actúan sobre el cantilever son varias. Una de ellas es la fuerza de Van del Waals que ocurre entre átomos. Esta fuerza puede ser de atracción o de repulsión, dependiendo de la distancia entre los átomos. Esto da lugar a dos modos de operación, el modo con contacto y modo sin contacto. En el modo con contacto, el cantilever se sitúa a unos pocos Angstroms de la superficie y la fuerza interatómica es de repulsión. En el modo sin contacto, la punta se mantiene a decenas o cientos de angstroms de la superficie y las

fuerzas son de atracción. La mayoría de los AFM comerciales detectan la posición del cantilever con métodos ópticos, uno de los sistemas mas comunes es usar un rayo láser que se refleja en la punta del cantilever y luego actúa sobre un fotodetector. El detector contiene particiones que permiten detectar cambios pequeños en la posición del haz incidente, incluso de unos pocos Angstrom. El camino óptico entre el cantilever y el detector produce una amplificación mecánica de la señal del láser y como consecuencia el sistema llega a detectar movimientos verticales de la punta con una precisión inferior a un Angstrom. También se pueden usar otros métodos para medir la deflexión del cantilever, como métodos interferométricos, o puramente eléctricos, si el cantilever es de un material piezoresistivo. Una vez que el AFM detecta la flexión del cantilever en cada punto se puede generar un mapa del relieve de la muestra. Esta operación puede hacerse en dos modos, a saber: altura constante o fuerza constante.

El modo de altura constante consiste en medir directamente la deflexión a medida que el cantilever hace el barrido superficial. La imagen se genera con los datos de coordenadas x-y del barrido más el valor z de la deflexión del cantilever. En el modo de fuerza constante usa un lazo de control automático para mantener la flexión constante, esto se logra con un circuito de retroalimentación que mueve el escáner en la dirección z, es decir hacia arriba o hacia abajo de acuerdo a la topografía del material. En este caso la imagen se genera con las coordenadas x-y del barrido mas la señal z de la altura de la sonda.

En el modo de fuerza constante la velocidad de exploración esta limitada por el tiempo de respuesta del circuito de retroalimentación, y la fuerza ejercida sobre la muestra por la punta es constante y bien controlada. Generalmente se prefiere esta modalidad para la mayoría de las aplicaciones. El modo de altura constante se suele usar para tomar imágenes de escala atómica de superficies extremadamente planas, en las cuales se generan pequeñas deflexiones del cantilever. Dado que este modo es más rápido permite a veces estudiar fenómenos en tiempo real en los que la superficie sufre cambios rápidos.

En el modo sin contacto la punta se hace vibrar cerca de la superficie pero sin llegar a tocarla, y sin embargo se pueden medir fuerzas ya que actúan las fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas son pequeñas, y esto hace adecuada la técnica para estudiar materiales blandos o elásticos. Otra ventaja es que la punta al no tocar la muestra no la contamina, esto es crítico en las obleas de silicio.

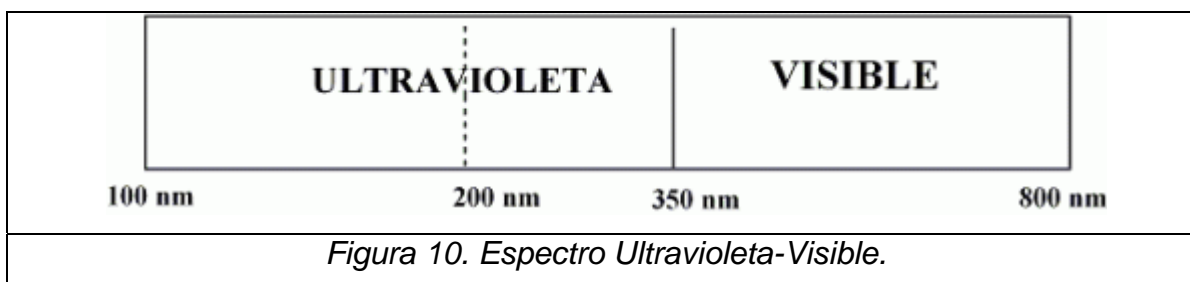
En el modo sin contacto se tienen que medir fuerzas más pequeñas y a su vez se tienen que usar cantilevers más rígidos, ya que si son muy flexibles pueden ser atraídos hacia la muestra y así entrar en el régimen de contacto. En virtud de que la señal a medir es muy débil, se hace necesario el uso de métodos sensibles con uso de corriente alterna. Para ello el sistema se hace vibrar cerca de la frecuencia de resonancia del cantilever, unos 100 a 400 ciclos por segundo. Los cambios en la frecuencia o amplitud de la vibración se miden a medida que la punta se acerca a la superficie. La sensibilidad de este sistema permite resolución inferior a un angstrom en la imagen. El modo sin contacto no sufre problemas de degradación de la punta o la muestra tal como ocurre con el modo con contacto luego de varios barridos.

Si la muestra es rígida las imágenes obtenidas en el modo con y sin contacto son similares, en cambio si hay unas pocas monocapas de agua condensada sobre la superficie de la muestra las imágenes pueden ser diferentes. El AFM en modo de contacto penetra la capa líquida y genera una imagen de la superficie sumergida, el modo sin contacto por otro lado va a generar una imagen de la superficie del líquido.

También existe otro modo de operación denominado de contacto intermitente, que es útil cuando no se quiere arrastrar la punta del microscopio sobre la muestra para evitar daños o modificaciones a la misma. En esta modalidad la punta sube y baja y toca la muestra durante un tiempo breve entre salto y salto y esto reduce la posibilidad de dañar el material ya que elimina las fuerzas laterales de fricción entre la punta y el material⁷.

2.6.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.

Utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm (energía comprendida entre las 286 y 36 Kcal/mol) y su efecto sobre la materia orgánica, es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia.



Los máximos de absorción se deben a la presencia de cromóforos en la molécula, pero para caracterizar dichas absorciones además de la longitud de onda máxima para cada absorción debemos recordar la ley de Lambert-Beer, según la cual: Dependiendo del tipo de enlace que consideremos como cromóforo la excitación electrónica que puede observarse es:

$$\text{Absorbancia} = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde:

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

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

c = concentración de la muestra en moles/litro

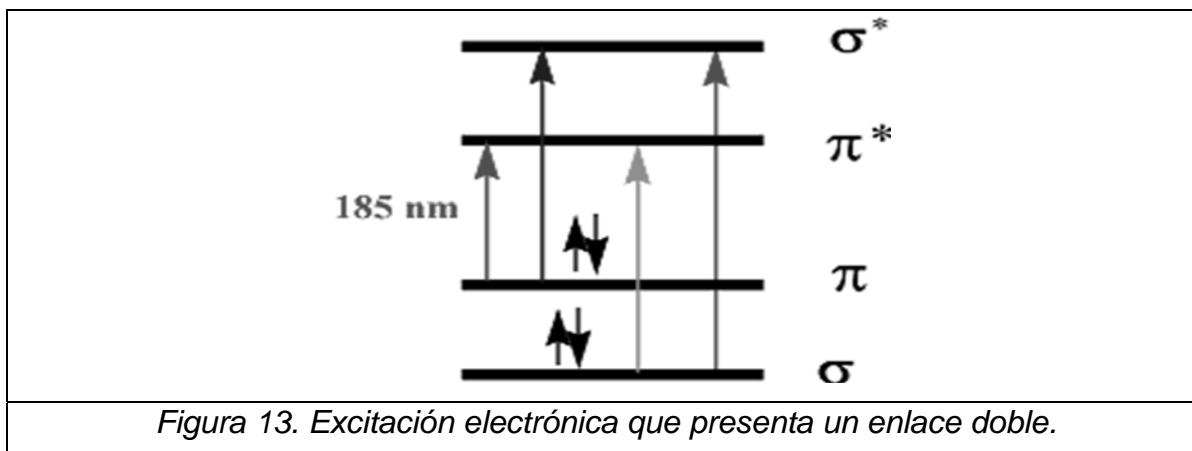
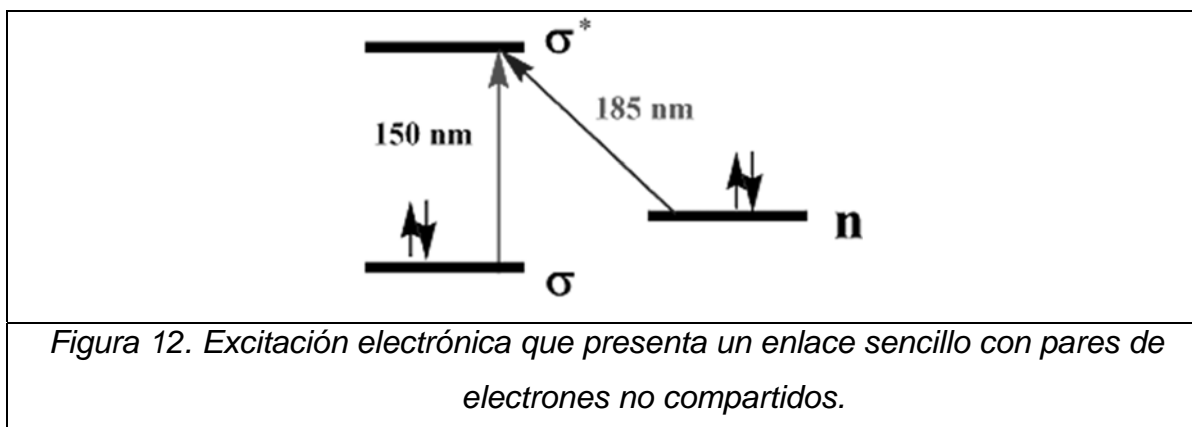
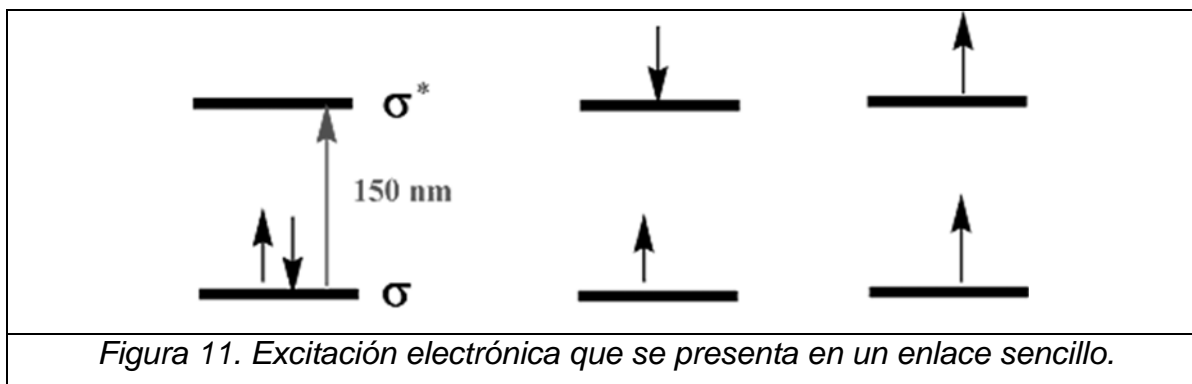
Consideraremos que cuando ϵ es inferior a 10000 esa absorción se debe a una transición electrónica prohibida por las reglas de selección. La ley de Beer-Lambert solo se cumple a concentraciones que dan una absorbancia menor a 1.

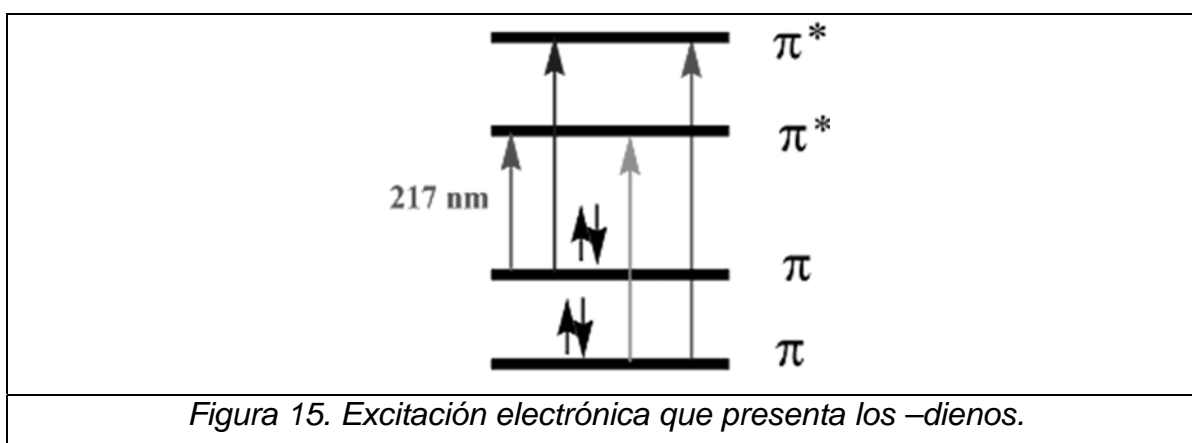
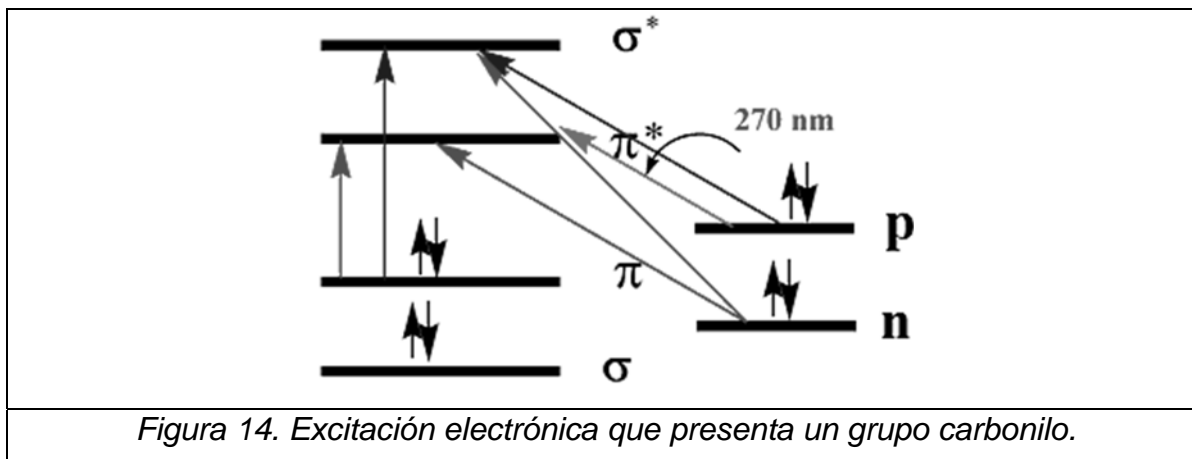
MODOS DE EXCITACIÓN ELECTRÓNICA.

Dependiendo del tipo de enlace que consideremos como cromóforo la excitación

electrónica que puede observarse es:

Enlace sencillo:





Es necesario aclarar que aunque en dichas figuras se subraya solo la transición con mayor longitud de onda, ello no implica que las demás transiciones no se produzcan e incluso que dichas transiciones aunque de menor longitud de onda sean de mayor absorción que la indicada.

Cuando la radiación incide sobre una sustancia no toda ella se ve afectada por la misma; al átomo o conjunto de átomos que absorben radiación se le denominaba cromóforo. En las moléculas existen también átomos o grupos de átomos que no absorben radiación, pero hacen que se modifique alguna de las características de la absorción del cromóforo, se denominaban a tales grupos auxocromos.

De acuerdo con los anteriores modos de excitación tendremos los siguientes cromóforos simples en la espectroscopía UV⁹:

Electrones implicados	Enlace	Transición	λ_{\max} (nm)
Electrones σ	C-C, C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
	-O-	$n \rightarrow \sigma^*$	185
	-N-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
Electrones n	-S-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
	C=O	$n \rightarrow \pi^*$	290
	C=O	$n \rightarrow \sigma^*$	190
Electrones π	C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	190

Tabla 2. Cromóforos simples en la espectroscopía UV.

DENDRÍMEROS Y DIODOS ELECTROLUMINISCENTES.

3.1 DENDRÍMEROS π -CONJUGADOS CON ESTRUCTURA DE FENILENVINILENO

El término **dendrímero** (del griego dendrón = árbol) se refiere a moléculas también llamadas tipo cascada, las cuales son macromoléculas bien definidas, monodispersas, altamente ramificadas, construidas a partir de un núcleo iniciador con respecto al cual crecen capas ramificadas, unidas covalentemente de forma radial, llamadas **generaciones**. Cada una de las ramas que crecen a partir del núcleo recibe el nombre de **Dendrón**⁴⁴.

Algunas características de los dendrímeros son: su forma predecible, que son materiales amorfos, su baja temperatura de transición vítrea, su baja viscosidad y su conductividad electrónica isotrópica⁴⁴.

Métodos de síntesis divergente y convergente. En general la síntesis de dendrímeros involucra rutas de ensamble jerárquico que requieren de los siguientes componentes de construcción:

Núcleo: Monómero \longrightarrow Rama unidad \longrightarrow Dendrones \longrightarrow Dendrímeros

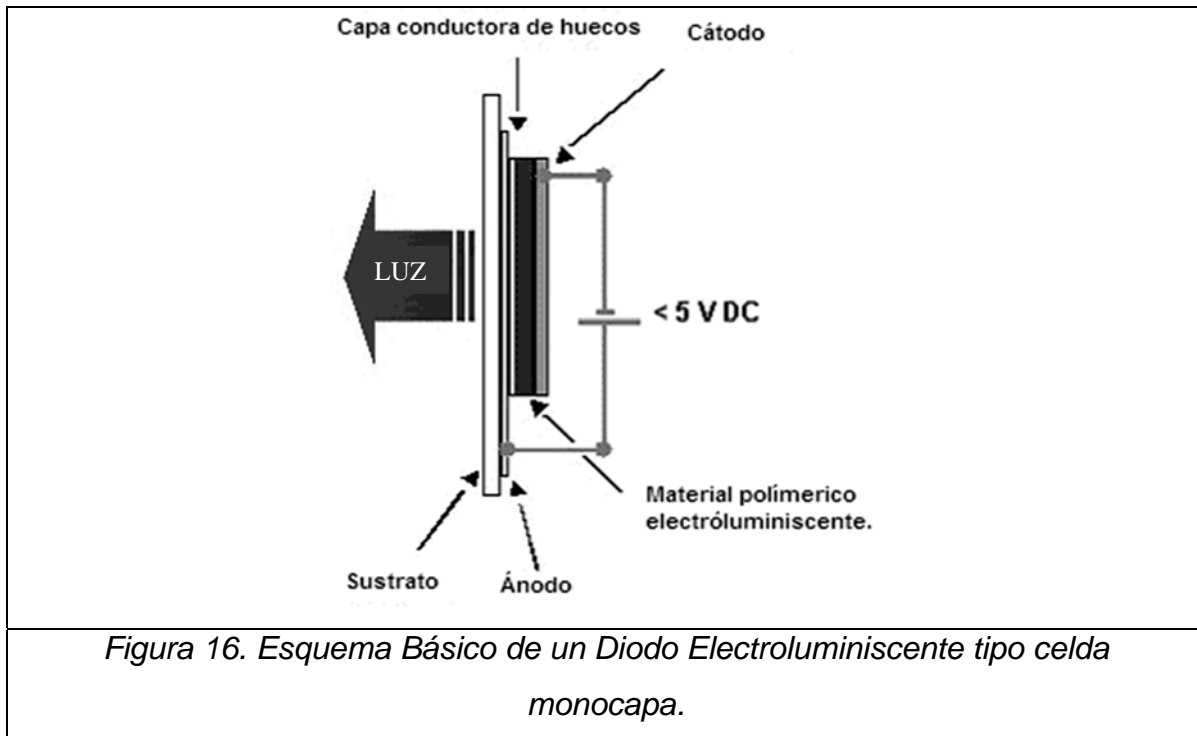
En términos generales las diferentes rutas de ensamblado de estos componentes se puede categorizar como divergente y convergente, las cuales involucran un número de pasos limitado, formación de enlaces covalentes, seguido por la neutralización del producto en cada paso. La ruta **divergente** consiste en hacer crecer simultáneamente cada una de ramas a partir del núcleo generación por generación. La ruta **convergente** consiste en hacer crecer por separado los diferentes dendrones y una vez terminados se incorporan al núcleo⁴⁴.

