



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**INCORPORACIÓN EN PELÍCULAS DE LANGMUIR Y
LANGMUIR-BLODGETT DE NUEVOS ANFIFILOS DE
AZOBENCENO AMINO-NITRO SUSTITUIDOS
CON SEGMENTOS DE POLI (ETILENGLICOL)**

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

Q. YAZMÍN ARIADNA VALDEZ HERNÁNDEZ

TUTORA: DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO



MÉXICO, D.F

2007



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.

OF.PCeIM/1191/06

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMÓN. ESCOLAR.
PRESENTE

At'n. Lic. Balfred Santaella Hinojosa

Me permito informarle que después de analizar la situación académica de la alumna **VALDEZ HERNANDEZ YAZMIN ARIADNA**, con número de cuenta 505001832, el 29 de noviembre de 2006, el Comité Académico de este Posgrado ha tenido a bien designar el siguiente sínodo a fin de dictaminar si el trabajo desarrollado como tesis titulado "**Incorporación de películas delgadas de Langmuir y Langmuir-Blodgett de nuevos anfililos de azobenceno amino-nitro sustituidos con segmentos de poli(etilenglicol)**", reúne los méritos para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dr. Roberto Salcedo Pintos	Instituto de Investigaciones en Materiales
Vocal	Dra. Lioudmila Fomina	Instituto de Investigaciones en Materiales
Secretario	Dra. María del Pilar Carreón Castro	Instituto de Ciencias Nucleares
Suplente	Dr. Ernesto Rivera García	Instituto de Investigaciones en Materiales
Suplente	Dr. Omar G. Morales Saavedra	Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

Sin otro particular por el momento aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial

Atentamente.

Cd. Universitaria D.F., a 15 de diciembre de 2006.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPIRITU"



DR. RICARDO VERA GRAZIANO
COORDINADOR

AGRADECIMIENTOS

- ◆ A la Universidad Nacional Autónoma de México
- ◆ Al CONACyT por la beca otorgada (No. de registro 18859) para los estudios de posgrado
- ◆ Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales
- ◆ A la Dra. María del Pilar Carreón Castro
- ◆ A mi comité tutorial: Dra. Sandra Rodil Posada y Dr. Ernesto Rivera García
- ◆ Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM
- ◆ Al proyecto DGAPA IN102905 por la beca otorgada para la realización de esta tesis
- ◆ A los profesores del jurado evaluador de esta tesis
- ◆ Al Dr. Ricardo Vera Graciano Coordinador del PCeIM
- ◆ A la L.A.E. Lilia García Vázquez y a la Srita. Griselda Pablo Trinidad del PCeIM
- ◆ A la Q.F.B. Araceli Yolanda Ordoñez Medrano del IIM
- ◆ Al Sr. Martín Cruz Villafañe de la unidad de cómputo y seguridad informática del ICN
- ◆ Al Sr. Salvador Ham del ICN
- ◆ A la Mtra. en Bibliotecología Magdalena Sierra Flores Coordinadora de la unidad de información y biblioteca del ICN y a la P. en Bibliotecología María de la Luz Escamilla Moya

A MI MAMÁ

A VIRI y ZURI

A MI PAPÁ

A MI FAMILIA

A MIS AMIGOS



ÍNDICE

RESUMEN	viii
INTRODUCCIÓN	ix
CAPÍTULO 1	
ANTECEDENTES	
1.1 AZOBENCENOS	1
1.2 PELÍCULAS DE LANGMUIR.	4
1.2.1 HISTÉRESIS	9
1.2.2 MICROSCOPIA DE ÁNGULO DE BREWSTER (BAM)	10
1.3 PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	13
1.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS ULTRADELGADAS	17
1.4.1 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE	17
1.4.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	18
1.4.3 ÓPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN	21
CAPÍTULO 2	
OBJETIVOS	
2.1 OBJETIVO GENERAL.	24
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.	24
CAPÍTULO 3	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1 NUEVOS AZOBENCENOS AMINO-NITRO SUSTITUIDOS CON SEGMENTOS DE POLI(ETILENGLICOL)	26
3.2 PELÍCULAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT	28
3.3 PRESIÓN SUPERFICIAL	29

3.4 ISOTERMAS DE COMPRESIÓN	30
3.5 MICROSCOPIAS DE ÁNGULO DE BREWSTER	31
3.6 FORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	32
3.7 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE	33
3.8 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	34
3.9 ESTUDIOS DE ÓPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN	34
CAPÍTULO 4	
RESULTADOS y DISCUSIÓN	36
4.1 PELÍCULAS DE LANGMUIR	36
4.1.1 ANFIFILOS	36
4.1.2 ISOTERMAS	38
4.1.3 MICROSCOPIA DE ÁNGULO DE BREWSTER (BAM)	43
4.1.4 MODELOS MOLECULARES DE LOS DIFERENTES ANFIFILOS	49
4.2 PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	51
4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE	51
4.2.1.1 DISOLUCIÓN EN CLOROFORMO	51
4.2.1.2 ESTADO SÓLIDO (PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT)	53
4.2.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	57
4.2.3 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE SEGUNDO ORDEN (SHG)	59
CAPÍTULO 5	63
CONCLUSIONES	
ABREVIATURAS	65
REFERENCIAS	66

RESUMEN

El presente trabajo de tesis aborda la formación y la caracterización de nuevos compuestos derivados de azo-benceno en películas de Langmuir (L) y Langmuir-Blodgett (LB). Utilizamos una serie de cuatro nuevos anfifilos derivados de azobenceno amino-nitro sustituidos con segmentos de poli(etilenglicol), simbolizados por RED-PEG- n , donde $n = 2, 3, 4$ y 6 unidades de etilenglicol, para estudiar las características estructurales de estos compuestos esparcidos en monocapas sobre la interfase aire/agua, y su posterior depósito en sustratos sólidos como películas LB. Las películas de Langmuir han sido estudiadas a partir de las isothermas de compresión, curvas de histéresis y microscopía de ángulo de Brewster (BAM) y las películas LB han sido caracterizadas por espectroscopia UV-Visible, microscopía de fuerza atómica (AFM), así como la determinación de las propiedades ópticas no lineales de segundo orden (SHG), por medio de la técnica de huellas de Maker (*Maker-fringes*).

INTRODUCCIÓN

A medida de que evolucionan las tecnologías de informática, se requieren sistemas que permitan registrar cada vez mayores cantidades de datos. Debido a la capacidad para acceder a escalas nanométricas, las técnicas ópticas han sido investigadas durante décadas para ser empleadas en el almacenamiento masivo de información. Independientemente de los altos volúmenes de información que se pueden almacenar en los dispositivos de grabación y lectura, se continúan buscando nuevos materiales con altas capacidades para el almacenamiento óptico. Frente a los materiales inorgánicos, los orgánicos presentan una mejor y menos costosa procesabilidad, además de una mayor versatilidad a la hora de cambiar su estructura molecular y en consecuencia sus propiedades. En la actualidad se están investigando sistemas orgánicos basados en fotorrefractividad ^[1], fotopolimerización ^[2] y fotocromismo.^[3] Pese a las ventajas mencionadas, estos sistemas presentan también algunos inconvenientes.

Los polímeros fotocromáticos están compuestos de moléculas, que cambian su orientación y estructura al absorber la luz en sus bandas de absorción generándose así diferencias del índice de refracción dependiendo del grado de iluminación. Dentro de este grupo de polímeros fotocromáticos se encuentran los foto-direccionales y en particular los basados en unidades de azobenceno. Las moléculas de azobencenos funcionalizados con grupos donadores y aceptores, son importantes en el campo de la ciencia de materiales para memorias de dispositivos ópticos, dispositivos ópticos de cambio y también para aplicaciones de óptica no-lineal. ^[4-8]

La fotoisomerización reversible *cis-trans* característica de los cromóforos azobenceno, es la principal propiedad que se explota en varias aplicaciones de dispositivos, en la actualidad se encuentran sistemas de estas moléculas disueltas en un disolvente apropiado, pero esto no permite que se empleen ampliamente en dispositivos ópticos. La isomerización *cis-trans* es acompañada de un cambio de volumen y tiempos de retención (azobencenos no sustituidos, el tiempo de retención es hasta por horas, y azobencenos con grupos donador-aceptor es de picosegundos), cuando el material se encuentra en estado sólido, es posible tener agregados de moléculas (agregación tipo H o J). La condición principal para el uso exitoso de los azobencenos en cualquier tipo de aplicación de dispositivos, es que el material debe de manejarse en estado sólido y preferiblemente en la forma de una película delgada, o bien con una orientación molecular definida. Dentro de este contexto, la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) ha sido ampliamente utilizada para lograr películas ultradelgadas con un control preciso sobre la arquitectura molecular, logrando un control preciso en términos de arreglo del empaquetamiento y espesor de la película.^[9-10]

Las películas orgánicas ultradelgadas con un espesor de algunos nanómetros (monocapa) han despertado grandes expectativas para ser utilizadas como componentes en muchas aplicaciones comerciales tales como sensores, detectores, displays y componentes electrónicos de circuitos.^[9,11-12] La posibilidad de sintetizar moléculas orgánicas, con la estructura y la funcionalidad deseada en conjunto con la tecnología sofisticada para el depósito de películas ultradelgadas, permite la producción de componentes eléctrica, óptica y biológicamente activos en una escala nanométrica. Una película delgada puede ser depositada en sustratos sólidos por varias técnicas como son: evaporación térmica, casting, electrodeposición, adsorción de soluciones, auto ensamble, Langmuir-Blodgett (LB)^[9].

La técnica de Langmuir-Blodgett, tiene un control preciso de la construcción de la película, pues orienta las moléculas y las deposita de forma altamente ordenada en el sustrato sólido, lo anterior no se logra tan eficientemente con otras técnicas.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 AZOBENCENOS

Los azobencenos son moléculas que poseen dos grupos fenilo unidos por un doble enlace N=N (**Figura 1.1**). Pueden tener dos disposiciones espaciales distintas (**Figura 1.2**) denominadas isómeros geométricos con diferentes propiedades físicas: conductividad, fluorescencia, actividad electroquímica, etc.; pudiéndose inducir el paso de un isómero a otro con luz ultravioleta (fotoisomerización) induciendo un cambio de orientación de las moléculas.^[15]

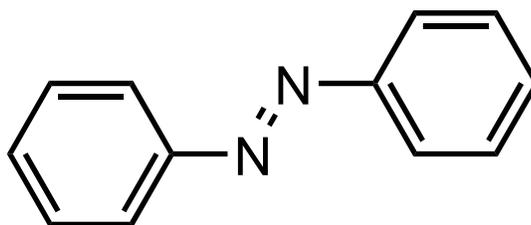


Figura. 1.1 Azobenceno

La fotoquímica de la molécula del azobenceno ha sido ampliamente estudiada durante varias décadas. Se sabe que las propiedades de un sistema que contiene moléculas de azobenceno pueden modificarse mediante reacciones de isomerización *trans-cis* fotoinducidas. Además, los cromóforos de azobencenos pueden utilizarse como sondas microscópicas ya que las propiedades de isomerización dependen fuertemente del entorno molecular. Recientemente estos materiales han suscitado

gran interés como candidatos potenciales para diversas aplicaciones ópticas, especialmente aquellas relacionadas con el almacenamiento óptico de información. En este sentido, durante la última década, han sido estudiados sistemas con moléculas dispersas en la matriz polimérica así como polímeros de cadena lateral con cromóforos de azobenceno unidos a la cadena principal, tanto amorfos como con carácter de cristal líquido.^[16,17]

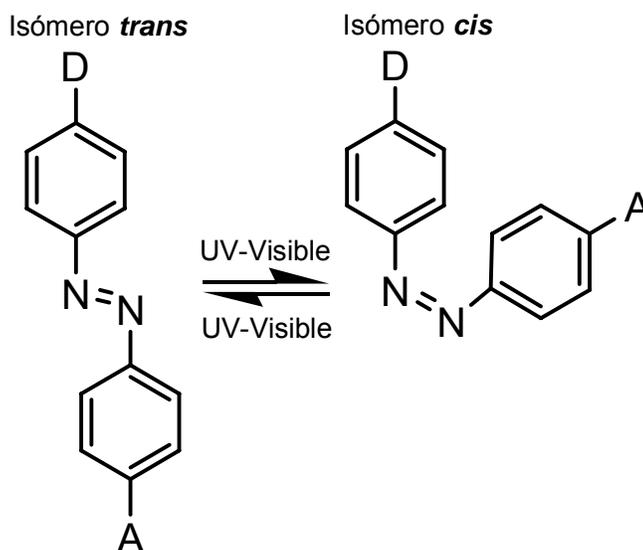


Figura 1.2: Fotoisomerización trans-cis del azobenceno.

El azobenceno puede ser considerado como un material fotocromático ya que tiene dos isómeros *cis* y *trans*, que absorben a diferentes longitudes de onda. La irradiación con luz provoca las transiciones electrónicas de la molécula de azobenceno que induce isomerizaciones entre los estados *trans* y *cis* del cromóforo de acuerdo al esquema que se muestra en la **figura 1.2**, mientras que el isómero *trans* tiene una conformación alargada, el estado *cis* tiene forma curvada, la isomerización del estado *cis* al *trans* puede producirse también térmicamente ya que el isómero *trans* es termodinámicamente más estable.

Para la inducción de anisotropía, se utiliza generalmente la luz polarizada en la región del azul-verde, en la cual existen absorciones de ambos isómeros en la banda

$n \rightarrow \pi^*$. El dipolo μ del isómero *trans* correspondiente a esta transición es paralelo al eje largo molecular y para el isómero *cis* es casi paralelo a la dirección del doble enlace $N=N$ ^[15] (**Figura 1.2**) la iluminación con luz linealmente polarizada en esta región del espectro produce una excitación selectiva de las moléculas dependiendo del ángulo θ entre la dirección del dipolo de transición μ y la dirección de la polarización de la luz e (en concreto la probabilidad de absorción es proporcional a $\cos^2 \theta$).

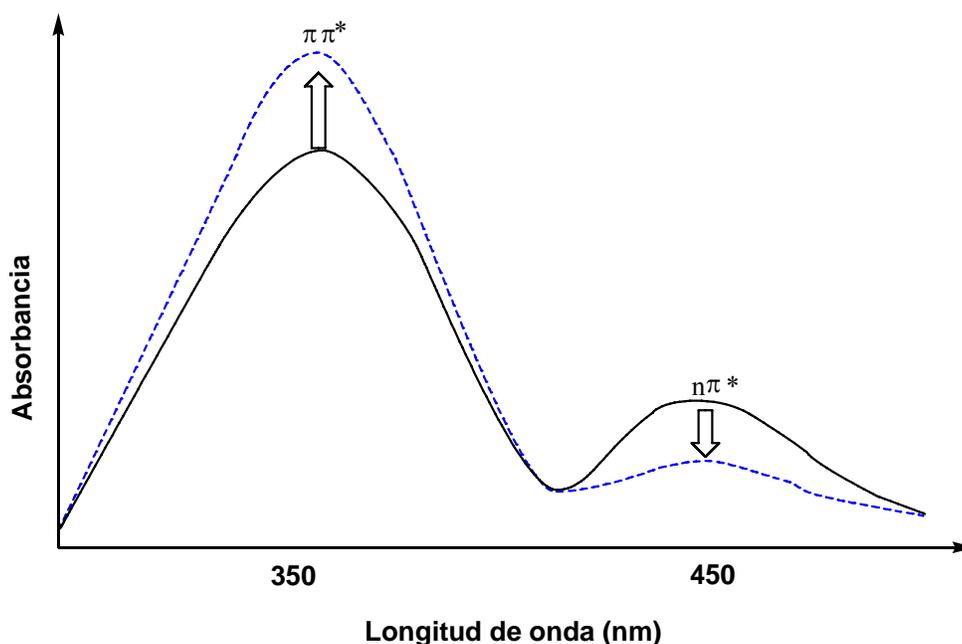


Figura 1.3: Espectro de absorción del azobenceno.

La longitud de onda de absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en el azobenceno como se observa en la **figura 1.3**. Así el isómero *trans* del azobenceno no sustituido presenta dos bandas de absorción la primera a una $\lambda_{\text{máx}}$ a 313 nm debida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, del grupo azobenceno y otra a 436 nm debido a la transición $n \rightarrow \pi^*$, del mismo. La primera banda es más intensa y característica para el isómero *trans*, mientras que la segunda es más prominente y característica para el isómero *cis*. Cualquier azobenceno sustituido de bajo momento dipolar presenta estas dos bandas en su espectro de absorción. En la **figura 1.3** se muestra un

espectro de absorción típico de un compuesto de azobenceno en disolución. Pueden observarse dos bandas, unas a altas energías correspondientes a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, y como un hombro de esta última, a mayores longitudes de onda, la $n \rightarrow \pi^*$. Puesto que el isómero *cis* también presenta absorción en esta región del espectro, la iluminación con luz azul conduce a sucesivas isomerizaciones *trans-cis-trans*.^[15]

Rau^[15] clasificó a los azobencenos en tres grupos principales:

1. Azobencenos: presentan sobreposición pobre de las bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. El tiempo de vida media de isómero *cis* es relativamente largo (hasta 2 h)
2. Aminoazobencenos: presentan sobreposición apreciable de las bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. El tiempo de vida media de isómero *cis* es mucho más corto
3. Pseudoestilbenos: pertenecen a esta categoría azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor. Las bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están invertidas en escala de energía y se superponen. El tiempo de vida media de isómero *cis* es el más corto (del orden de segundos o inferior).

1.2 PELÍCULAS DE LANGMUIR

Las monocapas de Langmuir (L) son películas monomoleculares que existen en la interfase gas/líquido mejor conocida como la interfase aire/agua. Benjamín Franklin (1757) fue el primero en demostrar el concepto de las monocapas, pero Rayleigh (1879) fue el primero en interesarse en ellas, con ayuda de Agnes Pockels (1882) llevo a cabo sus primeros experimentos en agua. Langmuir (1915) fue el primero en lograr un estudio sistemático de las monocapas de moléculas anfifílicas en aire/agua, concluyendo que el grosor de las películas es monomolecular así como que las moléculas están orientadas en la superficie del agua con el grupo polar (hidrofílico) inmerso en agua y el grupo no polar (hidrofóbico) orientado perpendicularmente a la

superficie (**figura 1.4**), con ayuda de Katharine Blodgett (1919) lograron la transferencia de las películas a un sustrato sólido, obteniendo de esta manera las películas Langmuir-Blodgett.^[9,10]

La película monomolecular de la interfase agua/aire se denomina **película de Langmuir (L)**. La superficie de un líquido siempre tiene un exceso de energía libre; esto es debido a la diferencia de ambiente entre la superficie de las moléculas y el volumen de las mismas; creando así una monocapa; las monocapas pueden ser usadas para estudiar las propiedades superficiales de moléculas de todos tamaños.

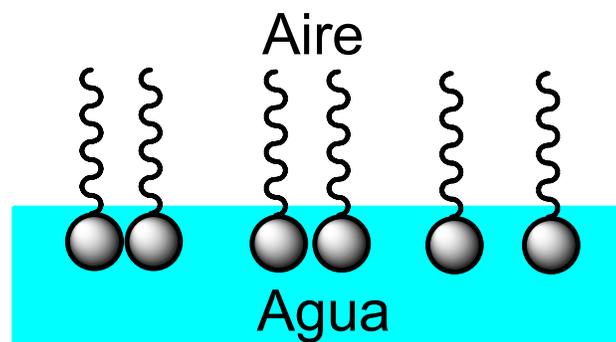


Figura 1.4 Ilustración esquemática de cómo se encuentra orientada una monocapa en la interfase agua/aire

Una monocapa clásica es la de una molécula anfifílica (molécula con un extremo polar o hidrofílico y extremo no polar o hidrofóbico) **figura 1.4** soluble en un disolvente orgánico, de mayor densidad que el agua y por lo tanto inmisible con el agua; como por ejemplo el ácido esteárico ($C_{17}H_{35}COOH$). Cuando una solución de este ácido es inyectada (esparcida por medio de una microjeringa) en la superficie del agua, la solución se extiende rápidamente para cubrir el área disponible. Como el disolvente es inmisible con el agua, éste queda en la superficie y se evapora (tras un determinado tiempo), se forma una monocapa con los grupos polares orientados dentro del agua y los no polares orientados perpendicularmente fuera del agua (**Figura 1.4**).

Cuando la distancia entre las moléculas de ácido esteárico es grande, sus interacciones son pequeñas, y pueden ser consideradas como un gas de 2-dimensiones. Bajo esas condiciones la tensión superficial del agua tiene un efecto

mínimo; pero si un sistema de barreras de la cuba de Langmuir reduce el área de la superficie, la molécula ejerce un efecto repulsivo con el ambiente. En la **figura 1.5** se muestra un esquema de la cuba de Langmuir.

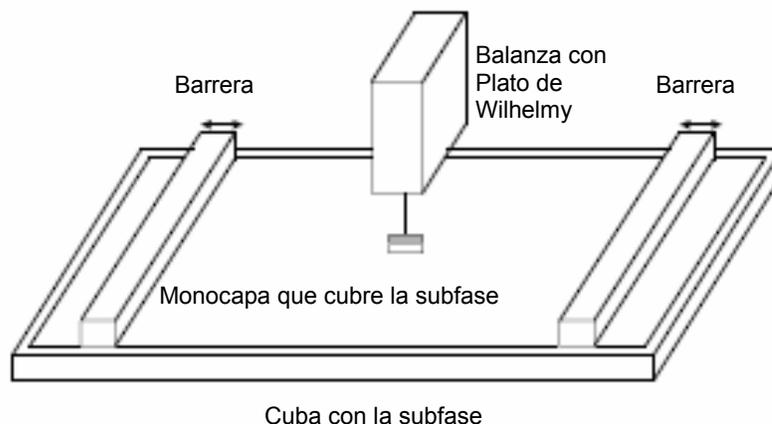


Figura 1.5 Esquema de la cuba de Langmuir (L) con barreras para reducir sistemáticamente el área disponible y una electrobalanza con plato de Wilhelmy.

La *presión superficial* (Π), es el análogo de presión en 2-dimensiones y esta denotada por la letra griega mayúscula Π y para una superficie plana la relación de equilibrio se encuentra dada por la ecuación 1^[9].

$$\Pi = \gamma - \gamma_0 \quad \mathbf{1}$$

Donde: γ es la tensión superficial en ausencia de la monocapa y γ_0 es el valor con la monocapa presente. Como γ es mayor que γ_0 existe una fuerza neta por unidad de longitud en la cuba $\gamma - \gamma_0$ denominada presión superficial que se incrementa similarmente. La tensión superficial se mide por medio de un flotador (Plato de Wilhelmy) a partir de la torsión del alambre unido al mismo. El plato de Wilhelmy puede ser de papel cromatográfico, platino, vidrio, cuarzo, mica. En la **figura 1.6** se muestra un esquema del plato de Wilhelmy.

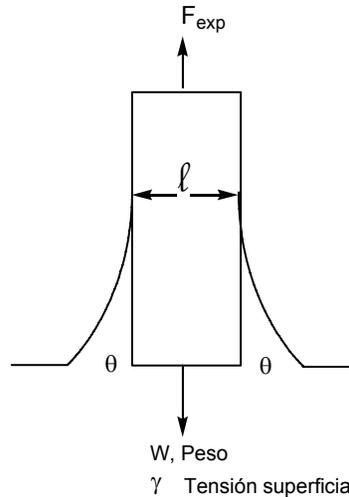


Figura 1.6 Esquema del plato de Wilhelmy y las fuerzas que se le aplican.

La tensión superficial actúa sobre el plato de Wilhelmy en dirección hacia abajo, en sentido de la gravedad. El desplazamiento del agua en el plato y el subsecuente efecto de flotación que actúa hacia arriba producen una fuerza. Como la profundidad del plato es pequeña, el efecto de flotación generalmente es despreciado. Cualitativamente, las fuerzas en el plato son: peso del plato menos la fuerza hacia arriba de la flotación más la tensión superficial. La tensión superficial puede ser calculada por la ecuación 2:

$$\gamma = \frac{F_{exp} - w}{2(l + t) \cos \theta} \quad 2$$

Donde F_{exp} es igual a la fuerza experimental, w es el peso del plato al inicio, l y t son la longitud y grosor respectivamente del plato al inicio, θ representa el ángulo de contacto entre la subfase y el plato de Wilhelmy. Una vez que la monocapa es extendida en la subfase, la presión superficial se convierte en un número diferente de cero. Sustituyendo lo anterior en la ecuación 1 tenemos que:

$$\Pi = \frac{F_{obs, puro} - F_{obs, pelicula}}{2(l + t) \cos \theta} \quad 3$$

Ahora si asumimos que el ángulo de contacto es 0° y que el grosor del plato es mucho más pequeño que su longitud, las expresiones puede reescribir como:

$$\Pi = \frac{F_{\text{exp,puro}} - F_{\text{exp,película}}}{2l} \quad 4$$

La formación de las monocapas es monitoreada desde un principio por el indicador más importante de las propiedades de la monocapa, **la Isoterma**, que está dada por una gráfica de presión superficial (Π) como una función del área por molécula ($\text{Å}^2/\text{mlc}$). El área por molécula se define como el área ocupada por una molécula en la superficie disponible del agua a una presión particular; esto se lleva a cabo a temperatura constante, se observan diferentes transiciones de fase, gas, líquido y sólido (**Figura 1.7**)

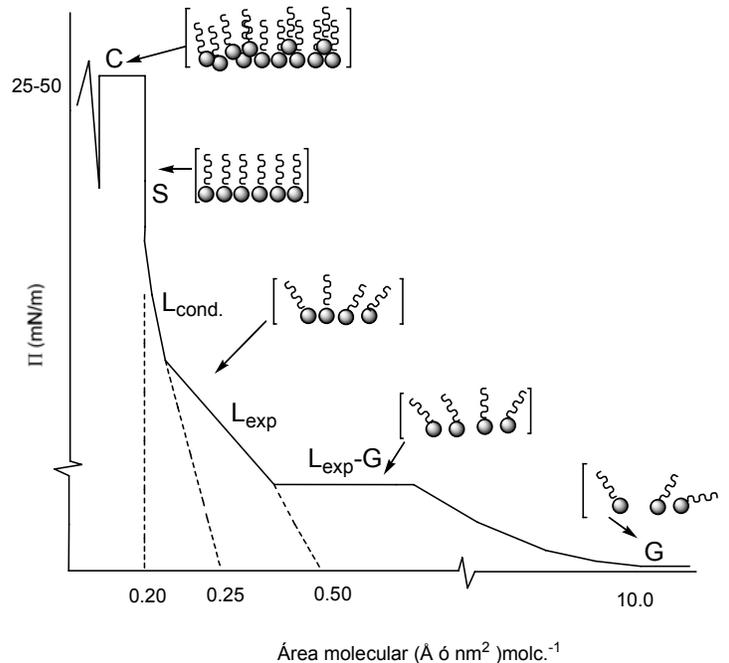


Figura 1.7: Isoterma de Presión Superficial (Π) contra Área molecular ($\text{Å}^2/\text{mlc}$).

De la **figura 1.7** se puede observar que la región horizontal **G** corresponde a la fase gaseosa, que se caracteriza por el arreglo aleatorio de las moléculas en la superficie con una gran área por molécula y una presión superficial pequeña ($<1\text{mN/m}$).

Posteriormente se observa un cambio en la pendiente de la gráfica donde hay una transición a la fase líquida, esta puede ser separada en dos regiones diferentes para algunas moléculas.

1. Un primer orden de transición de la fase gas **G** a la fase líquido expandido L_{exp} , esta fase se caracteriza por la fluidez coherente con una menor densidad que la observada en la fase líquido condensado que corresponde a otro cambio de pendiente de la isoterma Π -A.
2. La fase de líquido condensado L_{cond} se comporta también como una correspondiente fase superficial sólida **S**, por lo que los depósitos, se pueden realizar en esta fase de la isoterma. En la fase de líquido condensado L_{cond} el área por molécula resulta lo suficientemente pequeña para restringir la posición de la misma, pero permite su rotación libre en la superficie.

En la isoterma ocurre otro cambio de pendiente correspondiente a la fase sólida **S** que existe donde las moléculas son altamente ordenadas y empaçadas lo más ajustado posible. El área de cada molécula está limitada por otras moléculas, por lo que no permite el libre movimiento dentro de la densa y rígida película; después el área por molécula se reduce y se observa en la isoterma que la película se colapsa, como se puede observar en el punto **C**, donde la presión superficial después de haber experimentado una meseta cae rápidamente en esta fase se observa que las moléculas dejan de tener su orden de dos dimensiones comenzando a apilarse unas sobre otras para eventualmente formar multicapas.

1.2.1 HISTÉRESIS

Los estudios de histéresis se realizan a las monocapas de Langmuir para determinar la estabilidad de las mismas, los estudios de histéresis se realizan comprimiendo las monocapas hasta determinada presión y después relajando hasta el estado original, la histéresis se observa para monocapas estables debido a la organización y desorganización de las moléculas dentro de los dominios formados. Para monocapas poco estables se observa un cambio continuo en isotermas consecutivas hacia una

baja área molecular, la poca estabilidad de las monocapas se asocia con la disolución lenta de los compuestos en la subfase, con la reorientación molecular, con fenómenos de nucleación y con la tendencia a formar multicapas. En seguida se muestra en la **figura 1.8** una curva de histéresis que ayuda a ejemplificar lo anterior, donde se observa una disminución paulatina del área conforme se llevan a cabo los cuatro ciclos de compresión y descompresión, se observa que en el cuarto ciclo el área es significativamente menos que en el primero.

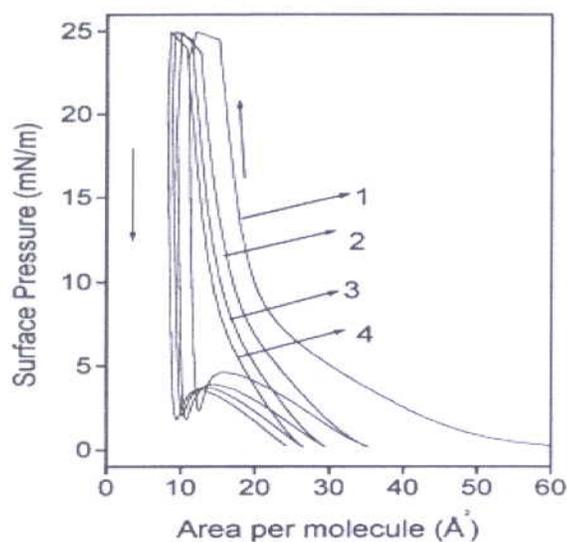


Figura 1.8: Curva de histéresis de un compuesto poco estable

1.2.2 MICROSCOPIA DE ÁNGULO DE BREWSTER (BAM)

Los estudios de la superficie de la monocapa de Langmuir se pueden llevar a cabo por medio del microscopio de ángulo de Brewster (BAM) cuya ventaja es que la película de Langmuir puede ser estudiada *in situ* sin ninguna perturbación química o durante el depósito de la película al sustrato sólido. Otra ventaja es que el ángulo de incidencia no es perpendicular a la superficie como otros métodos. Desde que la reflectividad del ángulo de Brewster esta asociada con el ángulo de incidencia y el ángulo de refracción θ_0 y θ_1 respectivamente, la teoría detrás de esta técnica puede ser relacionada simplemente con la teoría de Snell escrita como en la ecuación 5:

$$n_0 \text{sen} \theta_0 = n_1 \text{sen} \theta_1 \quad 5$$

El ángulo de Brewster se define como $(\theta_b) \tan \theta_b = \frac{n_1}{n_0}$ es importante resaltar que la luz pasa de un medio con bajo índice refractivo (n_0) a un medio con alto índice refractivo (n_1) que generalmente puede reflejar luz p-polarizada. Por lo tanto, cuando se opera un BAM la luz no p-polarizada es reflejada en la superficie de agua pura. La adición de una película a la superficie introduce algo de reflectividad que es dependiente del grosor e índice de refractividad de la película (**Figura 1.9**). La reflexión causada por la monocapa puede incrementar en brillo conforme aumenta el grosor de la película.