El interés continuo en desarrollar nuevos materiales π -conjugados ha sido impulsado por el descubrimiento de que éstos pueden ser usados como películas emisoras de luz en diodos electroluminiscentes (LED's) ³⁷. Los materiales investigados caen dentro de dos clases principales: Materiales de bajo peso molecular y poliméricos. Los materiales de bajo peso molecular son generalmente procesados por evaporación dentro de dispositivos con alto vacío. En contraste los polímeros emisores de luz tienen la ventaja de que pueden ser depositados por spin-coating o prensado³⁸. Sin embargo, una de las principales desventajas de usar compuestos de bajo peso molecular y (co)polímeros es que un cambio químico para mejorar una propiedad electrónica particular puede también modificar sustancialmente las propiedades de procesamiento. Ha habido gran avance en la síntesis de dendrímeros llevando a rutas las cuales dan un acceso rápido a moléculas grandes y complejas³⁹. Hay conocimiento creciente que el campo puede usar para entender las rutas de síntesis, y propiedades de los dendrímeros como materiales funcionales⁴⁰. Nosotros creemos que los dendrímeros π -conjugados son una clase de materiales orgánicos muy prometedores para la fabricación de LED's orgánicos. Estos pueden consistir de un núcleo conjugado emisor de luz, ramas conjugadas, y grupos terminales. Tales materiales están diseñados de tal manera que el núcleo defina el color de la emisión de luz, los grupos terminales controlen las propiedades de procesamiento, y las ramas permiten la transferencia de carga al núcleo. Hay muchas ventajas potenciales de los dendrímeros sobre los compuestos de bajo peso molecular y polímeros. Primero, éstos ofrecen un cromóforo emisor de luz en forma de disolución procesable y dan la oportunidad de optimizar las propiedades electrónicas y de procesamiento independientemente: el color de la emisión de luz puede ser controlado por la selección del núcleo, mientras los grupos terminales pueden ser seleccionados para controlar la solubilidad. Segundo, la arquitectura dendrímica proporciona una forma de controlar las interacciones entre moléculas: en polímeros de generación grande es esto posible solo en los grupos terminales y las ramas salientes, los cuales entran en contacto unos con otros. Esto puede solucionar problemas como las agregaciones observadas en algunos

polímeros y materiales de bajo peso molecular. Finalmente, las ramas del dendrímero pueden ser seleccionadas para tener un ancho de banda de energía HOMO-LUMO amplia cerca de la superficie y más angosta cerca del núcleo para que funcione como un embudo de carga y estados excitados hacia el núcleo, suministrando carga de manera similar a un LED multicapa^{41, 42}. Han sido reportadas algunas investigaciones con dendrímeros conjugados emisores de luz para LED's basados en la estructura del fenilenvinileno y el efecto de la generación en las propiedades fotofísicas y luminiscentes del material, formando la película por spin-coating⁶. La ventaja de usar el fenilenvinileno es que es un compuesto π -conjugados el cual permite el flujo de electrones.

3.2 LOS LEDS (DIODOS ELECTROLUMINISCENTES).

Los LED's fueron desarrollados en 1962 por la compañía General Electric. El término LED es la abreviatura (en inglés) de la expresión diodo electroluminiscente, un dispositivo conocido desde hace bastantes años, con una luminiscencia caracterizada por emitir un flujo luminoso muy escaso, que le hace especialmente indicado para su utilización en señalamientos o anuncios. Su fabricación se basa en cristales semiconductores, los cuales pueden conducir la electricidad y emitir luz (permitiendo que la corriente eléctrica se desplace en una sola dirección y que produzcan luz como un subproducto de la corriente). Un LED tradicional emite usualmente entre 3 y 5 lúmenes (Unidad del flujo luminoso el cual se define como la potencia (W) emitida en forma de radiación luminosa a la que el ojo humano es sensible. La relación entre watts y lúmenes (lm) se llama equivalente luminoso de la energía y tiene el valor: 1 watt-luz a 555 nm = 683 lm) y se fabrica usando una pequeña pastilla o chip montado en una pieza de resina epóxica de tipo óptico.



Los LEDS o diodos luminiscentes se emplean como indicadores de determinadas funciones en una gran cantidad de equipos electrónicos (aparatos telefónicos, equipos de audio, computadoras, monitores, impresoras, hornos de microondas, relojes despertadores, etc.). En la actualidad se construyen con materiales semiconductores inorgánicos, por lo común arseniuro de galio⁴⁵.

Se interconectan dos estratos dopados para que actúen como electrodo positivo y negativo. Cuando la electricidad pasa a través de ellos, uno de los electrodos cede electrones y el otro huecos con carga positiva. Las cargas positivas y negativas coinciden en la zona de unión, donde se combinan emitiendo luz (**figura 16**). El color de la luz depende de las propiedades del semiconductor y del dopante; por lo general, los colores más fáciles de obtener son el rojo y el verde.

3.3 LOS LEDS ORGÁNICOS (OLEDS).

Entre los desarrollos más interesantes recientes está la tecnología de los OLED (Organic Light Emitting Diodes), o diodos orgánicos emisores de luz. En su forma más simple, un OLED consiste en una capa de material orgánico luminiscente

situado entre dos electrodos. Su obtención en forma de película permite que se aplique sobre las paredes, ventanas, o cualquier superficie como si fuera papel pintado. Esta tecnología, dotada de automatismos adecuados, posibilitará un notable ahorro de energía, un menor costo y una mayor comodidad⁴⁷.

El hecho de que estos dispositivos emitan luz supone una primera diferencia crucial, pues los sistemas LCD en sí se limitan a dejar pasar o bloquear la luz producida por lámparas convencionales situadas detrás de ellos. Estas lámparas ocupan buena parte del grosor de la pantalla, por lo que, al no existir en una pantalla hecha con OLED's, permite que éstas sean mucho más finas.

El que sean orgánicos también supone un notable avance. Hasta ahora, los LED's se hacían con semiconductores inorgánicos (silicio, arseniuro de galio, arseniuro de indio...), lo que implicaba una serie de limitaciones en cuanto a rendimiento. La complejidad de las moléculas semiconductoras orgánicas permite conseguir rendimientos notablemente superiores de forma mucho más sencilla, una vez que se sabe como fabricarlos.

Los LEDs de base orgánica prometen disminuir los costos de su fabricación debido a la materia prima más económica y a la disminución del número de conexiones entre diodos, ya que las películas orgánicas pueden colocarse en grandes extensiones, a diferencia de los de arseniuro de galio, que dependen del tamaño de las obleas del cristal.

La polianilina³⁸, que es soluble en agua, podría reemplazar las aleaciones de plomo que se utilizan actualmente para soldar y que son tóxicas. La propiedad de disipar las cargas electrostáticas que poseen los polímeros los hace útiles para el apantallamiento electromagnético. Esto es, sirven como protección para evitar interferencias entre las señales eléctricas que producen distintos aparatos como, por ejemplo, el instrumental de un avión y los equipos portátiles electrónicos que poseen los pasajeros.

3.4 COMPAÑÍAS TRABAJANDO.

Existen muchos grupos investigadores punteros en este campo. Citaremos al más destacado ubicado en los Laboratorios SANDIA, de Nuevo México⁴⁸. Varias empresas han mostrado ya prototipos de pantallas OLED. Tal es el caso de International Display Technology (IDTech), una unión de la división japonesa de IBM y del fabricante taiwanés de pantallas Chi Mei. Otra de las compañías que se encuentra trabajando en el desarrollo de este campo es Seiko Epson Corp⁴⁵.

3.5 USOS POTENCIALES.

No obstante, el empleo de los OLED's es todavía muy reducido. No consiguen ahorrar demasiada energía y la luz que emiten tiende a reducirse a medida que pasa el tiempo. Uno de los últimos avances consiste en un transistor luminoso, logrado por investigadores de la Universidad de Illinois. La compañía DuPont Displays ha avanzado en una nueva tecnología llamada OLED que revolucionará todos los ámbitos de la comunicación visual. Está basada en el uso de polímeros, lo que permite alcanzar unos niveles de brillo y nitidez de imagen hasta ahora desconocidos. Los científicos de DuPont en California están aplicando la ciencia de los polímeros en la producción de OLED, unas pantallas ligeras, finas, de alto contraste y poco gasto energético³⁸.

En pocos años estarán disponibles en el mercado pantallas planas basadas en OLEDs, las cuales pueden presentar numerosas ventajas sobre los CRTs y LCDs actuales. Una característica especialmente interesante de los OLED es que son flexibles. Al contrario que los LED's inorgánicos clásicos, pueden doblarse sin dañarse, incluso en pleno funcionamiento. Sin embargo, mientras los OLED se construyan sobre una base de vidrio, esta característica no se podrá aprovechar. Es por esto que otras empresas están investigando otra clase de sustratos, también orgánicos, que permitan construir una pantalla OLED completamente flexible⁴⁶.

CAPITULO 4

OBJETIVOS E HIPÓTESIS.

4.1 OBJETIVO GENERAL:

La preparación y caracterización de las películas Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB) de los diferentes dendrímeros, para comprobar que hay un ordenamiento mayor de las moléculas por medio de ésta y la factibilidad de la formación de películas por esta técnica y cual es el efecto de la generación del dendrímero en la formación de dichas películas.

4.2 OBJETIVOS PARTICULARES:

4.2.1 Incorporación de los compuestos dendriméricos en monocapas de Langmuir y posteriormente en películas de Langmuir-Blodgett (LB).

(a) Estabilidad de las películas de Langmuir por BAM (Microscopia de Ángulo de Brewster).

(b) Condiciones óptimas para formar películas LB: Tipo de depósito, sustrato óptimo.

(c) Caracterización de las películas LB por espectroscopía UV-Vis y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

4.3 HIPOTESIS:

El efecto de la generación de las dos diferentes series de dendrímeros sobre la formación de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett es que al aumentar la generación las películas presentaran una mayor estabilidad y razón de transferencia, así como un autoensamblado y fases homogéneas y bien definidas.

RUTA DE SISTESIS DE LOS DENDRIMEROS.

5.1 RUTA DE SINTESIS DE LOS DENDRIMEROS USADOS¹⁰.

SINTESIS DEL NÚCLEO (PARTE HIDROFÍLICA)¹⁰.

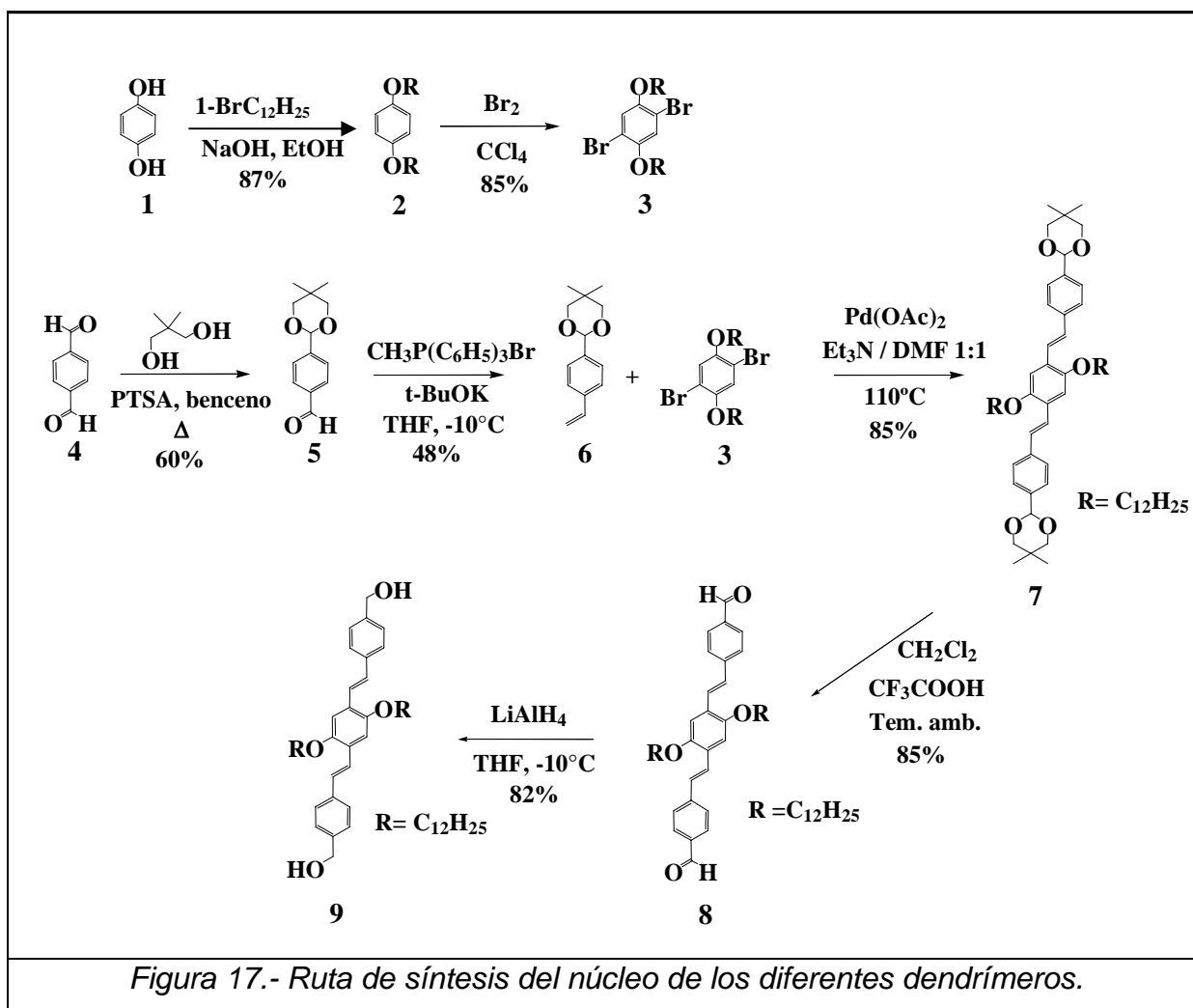
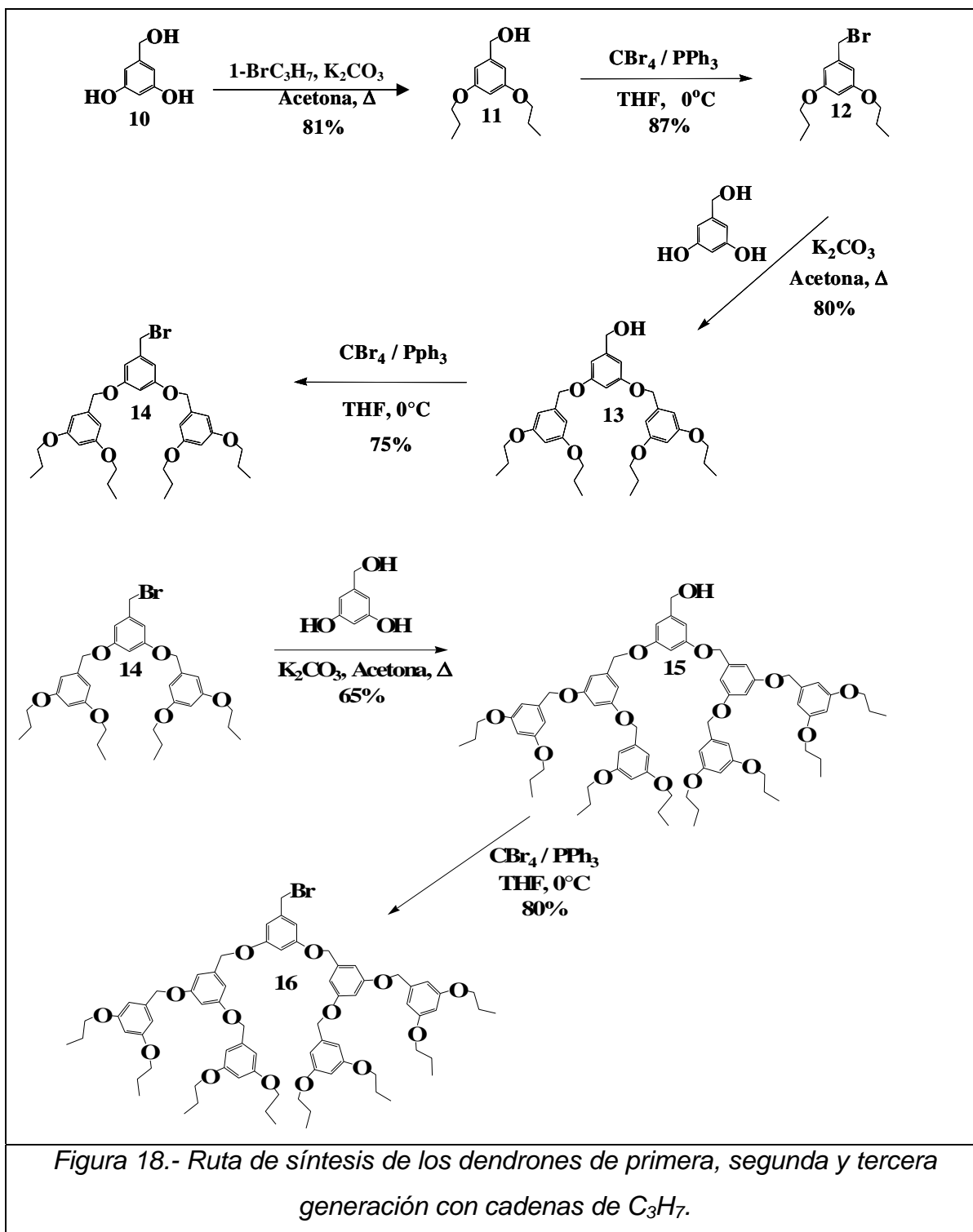


Figura 17.- Ruta de síntesis del núcleo de los diferentes dendrímeros.