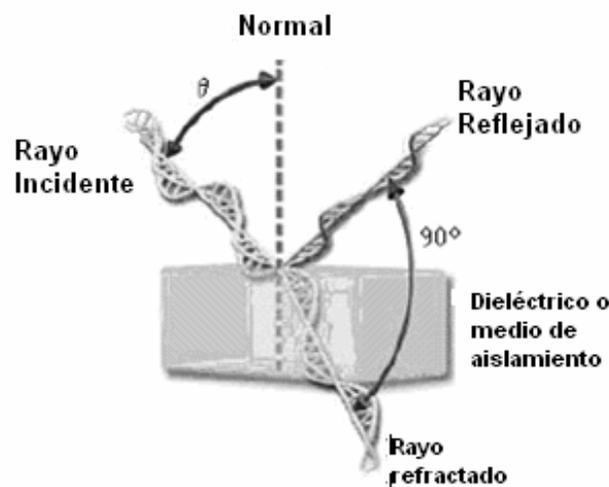


Figura 1.9 Principio de reflectividad del ángulo de Brewster

El principio del ángulo de Brewster es que un rayo de luz se refleja en una superficie plana de mediana transparencia dando un índice refractivo más alto que el aire y hace cero la reflectancia de la interfase aire/agua o del sustrato dieléctrico para la luz vertical que es linealmente polarizada del ángulo incidente. Como las ecuaciones relacionadas muestran que el ángulo de Brewster es determinado por los índices refractivos de los sustratos, por ejemplo para aire/agua el índice refractivo es 1.333, para aire/vidrio es de 1.515, para aire/diamante es de 2.417 los ángulos críticos de Brewster en las interfases son de 53.57° y 67.5° respectivamente. Cuando una fase

condensada de una película con diferente índice refractivo es extendida ó depositada en la interfase de interés ocurre un cambio en la reflectividad, el cual es medible. La luz reflejada puede ser usada para formar una imagen de alto contraste de la morfología superficial de la película. Por ejemplo cuando se tiene una monocapa de Langmuir en la interfase aire/agua la cual reúne esas condiciones se puede observar con ayuda del microscopio de ángulo de Brewster (BAM). Para lo cual, se hace incidir un rayo de luz polarizada linealmente sobre la superficie de la monocapa, la cual refleja parte de la luz que es capturada por una cámara CCD, la cual nos muestra, las diferentes fases presentes en la monocapa. Esto se muestra esquemáticamente en la **figura 1.10**.

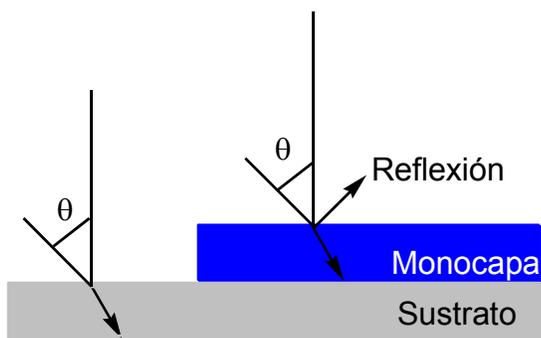


Figura 1.10 Diferencias del ángulo de Brewster en medios distintos.

Un típico BAM es un instrumento que consiste en una fuente, un polarizador con el campo polarizado paralelamente al plano de reflexión, y un detector. El polarizador sirve para filtrar toda la luz paralela a la dirección del rayo incidente excepto una. El polarizador puede colocarse en el camino del rayo incidente para polarizar toda la radiación en la dirección p antes de que la luz tenga contacto con la superficie, o puede ser colocado en el camino del haz reflejado para filtrar cualquier componente residual s antes de que la radiación p llegue al detector como en el Mini-BAM, el colocar el polarizador en camino del rayo reflejado, permite una mayor resolución, lo anterior se esquematiza en los siguientes diagramas **figura 1.11**

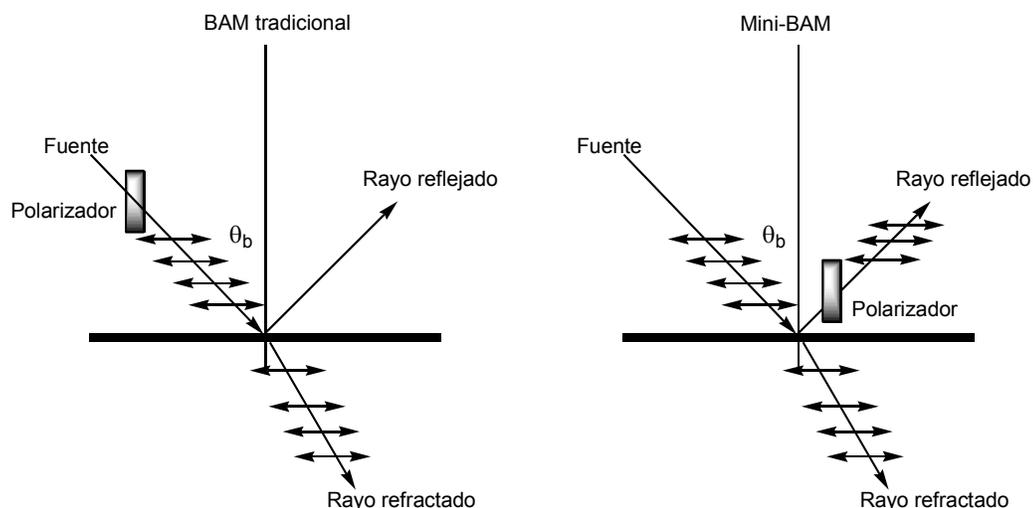


Figura 1.11 Esquemas de comparación entre BAM tradicional y Mini-BAM

1.3 PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT

Las películas orgánicas ultradelgadas con un espesor de algunos nanómetros (monocapa) han despertado grandes expectativas para ser utilizadas como componentes en muchas aplicaciones comerciales como sensores, detectores, displays y componentes electrónicos de circuitos. ^[4-6] la posibilidad de sintetizar moléculas orgánicas, con la estructura y la funcionalidad deseada en conjunto con la tecnología sofisticada para el depósito de películas ultradelgadas, permite la producción de componentes eléctrica, óptica y biológicamente activos en una escala nanométrica. Una película delgada puede ser depositada en sustratos sólidos por varias técnicas como son: evaporación térmica, casting, electrodeposición, adsorción de soluciones, auto ensamble, Langmuir-Blodgett (LB) ^[4]. La técnica de LB es una de las más prometedoras para preparar películas ultradelgadas pues permiten mediante arreglos mecánicos de moléculas anfífilas:

- 1) El control preciso del grosor de la monocapa
- 2) El depósito homogéneo de la monocapa sobre grandes áreas
- 3) La posibilidad de hacer estructuras de multicapas con variación de la composición de las capas.

Además de que las películas de LB pueden ser depositadas en casi cualquier tipo de sustrato.^[9,10]

La transferencia controlada de monocapas organizadas de moléculas anfífilas de la interfase agua-aire a sustratos sólidos es la primer tecnología en la escala molecular para la creación de nuevos materiales. Por lo tanto los beneficios potenciales de la tecnología predicha por Langmuir y Blodgett en 1930 hasta ahora ha sido llevada a cabo, problemas de reproducibilidad y defectos así como la falta de las explicaciones en el complejo empaquetamiento de moléculas en películas ultradelgadas han contribuido para frustrar las aplicaciones prácticas de películas de Langmuir-Blodgett.

Las **películas Langmuir-Blodgett** son monocapas y multicapas transferidas de la interfase agua/aire (o líquido/gas) a un sustrato sólido.^[10]

Al realizar la isoterma de Π -A, obtenemos información de las transiciones de fase de las monocapas, la presión superficial a la cual estas películas son transferidas es importante por que el arreglo de moléculas en la superficie de la subfase varia conforme las presiones superficiales van cambiando. La transferencia más deseable ocurre durante la fase líquido condensado cuando la película ha sido comprimida lo más densamente posible sin colapsar en multicapas. Una película colapsada o una película en la cual las moléculas han perdido el empaquetamiento pueden no producir películas uniformes en la superficie del sustrato. Para que una monocapa se deposite en un sustrato sólido existen dos factores muy importantes que deben de ser considerados. El primero, la monocapa debe de ser lo suficientemente hidrofóbica para ser ampliamente insoluble en la subfase agua. El segundo, la película debe de ser lo suficientemente rígida para permanecer ordenada en la superficie pero también debe de tener una viscosidad lo suficientemente baja para transferirse al sustrato sin romperse. Si las cadenas del amfifilo se pueden hinchar de agua, la monocapa no puede ser lo suficientemente ordenada para producir una película uniforme de Langmuir-Blodgett. Los depósitos permiten la transferencia de una molécula anfífilica de la superficie de la subfase a la superficie del sustrato

cuando éste es sumergido o extraído a través de la monocapa comprimida. **Figura 1.12**

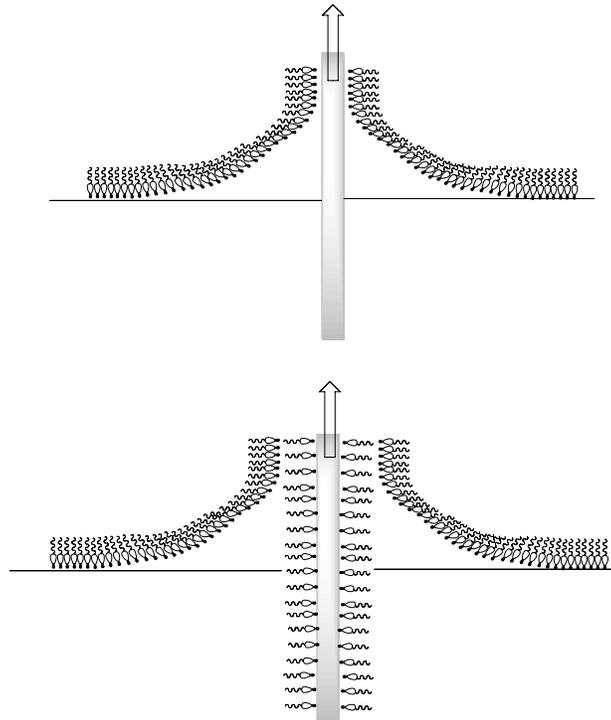


Figura 1.12 Transferencia de la monocapa de Langmuir a un sustrato sólido para formar una película de Langmuir-Blodgett tipo Z

Una adhesión anormal puede ser guiada por un área pobre de transferencia en la cual la película comienza a ser depositada y removida repetidamente. Una adhesión pobre puede ser causada por un número de factores el principal es un sustrato contaminado. Las fuentes de contaminación son variadas por lo que cualquier limpieza previa de los sustratos se debe realizar cuidadosamente en el ambiente más limpio posible. Uno de los tratamientos de limpieza, es sumergir los sustratos por más de 12 horas en una mezcla sulfocrómica o bien una mezcla piraña (peróxido de hidrógeno en ácido nítrico 30/70) para oxidar completamente los contaminantes de la superficie. La calidad de una película depositada puede ser medida cuantitativamente a través de la razón de transferencia (RT) dada por la ecuación 6

$$RT = \frac{\text{Área de la monocapa removida de la subfase a presión constante}}{\text{Área del sustrato inmersa en agua}} \quad 6$$

La razón de transferencia ideal de las monocapas es de 1, que implica que la monocapa fue depositada totalmente en el sustrato.

El depósito de las películas LB puede ocurrir en tres patrones Tipo X, Tipo Y o Tipo Z. (Figura 1.13) El tipo de depósito más usado es el tipo Y.

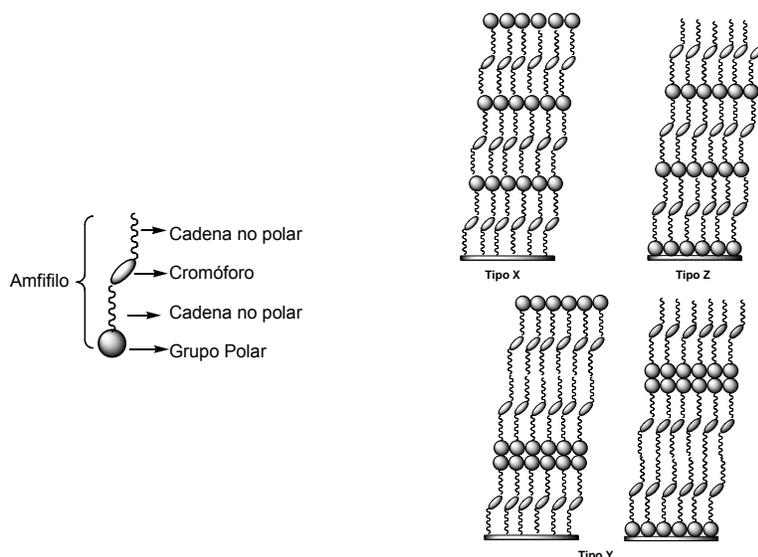


Figura 1.13: Tipos de depósitos de las películas langmuir-Blodgett

La diferencia entre los depósitos radica en el arreglo a construir, que será centrosimétrico para los tipo Y, o bien no centrosimétrico para los tipo X y Z por lo que el tipo de sustrato utilizado dependerá directamente del arreglo, existen dos tipos de sustratos:

1. hidrofóbicos por ejemplo mica
2. hidrofílicos como son: vidrio, cuarzo, silicio, etc.

Por lo tanto para el tipo X serán usados los sustratos hidrofóbicos los que tienen mayor afinidad por los grupos no polares de las moléculas anfifílicas, el depósito ocurre únicamente cuando el sustrato se sumerge en la subfase, es decir durante el descenso.

El tipo Z emplea sustratos hidrofílicos, los cuales tienen preferencia por los grupos polares de las moléculas anfifílicas y el depósito se realiza extrayendo el sustrato de la subfase, en ascenso.

Los tipo Y utilizan ambos sustratos y la construcción ocurre sumergiendo o extrayendo alternadamente el sustrato hidrofóbico o bien al contrario si se trata de un sustrato hidrofílico. Este proceso permite que el comportamiento de la interfase gas/sólido sea estudiado. El mayor desarrollo en la realización de películas en esta forma es que cada capa es depositada individualmente y es exactamente del grosor de una molécula. Esto es seguido de un número de determinadas capas moleculares altamente ordenadas y se obtiene un grosor controlado.

Las películas de LB son originalmente hechas de moléculas anfifílicas aunque la técnica no esta limitada a este tipo de moléculas; mientras moléculas anfifílicas pequeñas son fácilmente depositadas, las películas resultantes tienden a tener problemas de estabilidad térmica y mecánica que los hacen inadecuados para muchas aplicaciones tecnológicas. Otro problema es que la hidrofobicidad de las cadenas alquílicas de los anfifilos generalmente necesita tener una longitud de al menos catorce carbonos para resultar una película uniforme, lo que limita al grosor mínimo de la película. En respuesta a estos problemas, se han hecho películas de polímeros que muestran que tienen una mejor estabilidad.

1.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS ULTRADEGADAS

1.4.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En la espectroscopia de Ultravioleta-Visible, se mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda utilizada (λ). El fenómeno de absorción se presenta en principalmente en moléculas insaturadas, donde se promueven los electrones desde el estado basal a estados excitados.

El análisis de las películas de Langmuir-Blodgett por medio de espectroscopia de Ultravioleta-Visible explota el hecho de que los materiales tienen la capacidad de absorber su propia frecuencia característica de la radiación electromagnética. Este proceso transfiere energía a la molécula y provoca una disminución en la intensidad de la radiación electromagnética incidente. Por consiguiente, la absorción de la

radiación atenúa el rayo incidente de acuerdo con la ley de absorción, donde la atenuación de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia que recorre el rayo en el medio absorbente. Es decir; al aumentar el número de capas en el sustrato, aumenta la concentración de moléculas y por lo tanto aumenta el máximo de absorbancia. También es importante recalcar que en este estudio se pueden observar desplazamientos (**Figura 1.14**) de los máximos de absorción, ya sea hipsocrómico (hacia el azul) desplazamiento de la absorbancia a menores longitudes de onda, o desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) desplazamiento de la absorbancia a mayores longitudes de onda.

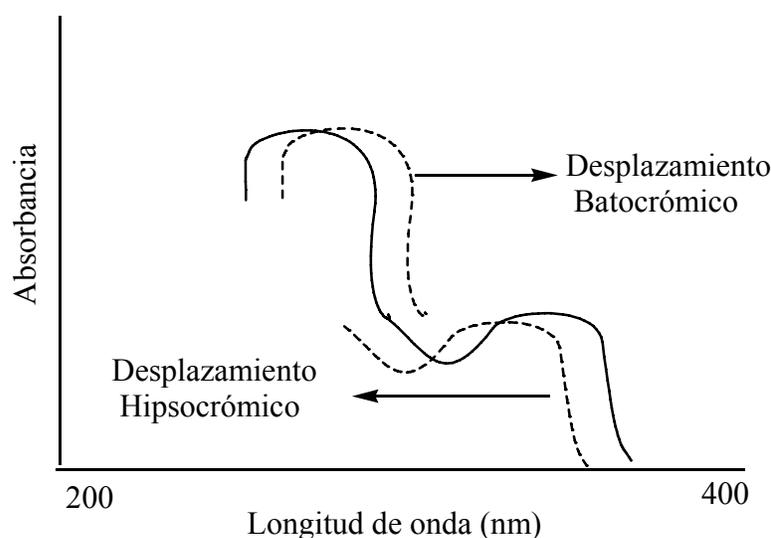


Figura 1.14 Espectro hipotético de UV-Visible, donde se ejemplifican los desplazamientos en la longitud de onda

Los desplazamientos en la longitud de onda están relacionados íntimamente con los tipos de agregación que se presentan las moléculas (**Figura 1.15**), los cuales pueden ser tipo H (paralelos) tipo J (cabeza-cola) o bien oblicua, los estados de agregación se presentan en las películas Langmuir-Blodgett, debido al arreglo direccional de las capas es controlado, favoreciendo una construcción.

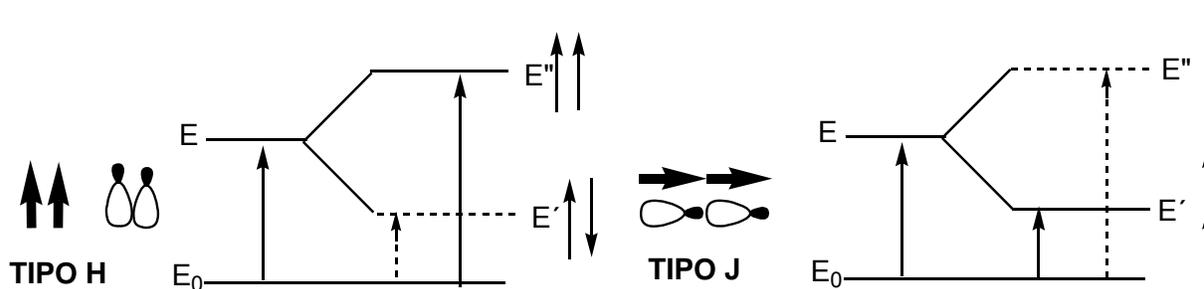


Figura 1.15 estados de transición de los agregados H y J

1.4.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Estos microscopios permiten ver la topografía de una muestra de casi cualquier tipo de muestra a presión atmosférica y al nivel atómico ya que la resolución en las tres dimensiones es inferior a 1 nm. El AFM sondea la superficie de una muestra con una punta fina, de varias micras de longitud y menos de 100 Å de diámetro. La punta está en el extremo libre de un soporte (cantilever) de 100 a 200 micras de longitud. Fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra producen deflexiones en el soporte que son medidas mientras la punta rastrea la muestra o la muestra es movida debajo de la punta. Un detector mide las deflexiones del soporte y permite a una computadora construir una imagen de la topografía de la muestra.

Cuando la distancia entre la punta y la muestra es de unos pocos angstroms, la fuerza repulsiva, rige el *modo de contacto*. En el modo de no contacto el cantilever está a una distancia del orden de las decenas o centenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica es atractiva.

Modo de contacto

En el modo de contacto del AFM, conocido como el modo repulsivo, la punta del microscopio está sujeta al extremo libre de un soporte con una pequeña constante de elasticidad menor que la constante de elasticidad entre los átomos.

La pendiente de la curva de Van der Waals en el régimen contacto es muy alta. Como resultado, las fuerzas repulsivas de Van der Waals balancean casi cualquier fuerza que intente acercar los átomos. En un AFM estas fuerzas se generan cuando

el soporte empuja la punta hacia la superficie de la muestra, el soporte se arquea tanto que los átomos de la punta tienden a estar más cerca de los átomos de la muestra.

Modo no contacto

El modo no contacto del AFM es una de las técnicas en las cuales el soporte vibra cerca de la muestra. El modo no contacto usa detección de la frecuencia de resonancia del soporte como una medida indirecta de la topografía de la muestra. Esta técnica es importante pues permite analizar la superficie de la muestra sin que la punta entre en contacto con ella. La fuerza total entre la punta y la muestra en este modo es muy baja, cerca de 10^{-12} N. Esta fuerza es conveniente para medir superficies muy uniformes o muestras elásticas. Los soportes usados en el modo no contacto deben ser más rígidos que los usados en el modo contacto, ya que soportes más suaves pueden entrar en contacto con la superficie estudiada. Los valores bajos de la fuerza aplicada y la rigidez del soporte hacen la señal de medida muy pequeña, por tanto difícil de medir.

Modo contacto intermitente

El modo de contacto intermitente en el AFM es similar al modo no contacto, excepto que en el modo intermitente el soporte en vibración se acerca más a la muestra y su amplitud de vibración es mayor, de tal manera que durante el barrido toca levemente la muestra.

Como en el modo no contacto, en el modo intermitente la amplitud de vibración del soporte cambia respondiendo al cambio de gradiente de la fuerza que varía con la distancia entre la punta y la muestra. El modo contacto intermitente es preferible al modo no contacto cuando se desean obtener imágenes de un barrido de varios mm y características superficiales de varios cientos de nm casos en los cuales es muy posible encontrar fuentes de variaciones de la topografía.

1.4.3 OPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN

La óptica no lineal se define como la interacción de un haz de luz láser con un material provocando una polarización por absorción de fotones generando un haz de luz del doble o triple frecuencia al original **figura 1.16**. Generándose así el segundo armónico SHG de las iniciales en inglés second harmonic generation. El fenómeno de óptica no lineal ocurre en medios expuestos a flujos de luz muy intensos como los producidos por láseres. La generación del segundo armónico esta basada en el hecho de que ésta, prohibida para medios centrosimétricos pero es permitido en una interfase donde la simetría no existe.

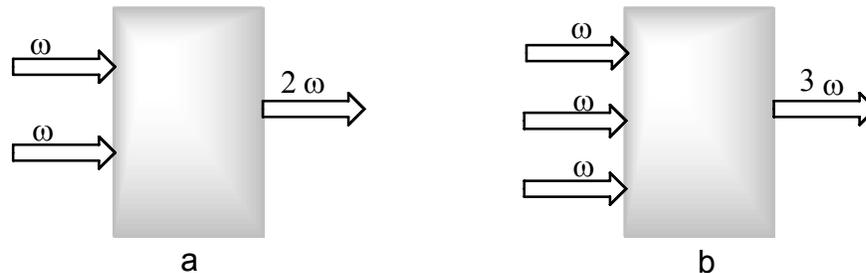


Figura 1.16: a) generación del segundo armónico y b) generación del tercer armónico

La óptica no lineal comprende la interacción de haces intensos de luz con la materia para producir un nuevo campo de luz que es diferente en longitud de onda o fase, durante la generación del segundo armónico la frecuencia incidente del haz sobre el material no lineal es duplicada. Cuando una onda electromagnética interactúa con una molécula una polarización \mathbf{p} es inducida en la molécula por el componente de campo eléctrico \mathbf{E} de la onda, esta polarización puede ser aproximada como una serie de potencias de acuerdo a la ecuación 7:

$$P = \alpha \cdot E + \beta \cdot EE + \gamma \cdot \dots EEE + \dots \quad 7$$

Esta ecuación describe la polarización inducida en una molécula como función del campo eléctrico, donde los coeficientes: α , β , γ son tensores cuantitativos.

Las moléculas que contiene sistemas electrónicos π conjugados con carga asimétrica exhiben grandes valores de β . Oudar y Chemla ^[29] separaron la contribución (β_{CT} el término dominante) de la transferencia de carga y el componente para la distribución de carga asimétrica y se observa que

$$\beta_{CT} = \omega f \Delta \mu / (\omega - 2\hbar\omega)^2 (\omega - \hbar\omega)^2 \quad \mathbf{8}$$

Donde $\hbar\omega$ es la banda de energía, f es la fuerza del oscilador de la transición de transferencia de carga y $\Delta\mu$ es la carga en el momento dipolar envuelto en la transición. Así el orden de un material que permite la generación del segundo armónico debe de corresponder al doble de la intensidad del haz fundamental; el límite de absorción debe ser cercano a la longitud de onda del segundo armónico pero no debe de incluirlo. La ecuación también muestra que la molécula también debe de poseer un alto momento de transición y exhibir un gran cambio en el momento dipolar en excitación; lo anterior va de acuerdo a la mejor selección de donadores y aceptores para la molécula.

En sólidos orgánicos moleculares, cada molécula retiene ampliamente su integridad electrónica y si esta alineada adecuadamente contribuye con la polarizabilidad no lineal de segundo orden β para el total de la cantidad macroscópica $\chi^{(2)}$ Zyss y Oudar^[30,31] desarrollaron la teoría algebraica relacionada a la respuesta macroscópica no lineal de segundo orden de un cristal molecular para la respuesta microscópica de las moléculas que lo constituyen.

La ecuación 9 expresa la intensidad $I_{2\omega}$ de la radiación de segundo armónico al plano de propagación de la onda I_{ω} a través de un material no lineal y esta dado por:

$$I_{2\omega} = I_{\omega}^2 \chi_2^2 l^2 \left(\frac{2\omega^2}{\epsilon_0 c^3 n_{2\omega}^2 n_{\omega}} \right) \text{Sen}^2 \left(\frac{\Delta kl}{2} \right) \quad \mathbf{9}$$

Donde l es la longitud del camino óptico, c es la velocidad de la luz, y n representa el índice de refracción del haz fundamental, la función $(\text{seno } x/x)$ es la condición de la fase correspondiente.

La fase correspondiente es un prerequisite esencial para la eficiencia de operación de materiales no lineales en interacciones paramétricas. En su ausencia, una fracción pequeña de la longitud del cristal de la longitud de coherencia efectiva contribuye a la emisión de salida. Cuando un emparejamiento de fases ocurre, $\Delta k=0$ o $n_{2\omega}-n_{\omega}=0$, así que la función seno se iguala a la unidad y la eficiencia de conversión es visto que depende solo del producto de $\chi^{(2)}$. Esta fuerte dependencia funcional en χ^2 permite el desarrollo de materiales orgánicos tan efectivos como los inorgánicos.

El método más aplicado en cristales moleculares es la técnica de franjas de Maker, la cual se ideó en 1962 por Maker^[9] y colaboradores; para medir los coeficientes ópticos no lineales de materiales orgánicos. Esta técnica también se emplea en películas ultradelgadas, ya que por su orden y disposición se comportan como cristales moleculares.

La intensidad del segundo armónico de la onda $I^{2\omega}$ generado en la muestra, exhibe las oscilaciones de las diferentes velocidades de fase del haz fundamental y el haz de doble frecuencia en el material. Para la evaluación exacta de las susceptibilidades ópticas no lineales, los factores de transmisión se toman en cuenta. Se desarrollaron curvas evaluando a cero grados de incidencia y se compararon con el cristal de referencia del método franjas de Maker, cuarzo en todos los casos, en donde los coeficientes ópticos no lineales son conocidos.

Las ventajas del método de franjas de Maker son que tiene rendimiento de resultados relativos a la referencia del cristal y que trabaja mejor con muestras delgadas.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Incorporar y caracterizar las películas de Langmuir (L) y de Langmuir-Blodgett (LB) con anfifilos de azobenceno amino-nitro sustituidos con segmentos de poli(etilenglicol), así como realizar los estudios de agregación y propiedades ópticas lineales y no lineales, que presentan, las películas LB.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Determinar las condiciones adecuadas para la formación de las películas de Langmuir (L) por medio de las isothermas a diferentes volúmenes de inyección.
- Caracterizar las monocapas de Langmuir (L) por medio de microscopia de ángulo de Brewster (BAM)
- Optimización de la geometría molecular de los cuatro anfifilos por métodos computacionales semiempíricos, empleando el programa Hyperchem.
- Realizar los depósitos de los anfifilos de acuerdo a las condiciones determinadas por medio de las isothermas.
- Realizar los depósitos en sustratos de vidrio y con un orden tipo **Z** para aplicaciones de Óptica No-Lineal (ONL) de segundo orden
- Obtener las películas de Langmuir-Blodgett (LB) de varias capas.

- Caracterizar por técnicas espectroscópicas (UV-Visible) los anfifilos de azobencenos amino-nitro sustituidos que contienen segmentos de Poli(etilenglicol) en solución, así como de las películas de Langmuir-Blodgett (LB) de diferentes espesores.
- Caracterizar las películas de Langmuir-Blodgett (LB) por medio de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).
- Realizar los estudios de óptica no lineal de las películas de Langmuir-Blodgett (LB) de diferente número de capas.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 NUEVOS ANFIFILOS DE AZOBENCENO AMINO-NITRO SUSTITUIDOS CON SEGMENTOS DE POLI(ETILENGLICOL)

El grupo del Dr. Ernesto Rivera García del departamento de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales, sintetizó una serie de nuevos azobencenos anfifílicos conteniendo segmentos de poli(etilenglicol) utilizados en esta investigación: REDPEG 2, REDPEG 3, REDPEG 4 y REDPEG 6. La síntesis ya se ha reportado [18,23,46] y se describe a continuación.

Se hizo reaccionar el poli(etilenglicol) correspondiente con la longitud de cadena deseada, el reactivo comercial de Aldrich en presencia de cloruro de tosilo y piridina para dar el tosilato correspondiente **2**. Este compuesto se trató en presencia de NaI y acetona, para dar el yoduro de alquilo correspondiente **3**. Dado que este intermediario es un agente alquilante altamente inestable, se debe llevar a cabo inmediatamente la reacción de alquilación. Así, N-metilanilina se hizo reaccionar en presencia de **3** utilizando Na_2CO_3 como base para dar el amino alcohol correspondiente **4**. Finalmente este compuesto se hizo reaccionar con tetrafloroborato de 4-nitro bencendiazonio vía una reacción de copulación, para dar el colorante deseado **REDPEG (5)**. Los compuestos se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo (IR) y de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN). La síntesis se realizó de acuerdo al siguiente esquema de reacción.