Síntesis de dendrones (parte hidrofóbica)¹⁰.



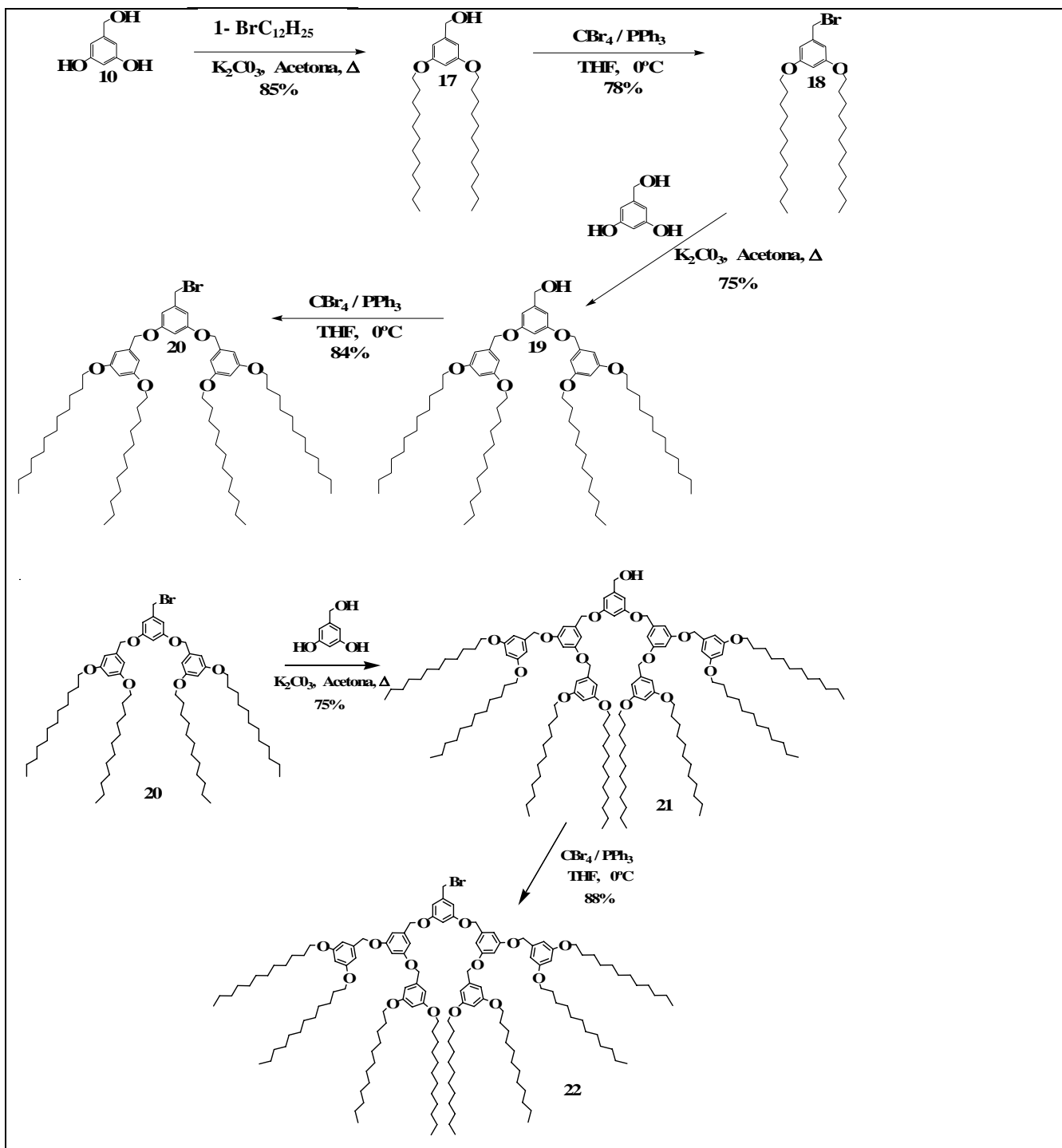
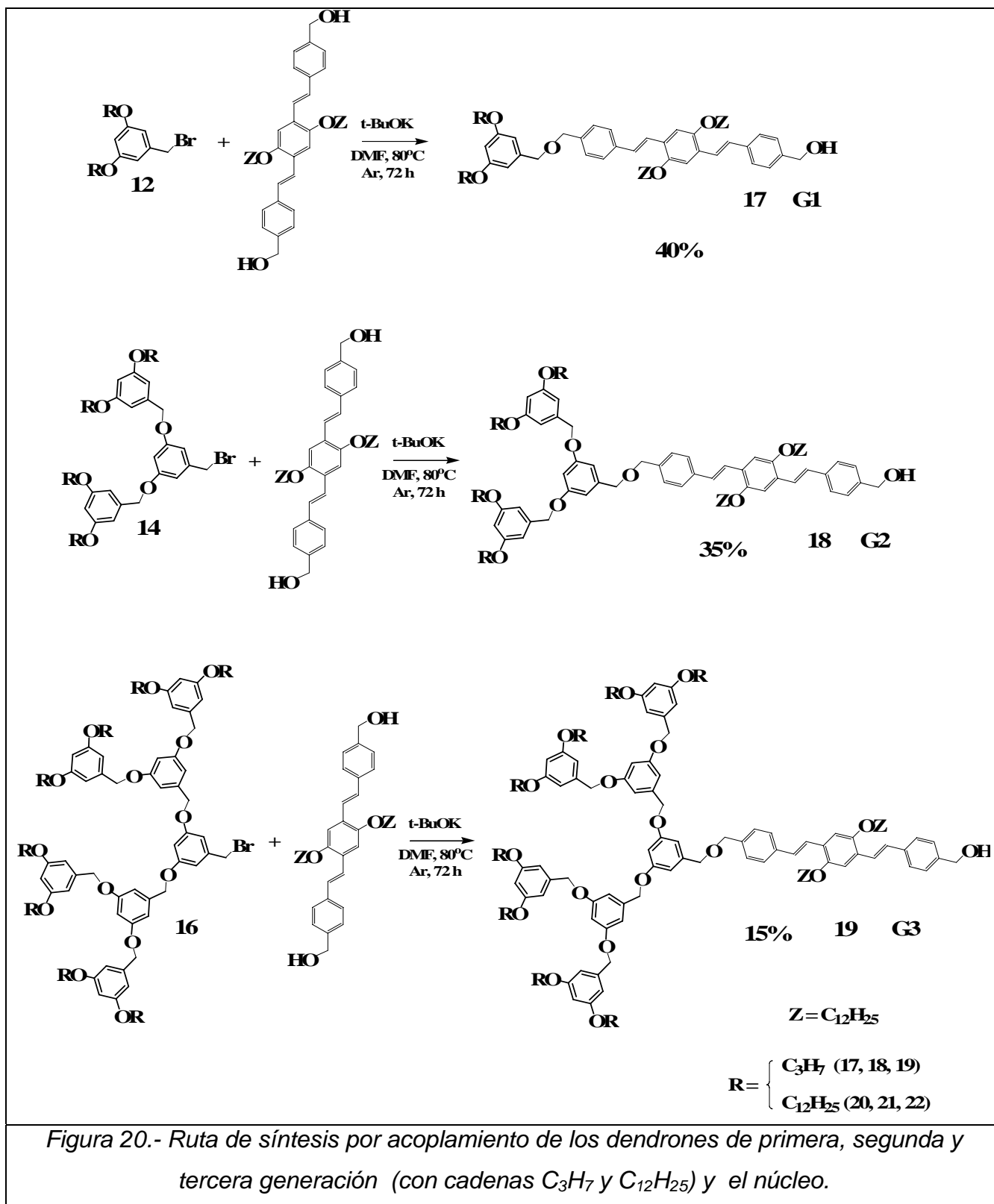


Figura 19.- Ruta de síntesis de los dendrones de primera, segunda y tercera generación con cadenas $C_{12}H_{25}$.



NOTA 1: Los detalles de la ruta de síntesis se dan en la referencia número 10.

EQUIPO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.

5.1 EQUIPO USADÓ PARA LLEVAR ACABO LAS ISOTERMAS Y DEPÓSITOS:

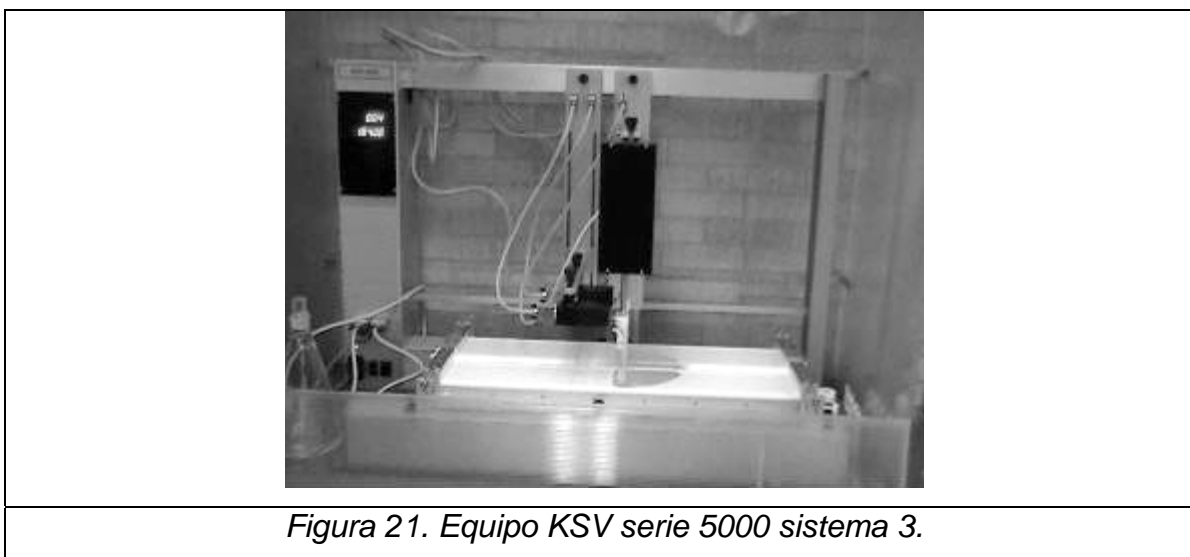


Figura 21. Equipo KSV serie 5000 sistema 3.

El Equipo KSV serie 5000 sistema 3 (**figura 21**) Consiste de una torre de alimentación de energía con cuatro pantallas, un elevador de altura para la unidad de balanzas, dos mecanismos de manejo de barreras, el interruptor principal, la interfase para computadora (una conexión de 9 pines), dos tarjetas con dispositivos de interfase (con dos conexiones de 15 pines cada una), una base para los brazos de deposito, dos balanzas, dos brazos para deposito y una cuba doble³.

Además incluye un software con el cual se maneja el equipo y el cual registra todos los datos de los experimentos realizados cuyo nombre es Sgserver.exe. Dicho software permite registrar isotermas, ciclos y hacer depósitos en forma automatizada y programada³.

1.- Cuba doble: Dimensiones: 2 compartimentos con un área efectiva para película de 790X120 mm². Pozo de depósito, medio círculo con un radio de 150 mm. en el centro de la cuba. Profundidad del pozo de depósito de 130 mm. Material de cuba: PTFE sólido (teflón), 1.5 mm. de espesor del fondo, montado sobre una placa base regulada térmicamente.

2.- Material de Barreras: Delrin hidrofílico (poliacetal).

3.- Ambiente: Libre de vibraciones, polvo, corrientes de aire y temperatura estable⁴.

4.- Subfase: Agua desionizada a través del sistema Millipore DI-PACK CPD1000LT, el agua es pasada a través del sistema Millipore SIMPACK 1 SIMPACKOR1 para remover polvo residual justo antes de ser usada.

5.- Sustratos: Portaobjetos marca *madesa*® de corte diamantado, superficie hidrofílica para aprovechar las características de los compuestos usados⁴.

5.1.-Limpieza de sustratos: Primero se sumergen 24 hrs. en una mezcla sulfocrómica, después se enjuagan completamente con agua destilada hasta que ya no salga color amarillo, enseguida se sumergen en agua destilada y se colocan en el ultrasonido 15 minutos, se les quita el agua la cual no debe de ser para nada de color amarillento (se repite el procedimiento hasta que sea transparente), se escurren y se colocan en un vaso de precipitados en etanol (grado reactivo, marca Aldrich) y nuevamente se colocan en el ultrasonido 15 minutos, se les quita el etanol (el cual se puede guardar para futuras lavadas), luego se les pone cloroformo (grado reactivo, marca Aldrich) y se colocan en el ultrasonido 15 minutos, se secan con argón y se usan inmediatamente, en caso de no ser usados de inmediato, nuevamente se sumergen en etanol puro y se dejan ahí y antes de ser usados se enjuagan con cloroformo y etanol, y se secan con un papel libre de pelusas y finalmente con argón⁴.

6.-Jeringas: Jeringa de 100 µL, de vidrio, marca Hamilton. Esta se limpia con

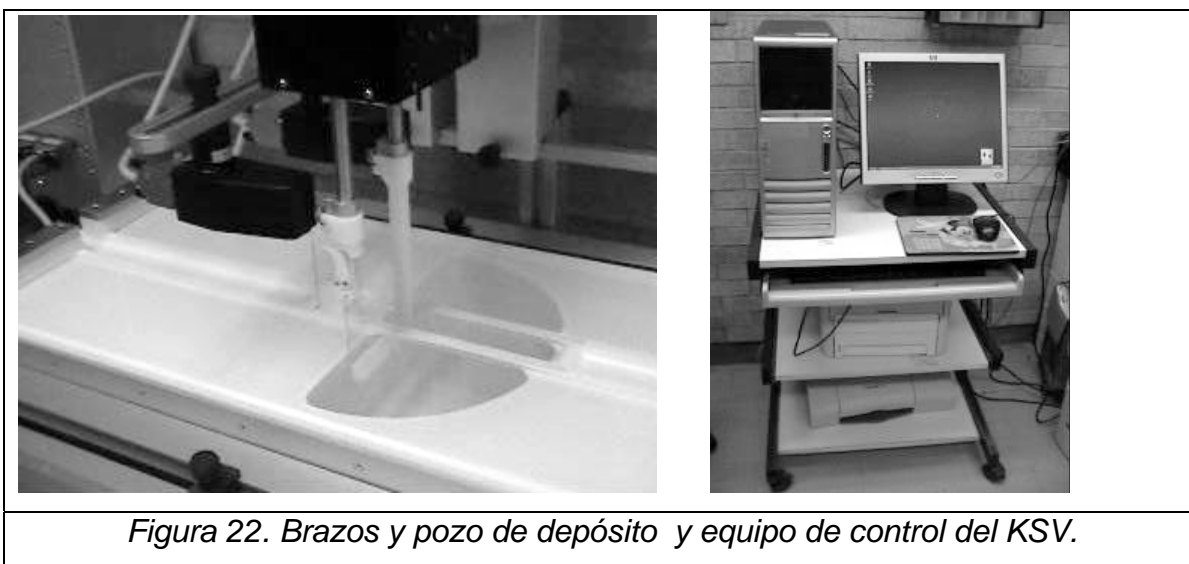
cloroformo antes y después de cada inyección, se succiona y expulsa cloroformo tres veces y la aguja se limpia por fuera con cloroformo usando una piseta.

7.- Matrazes de vidrio aforados de 2 ml de capacidad. Se usan para preparar y almacenar las disoluciones de los diferentes compuestos. El proceso de limpieza es el mismo que se les da a los sustratos (descrito en el punto 5.1), con las siguientes variaciones: secarlos con argón y sino se usaran inmediatamente se cierran, y se sellan con papel parafilm®.

5.2 PROCEDIMIENTO PARA LLEVAR ACABO LAS ISOTERMAS Y DEPÓSITOS:

Disolución: Los anfifilos utilizados en este estudio corresponden a dendrímeros π -conjugados emisores de luz basados en la estructura del oligo-fenilenvinileno (OPV) los cuales fueron sintetizados de acuerdo a la metodología reportada en literatura [10].

Las soluciones inyectadas se prepararon disolviendo los anfifilos en cloroformo (grado HPLC).



El equipo usado para registrar las isotermas y depósitos, así como el equipo de cómputo para su manejo se muestra en la **figura 22**, además a continuación se

describe el procedimiento.

1.- Se lavan la cuba y las barreras: se limpian primero usando toallas y etanol puro y después llenando con agua desionizada. Usar guantes de plástico es indispensable para evitar contaminar el agua y tener medidas y resultados erróneos.

2.- Una vez llena la cuba, se cierran, abren y cierran las barreras y se aspira en la superficie del agua, para remover cualquier tipo de contaminante que pueda haber quedado y se abren las barreras a su posición inicial.

3.- Se coloca la balanza en la parte central de la cuba y se coloca el plato de Wilhelmy de platino y se baja con el elevador hasta tocar el agua con toda la base inferior.

4.- Usando el programa se fija la presión igual a 0 mN/m, después se inyecta el compuesto gota a gota (a lo largo de toda el área delimitada por las barreras e inyectando alejado del plato de Wilhelmy) y se observa la variación de la presión con cada gota agregada ya que es importante empezar el experimento a presiones cercanas a 0 mN/m.

5.- Se selecciona en el programa el experimento deseado (Isoterma, deposito o deposito alterado), se llena la hoja de datos del experimento y se inicia éste.

6.- Por último es importante el monitoreo a cada instante del experimento para evitar registrar datos erróneos por algún problema ajeno al programa.

7.- En caso de depósitos es necesario realizar la colocación del sustrato de vidrio en el clip superior y se cambia este cuando sea necesario, asegurándose de tomarlo con guantes y por los lados sin tocar las caras donde se realizará o realizó el depósito.

5.3 EQUIPO USADO PARA LA OBTENCIÓN DE IMÁGENES DE MICROSCOPIA DE ÁNGULO DE BREWSTER (BAM).

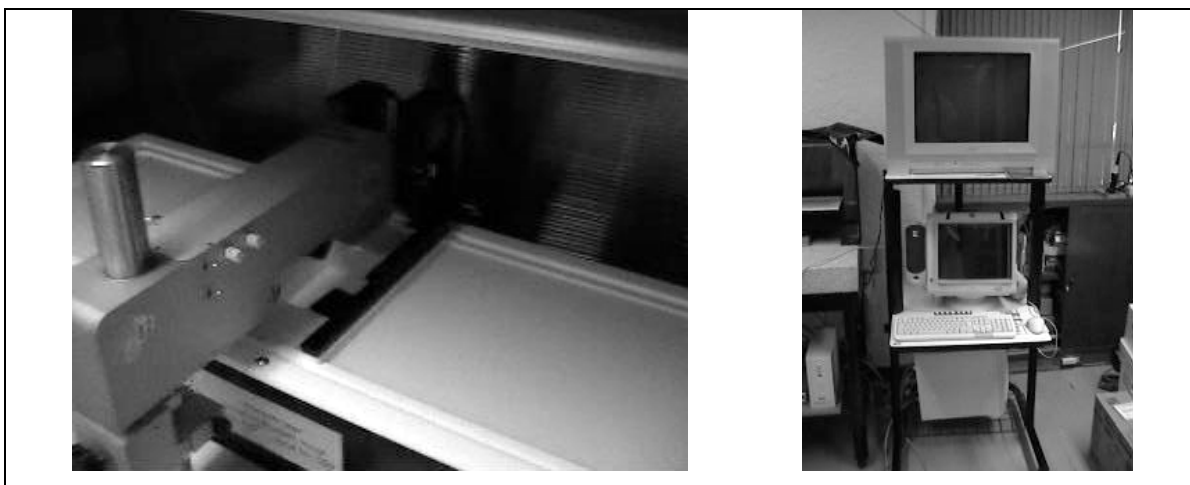


Figura 23. Microscopio de Ángulo de Brewster, imagen y Control BAM.