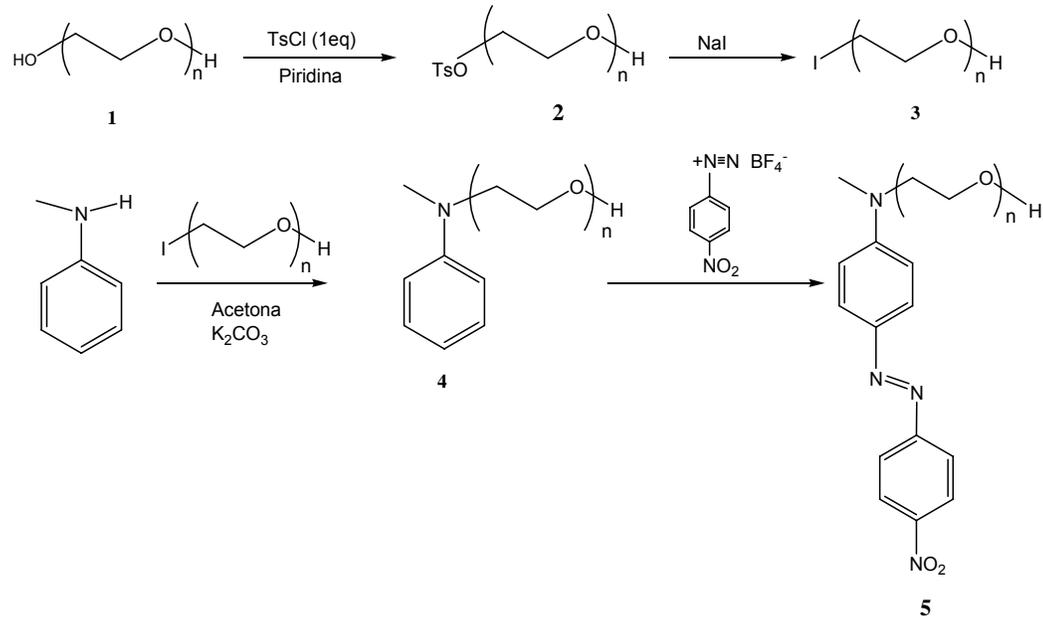
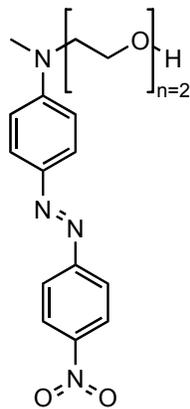
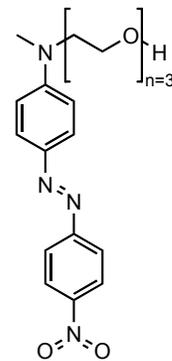


Figura 3.1 Esquema de reacción de los diferentes azobencenos

Los cuatro azobencenos utilizados para la elaboración de las películas LB se muestran a continuación



REDPEG 2



REDPEG 3



Figura 3.2 Formulas desarrolladas de los anfífilos de nuevos azobencenos amino-nitro sustituidos con segmentos de Poli(etilenglicol)

Para inyectar (esparcir o rociar) los compuestos de la subfase agua, se realizaron soluciones de los compuestos en cloroformo HPLC, a una concentración aproximada de 1 mg/mL, las soluciones permanecieron al resguardo de la luz durante el tiempo en el que se utilizaron.

3.2. PELÍCULAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT

La formación de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett, se lleva a cabo utilizando el equipo KSV 5000[®] sistema 3 (Finlandia), que consta de una unidad central, dos balanzas, dos brazos para realizar depósitos, una cuba doble, barreras móviles. La cuba de Teflón es una superficie hidrofóbica, de 570 X150 mm² y una profundidad de 100 mm, la superficie de la cuba no se degrada con el uso de disolventes. La hidrofobicidad de la cuba permite que la superficie del agua sobrepase el borde de la cuba aproximadamente 2 mm, sin desbordarse. Las barreras móviles están hechas de una resina hidrofílica que es un polímero de acetal Delrin o teflón hidrofóbico, las cuales realizan un eficiente barrido de la superficie del agua antes y durante la compresión molecular de la superficie (**Figura 3.3**).

La limpieza de la superficie de la subfase se realiza moviendo las barreras por medio de la unidad de control manual, hacia el centro de la cuba reduciendo de esta forma

el área de la subfase y empujando los contaminantes de la misma hacia el centro de la cuba, donde son succionados por medio de una bomba de vacío. Este método también se usa para retirar las moléculas inyectadas sobre la superficie acuosa entre cada experimento.

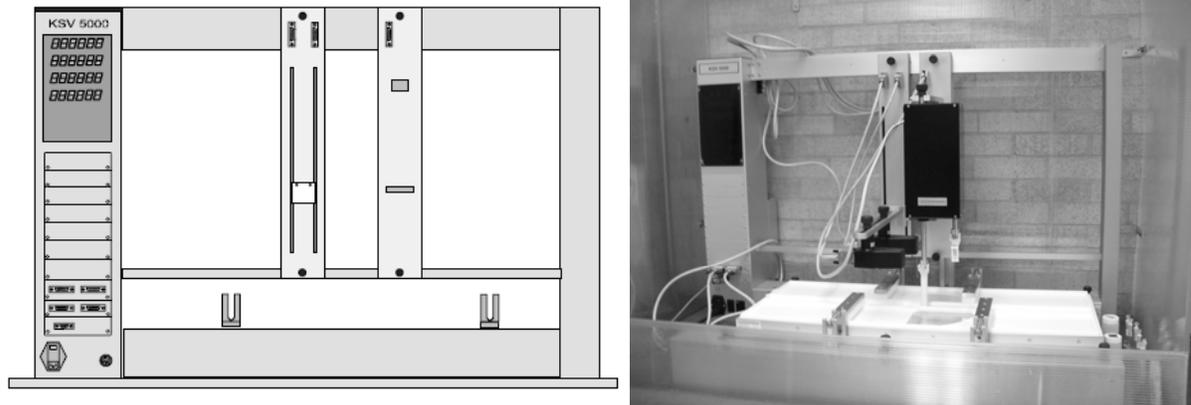


Figura 3.3 Equipo de Langmuir-Blodgett KSV 5000 sistema 3

La cuba y las barreras de teflón se limpian con etanol y cloroformo y las barreras de Delrin sólo con etanol. La subfase utilizada es agua tipo I, la cual es tridestilada por un sistema Mili Q y Simplicity 185 ambos de Millipore cuya conductividad es de $18.2 \text{ M}\Omega\text{m}^{-1}$. El equipo KSV 5000 sistema 3 está alojado en una caja de policarbonato para mantener el ambiente lo más posible libre de polvo, también esta colocado en una mesa fija que evita las vibraciones; todo se encuentra dentro de un cuarto limpio a $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

3.3 PRESIÓN SUPERFICIAL

La presión superficial de las monocapas de Langmuir se mide con la balanza que se encuentra suspendida sobre la cuba, en la posición central de ésta.



Figura 3.4 Electrobalanzas para la determinación de la Presión superficial II

La balanza utiliza un plato de Wilhelmy de platino como sensor de presión, el plato de Wilhelmy se encuentra en contacto con la superficie de la interfase aire/agua solo 2 mm, **figura 3.5** la balanza mide la relación que existe entre el área del agua limpia cuya presión superficial es 0 mN/m y el área del agua cuando tiene la película en la superficie, la presión es mayor que 0 mN/m, por medio de las barreras el área de la interfase, se reduce, al momento en el que las barreras comprimen la película, por lo que la presión superficial aumenta, al aumentar la concentración de moléculas en el área.

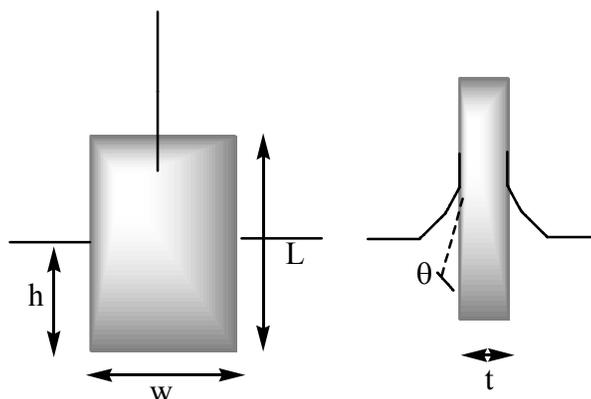


Figura 3.5 Plato de Wilhelmy sumergido en la subfase

El plato de Wilhelmy es de platino, tiene un peso de 0.444 g, y un perímetro de 41.24 mm.

3.4 ISOTERMAS DE COMPRESIÓN

Las isotermas se realizan inyectando una cantidad (entre 50 y 150 μL) de los azobencenos disueltos en cloroformo HPLC de una concentración conocida, sobre la superficie del agua contenida en la cuba, después de permitir estabilizar las moléculas (de 10 a 15 min), y permitir la evaporación del cloroformo, las barreras comprimieron la película de forma simétrica a una velocidad constante de 10 mm/min. Estos experimentos fueron llevados a cabo con los cuatro azobencenos para determinar el área molecular ocupada y la presión superficial correspondiente, cuando la película se encuentra en una fase de transición específica. Estos estudios

de transición de fase se completaron con el uso del microscopio de ángulo de Brewster (BAM) para también determinar la morfología de la monocapa.

3.5 MICROSCOPIA DE ÁNGULO DE BREWSTER (BAM)

Gracias a la técnica de Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM) se puede monitorear paso a paso la isoterma de los diferentes azobencenos utilizados, para obtener las imágenes se utilizó un microscopio miniBAM plus de Nanofilm Technology GmbH **figura 3.6**. Que consta de

- 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).
- 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).
- 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.
- Dimensiones de la cabeza del microscopio: 32x5.5x8 cm^3 y un peso aproximado de 2.5 kg.
- Monitor LG a color de alta calidad (resolución mayor a 800 líneas).Un DVD grabador marca LG, para grabar las imágenes obtenidas de la cámara CCD del miniBAM.
- 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.
- Equipo NIMA para el depósito de la monocapa y compresión de la misma que 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.



Figura 3.6 Microscopio de ángulo de brewster

3.6 FORMACIÓN DE LA PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT

Las películas fueron depositadas en sustratos sólidos, usando el equipo KSV 5000 sistema 3 utilizando sólo una cuba para el depósito. El equipo está diseñado al centro de la cuba con un área de depósito de 130 mm de profundidad en un semicírculo de 150 mm que permite tener un ángulo de depósito de 360°, el sustrato de colocó el brazo mecánico-electrónico posicionado sobre la cuba, en lo que se denomina área limpia de la cuba que es un espacio entre las dos cubas del equipo que esta delimitado por dos barreras y se comunica con ambas cubas, por la parte inferior de las barreras, de esta forma cuando comienza el experimento el brazo superior sumerge el sustrato en el área limpia de la cuba, posteriormente deposita al sustrato en el brazo inferior, el cual gira por debajo de la superficie del agua, para posteriormente elevar el sustrato a una velocidad determinada de depósito de 5 mm/min, y así llevar a cabo la transferencia de la monocapa a el sustrato sólido.

Los sustratos en los que se depositaron las películas son de vidrio, de 75 X 25 X 1 mm, el tratamiento de limpieza previa que se realiza consiste en:

Sumergir los sustratos en mezcla sulfocrómica por 24 horas, a temperatura ambiente, posteriormente se enjuagan con agua destilada 3 veces para eliminar el exceso de mezcla sulfocrómica y son sumergidos nuevamente en agua destilada, para sonicarlos (Baño ultrasónico Branson 2200) por 15 min. a temperatura ambiente, terminado el tiempo se les retira el agua destilada y se sumergen en etanol grado HPLC, nuevamente se sonican por 15 min. Para finalizar, se sumergen en cloroformo HPLC y se sonican nuevamente por 15 min. Los ahora sustratos hidrofílicos se secan con argón y se guardan en una caja donde se mantiene la atmósfera de argón.

Se empleó el software del equipo **KSV Research Lab** para realizar los depósitos de las multicapas (1, 2, 5, 10, 20, 40) a la presión deseada, el depósito de la película en el sustrato fue monitoreado a presión constante por medio de la razón de transferencia (*ecuación 5 capítulo 1*) en los sustratos hidrofílicos. Idealmente la razón de transferencia debe de ser igual a uno para cada una de las capas depositadas, por que en este caso la cantidad de compuesto removido de la superficie de la cuba debe de ser igual a la cantidad adicionada al sustrato. Una razón de transferencia mayor o menor que uno indica pobre o nula transferencia que puede ser el resultado de un sustrato sucio, una monocapa inestable o una molécula que es inadecuada para una transferencia LB.

En todos los casos se realizaron depósitos tipo **Z** para obtener películas LB no centrosimétricas para aplicaciones en ONL de segundo orden.

3.7 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Los estudios de UV-Visible se realizaron en un espectrofotómetro VARIAN® CARY 100 SCAN. Se realizaron dos tipos de estudios

1. En solución, a una concentración conocida
2. Películas de Langmuir-Blodgett de diferente número de capas

Para los estudios en solución de los anfifilos, se realizaron disoluciones en Cloroformo (CHCl₃) marca Aldrich grado espectro, se utilizó disolvente puro como

referencia, los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, y se realizaron barridos de 900 a 200 nm de longitud de onda para obtener los datos correspondientes.

Para los estudios de UV-Visible en película LB, estas se leyeron directamente en el equipo sin ninguna preparación adicional, se utilizó un vidrio limpio como referencia, se realizaron barridos de 900 a 360 nm de longitud de onda y se obtuvieron los datos correspondientes.

3.8 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

La microscopia de AFM para las películas de LB de 1 y 2 capas de los derivados anfílicos de azobencenos REDPEG 2, 3 y 4, se llevó a cabo usando un microscopio NANOTEC ELECTRONICA, la velocidad de barrido fue de 1.5 Hz y se emplearon bajas fuerzas de barrido (0.3 N/m) para evitar cualquier daño en la superficie. Las imágenes obtenidas fueron analizadas con el programa WSxM 4.0 develop 8.5 de licencia libre.

3.9 ESTUDIOS DE ÓPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN

Las mediciones de óptica no lineal se realizaron con ayuda del Dr. Omar Morales Saavedra del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo tecnológicos (CCADET) en las películas de LB tipo Z depositadas en sustratos de vidrio, fueron hechas en transmisión geométrica por medio de la técnica de SHG como se muestra en la **figura 3.7** Se utiliza un sistema láser de Nd:YAG, operado a $\lambda_{\omega}=1064\text{nm}$, con una frecuencia de repetición de 10Hz y un ancho temporal de pulso de $\tau=12\text{ ns}$. Para evitar daño sobre las películas de LB, causado por las altas intensidades de rayos fuertemente enfocados, se implementaron filtros. La polarización deseada del rayo fundamental fue seleccionada por medio de un polarizador Glan-Laser con cubierta

de IR y un retardador de cuarzo de $\lambda/2$, un segundo polarizador fue utilizado como analizador permitiendo la caracterización de la luz del SHG. La onda de segundo armónico ($\lambda_{2\omega}=532\text{nm}$) fue detectada por un fotomultiplicador (HAMAMATSU R-928) detrás de los filtros ópticos centrados a $532\pm 10\text{ nm}$. El instrumento de SHG fue calibrado mediante un cristal de cuarzo cortado de borde Y en la dirección d_{11} ($d_{11} \frac{1}{4} 0.64\text{ pm V}^{-1}$) el cual es usado frecuentemente como referencia estándar de ONL para el método de franjas de Maker.

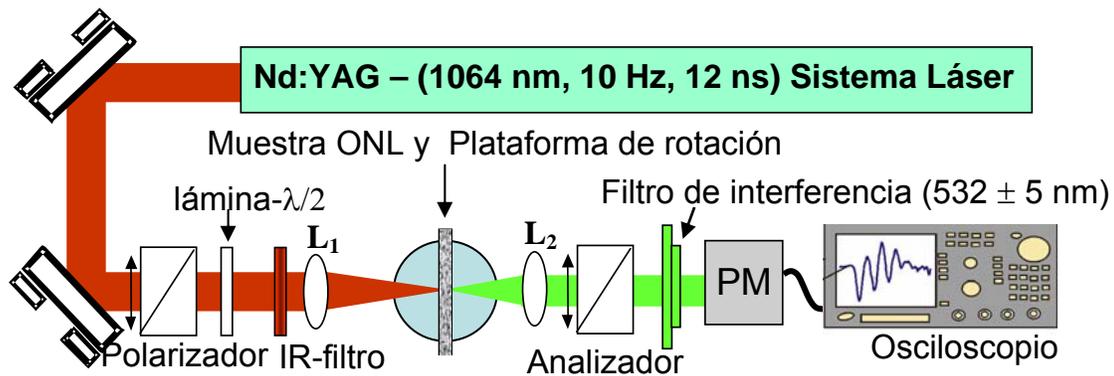


Figura 3.7 Dispositivo experimental usado para realizar las medidas de ONL de SHG

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 PELÍCULAS DE LANGMUIR

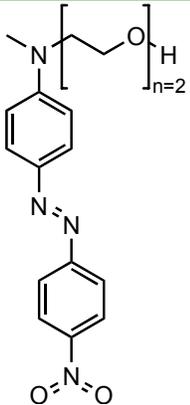
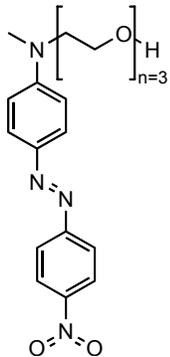
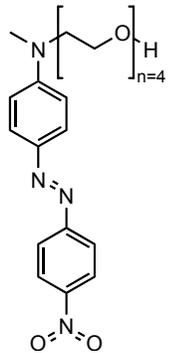
4.1.1 ANFIFILOS

Para la formación de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett, se emplearon cuatro anfifilos que son nuevos azobencenos amino-nitro-sustituidos con segmentos de poli(etilenglicol), sintetizados por el grupo del Dr. Ernesto Rivera, la síntesis ya se ha reportado^[23] las fórmulas químicas se enlistan en la **tabla 1**.

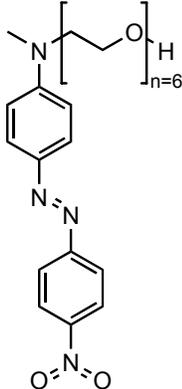
Estos nuevos anfifilos, tienen las características de ser de color rojo y fácilmente solubles en cloroformo (CHCl_3), la coloración permite que se observe claramente cuando se está inyectando en la subfase para la formación de películas de Langmuir; durante el tiempo que se deja para la estabilización de las moléculas y evaporación del disolvente, la subfase presenta una tenue coloración rojiza en la superficie, y cuando se realiza la compresión de la película de Langmuir, el color rojizo en la superficie de la subfase aumenta con respecto al inicial, el aumento de color es en relación a la disminución del área disponible en la cuba. Pasado un tiempo y gracias a la coloración se infiere fácilmente cuando la monocapa comienza a solubilizarse en la subfase, lo cual se corroboró también por medio de los estudios de histéresis. Se aprecia también que durante la transferencia, los azobencenos colorean a los sustratos de vidrio, siendo el más intenso el de REDPEG-2, lo cual es un indicio de

que este azobenceno es el mejor para formar películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.

Tabla 1: azobencenos amino-nitro sustituidos con segmentos de poli(etilenglicol)

Nombre / Abreviatura	Formula condensada	Peso Molecular [g/mol]	Formula desarrollada
N-metil-N-{4- [(E)- (4-nitrofenil) diazenil] fenil} -N- (5-hidroxi-3-oxapentas-1-il) amina / REDPEG-2	$C_{17}H_{20}N_4O_4$	344.37	
N-metil-N- {4- [(E)- (4-nitrofenil) diazenil]fenil}-N-(8-hidroxi-3,6-dioxaoctas-1-il)amina / REDPEG-3	$C_{19}H_{24}N_4O_5$	388.42	
N-metil-N-{4- [(E)- (4-nitrofenil) diazenil]fenil}-N-(11-hidroxi-3,6,9-trioxaundecas-1-il) amina / REDPEG-4	$C_{21}H_{28}N_4O_6$	432.47	

Continuación de tabla 1: azobencenos amino-nitro sustituidos con segmentos de poli(etilenglicol)

Nombre / Abreviatura	Formula condensada	Peso Molecular [g/mol]	Formula desarrollada
N-metil-N-{4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil] fenil}-N-(17-hidroxi-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecas-1-il)amina / REDPEG-6	C ₂₇ H ₄₀ N ₄ O ₈	548.63	

4.1.2 ISOTERMAS:

Obtuvimos las isotermas Π -A (presión superficial contra área molecular) para los cuatro nuevos azobencenos amino-nitro sustituidos con segmentos de poli(etilenglicol) a una concentración conocida aproximadamente a 1 mg/mL, a una temperatura de $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y a una velocidad de compresión de las barreras de 10 mm/min, se probaron diferentes volúmenes de inyección de las disoluciones de los azobencenos en cloroformo HPLC, desde 50 μL hasta 150 μL , para determinar cual era el más adecuado, en función del que presentara mayor área molecular y presión superficial.

En la isoterma se determina manualmente en la gráfica ya obtenida, el área molecular por medio de una línea tangencial trazada a lo largo de la mayor pendiente de la isoterma que es el estado de transición líquido condensado y extrapolándola al eje X que corresponde al área molecular, y por medio del punto de intersección con el eje se determina en relación a la escala el área molecular en $\text{Å}^2/\text{mlc}$. La presión

superficial adecuada de depósito se determina situándonos en la parte superior de la fase de transición de líquido condensado y considerando que en algunos casos se observa un cambio de pendiente se recorre sobre la pendiente alejándose de este punto de inflexión y se traza una línea al eje Y correspondiente a la presión superficial Π mN/m para determinar el valor de la presión superficial. Para el caso de los anfifilos usados en este trabajo se consideró una presión alrededor de 10mN/m, que para REDPEG-2 utiliza el criterio antes descrito, y para los otros anfifilos, donde no es evidente un cambio de pendiente, se trató de centrar la fase de líquido condensado.

También se hicieron pruebas de histéresis para determinar si la película de Langmuir mantiene el orden y permanece en las mismas condiciones, a pesar de que se le aplica fuerza de compresión y descompresión. Las gráficas de isoterma e histéresis para los azobencenos REDPEG-2 (**Figura 4.1**), REDPEG-3 (**Figura 4.2**) y REDPEG-4 (**Figura 4.3**), se muestran a continuación. En las gráficas de las isotermas, las líneas punteadas corresponden a las trazadas para las determinaciones de área molecular y presión superficial utilizadas en los depósitos de Langmuir-Blodgett.

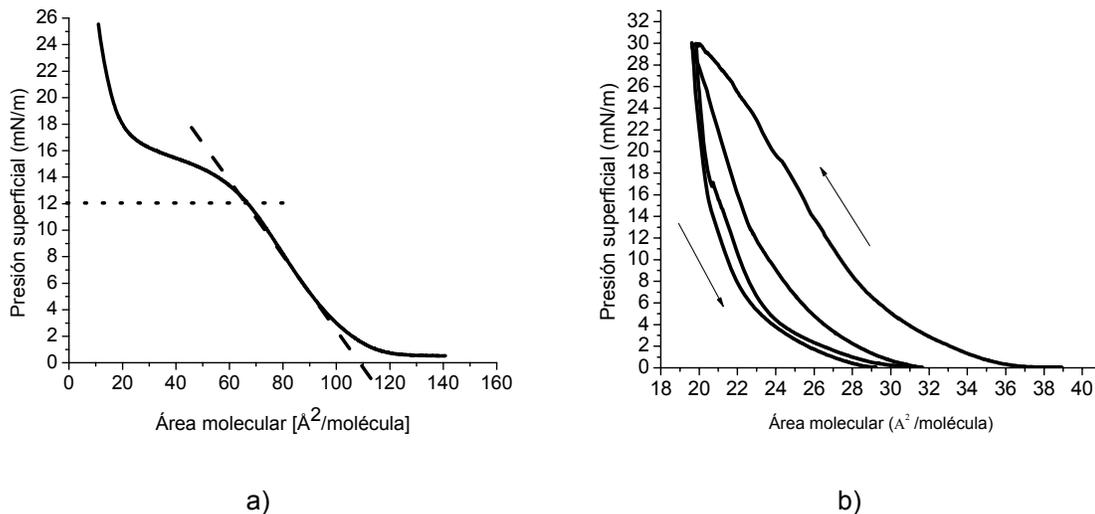


Figura 4.1 Gráficas de a) isoterma y b) histéresis para REDPEG-2 concentración 1.15 mg/mL, volumen de inyección 50 μL

En la gráfica de la isoterma REDPEG-2 (**figura 4.1**) se aprecian dos cambios de pendiente correspondientes el primero ($\sim 2\text{mN/m}$) a la transición Gas-líquido expandido a la fase líquido condensado, otro cambio de pendiente ($\sim 14\text{ mN/m}$) que corresponde a la transición de fase líquido condensado a la fase sólida. Lo anterior no se observa para los anfifilos REDPEG-3, REDPEG-4 y REDPEG-6 debido a que las moléculas de REDPEG-2 forman agregados más estables que los demás anfifilos, esto se corroboró por medio de las imágenes del microscopio de ángulo de Brewster (BAM), como se indicará en la sección correspondiente al BAM más adelante.

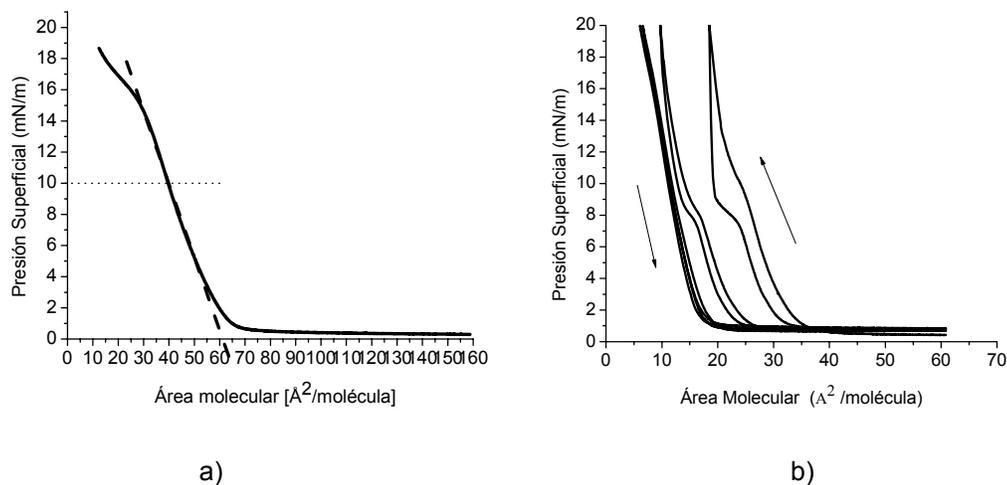


Figura 4.2 Gráficas de a) isoterma y b) histéresis para REDPEG-3 concentración 1.15 mg/mL, volumen de inyección 50 μL

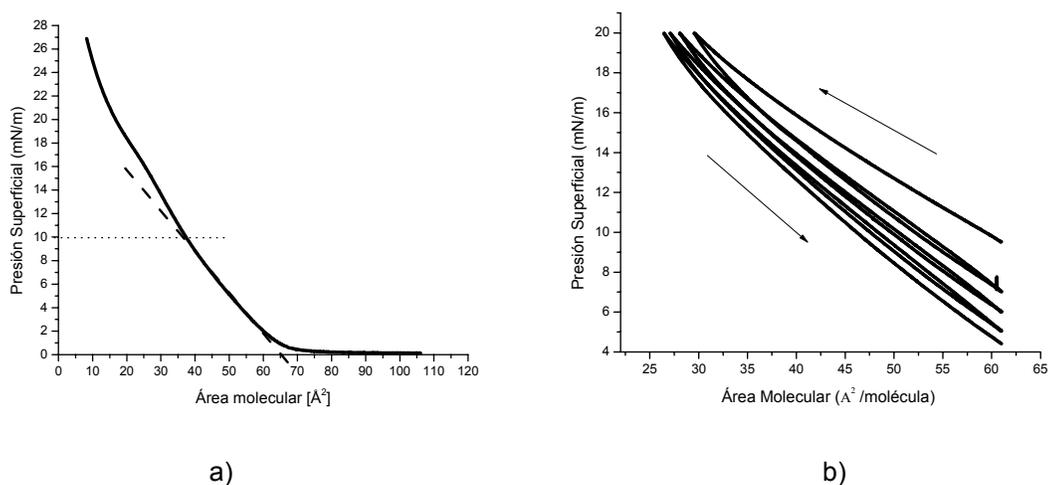


Figura 4.3 Gráfica de a) isoterma y b) histéresis para REDPEG-4 concentración 1.15 mg/mL volumen utilizado 100 μL

Las curvas de histéresis de REDPEG-2, 3, 4, imágenes **b)** de las **figuras 4.1, 4.2 y 4.3** indican que la monocapa no es reversible a los ciclos de compresión y descompresión ya que no son reproducibles, y no siempre recorren el mismo camino, lo que nos hace concluir que las películas no son estables por largos periodos de tiempo, debido a que paulatinamente se va disolviendo en la subfase.

Para el azobenceno REDPEG-6 solo se muestra la isoterma **figura 4.4**, debido a que es el azobenceno más inestable en la subfase agua, y se disolvía con mayor facilidad y en menos tiempo que los otros azobencenos, por lo que no fue posible realizar estudios de histéresis ni transferencia a sustratos sólidos para la formación de películas de Langmuir-Blodgett para el azobenceno REDPEG-6

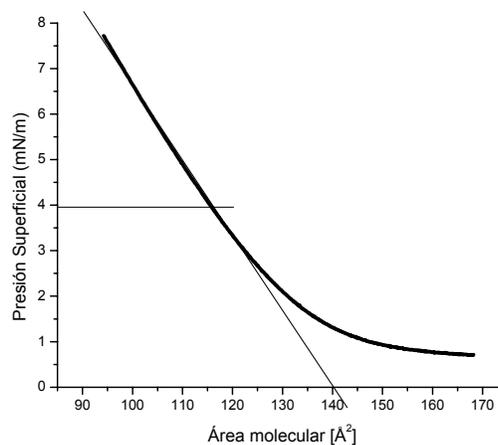


Figura 4.4 Gráfica de isoterma para REDPEG-6 concentración 1.4 mg/mL volumen de inyección 150 μ L

De acuerdo a los resultados obtenidos al formar las películas de Langmuir, se determina si los anfifilos son adecuados para su transferencia y formación de películas de Langmuir-Blodgett. Las isotermas nos dan la información suficiente para saber el volumen de inyección que se empleará, así como la presión superficial a la cual se pueden realizar los depósitos en sustratos sólidos. Las condiciones finales que se determinaron de las graficas de las isotermas, se enlistan en la **tabla 2**.

Tabla 2: Condiciones finales de formación de películas de Langmuir, y condiciones para la formación de la película de Langmuir-Blodgett

Anfifilo	Concentración (mg/mL)	Volumen de Inyección μL	Isotherma		Velocidad de compresión (mm/min)
			Π (mN/m)	Área Molecular ($\text{Å}^2/\text{mlc}$)	
REDPEG-2	1.15	50	12	110	10
REDPEG-3	1.35	80	10	60	10
REDPEG-4	1.15	100	10	65	10
REDPEG-6	1.4	150	4	140	10

De las isothermas Π -A obtenidas y la comparación que se realiza de las gráficas **figura 4.5** se determina que la formación de las películas de Langmuir (L) se logra exitosamente y es adecuada sólo para tres de los cuatro azobencenos amino-nitro sustituidos con segmentos de poli(etilenglicol), los cuales corresponden a REDPEG-n=2, 3 y 4.