1.- Un microscopio miniBAM plus (**figura 23**) de Nanofilm Technology GmbH con los siguientes componentes².

1.1.- Fuente de luz: Diodo láser visible de potencia alta (30mW) y una longitud de onda de (660 nm) y un ángulo de incidencia de 52-54° (para subfase acuosa).

1.2.- Sistema de imagen: resolución menor a 20 μm , campo de visión 4.8 μm por 6.4 μm , imagen en tiempo real, distorsión geométrica baja, CCD sensible transfiere fragmentos en blanco y negro (60 Hz), control de nivel de ganancia y oscuro y control automático de ganancia (AGC).

1.3.- Montaje: apoyo de masa en tres puntos con ajuste de nivel, perilla de ajuste fino para alineamiento vertical, ajuste del ángulo de incidencia a través del nivel de los tres puntos de apoyo.

1.4.- Dimensiones de la cabeza del microscopio: 32x5.5x8 cm^3 y un peso aproximado de 2.5 kg.

2.- Monitor: monitor LG a color de alta calidad (resolución mayor a 800 líneas).

3.- Un DVD grabador marca LG, para grabar las imágenes obtenidas de la cámara CCD del miniBAM.

4.- Una computadora con lector de DVD y el programa Power DVD para tomar fotos del DVD y el programa ImageJ (de licencia libre) para el procesamiento y análisis de las imágenes.

5.- Equipo NIMA para el depósito de la monocapa y corrida de la isoterma la cual se observa con el miniBAM plus. El equipo NIMA esta compuesto por una cuba de teflón (PTFE), dos barreras del mismo material las cuales son móviles y una balanza (sobre la cuál se cuelga un papel filtro de unas dimensiones y peso estandarizado para medir la presión superficial en mN/m) El proceso de limpieza y corrida del experimento es similar al descrito para el KSV 5000.

5.4 PROCESO DE OBTENCIÓN DE IMÁGENES DE MICROSCOPIA DE ÁNGULO DE BREWSTER (BAM).

1.- Se realiza el montaje del microscopio sobre la cuba y se coloca en la cuba un vidrio negro para que absorba la luz del láser y la cámara pueda capturar la luz reflejada por la monocapa que esta en la interfase agua-aire.

2.- Se enciende el miniBAM, el DVD grabador y el monitor y se observa que no halla nada flotando en la interfase agua-aire (esto se hace viendo el monitor donde con ayuda del miniBAM podremos ver cualquier impureza que este flotando sobre el agua), si hay algo entonces se aspira en la superficie del agua, para remover cualquier tipo de contaminante que pueda haber quedado y se abren las barreras a su posición inicial.

3.- Se sigue el proceso ya descrito para el depósito de la monocapa en el apartado 5.3.

4.- Se registra la isoterma y se graba la apariencia de la monocapa desde que se comienza a inyectar, una vez que se corre la isoterma se graban 30 seg. cada vez que cambia la presión 1mN/m y si se nota cualquier cambio de fase o morfología

así como aquellas presiones de la isoterma donde se aprecian cambios en pendiente, ya que esto nos indica un cambio de fase o en el ordenamiento de las moléculas y con el miniBAM podemos corroborarlo.

5.- Una vez que se tienen grabado el DVD se abre en una computadora con el programa Power DVD, se toman fotos de las imágenes que interesen, se procesan en un editor de fotos para darles el formato jpeg., se analizan con el programa ImageJ para obtener perfiles de homogeneidad y morfología en base a las diferentes intensidades de grises que se obtienen.

5.5 SIMULACIÓN DE DENDRIMEROS.

La simulación se llevó acabo con el software Spartan 4.0, aprovechando los movimientos de rotación de los enlaces y en base a la propiedad hidrofílica o hidrofóbica de cada grupo funcional, después con una función del programa se lleva a su estado mínimo de energía libre y en base a observar la molécula de la parte superior o vista aérea podemos ver la forma que proyectara la molécula en la interfase, en base a lo anterior tomamos puntos de referencia y hacemos medidas con ayuda de una función del programa y en base a la figura proyectada calculamos el área de la molécula en el caso de los dendrímeros estudiados en este trabajo algunos tienen proyecciones rectangulares y otros triangulares. Una vez obtenidas las áreas se pasa a la isoterma y se observa el área marcado por la extrapolación de la pendiente principal y se comparan las áreas. Si las áreas son similares es muestra de que nuestro modelo es el indicado sino a tratar con otro arreglo, generalmente no necesitas más de un modelo si se toma en cuenta el carácter hidrofóbico e hidrofílico de cada grupo. Considérese que la simulación se realizó con un modelo semiempírico y es estrictamente para darse una idea de la posible orientación que podría tener esta y solo se consideraron las posibles interacciones de tipo hidrofóbico e hidrofílico para una sola molécula en el vacío⁴⁷.

5.6 OBTENCIÓN DE ESPECTROS UV-VIS DE LAS PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT (LB).

Los espectros de UV-Visible se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de doble haz lo cual nos permitió obtener los espectros aún cuando nuestro sustrato de vidrio absorbe, el proceso seguido se enlista a continuación:

Lo primero que se debe tener las capas monomoleculares depositadas en el sustrato de vidrio con un tiempo de secado de por lo menos dos horas.

1.- Se enciende el espectrofotómetro con 20 min. de anticipación y se inicia el programa de barrido, una vez iniciado se elige el rango del espectro UV-Visible en que se desea realizar el barrido, se fija el rango de absorbancia que nos interesa y se selecciona la opción de corrección con línea base.

2.- Se colocan en las bases para películas dos sustratos con el proceso de limpieza mencionado en el apartado (5.1.5.1) de este capítulo y sin ningún depósito (estos se usa como referencia ya que el vidrio absorbe en el UV cercano lo cual necesitamos restar al espectro que obtendremos de nuestras muestras (esta será tomada como línea base). Una vez colocados se corre la línea base y fija en cero la absorbancia.

3.- Se quita el primer sustrato visto de frente y se coloca el sustrato con la película y se hace el barrido, una vez terminado se guardan los datos y después se grafican para llevar a cabo el análisis. Si se tiene más de una muestra entonces se retira la que ya se barrió y se coloca la siguiente y así sucesivamente hasta terminar con todas las muestras.

5.7 OBTENCIÓN DE IMÁGENES DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

Las imágenes se obtuvieron con un equipo NANOTEC ELECTRONICA, y las imágenes fueran analizadas con el programa WSxM de licencia libre. El proceso que se siguió se describe a continuación:

- 1.- Se coloca la muestra en el soporte porta muestras (tratando de poner el área que se desea analizar bajo la cabeza de barrido), se coloca la cabeza de barrido sobre su soporte.
- 2.- El resto se lleva acabo usando el programa, primero se acerca la punta de lectura lo más cerca que se pueda a través del control de altura del programa, una vez lo suficientemente cerca se le da un autoajuste para que quede a la distancia establecida para recibir respuesta al realizar el barrido.
- 3.- Se fijan los parámetros como la fuerza con que se va a barrer, la amplitud y frecuencia de oscilación del cantilever y área de barrido.
- 4.- Se inicia el barrido y si es necesario se reajustan los parámetros si la imagen no es muy buena.
- 5.- Una vez obtenidas las imágenes se analizan con el programa WSxM y se extrae la información e imágenes que se consideren importantes para su trabajo de investigación.

OBTENCIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

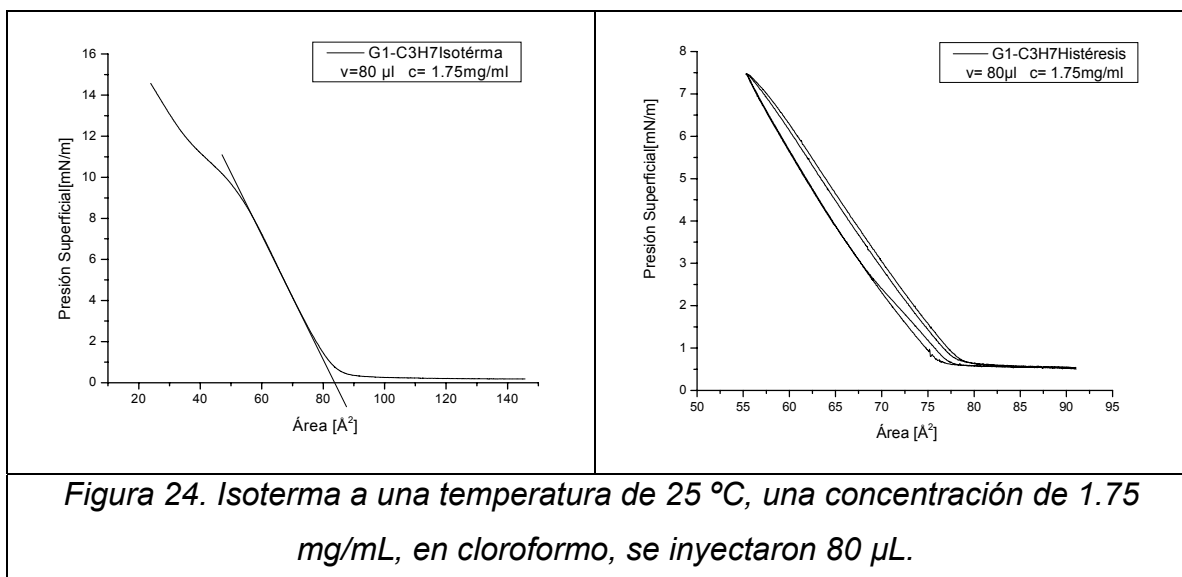
6.1 ISOTERMAS Y CURVAS DE HISTÉRESIS.

Se obtuvieron las isotermas de los anfifilos dendriméricos derivados de oligo-fenilenvinileno; en el equipo KSV serie 5000 sistema 3 para determinar el volumen de inyección más adecuado se realizaron isotermas de 50, 75, 100 y 150 μL . Estas isotermas deben ser reproducibles, por lo que se realizaron 2 repeticiones más, obteniendo siempre los mismos resultados, esto nos permite establecer las condiciones en las cuales se van a llevar a cabo los depósitos para obtener las películas de Langmuir-Blodgett (LB). Los volúmenes de inyección más adecuados de cada anfifilo se determinan tomando en cuenta que nos interesa tener la mayor área molecular que se pueda, así como una presión superficial alta. Enseguida la tabla 3 muestra las condiciones en que se llevaron a cabo las isotermas.

Anfifilo	Velocidad de compresión (mm/min)	Temperatura ($\pm 3^\circ\text{C}$)	Volumen de inyección [μL]	Área molecular [$\text{Å}^2/\text{molécula}$]	Presión superficial [mN/m]
G1-C ₃ H ₇	10	25	80	83	8
G2-C ₃ H ₇	10	25	100	143	10
G3-C ₃ H ₇	10	25	100	293	9
G1-C ₁₂ H ₂₅	10	25	100	87	9
G2-C ₁₂ H ₂₅	10	25	171	248	12
G3-C ₁₂ H ₂₅	10	25	150	348	10

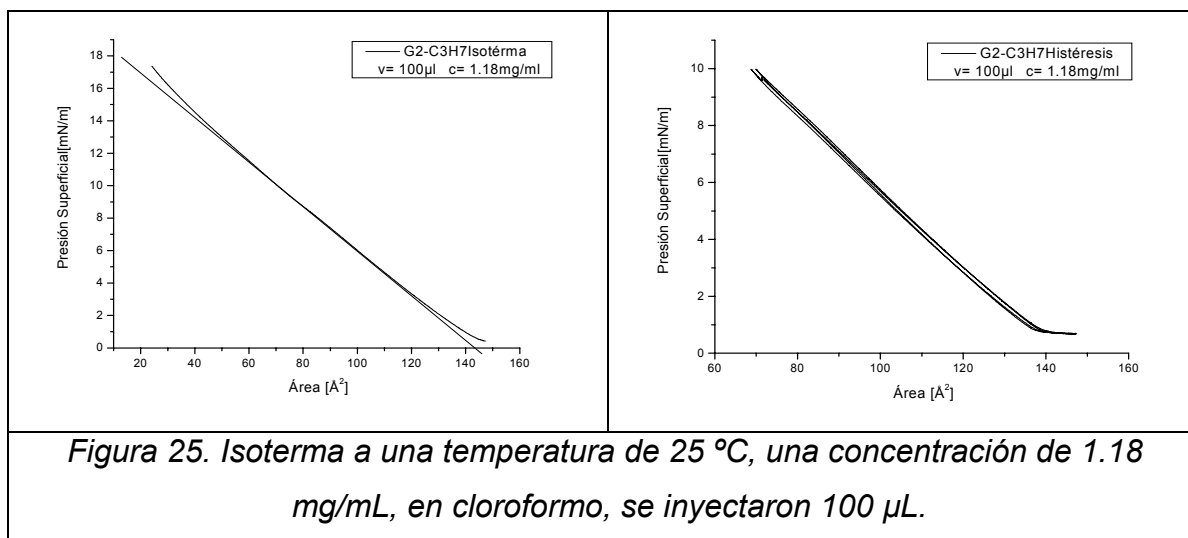
Tabla 3.- Condiciones en las que se llevaron a cabo las isotermas de los diferentes dendrímeros.

Cada uno de las variables consideradas en la **tabla 3**, tiene una gran importancia para la formación de las monocapas de Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB). La velocidad de compresión tiene la función de dar el tiempo suficiente para la organización y autoensamblaje de las moléculas, tras haber realizado varias pruebas se observó que la velocidad de 10 mm/min. cumple con dicha función además de permitir realizar la compresión de la monocapa en poco tiempo. La temperatura cumple la función de hacer que la monocapa sea de una viscosidad bidimensional adecuada para el depósito y autoensamblado de las moléculas, por lo cual se seleccionó la temperatura de 25 ± 3 °C, ya que la monocapa presentó una viscosidad que permite tanto el autoensamblado así como la transferencia en un sustrato sólido. La importancia del volumen de inyección consiste en no saturar la interfase agua-aire y dejar el espacio suficiente para que las moléculas se dispersen en la interfase y no se sobre pongan unas a otras, esto se logra inyectando hasta que la presión superficial este entre 0-0.5 mN/m., el volumen que se inyecta tiene una relación directa con la concentración de la disolución del compuesto, por esta razón se observan diferentes volúmenes inyectados ya que las concentraciones no son las mismas para todos los compuestos por cuestiones de errores experimentales. El área por molécula y presión superficial son variables muy importantes para la transferencia de la monocapa de Langmuir sobre un sustrato sólido, así como para conocer las fases que se presentan en ésta, dichas variables se grafican en la isoterma y curva de histéresis durante la compresión de la monocapa y se lleva a cabo un análisis posterior de estas.

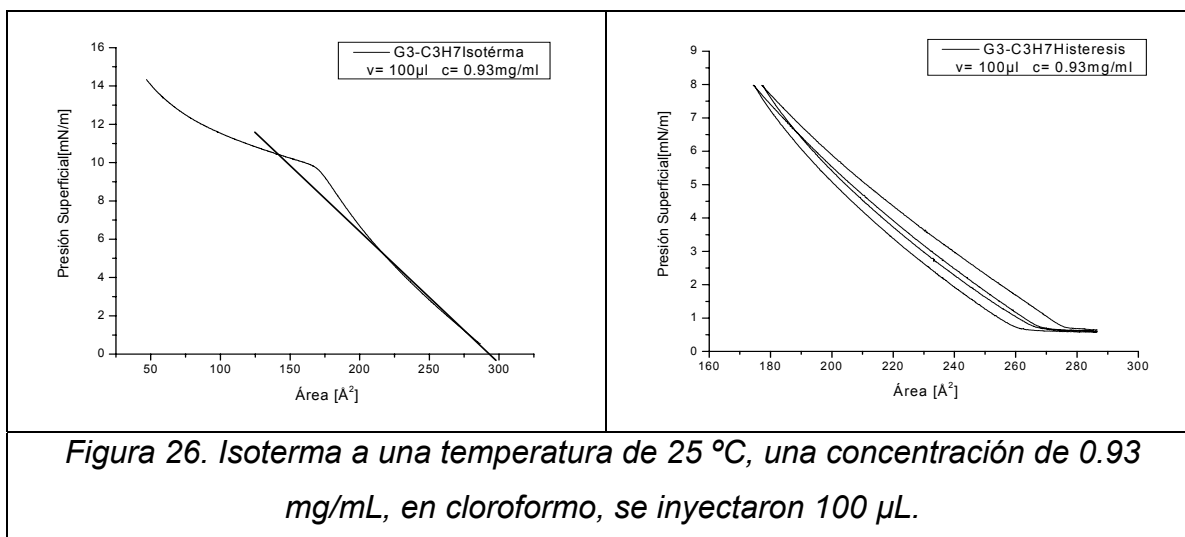


Tras haber obtenido las isotermas y curvas de histéresis de los diferentes anfifilos dendriméricos se comenzará con el análisis del dendrímero de primera generación con cadenas C_3H_7 para lo cual se hará referencia a la **figura 24** donde se puede observar claramente que se está formando una monocapa la cual tiene tres cambios de fase muy marcados: líquido-gas, líquido condensado y sólido colapsado. Estos cambios de fase se pueden observar por los cambios de pendiente que presenta la isoterma, y de la cual se puede obtener el área por molécula en Å^2 y la presión superficial a la cual se tiene una fase semi-sólida y la cual se puede transferir a un sustrato sólido, para ésta gráfica el valor del área por molécula es $\approx 83 \text{ Å}^2$ y la presión superficial de depósito es de 8 mN/m. Además con la curva de histéresis podemos observar que la monocapa es bastante estable y que el arreglo bidimensional de las moléculas no se pierde independientemente de cuantas veces se abren y cierran las barreras, lo que significa que las moléculas nunca se sobreponeen o forman multicapas y solo se posicionan perpendiculares o paralelas a la interfase agua-aire, además de que se puede observar que no hay formación de dominios ya que no hay cambios en la trayectoria de la compresión y descompresión de la monocapa. Con lo anterior se puede afirmar que las moléculas se están autoensamblando en la monocapa y que este autoensamblado es el que permite la formación de la monocapa sin que halla una interacción intramolecular, como ya ha sido reportado para algunos otros

dendrones de baja generación⁴⁹.