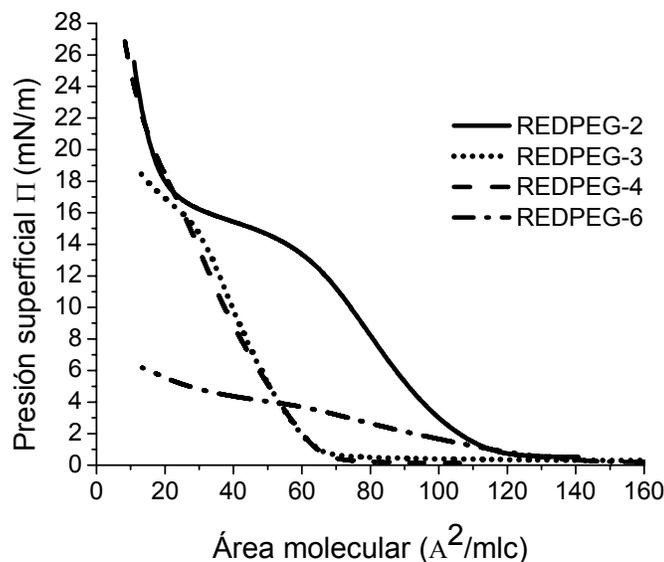


Figura 4.5 Comparación de isothermas de presión superficial área molecular de los diferentes anfifilos.

El éxito de la formación de películas de Langmuir se determina en base a que sólo en esos compuestos se presenta una presión superficial mayor a 10 mN/m para la fase correspondiente a el estado líquido condensado, lo cual no se logra con el

anfifilo REDPEG-6 esto se aprecia en la gráfica de comparación **figura 4.5** y se concluye que no forma una película de Langmuir adecuada, ya que debido a la larga cadena de poli(etilenglicol), se favorece que este anfifilo se disuelva rápidamente en la subfase. Por lo tanto se convierte en un anfifilo no adecuado para el depósito en sustratos sólidos.

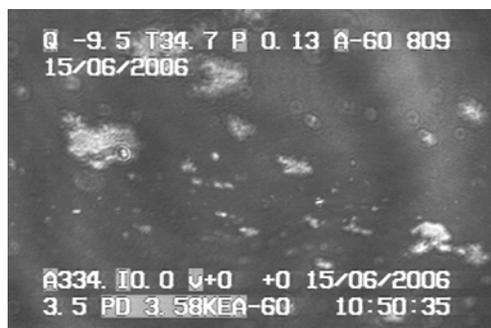
Ahora bien de la **figura 4.5** se puede apreciar que las isotermas se comportan similarmente al principio de la compresión donde se caracterizan por una región plana con un pequeño incremento en la presión superficial seguidas por un cambio de pendiente que corresponde a la transición de la fase Gas-líquido expandido a la fase de líquido condensado y por lo tanto un incremento notable en la presión superficial. El área molecular es mayor para REDPEG-2 ($100 \text{ \AA}^2/\text{mlc}$) respecto a REDPEG-3 ($60 \text{ \AA}^2/\text{mlc}$) y REDPEG-4 ($65 \text{ \AA}^2/\text{mlc}$), donde el área es más limitada para la transferencia de películas a sustratos, (las determinaciones para el área ocupada por molécula se hicieron con modelos en el programa Hyperchem) a pesar de que el área molecular para REDPEG-6 ($150 \text{ \AA}^2/\text{mlc}$), es adecuada, la presión superficial no lo es debido a que es menor a 10 mN/m . Trabajos anteriores^[51-53] con azobencenos muestran áreas para isotermas menores a $100 \text{ \AA}^2/\text{mlc}$ y presiones superficiales similares a las obtenidas, pero no todos logran un depósito de más de 30 capas para poder observar las propiedades ópticas no lineales.

4.1.3 MICROSCOPIA DE ÁNGULO DE BREWSTER (BAM)

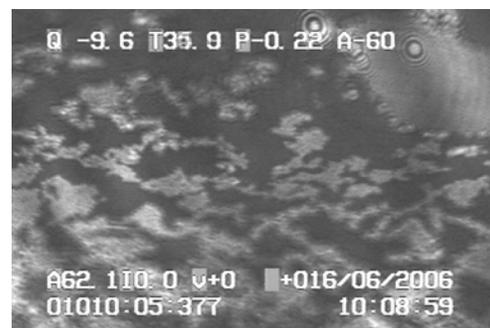
Para verificar la formación de la película de Langmuir al momento de comprimir las barreras y determinar la isoterma, se obtienen también las imágenes de BAM, donde se observa paso a paso como se va formando la película de Langmuir.

En la **figura 4.6** se muestran las imágenes de BAM, para REDPEG-2 y en la **figura 4.7** se puede apreciar las imágenes superpuestas en la isoterma, de las imágenes determinamos que el anfifilo no muestra una fase inicial gas, pues claramente se

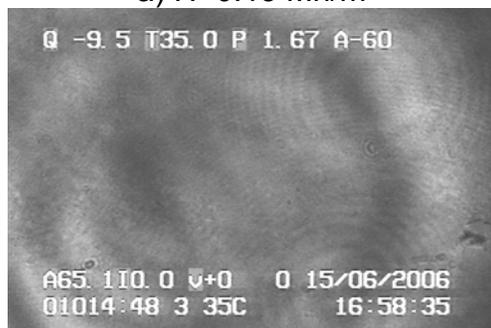
observan islas de agregados sólidos dispersos (se infiere que son sólidos, debido al brillo que presentan en relación a la subfase) esto también se observa en la isoterma, posteriormente conforme se va comprimiendo se juntan los agregados para producir la película de Langmuir estable, por medio del brillo que presenta la película de Langmuir se determina cual es más estable, también se observa que al continuar comprimiendo la película y por ser esta tan rígida se observa el colapso o la superposición de capas a una presión de ~ 39 mN/m, en la imagen **e) figura 4.6** se aprecia un pliegue al centro de la imagen que corresponde a lo anterior.



a) $\Pi=0.13$ Mn/m



b) $\Pi=0.22$ Mn/m



c) $\Pi=1.67$ Mn/m



d) $\Pi=30.73$ Mn/m



e) $\Pi=39.59$ Mn/m

Figura 4.6 Imágenes de BAM para REDPEG-2

En la **figura 4.6** imagen **a)** se aprecian los agregados sólidos dispersos en la subfase, de la imagen **c)** a la imagen **d)** se observa la transición de estabilidad de la película donde la película es totalmente homogénea y brillante, lo cual da más idea de que el anfifilo es bueno para la transferencia a sustratos.

En la isoterma **figura 4.7** se superpusieron las imágenes de BAM en la isoterma y como se puede apreciar, la película es muy brillante y estable en la región de líquido condensado (imagen central), lo que permite asegurar un buen depósito a sustratos y por lo tanto películas de Langmuir-Blodgett adecuadas.

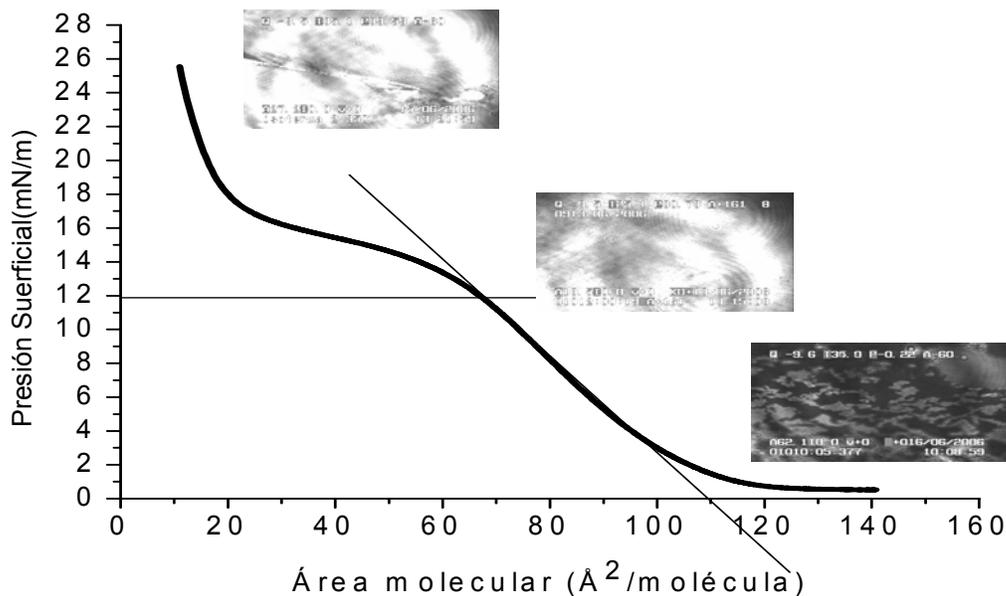


Figura 4.7 Isoterma e imágenes de BAM para REDPEG-2

Para la imagen **b)** obtenida para REDPEG-3 **figura 4.8** se aprecia que la película de Langmuir no es tan estable como en el caso de REDPEG-2 pues la película a presiones altas (aproximadas a las de depósito) no es tan brillante y por lo tanto se determina que el depósito en sustratos puede no ser muy exitoso.

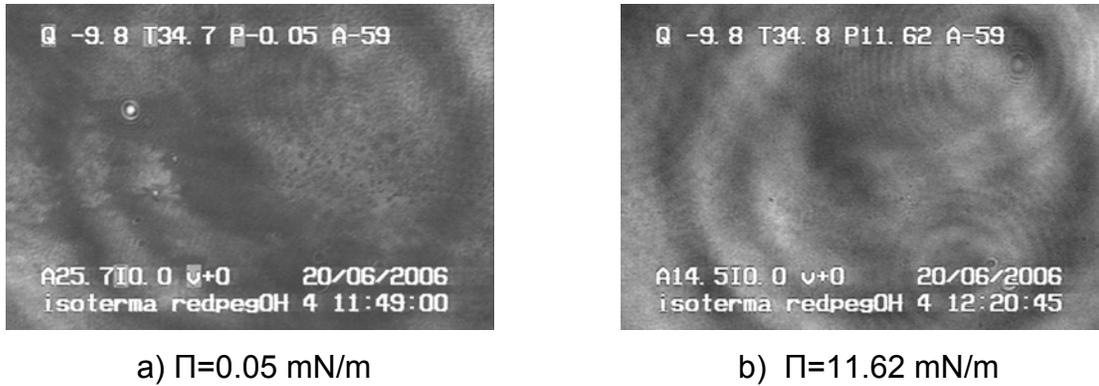
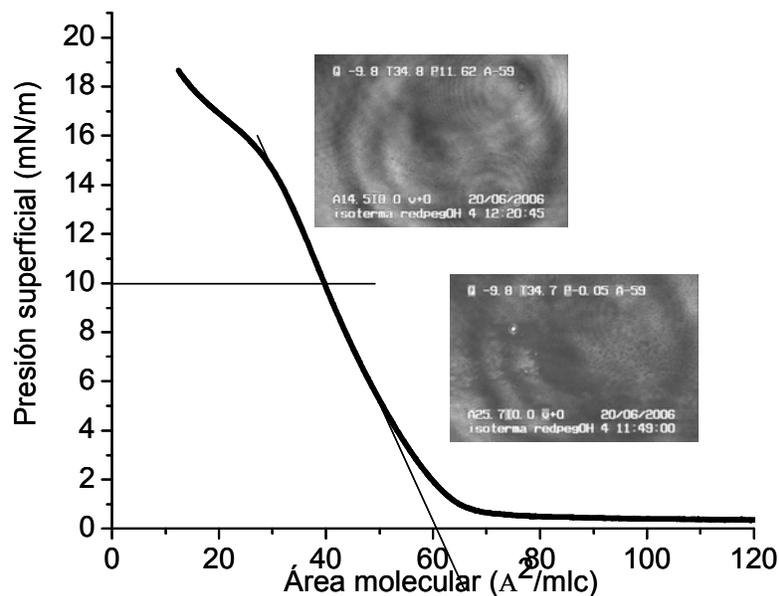


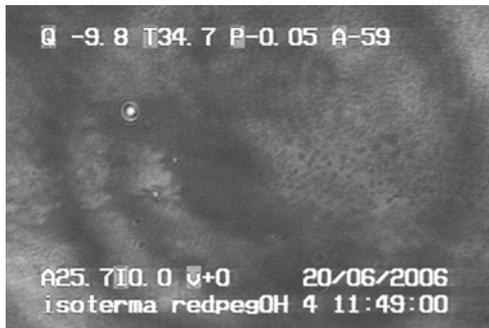
Figura 4.8 Imagen de BAM para REDPEG-3

En la **figura 4.9** apreciamos claramente la sobre posición de imágenes de BAM en la isoterma y se observa que la película no es estable, no es brillante y tiene espacios concéntricos oscuros (ambas imágenes) que corresponden a la subfase, lo cual indica que la película de Langmuir no es del todo homogénea.

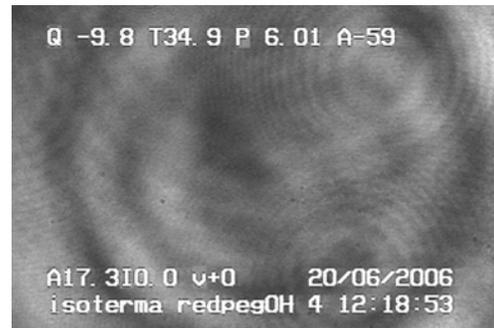


En la **figura 4.10** imagen **a)** se observa al igual que como en los casos anteriores no hay una monocapa como tal, sólo es la suma de agregados que en este caso son más fluidos que en el anfifilo REDPEG-2, eso obviamente es debido a la longitud de la cadena de poli(etilenglicol) que hace que la solubilidad de la molécula aumente

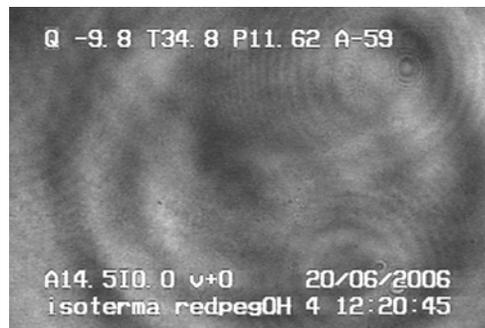
conforme aumenta el tamaño de la cadena, para las imágenes **b)** y **c)** obtenidas para REDPEG-4 **figura 4.10** se observa que la película de Langmuir tiene poca estabilidad, en las imágenes observamos que la película a presiones altas (aproximadas a las de depósito) no es tan brillante ni homogénea pues se aprecian espacios oscuros debido a la subfase agua.



a) $\Pi=0.05$ mN/m



b) $\Pi=6.01$ mN/m



c) $\Pi=11.62$ mN/m

Figura 4.10 Imágenes de BAM para REDPEG-4

En la **figura 4.11** las imágenes de BAM en la isoterma ejemplifican claramente lo que pasa en cada fase de la isoterma y finalmente se concluye en base a las imágenes y los estudios de histéresis que la película de Langmuir para REDPEG-4 no es tan homogénea, como la de REDPEG-2, además las imágenes para REDPEG-4 permiten ver que tiene espacios y tal vez pliegues, debidos ya sea a un mal ensamble de los agregados, o bien a la formación de multicapas que provocan un desorden en la película. Lo cual se puede ver reflejado en problemas al depositarla en sustratos, o bien en las propiedades ópticas que esta presentase pueden ser menores a las esperadas

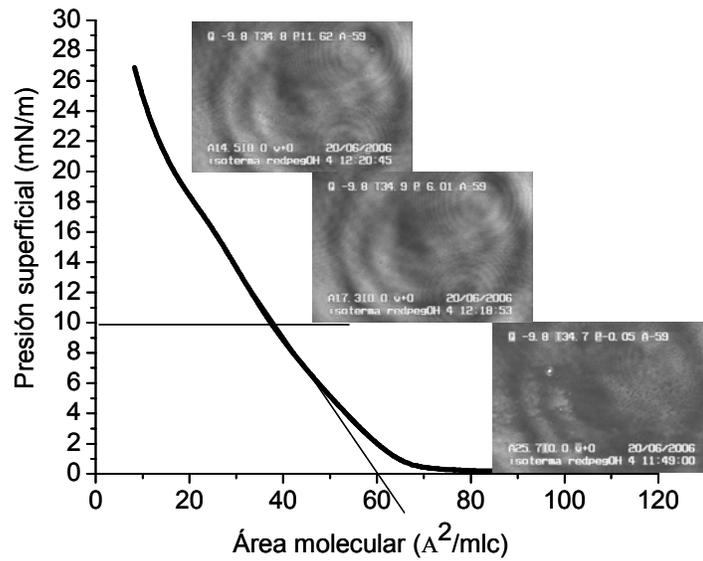


Figura 4.11 isoterma e imágenes de BAM para REDPEG-4

En la formación de la película del anfifilo REDPEG-6 **figura 4.12** se observa con las imágenes de BAM que no forma una película de Langmuir adecuada, ya que donde no se aprecia la formación de una superficie brillante, o de algún matiz diferente al de la subfase que es negro en todos los casos.