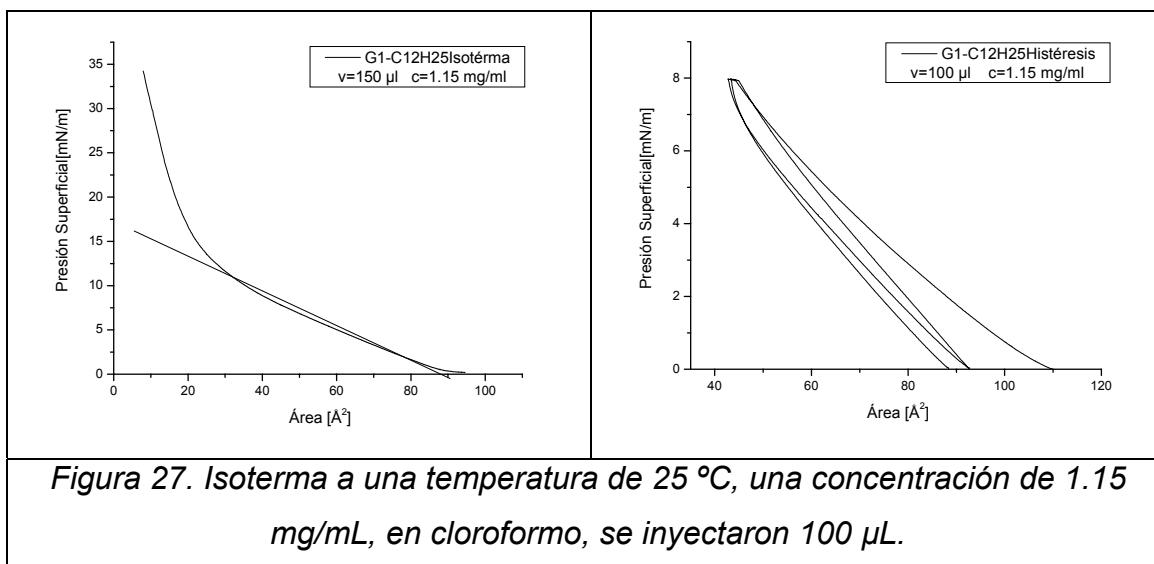
Una vez analizadas la isoterma y curva de histéresis del dendrímero de primera generación, se analizará y comparará el dendrímero de segunda generación con cadenas C₃H₇, para lo cual se hará referencia a la **figura 25** donde se puede observar que hay una gran diferencia entre ésta isoterma y la del dendrímero G1, no hay ningún cambio brusco de pendiente como se observa en la isoterma de G1, lo cual se puede interpretar como que los cambios de fase se dan progresivamente y hay una evolución constante de estos por lo cual la relación entre la presión superficial y el área por molécula se mantiene constante. Se puede decir que la monocapa se está formando porque la presión superficial está aumentando al reducir el área por molécula, lo cual nos habla de un autoensamblado de las moléculas. Se pueden extraer de la isoterma los siguientes parámetros: el área es de $\approx 143 \text{ \AA}^2$ por molécula y la presión superficial de depósito 10 mN/m. La curva de histéresis permite corroborar que los cambios de fase son progresivos y que la monocapa de G2 es más reversible y reproducible que G1 lo que se puede explicar con el hecho de que la molécula es más larga y tiene una parte rígida más grande lo que ayuda a un autoensamblado en mayor grado, así como que tiene un número mayor de cadenas alquílicas⁴⁷.



Una vez hecho el análisis y comparación del dendrímero G1 y G2, se continuará con el análisis del dendrímero de tercera generación, cuyos resultados experimentales se muestran en la **figura 26**, donde se puede observar que la isoterma de G3 es diferente a las isotermas de G1 y G2, dicha isoterma solo muestra dos cambios de pendiente a diferencia de G1 que muestra tres diferentes pendientes y G2 que solo muestra uno, lo anterior se puede explicar de la siguiente manera: en este caso el cambio de pendiente que se muestra se debe al cambio de fase de líquido condensado a sólido colapsado, el cual es un cambio muy abrupto y por lo cual se puede afirmar que el colapso de la monocapa se da al pasar de una monocapa a una multicapa. En base a lo anterior también se puede decir que las moléculas tienen un mayor grado de empaquetamiento bidimensional lo cual nos indica que tenemos una monocapa más estable (la cual al ser transferida a un sustrato sólido formará capas más homogéneas que G1 y G2) ya que tenemos una parte rígida aun mayor que en G2 y un número mayor de cadenas alquílicas, las cuales controlan el ordenamiento de la monocapa aunque el efecto de las cadenas alquílicas es mucho menor que el de la parte rígida porque son muy cortas⁴⁷. Por otro lado al subir la presión arriba de 9 mN/m ya no hay más espacio entre las moléculas, por lo cual algunas moléculas pasan a formar una segunda monocapa sobre la ya formada y por eso la presión superficial tiende a subir más lento al continuar comprimiendo. Los datos experimentales son: el área de $\approx 293 \text{ \AA}^2$ por molécula y la presión superficial de depósito de 9 mN/m.

La curva de histéresis ayuda a corroborar la hipótesis de que las moléculas están formando una bicapa cuando la presión pasa de 9 mN/m ya que se observa una reducción del área por molécula al realizar una segunda compresión, lo cual se explica porque algunas moléculas ya no regresan a la monocapa durante la descompresión.

De todo lo antes mencionado se puede afirmar que tras analizar y comparar las isotermas y curvas de histéresis de los dendrímeros G1, G2 y G3 con cadenas C_3H_7 , el dendrímero que forma una monocapa mas estable es G3 por tener una parte rígida mas grande que los anteriores. Ya habiendo visto el efecto de la generación del dendrímero sobre la estabilidad de la monocapa, ahora se buscara corroborar dicho efecto analizando y comparando las isotermas y curvas de histéresis de otra serie de dendrímeros G1, G2 y G3 con cadenas de $C_{12}H_{25}$ así como el efecto que tiene el largo de las cadenas alquílicas, en investigaciones previas se ha encontrado que un cambio del largo de la cadena alquílica de C_6H_{13} a $C_{12}H_{25}$ no tiene efecto sobre la estabilidad de la monocapa⁴⁷.



Para lo cual se comenzará analizando el dendrímero de primera generación con cadenas $C_{12}H_{25}$ para lo cual citaremos la **figura 27** la cual muestra una isoterma que presenta tres cambios de fase (líquido-gas, líquido-condensado, sólido-colapsado) los cuales son marcados y los cuales se dan en un cambio de área

muy pequeño, lo cual nos indica como ya se mencionó que se está formando una monocapa estable, pero si se compara con la isoterma de G1-C₃H₇ podremos observar que el colapso se da a una presión de 10 mN/m en este caso y en 9 mN/m en G1-C₃H₇ mayor en este caso lo cual nos indica que se está dando un empaquetamiento mayor en G1-C₁₂H₂₅, lo cual se puede atribuir a las cadenas alquílicas, ya que en estudios previos de monocapas de ácidos grasos lineales se encontró que la estabilidad de la monocapa se incrementa al incrementar la longitud de las cadenas alquílicas como resultado del incremento en la atracción entre moléculas⁴⁶. Los parámetros experimentales obtenidos son el área de $\approx 87 \text{ \AA}^2$ por molécula y la presión de depósito de 9 mN/m. La curva de histéresis muestra que la monocapa es estable y al ser comparada con G1-C₃H₇ se puede observar que al llevar a cabo una segunda compresión hay una pequeña disminución en el área por molécula mismo efecto que ya se observó en G3-C₃H₇ y lo cual indica que está habiendo un colapso abrupto y que las moléculas que salen de la primera monocapa no regresan en su totalidad a ésta tras la descompresión pero mantienen la conformación que tenían al estar comprimidas y al volver a comprimir se comprimen un poco más.

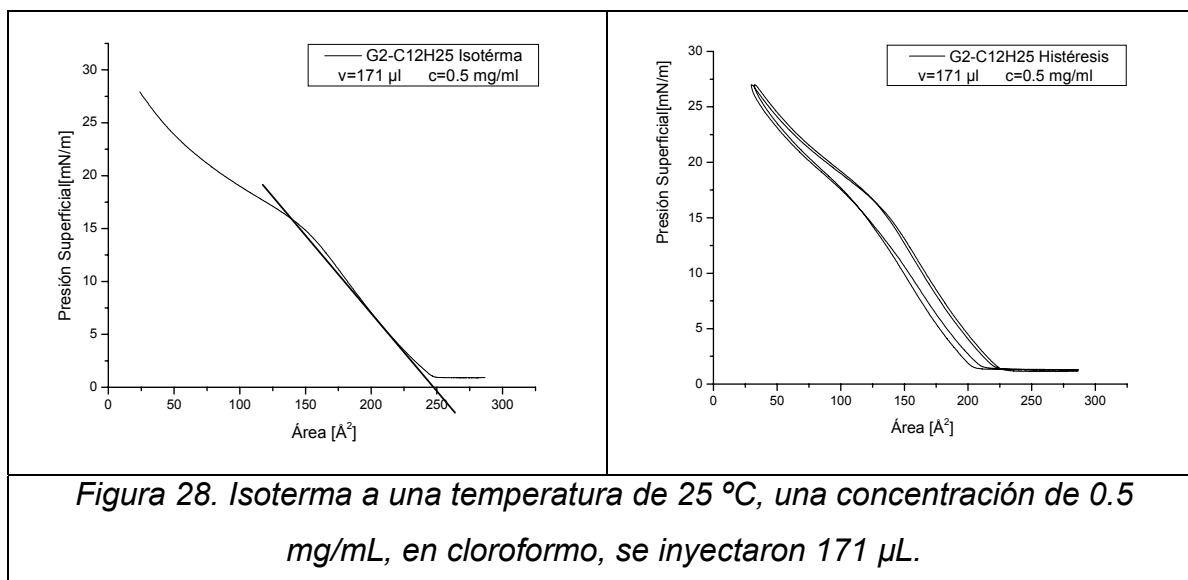


Figura 28. Isoterma a una temperatura de 25 °C, una concentración de 0.5 mg/mL, en cloroformo, se inyectaron 171 µL.

Una vez analizado el dendrímero G1-C₁₂H₂₅ se pasará a analizar el dendrímero de segunda generación con cadenas C₁₂H₂₅ con el fin de comprobar la congruencia

con la relación entre la estabilidad de la monocapa y el largo de las cadenas alquílicas, para lo cual se usará la **figura 28** en la cual se puede ver la isoterma la cual muestra tres cambios de fase (líquido-gas, líquido-condensado y sólido colapsado) los cuales se dan de una manera mas lenta y paulatina en comparación con G1-C₁₂H₂₅, lo que indica que los cambios de fase son menos bruscos y que las moléculas están ordenándose lentamente y que su estabilidad se rompe poco a poco, lo cual se puede interpretar como que esta habiendo un autoensamblado de las moléculas y que éste es mayor que en el caso de G1-C₁₂H₂₅. Al comparar con G2-C₃H₇ se puede observar que en dicha isoterma no hay cambio de pendiente, lo cual indica que el ordenamiento es mejor en G2-C₁₂H₂₅ ya que realmente hay un valor de presión bien definido para el cual tenemos una monocapa totalmente homogénea y compacta. Los parámetros experimentales obtenidos son: área de $\approx 248 \text{ \AA}^2$ por molécula y presión superficial de depósito es de 12 mN/m. La curva de histéresis indica que la monocapa es estable y que tras una segunda compresión se presenta una disminución del área por molécula lo cual no se observo en G2-C₃H₇ y la interpretación que se le da es que las cadenas alquílicas están acomodándose y que toman un poco mas de tiempo para que terminen de compactarse comparadas con la parte rígida, así como que las moléculas se orientan con el grupo polar interactuando con la subfase acuosa y las cadenas alquílicas se orientan en forma perpendicular a esta y lo mas alejadas posible de la subfase acuosa, y hay una interacción de tipo autoensamblado con las cadenas de las moléculas que las rodean ⁴⁷.

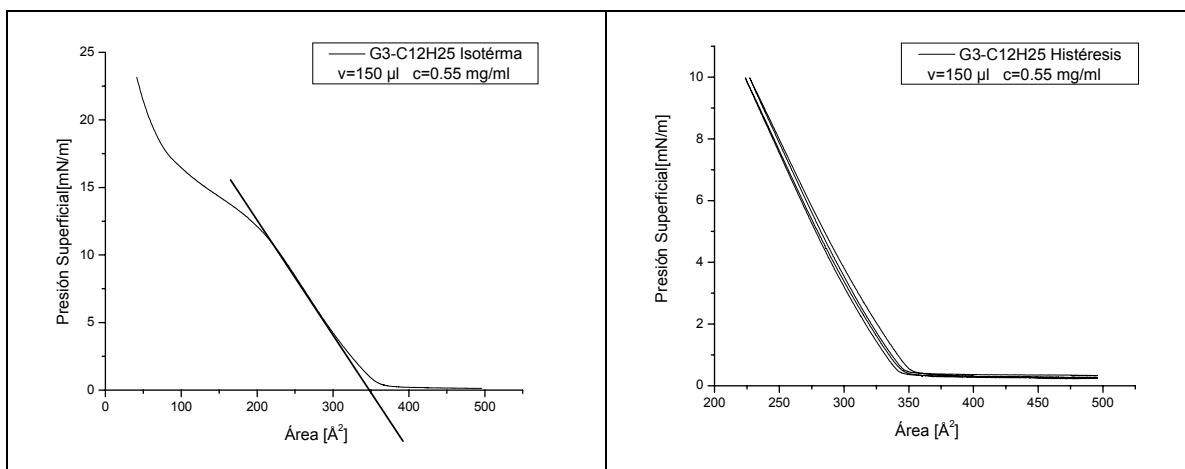


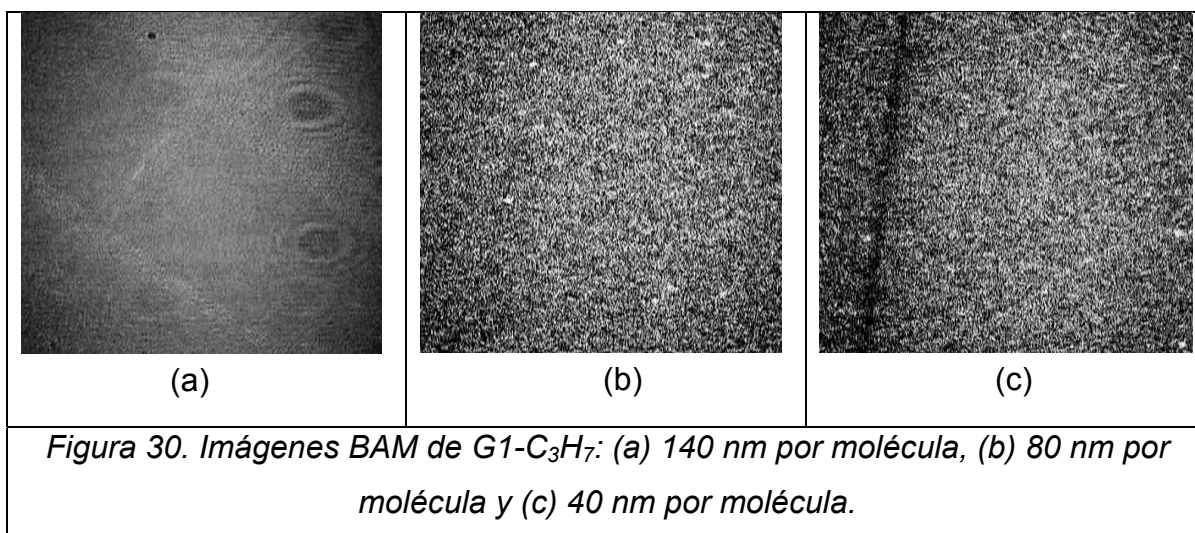
Figura 29. Isoterma a una temperatura de 25 °C, una concentración de 0.55 mg/mL, en cloroforno, se inyectaron 150 μ L.

Por último punto dentro del análisis de las isotermas, se interpretara la información que nos da la isoterma de G3-C₁₂H₂₅ (que se muestra en la **figura 29**) y se compara con la información antes discutida en este capítulo. La primera diferencia que se puede notar con respecto a G3-C₃H₇ es que el área por molécula es mayor lo cual se atribuye a que hay un **efecto estérico** (interacciones espaciales entre sus átomos y otros átomos o grupos de átomos) de las cadenas alquílicas sobre las cadenas de las moléculas que rodean a esta, además de que las cadenas tienen una presión crítica a la cual se comienzan a compactar y organizar, además se puede apreciar que la presión superficial a la cual colapsa la monocapa es mayor lo cual habla de una fase líquido condensado más estable en G3-C₁₂H₂₅. Haciendo ahora una comparación con G2-C₁₂H₂₅ podemos observar que la presión de colapso es mayor para G2 (15 mN/m) lo cual indica que para la tercera generación los efectos estéricos de las cadenas son mayores que los efectos de estabilidad que le dan a la monocapa por su carácter hidrofóbico, esto por el incremento en el número de cadenas al incrementar la generación. Los parámetros experimentales obtenidos de la isoterma son: un área de $\approx 348 \text{ \AA}^2$ por molécula y una presión superficial de depósito es de 10 mN/m. La curva de histéresis muestra que la monocapa es estable ya el área por molécula se mantiene constante para un valor de presión dado al llevar a cabo una segunda compresión sobre la misma monocapa, además podemos decir que el efecto

estérico de las cadenas con respecto a las moléculas que las rodean tiene un efecto de autoensamblado lo cual le da no permite que las moléculas puedan salir fácilmente de la monocapa y las ayuda a mantenerse formando parte de ésta hasta que la fuerza de compresión las obliga a formar una segunda capa.

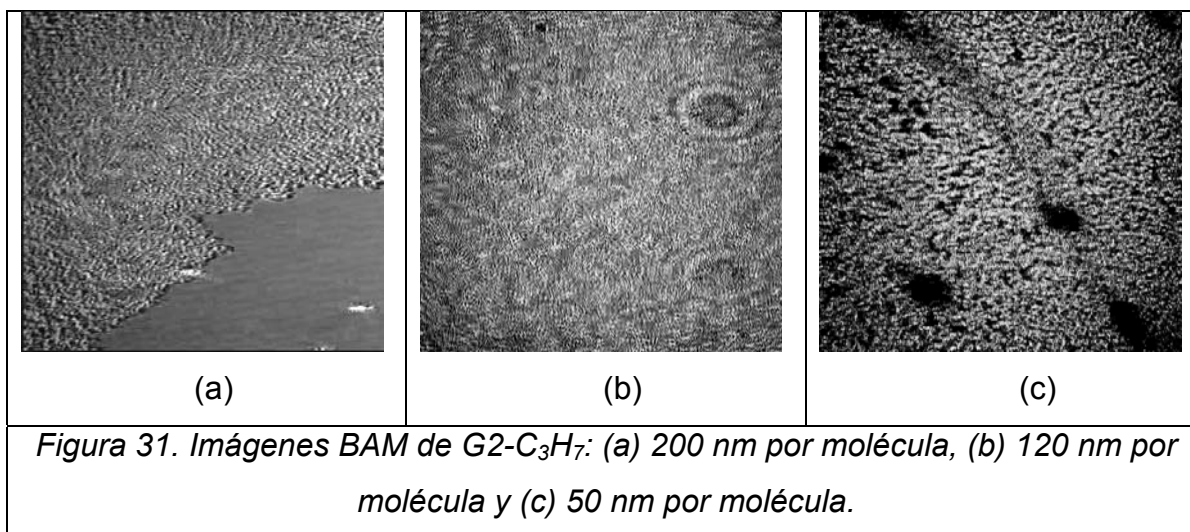
Tras el análisis anterior se puede decir que el incremento en la generación del dendrímero ayuda a la formación de una monocapa más estable y que el largo de las cadenas alquílicas tiene un efecto positivo siempre y cuando se mantenga por debajo de cierto número y largo de cadenas. Ahora se dará paso a las técnicas microscópicas y espectroscópicas para corroborar o negar las afirmaciones realizadas hasta el momento.

6.2 IMÁGENES DE MICROSCOPIA DE ANGULO DE BREWSTER (BAM).



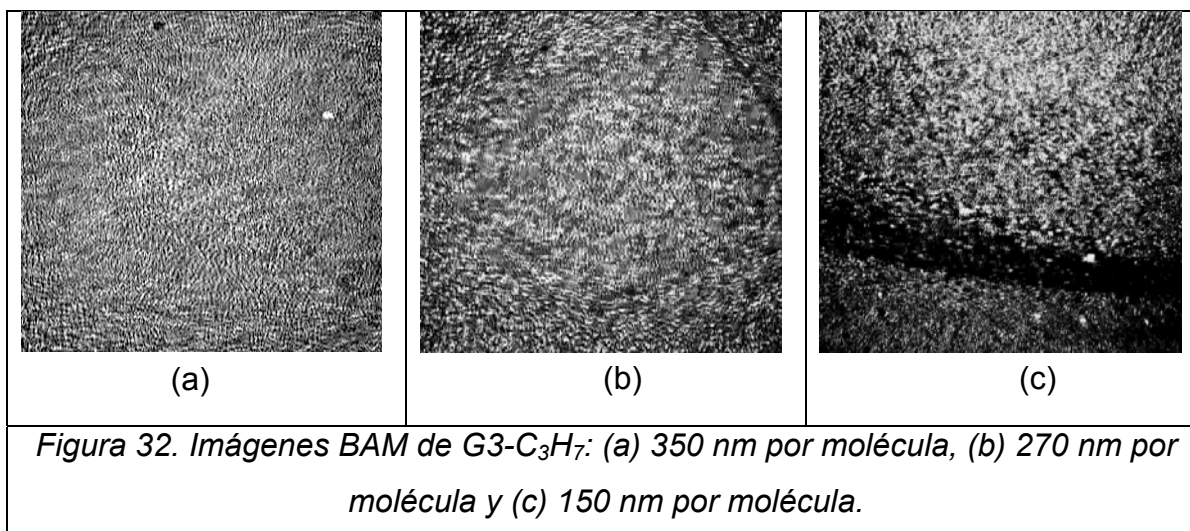
Se comenzará por interpretar los resultados obtenidos por una de las técnicas de análisis “in situ” como es la microscopía de ángulo de Brewster, dicha microscopía da la oportunidad de observar en tiempo real la formación y evolución de las monocapas de Langmuir. El primer compuesto analizado será el anfifilo de primera generación con cadenas C₃H₇, para continuar con el orden seguido en el análisis de las isothermas, para lo cual se hará referencia a la **figura 30** en la cual se pueden ver tres imágenes las cuales muestran las tres diferentes fases: (a) líquido-gas, (b) líquido condensado y (c) sólido colapsado, las cuales se presentan

durante la formación y colapso de la monocapa, como ya se había visto en la isoterma (figura 24) de este dendrímero, tenemos tres fases muy bien definidas, las cuales tienen una apariencia totalmente diferente, en la primera **imagen (a)** se puede ver que las moléculas están totalmente dispersas y diferentes contrastes lo cual indica las diferentes orientaciones de las moléculas, así como partes totalmente oscuras las cuales muestran la subfase acuosa. En la **imagen (b)** se observa que la monocapa presenta un tono de grises mas homogéneo y brillante, lo cual se entiende como que las moléculas están orientadas con la parte rígida perpendicular a la interfase agua aire y que la monocapa es homogénea y compacta. Siguiendo con el análisis, la **imagen (c)** muestra la última fase que presenta G1-C₃H₇, fase de sólido colapsado y se puede apreciar una gama de grises muy variada, los cuales se pueden entender como que la monocapa ya se colapsó y que las partes más brillantes son la cresta de la monocapa que esta formando pliegues y las partes oscuras son los valles.



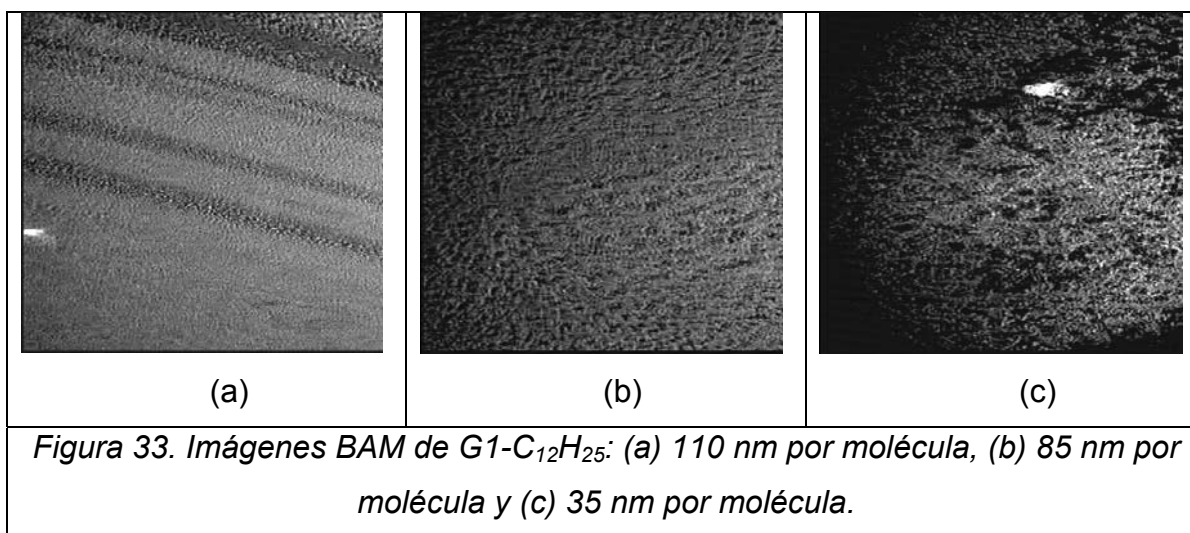
Pasando al análisis del dendrímero de segunda generación con cadenas C₃H₇, para lo cual se citará la **figura 31**, en la cual se puede observar que como ya se había visto en el análisis de la isoterma (figura 25) de este mismo compuesto, la formación y evolución de la monocapa se da paulatinamente lo cual nos da un mejor empaquetamiento que se presenta desde antes de comenzar la compresión (**figura 31a**), por otro lado se puede ver que la monocapa es menos homogénea

en su fase de líquido-condensado (**figura 31b**, apariencia de la monocapa a la presión de depósito) que la monocapa de G1-C₃H₇ (figura 30b), lo cual se explica con el hecho de que las moléculas tienen una parte rígida con mayor número de ramas, la cual da esa apariencia de menor homogeneidad que en G1-C₃H₇ ya que las moléculas ocupan un volumen mayor con una cantidad mayor de espacios vacíos. Continuando con el análisis la imagen del colapso (**figura 31c**) muestra que éste se da de tal forma que algunas moléculas salen de la monocapa y pasan a formar una segunda monocapa y/o pasan a la subfase (agua), lo cual hace que el cambio de presión no sea tan drástico como el caso de G1-C₃H₇ donde la monocapa colapsa formando pliegues, y es la razón de la aparición de huecos negros en la imagen (**figura 31c**).



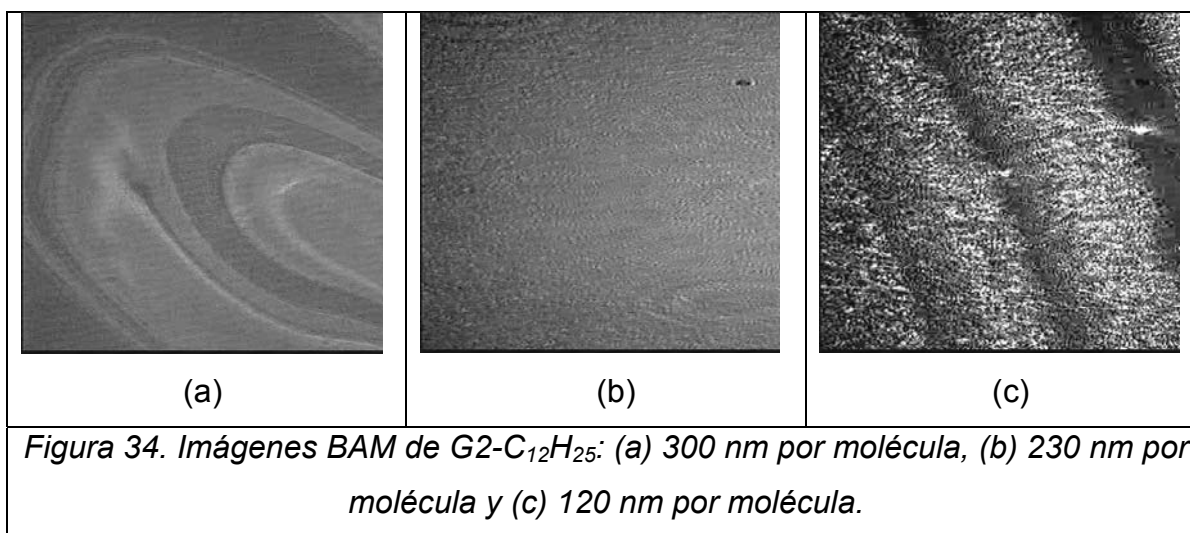
Enseguida se analizarán y compararán las diferentes fases observadas (**figura 32**) al registrar la isoterma (figura 26) del anfifilo de tercera generación con cadenas C₃H₇ con las que se han analizado previamente. Se comenzará diciendo que para este dendrímero no se aprecia un cambio muy drástico (como en el caso de G1-C₃H₇) entre la fase líquido-gas y líquido-condensado, lo cual se puede atribuir al hecho que ya se mencionó para el caso de G2-C₃H₇, un autoensamblado que se da previo a la compresión durante el tiempo de estabilización de la monocapa (tiempo que transcurre entre la inyección y compresión, 10 min.), además de que se puede ver claramente un decremento en la homogeneidad el cual obedece a

que la cantidad de espacio vacío por molécula es mayor, cabe aclarar que esto no nos habla del empaquetamiento el cual claramente es mayor que para G1-C₃H₇ y G2-C₃H₇ ya que se la monocapa mantiene la fase líquido-condensado a presiones mayores que para el caso de los dendrímeros ya mencionados. En la fase de colapso (**figura 32c**) se pueden ver regiones con diferentes escalas de grises lo cual se puede interpretar como que ya se esta empezando a formar una segunda capa (parte brillante segunda capa, parte oscura primera capa), además de poder ver que la monocapa colapsa o se rompe formando pliegues, lo cual explica el cambio de pendiente tan marcado en la isoterma (figura 26) y confirma que hay un mayor empaquetamiento que en los casos anteriores, lo cual no permite que las moléculas se desensamblen y como consecuencia se pliega por la falta de espacio para seguirse comprimiendo. Lo anterior ya se esperaba ya que se han reportado con anterioridad la ausencia de dominios en monocapas de dendrones usando otras técnicas de caracterización y un balance entre los efectos estéricos y la afinidad por la subfase acuosa del grupo polar⁴⁸, lo cual se esta corroborando con BAM.



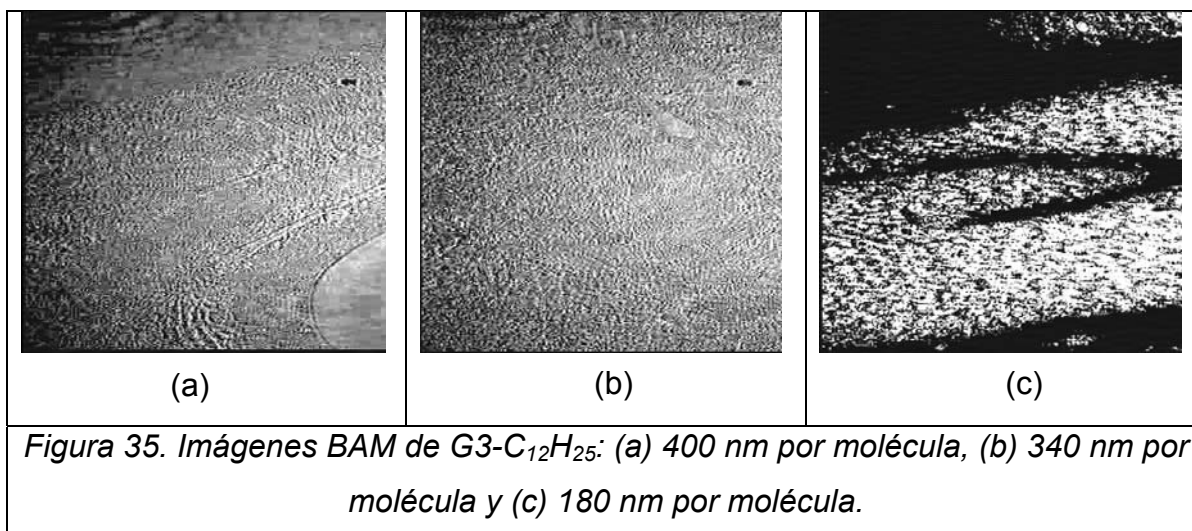
Siguiendo con la interpretación de las imágenes obtenidas por BAM, se comenzará el análisis del segundo grupo de dendrímeros con cadenas C₁₂H₂₅, se empezará por analizar y comparar el dendrímero de primera generación con respecto a los anfífilos previamente analizados. Para éste de la misma manera

que para los anteriores se hará un análisis de las tres diferentes fases y mas significativas para nuestro fin. A diferencia de los visto con los dendrímeros anteriores en la fase de líquido-gas (**figura 33a**), éste presenta franjas de diferentes tonalidades de grises, lo cual claramente indica que las moléculas tienen diferentes orientaciones, lo cual se interpreta como que no esta habiendo un autoensamblado durante el tiempo de estabilización de la monocapa. Sin embargo, para la fase líquido-condensado (**figura 33a**) se puede ver una fase mas homogénea que las de los dendrímeros con cadenas C_3H_7 , por lo cual se entiende que el efecto que tienen las cadenas es de desorden antes de comenzar la compresión pero de mayor ordenamiento y empaquetamiento al comprimir la monocapa dándole mayor homogeneidad y estabilidad, así como se aprecia en la isoterma (figura 27), la cual no muestra un cambio de pendiente entre estas dos fases. La fase de colapso (**figura 33c**), que podemos apreciar en éste caso es una combinación de los antes vistos, hay huecos, erupciones de moléculas y una deformación de la monocapa en general en forma de pliegues, lo cual nos habla de que tiene un empaquetamiento semejante a $G2-C_3H_7$.



Para el caso del dendrímero de segunda generación con cadenas $C_{12}H_{25}$, se puede observar el mismo desorden molecular que presenta su antecesor en la fase de líquido-gas (**figura 34a**), lo cual era de esperarse ya que al aumentar la generación también aumenta el número de cadenas alquílicas por lo que el efecto

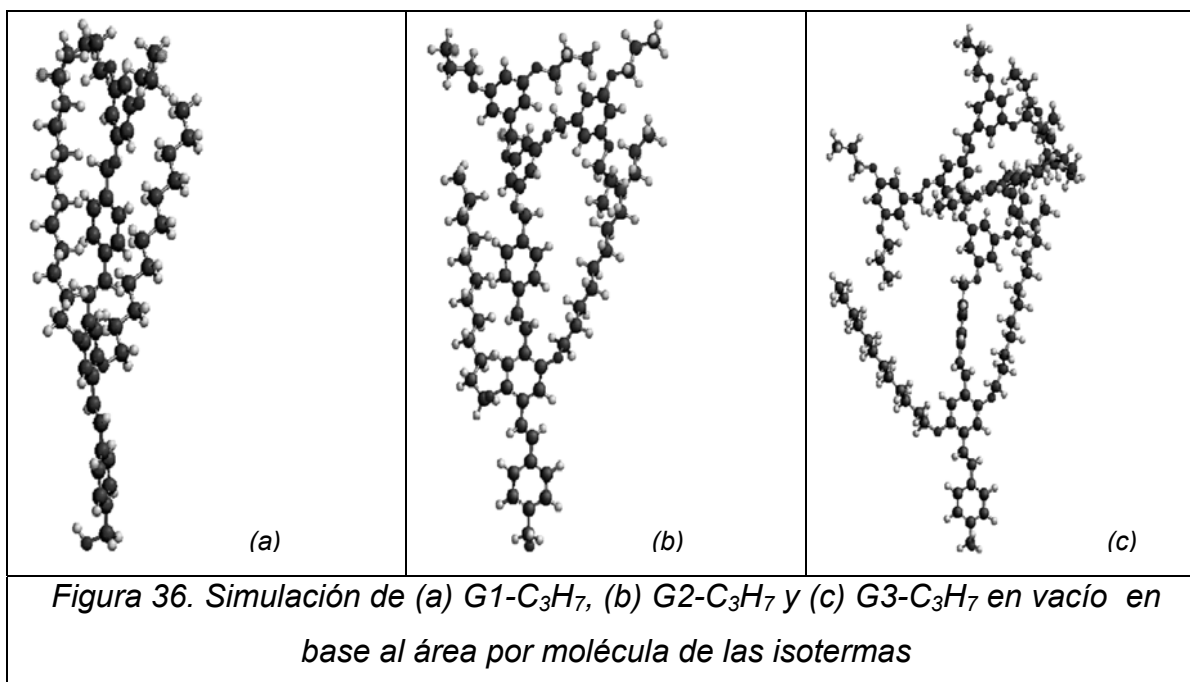
estérico de éstas sobre la parte rígida debe de ser igual en las dos diferentes generaciones, además de que se pueden observar una serie de ondas las cuales muestran la distribución de las moléculas a lo largo de la interfase agua-aire. A continuación se analiza la fase de líquido-condensado (**figura 34b**), la cual podemos ver que es mas homogénea que la presentada por su antecesor y los dendrímeros con cadenas C_3H_7 , podemos ver que ha diferencia de los efecto estéricos que se mantuvo igual para éste y para su antecesor, el efecto de ensamblado y organización aumento con el número de cadenas, así como la estabilidad de la monocapa lo cual ya se había podido observar en la isoterma (figura 29) de éste. En la fase de colapso (**figura 34c**) se puede ver que colapsa de forma parecida a G1 y G3 con cadenas C_3H_7 , aunque en este caso los pliegues son más delgados, lo cual habla de que el empaquetamiento es mucho mejor que en las monocapas de los dendrímeros antes estudiados, pero que a su vez el ensamblado permite bastante deformación de la monocapa antes de que esta se fracture o formen multicapas, lo anterior se confirma por la presión superficial de colapso que se registro en la isoterma (≈ 15 mN/m), la cual es la más alta registrada de las dos series de dendrímeros.



Finalmente se analizará el dendrímero de tercera generación con cadenas $C_{12}H_{25}$, y se comparará con sus antecesores y la serie de anfifilos con cadenas C_3H_7 . Se partirá de la fase líquido-gas (**figura 35a**), como se puede ver ésta película tiene

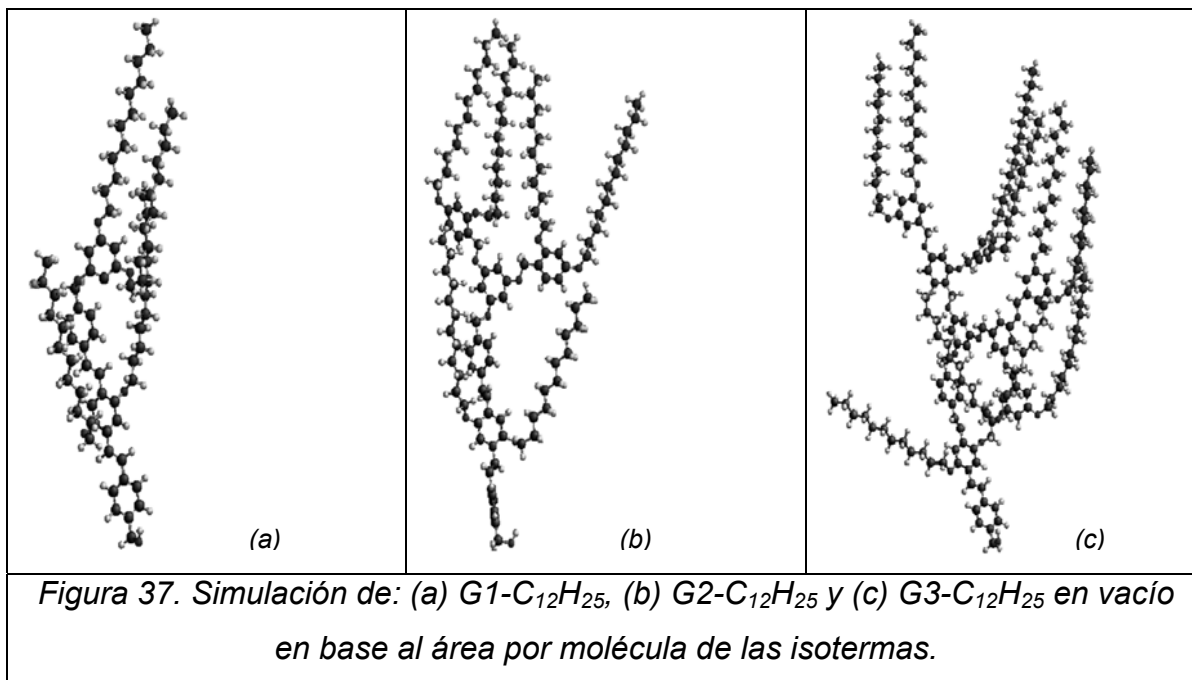
una apariencia diferente a las de sus predecesores en cuanto a las tonalidades de grises, lo cual la coloca en un acomodo intermedio entre el desorden mostrado por sus predecesores y el autoensamblado de la serie de anfifílos con cadenas C_3H_7 , esto se puede explicar ya que al incrementar la generación el número de cadenas se duplica lo cual tiene un efecto mayor de ordenamiento que estérico sobre la parte rígida, esto se puede ver en el cambio de pendiente que presenta la isoterma (figura 29) de éste. Sin embargo, al observar la fase líquido-condensado (**figura 35b**) podemos ver que su apariencia es menos homogénea que sus predecesores y mas cercana a la presentada por la serie de dendrímeros con cadenas C_3H_7 , lo cual se atribuye a que una vez que la monocapa esta formada por el aumento en el número de cadenas el efecto de ensamble que le dan esta se ve superado por el efecto estérico de éstas cadenas con las de las moléculas vecinas. Por último en la fase de colapso (**figura 35c**) se puede ver que esta colapsa de manera similar a los otros dendrímeros analizados, solo con la particularidad que forma pliegues mas pequeños lo cual indica que el colapso es abrupto y que la monocapa se fractura en todas las direcciones porque el empaquetamiento de esta no permite la deformación de la monocapa, lo cual habla de que presenta mayor rigidez la monocapa y lo cual se puede explotar al formar las películas de Langmuir-Blodgett (LB), ya que permitirá formar películas mas estables y con un número mayor de monocapas.

6.3 SIMULACIÓN DE LOS DENDRIMEROS EN LA INTERFASE AGUA-AIRE.



Antes de entrar de lleno con la formación y caracterización de las películas de Langmuir-Blodgett (LB), aprovechando los datos obtenidos de la caracterización de las monocapas de Langmuir presentaremos una simulación semiempírica de la posible configuración que podrían tener las moléculas en la interfase agua-aire, tomándose dicha simulación con las siguientes consideraciones: La simulación fue hecha en vacío, considerando solamente el efecto hidrofílico del grupo OH e hidrofóbico de las cadenas alquílicas, han sido reportadas algunas simulaciones con estas consideraciones⁴⁷. En la **figura 36** podemos observar la simulación de la posible configuración que tiene la estructura en la interfase agua-aire para los dendrímeros de G1, G2 y G3 con cadenas de C₃H₇. La **imagen (a)** muestra la simulación de G1-C₃H₇ con el que se obtuvo una proyección triangular sobre la interfase agua-aire con las siguientes dimensiones base $\approx 18.771 \text{ \AA}$ y una altura ≈ 9.301 con lo cual obtenemos un área $\approx 87.29 \text{ \AA}^2$ el cual muestra una gran coincidencia en cuanto al área obtenido por la isoterma la cual es $\approx 83 \text{ \AA}^2$ por molécula. La **imagen (b)** muestra la simulación de G2-C₃H₇, con el que se obtuvo una proyección rectangular sobre la interfase agua-aire con las siguientes dimensiones base $\approx 16.544 \text{ \AA}$ y una altura ≈ 9.072 con lo cual obtenemos un área

$\approx 150.08 \text{ \AA}^2$ por molécula el cual muestra una gran coincidencia en cuanto al área obtenido por la isoterma la cual es $\approx 143 \text{ \AA}^2$. La **imagen (c)** muestra la simulación de G3-C₃H₇, con el cual obtuvimos una proyección rectangular sobre la interfase agua-aire con las siguientes dimensiones base $\approx 22.604 \text{ \AA}$ y una altura ≈ 12.798 con lo cual obtenemos un área $\approx 289.28 \text{ \AA}^2$ el cual muestra una gran coincidencia en cuanto al área obtenido por la isoterma la cual es $\approx 293 \text{ \AA}^2$ por molécula.



Se hizo lo mismo para la segunda serie de anfifilos con cadenas C₁₂H₂₅, dichas simulaciones se muestran en la **figura 37**. Las simulaciones fueron realizadas con las consideraciones ya mencionadas y con el único fin de darnos una idea de la configuración que puedan tener en la monocapa. La **imagen (a)** muestra la simulación de G1-C₁₂H₂₅ con el cual se obtiene una proyección triangular sobre la interfase agua-aire con las siguientes dimensiones base $\approx 11.826 \text{ \AA}$ y una altura ≈ 7.528 con lo cual se obtiene un área $\approx 89.02 \text{ \AA}^2$ por molécula la cual muestra una gran coincidencia en cuanto al área obtenido en la isoterma la cual es $\approx 90 \text{ \AA}^2$ por molécula. La **imagen (b)** muestra la simulación de G2-C₃H₇, con el cual se obtuvo una proyección rectangular sobre la interfase agua-aire con las siguientes dimensiones base $\approx 19.259 \text{ \AA}$ y una altura ≈ 12.701 con lo cual obtenemos un área $\approx 244.06 \text{ \AA}^2$ por molécula, el cual muestra una gran coincidencia en cuanto al área

obtenido por la isoterma la cual es $\approx 248 \text{ \AA}^2$ por molécula. La **imagen (c)** muestra la simulación de G3-C₁₂H₂₅ con el cual se obtuvo una proyección rectangular sobre la interfase agua-aire con las siguientes dimensiones base $\approx 33.143 \text{ \AA}$ y una altura ≈ 10.262 con lo cual se obtuvo un área $\approx 340.11 \text{ \AA}^2$ por molécula, el cual muestra una gran coincidencia en cuanto al área obtenido por la isoterma la cual es $\approx 348 \text{ \AA}^2$ por molécula.

6.4 DEPÓSITOS DE LOS DENDRIMEROS G1, G2 Y G3-C₃H₇ Y G1, G2 Y G3-C₁₂H₂₅ EN SUSTRATOS DE VIDRIO.

Una vez caracterizadas las monocapas de Langmuir el siguiente paso es llevar a cabo el depósito (o transferencia) de éstas y formar las películas de Langmuir-Blodgett (LB), para lo cual se llevaron a cabo depósitos tipo Z (depósito solo al extraer el sustrato de la subfase) sobre un sustrato de vidrio hidrofílico a temperatura ambiente $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo las siguientes condiciones:

Compuesto	Razón de Transferencia.	No. Capas	Presión superficial (mN/m)	Velocidad de depósito (mm/min)
G1-C ₃ H ₇	1 – 0.5	20	8	5
G2-C ₃ H ₇	1 – 0.6	20	10	5
G3-C ₃ H ₇	1 – 0.6	20	10	5
G1-C ₁₂ H ₂₅	1 – 0.6	20	9	5
G2-C ₁₂ H ₂₅	1 – 0.7	20	12	5
G3-C ₁₂ H ₂₅	1 – 0.8	20	10	5

Tabla 4. Condiciones de depósito de los dendrímeros sobre un sustrato de vidrio.

Tras un análisis en base a las razones de transferencia se pudo observar que el compuesto que da mejores resultados es el G3-C₁₂H₂₅ ya que nos da razones de transferencia mas altas y como consecuencia películas homogéneas, ordenadas y da presenta la factibilidad de poder hacer películas (LB) con mayor número de

monocapas, ya que al tener transferencias altas se evita el colapso por espacios vacíos entre monocapas. Además se pudo observar un efecto de la temperatura que afecta bastante la razón de transferencia el cual se atribuye a que aún y cuando los compuestos están en fase líquido condensado o sólido bidimensional las interacciones entre moléculas no son tan fuertes como para formar una capa resistente para que se puedan adherir el resto de las capas. Sin embargo, a temperaturas 3 ó 4 °C debajo de 25 °C la razón de transferencia es mucho mejor ya que la monocapa tiene un grado de solidificación mayor por efecto térmico.

Anfifilo	Temperatura (± 1 °C)	Razón de Transferencia
G1-C ₁₂ H ₂₅	20	1- 0.75
G2-C ₁₂ H ₂₅	20	1- 0.85
G3-C ₁₂ H ₂₅	20	1- 0.9

Tabla 5.- Razones de transferencia obtenidos al disminuir la temperatura.

6.5 ESPECTROS UV-VIS DE LAS PELÍCULAS LANGMUIR-BLODGETT (LB).

Continuando con la caracterización de las películas (LB), ahora se analizarán los resultados obtenidos por espectroscopia UV-Vis para la serie de dendrímeros con cadenas C₁₂H₂₅, comenzando con las películas (LB) del dendrímero de primera generación de 1, 2, 5, 10 y 20 monocapas (**figura 38**), donde se puede observar que el incremento de la absorbancia con respecto al incremento del número de capas sigue una tendencia lineal, aunque tras ver la razón de transferencia la cual es bastante dispersa y que baja al incrementar el número de capas, podemos atribuir esta linealidad al hecho de que el espectro es tomado de una pequeña parte central del sustrato y la caída de la transferencia se puede deber a que en las orillas del sustrato sea donde no se están adhiriendo las moléculas.

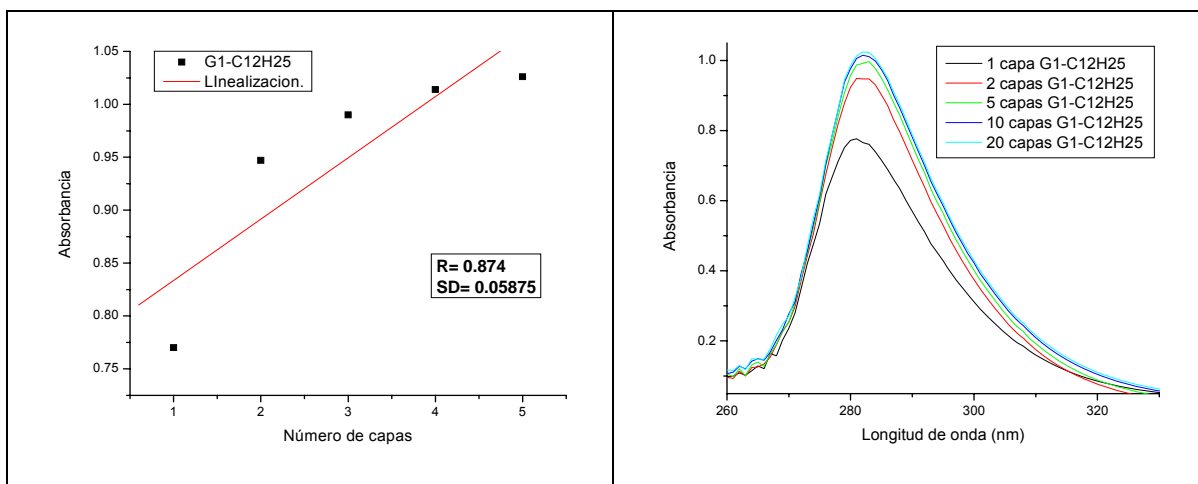


Figura 38.- Resultados de la espectroscopía UV-Vis para G1-C₁₂H₂₅: (a) linealización de la relación entre el número de capas y la absorbancia a 281 nm. (b) espectro UV-Vis obtenido.

Por otro lado para las películas (LB) formadas con el dendrímero de segunda generación (**figura 39**).

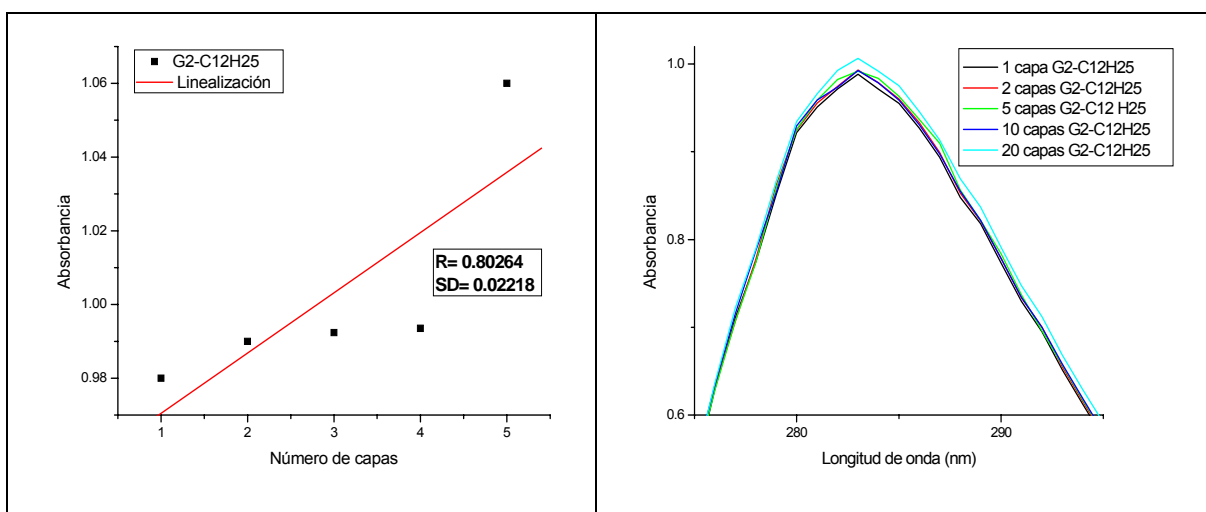
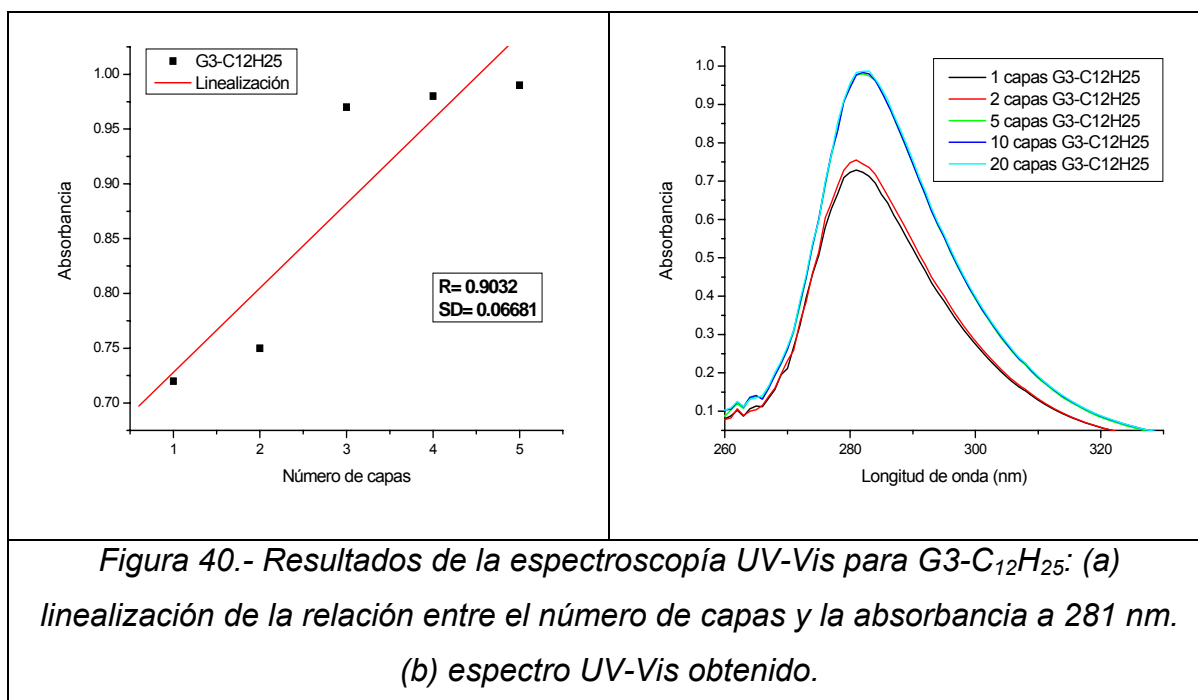


Figura 39.- Resultados de la espectroscopía UV-Vis para G2-C₁₂H₂₅: (a) linealización de la relación entre el número de capas y la absorbancia a 281 nm. (b) espectro UV-Vis obtenido.

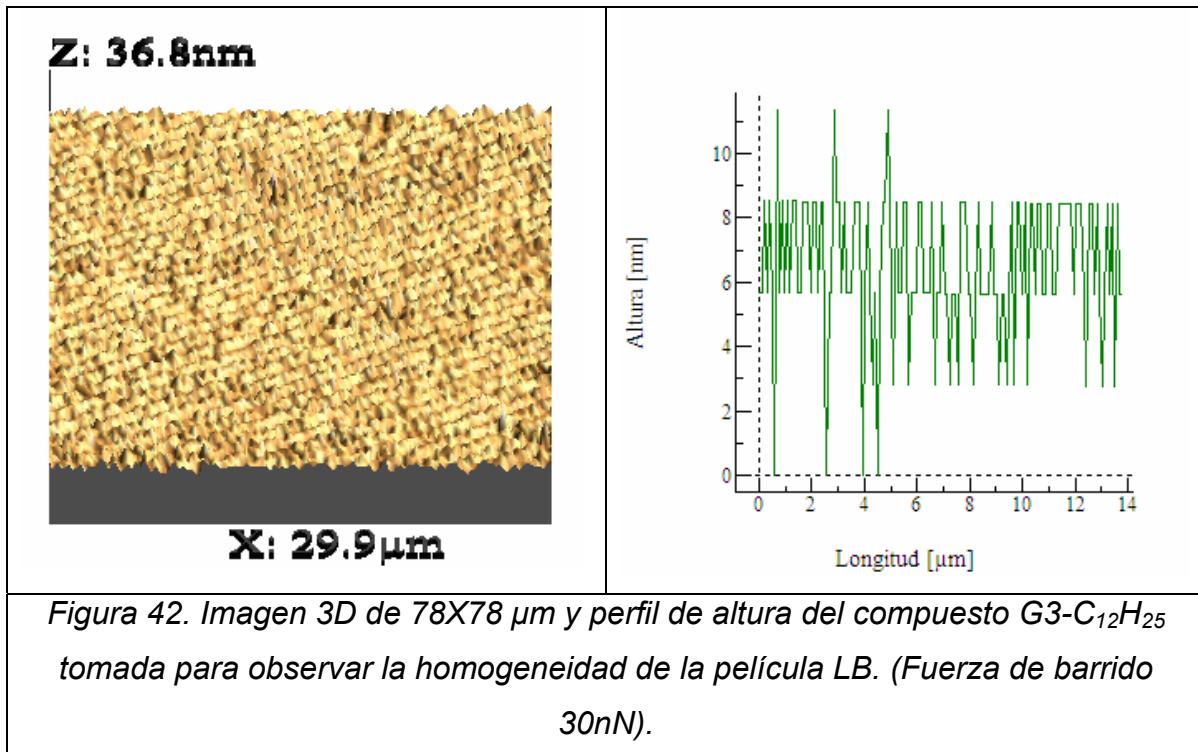
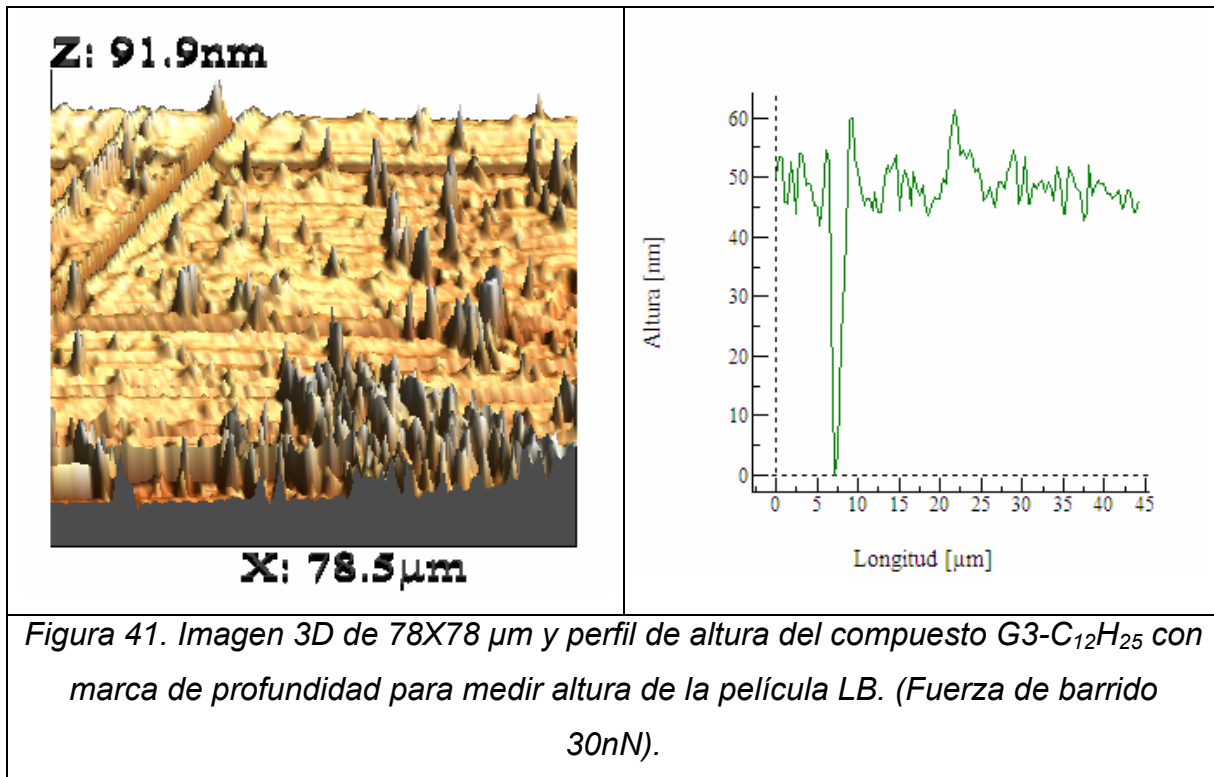
Se puede observar que el incremento de la absorbancia con respecto al incremento del número de capas sigue una tendencia menos lineal, lo cual se reafirma con la razón de transferencia la cual es bastante dispersa y que baja al

incrementar el número de capas, podemos decir que esta falta de linealidad es debida a que las capas monomoléculares no son totalmente homogéneas y como consecuencia no se logra que la transferencia sea total y esto da como resultado una absorbancia no lineal.



Por último se analizará la absorbancia en el espectro UV-Vis de las películas (LB) del dendrímero de tercera generación (**figura 40**), donde se puede observar que el incremento de la absorbancia con respecto al incremento del número de capas sigue una tendencia lineal, lo cual coincide con la razón de transferencia la cual varía en un intervalo muy pequeño y baja muy poco al incrementar el número de capas, podemos decir que esta linealidad es debida a que las capas monomoléculares son homogéneas y como consecuencia el depósito de las monocapas es muy bueno y se forman capas estables y sin huecos o defectos, ya que es una monocapa rígida y al extraer el sustrato se adhiere toda la parte de la monocapa que esta en contacto con el sustrato, además de que al ser cada capa monomoléculares estable y homogénea, esto nos permite formar multicapas con un número de capas arriba de 100.

6.6 IMÁGENES DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA DE LAS PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT G3-C₁₂H₂₅.



Por último se realizó la caracterización de una película (LB) de una monocapa, por la técnica de microscopia de fuerza atómica (de contacto intermitente), con el fin de medir el espesor (**figura 41**) y ver la homogeneidad (**figura42**) de la monocapa base, la cual es muy importante ya que será la base que soportara el resto de las monocapas. En la **figura 41** se puede observar el extremo de uno de los sustratos de vidrio el cual permite medir la altura de la monocapa gracias a que se hizo una pequeña rasgadura en la película para medir el espesor, que es aproximadamente de 50 nm, y que según la simulación de la molécula en la interfase agua-aire, la altura es de 52 nm, lo cual nos confirma que la simulación es congruente y además que realmente tenemos una monocapa. En la **figura 42** se puede ver la parte central del sustrato de vidrio donde podemos observar que la película es muy homogénea, así como que la altura varía en un intervalo de 4 nm lo cual significa que realmente se esta haciendo un depósito con una muy buena transferencia lo cual ya habíamos visto.

CAPITULO 8

CONCLUSIONES.

Las isothermas π -A e imágenes BAM han mostrado que la influencia del largo de las cadenas alquílicas es muy importante sobre la estabilidad y organización de las monocapas, el dendrímero con cadenas $C_{12}H_{25}$ ha mostrado mayor estabilidad y organización que los dendrímeros con cadenas C_3H_7 .

Tras analizar las imágenes BAM pudimos observar que la monocapa de Langmuir del dendrímero $G3-C_{12}H_{25}$ ha mostrado una mayor estabilidad, organización y homogeneidad comparado con los dendrímeros $G1-C_{12}H_{25}$ y $G2-C_{12}H_{25}$, lo cual se explica con el hecho de que tiene mayor número de cadenas que los otros dos, y a mayor número de cadenas hidrofóbicas la tendencia a organizarse en la interfase agua aire ocupando el menor espacio posible es mayor.

Los dendrímeros con cadenas $C_{12}H_{25}$ fueron depositados en películas LB, tras analizar la razón de transferencia, así como análisis de los espectros UV-Visible e imágenes morfológicas de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), se concluyo que el dendrímero $G3-C_{12}H_{25}$ presenta mucho mejores propiedades de formación de películas y mayor susceptibilidad molecular que $G1-C_{12}H_{25}$ y $G2-C_{12}H_{25}$.

La isoterma π -A, imágenes BAM y el espectro UV-Visible de las películas han mostrado que los anillos conjugados están orientados en forma perpendicular a la interfase agua-aire con sus grupos OH en el agua y las cadenas alquílicas orientadas hacia el aire lo mas lejos del agua.

La simulación molecular muestra un área por molécula muy cercana al área por molécula determinada por la isoterma π -A para cada dendrímero con variaciones menores a 10 \AA^2 . Lo cual nos dice que nuestra simulación es congruente y que

simula de manera aproximada la configuración que presentan los dendrímeros en la interfase agua-aire.

Las imágenes de AFM del dendrímero G3-C₁₂H₂₅ nos permiten probar una vez mas que la simulación es congruente ya que la altura medida en base a la configuración propuesta es de 50.52 nm y la altura promedio de la monocapa de calculada usando las imágenes de AFM y el programa WSxM es 49.52 nm.

Por todo lo anterior podemos concluir que el efecto de la generación es un factor muy importante a considerar al formar películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett con dendrímeros o dendrones, ya que pudimos verificar que entre mayor es la generación las películas son más estables y los efectos estéricos que se esperarían entre ellas son favorables ya que ayudan al autoensamblado de las moléculas.

CAPITULO 9

BIBLIOGRAFIA.

1. - Patrycja Dynarowicz-Łątka, Anantharaman Dhanabalan and Osvaldo N. Oliveira Jr. Modern physicochemical research on Langmuir monolayers, *Advances in colloid and interface science* 91(2001) 221-293.
2. - Instruction Manual MiniBAM, Brewster angle Microscope pp. 7.
3. - KSV Instruments Ltd, Introduction Manual for Windows 95/98/nt/2000, KSV 5000. pp. 8-19.
4. - Abraham Ulman, An Introduction to ULTRATHIN ORGANIC FILMS from Langmuir-Blodgett to Self Assembly, 1991, Academic Press Inc, pp. 101-120.
5. - Jordi Iñes-Mullol, Curso de introducción a la microscopia BAM.
6. - Mounir Halim, Jonathan N. G. Pillow, Ifor D. W. Samuel,* and Paul L. Burn*, Conjugated Dendrimers for Light-Emitting Diodes: Effect of Generation**, *Advanced Materials*, 1999, 11, No. 5.
7. - Carpick R., Salmeron M., "Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic, Force Microscopy", *Chem. Rev.* 97, 1163-1194, 1997.
8. - David Baselt, California Institute of Technology, 1993.
9. - Perkampus, H.H UV-VIS Atlas of Organic Compounds, VCH, 1992.
10. - Violeta Álvarez Venicio, Síntesis de Nuevos Dendrímeros π -Conjugados, Tesis de Licenciatura. Facultad de Química UNAM, México D.F. 2005.
11. - Mortimer Abramowitz - Olympus America, Inc., Two Corporate Center Drive., Melville, New York, 11747.
12. - John C. Long, Matthew J. Parry-Hill, and Michael W. Davidson - National High Magnetic Field Laboratory, 1800 East Paul Dirac Dr., The Florida State University, Tallahassee, Florida, 32310.

13. - D. Tabor, Babylonian lecanomancy — an ancient text on the spreading of oil on water. *J. Colloid Interface Sci.* **75** (1980), pp. 240–245.
14. - A Dictionary of Japanese Art Terms, Bijutsu Co. Ltd., Tokyo, Japan, 1990; Encyclopaedia of Japan, Kodansha, 1983.
15. - G.D. Fulford, Pouring holy oil on troubled water. *Isis* **59** (1968), pp. 198–199.
16. - B. Franklin. *Phil. Trans. Res. Soc. (London)* **64** (1774), p. 445.
17. - Lord Rayleigh, Proc. R. Soc. Ser. A 47 (1890) 364.
18. - A. Pockels. *Nature (London)* **43** (1891), p. 437.
19. - Lord Rayleigh, Phil. Mag. 48 (1899) 321.
20. - I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquid. *J. Am. Chem. Soc.* **39** (1917), pp. 1848–1906.
21. - I. Langmuir, The mechanism of the surface phenomena of flotation. *Trans. Faraday Soc.* **15** (1920), pp. 62–74.
22. - R. Popovitz-Biro, R. Edgar, I. Weissbuch *et al.*, Structural studies on Langmuir films of C₅₀H₁₀₂, nylon-6,6 polymer and its oligomeric analogue. *Acta Polym.* **49** (1998), pp. 626–635.
23. - M. Matsumoto, Y. Tsujii, K.I. Nakamura and T. Yoshimoto, A trough with radial compression for studies of monolayers and fabrication of Langmuir–Blodgett films. *Thin Solid Films* **280** (1996), pp. 238–243.
24. - A. Dhanabalan, R.B. Dabke, S.S. Talwar *et al.*, A study of Langmuir and Langmuir–Blodgett films of polyaniline. *Langmuir* **13** (1997), pp. 4395–4400.
25. - A. Dhanabalan, S.V. Mello and O.N. Oliveira, Jr., Preparation of Langmuir–Blodgett films of soluble polypyrrole. *Macromolecules* **31** (1998), pp. 1827–1832.
26. - A. Dhanabalan, D.T. Balogh, A. Riul, Jr., J.A. Giacometti and O.N. Oliveira, Jr., Langmuir and Langmuir–Blodgett films of a homopolymer of disperse red-13. *Thin Solid Films* **323** (1998), pp. 257–264.
27. - S. Ravaine, C. Mingotaud and P. Delhaes, Langmuir and Langmuir–Blodgett films of C₆₀ derivatives. *Thin Solid Films* **284/285** (1996), pp. 76–79.
28. - S.K. Gupta, D.M. Taylor, P. Dynarowicz, E. Barlow, C.E.A. Wainwright and A.E. Underhill, Behaviour of pure divalent alkylammonium [metal(dmit)₂] complexes at the water/air interface. *Langmuir* **8** (1992), pp. 3057–3062.

29. - S.K. Gupta, D.M. Taylor, A.E. Underhill and C.E.A. Wainwright, Monolayer behavior of monovalent and divalent salts of long-chain alkylammonium [Ni(dmit)₂] and alkylammonium [Ni(mnt)₂]. *Synth. Met.* **58** (1993), pp. 373–382.
30. - A.V. Hughes, J.A. Rees, D.M. Taylor and A.E. Underhill, The spreading characteristics of Langmuir monolayers of semi-amphiphilic salts containing the bis(4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thionato)metallate anion. *Supramolecular Sci.* **4** (1997), pp. 309–321.
31. - A.V. Hughes, D.M. Taylor and A.E. Underhill, Molecular orientation in Langmuir monolayers containing the [M(dmit)₂](n⁻) anion determined from surface pressure and surface potential isotherms. *Langmuir* **15** (1999), pp. 2474–2483.
32. - R.C. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Möbius *et al.*, Langmuir films and Langmuir–Blodgett multilayers incorporating mechanically-threaded molecules — pseudorotaxanes. *Thin Solid Films* **284/285** (1996), pp. 671–677.
33. - A.P.H.J. Schenning, C. Elissen-Roman, J.W. Weener, M.W.P.L. Baars, S.J. van der Gaast and E.W. Meijer, Amphiphilic dendrimers as building blocks in supramolecular assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998), pp. 8199–8208.
34. - J. Janietz, R.C. Ahuja and D. Möbius, Langmuir monolayers of sheet-shaped multialkyne amphiphiles. *Langmuir* **13** (1997), p. 305.
35. - C.J.L. Constantino, A. Dhanabalan and O.N. Oliveira, Jr., Experimental artifacts in the surface pressure measurements for lignin monolayers in a Langmuir trough. *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999), p. 3674.
36. - B.A. Pethica, Experimental criteria for monolayer studies in relation to the formation of Langmuir–Blodgett multilayers. *Thin Solid Films* **152** (1987), pp. 3–8.
37. - C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913.
38. - J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. McKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* 1990, 347, 539.
39. - T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, J. C. Strum, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, 519.
40. - J. M. J. Fréchet, *Science* 1994, 263, 1710.
41. - J. Issberner, R. Moors, F. Vogtle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2413.
42. - S. F. Swallen, Z.-Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, J. S. Moore, R. Kopelman, *J. Luminescence* 1998, 76±77, 193.

43. - A. Bar-Haim, J. Klafter, J. Luminescence 1998, 76±77, 197.
44. – Jean M. J. Fréchet and Donald A. Tomalia, Dendrimers and other dendritic polymers, Wiley series in polymer science 2001, pp. 3-22.
45. - <http://lighting.sandia.gov>
46. - C. J. Hawker, K. L. Wooley and J. M. J. Fréchet, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 4375.
47. - David C. Tully and Jean M. J. Fréchet, Chem. Commun., 2001, 1229-1239.
48. – S. Peleshanko, A. Siderenko, K Larson, O. Villavicencio, M. Ornatska, D. V. McGrath, V. V. Tsukrut, Thin Solid Films, 406 (2002) 233-240.
49. – A. Sidorenko, C. Houphouet-Boigny, O. Villavicencio, D.V. McGrath, V. V. Tsukruk, Langmuir 16 (2000) 10569.