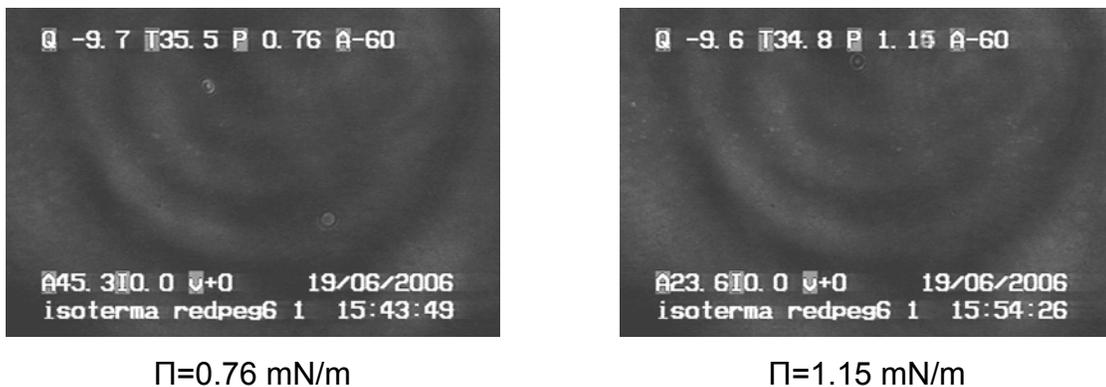


Figura 4.12 isoterma e imágenes de BAM para REDPEG-6

El hecho de que las imágenes de BAM **figura 4.13** no indiquen ningún cambio en la superficie de la subfase al momento de comprimir la monocapa, es un fuerte indicativo para deducir que la película de Langmuir no se está formando

adecuadamente, el incremento en la presión superficial, solo se debe a que la balanza de Wilhelmy al ser muy sensible a los cambios de presión detectan que se forma ligeramente una monocapa, pero esta no es suficiente para formar una película de Langmuir, también es importante recalcar que a pesar de que se trato de aumentar el volumen inyectado los resultado siempre fueron los mismos, y de acuerdo a los isotermas anteriores, se dice que si existe un fuerte efecto en la longitud de la cadena de poli(etilenglicol), que afecta directamente a la adecuada formación de las monocapas, ya que entre más larga es la cadena, hace más soluble a la molécula.

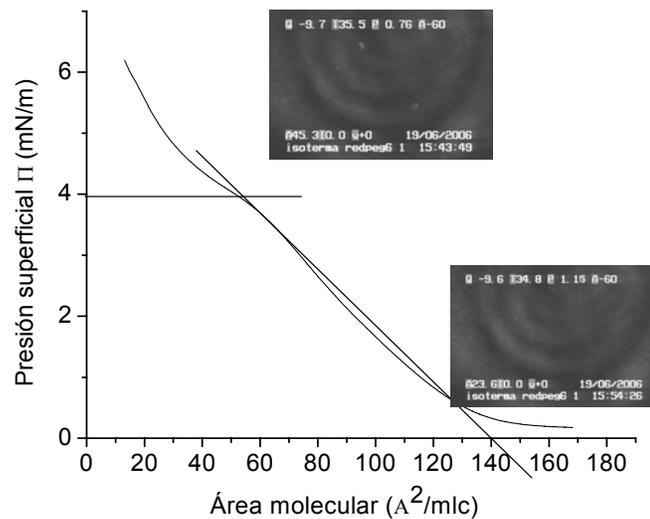


Figura 4.13 isoterma e imágenes de BAM para REDPEG-6

4.1.4 MODELOS MOLECULARES DE LOS DIFERENTES ANFIFILOS.

Como se menciona anteriormente, el equipo KSV 5000 sistema 3 indica el área por molécula que se ocupa a una presión superficial dada, pero para idealizar la forma en la que se encuentran las moléculas en la subfase **figura 4.14**, se realizaron modelos de los anfifilos en el programa Hyperchem, se minimizó la energía por métodos semiempíricos AM1 y PM3, para determinar la orientación más adecuada

de la parte hidrofílica de la molécula, que es la parte donde se encuentra la cadena de poli(etilenglicol); a continuación se muestran las imágenes de las moléculas y las áreas calculadas por el programa.

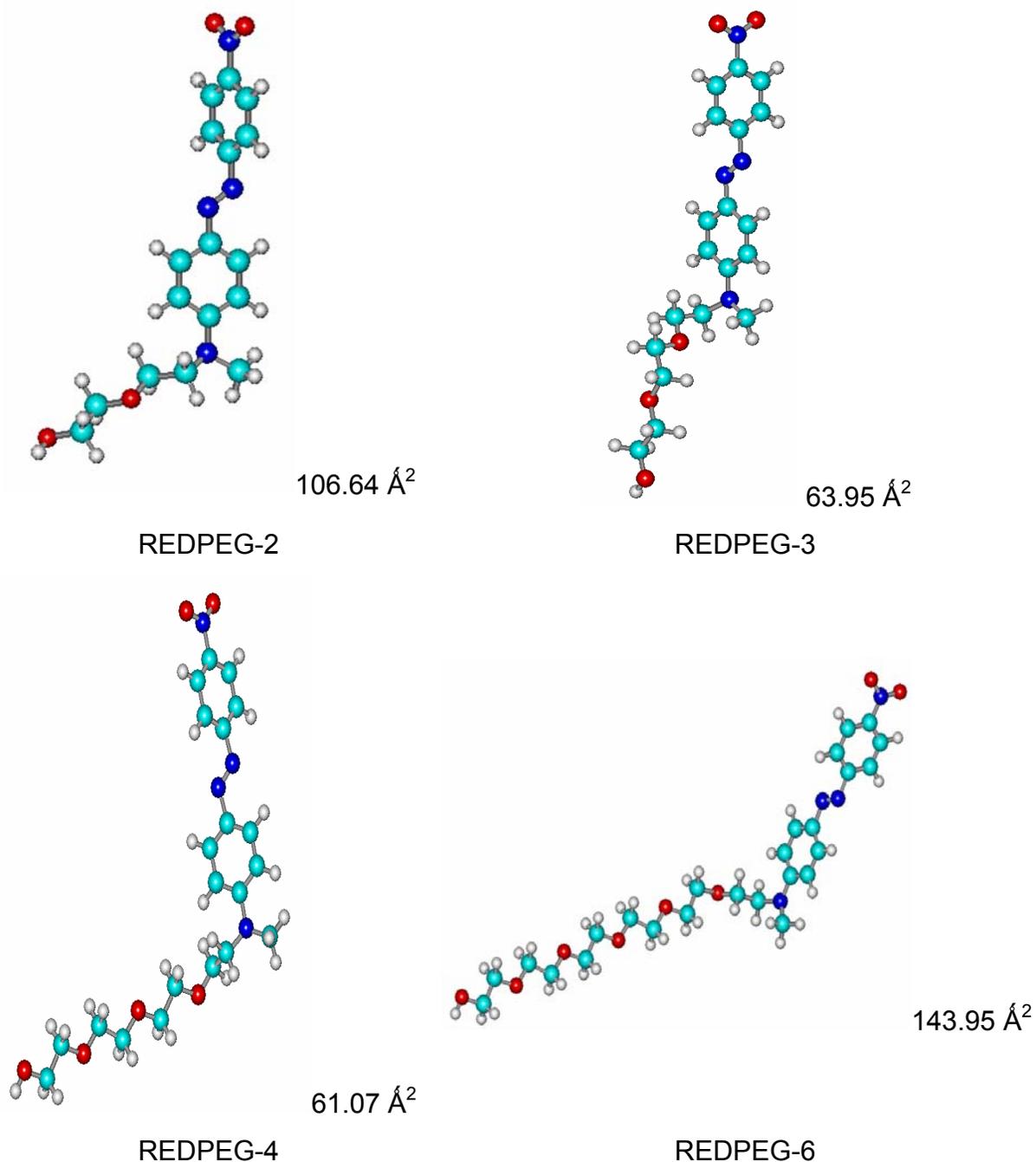


Figura 4.14 Modelos de los diferentes anfífilos y áreas moleculares que ocupan en la formación de la isoterma.

4.2 PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT

Para la formación de las películas de Langmuir-Blodgett se tomaron en cuenta las condiciones adecuadas que se obtuvieron de las isotermas (**tabla 2**), y se transfirieron a sustratos de vidrio hidrofílicos, en todos los casos se realizaron depósitos tipo Z no centrosimétricos de 1 hasta 40 capas y se determinaron las razones de transferencia, todos los resultados de formación de películas de Langmuir-Blodgett se resumen en la **tabla 3**.

Tabla 3: Condiciones finales de formación de películas de Langmuir-Blodgett

Anfifilo	Volumen de Inyección μL	Isotherma		Velocidad (mm/min)		Razones de Transferencia
		$\Pi(\text{mN/m})$	Área Molecular ($\text{Å}^2/\text{mLc}$)	Compresión	Depósito	
REDPEG-2	50	12	110	10	5	1.1-0.8
REDPEG-3	80	10	60	10	5	1-0.6
REDPEG-4	100	10	65	10	5	1-0.7
REDPEG-6	-	-	-	-	-	-

Las películas de Langmuir-Blodgett obtenidas tuvieron razones de transferencia muy cercanas a uno, lo cual indica que durante la formación de capas todo el material era removido de la superficie de la subfase de manera homogénea. En todos los casos se realizaron depósitos de orden tipo **Z** donde se sustrajo el sustrato de la subfase, adhiriendo de esa forma la parte hidrofílica de la molécula al sustrato, se utilizó este orden de depósito para garantizar la no centrosimetría del depósito y que este se pudiera utilizar en estudios de óptica no lineal de segundo orden.

4.2.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

4.2.1.1 DISOLUCIÓN CLOROFORMO

Por otro lado, se realizaron diluciones de los nuevos azobencenos en cloroformo, para obtener los máximos de absorción en solución y posteriormente compararlos con los máximos de absorción obtenidos en películas LB, ya que se ha estudiado

que de acuerdo al desplazamiento en la longitud de onda de los espectros de las películas de LB estas se pueden relacionar con la formación de un agregado*. Si el desplazamiento es hipsocrómico (hacia el azul) se tienen agregados H (arreglos paralelos entre moléculas) y si es batocrómico (hacia el rojo) agregados J (arreglos de cabeza cola entre moléculas)^[51].

Se realizaron diluciones de los diferentes anfifilos en cloroformo y se obtuvieron los diferentes espectros de las soluciones **figura 4.15**, las concentraciones son conocidas en todos los casos y se indican en las gráficas.

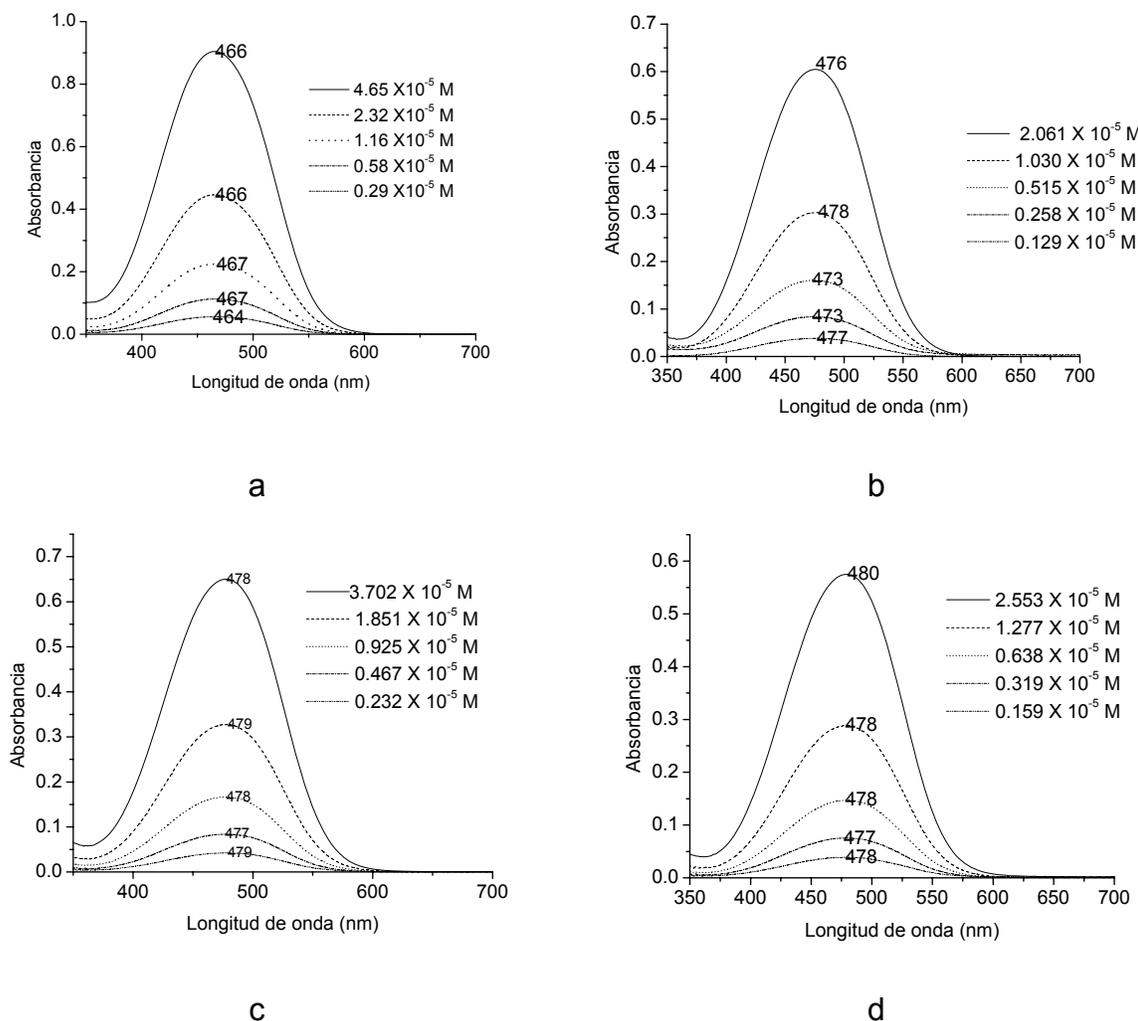


Figura 4.15 Espectros de absorción UV-Visible para los 4 nuevos azobencenos en solución de cloroformo, las concentraciones molares se indican en la gráfica a) REDPEG-2 b) REDPEG-3 c) REDPEG-4 Y d) REDPEG-6

*Agregados de espectros de UltraVioleta-Visible, se refiere al efecto observado en el espectro y son diferentes a los agregados sólidos que se observan en imágenes BAM

4.2.1.2 ESTADO SÓLIDO (PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT)

Los espectros de Ultravioleta-Visible de las películas de Langmuir-Blodgett se obtuvieron al leer directamente en los sustratos de vidrio, se utilizó un vidrio limpio como referencia. Los espectros se muestran a continuación **figura 4.16** y en ellos ya se logra apreciar diferencias en las bandas de absorción las cuales están relacionadas a la formación de agregados que son **H** por el desplazamiento que se observa hacia el azul.

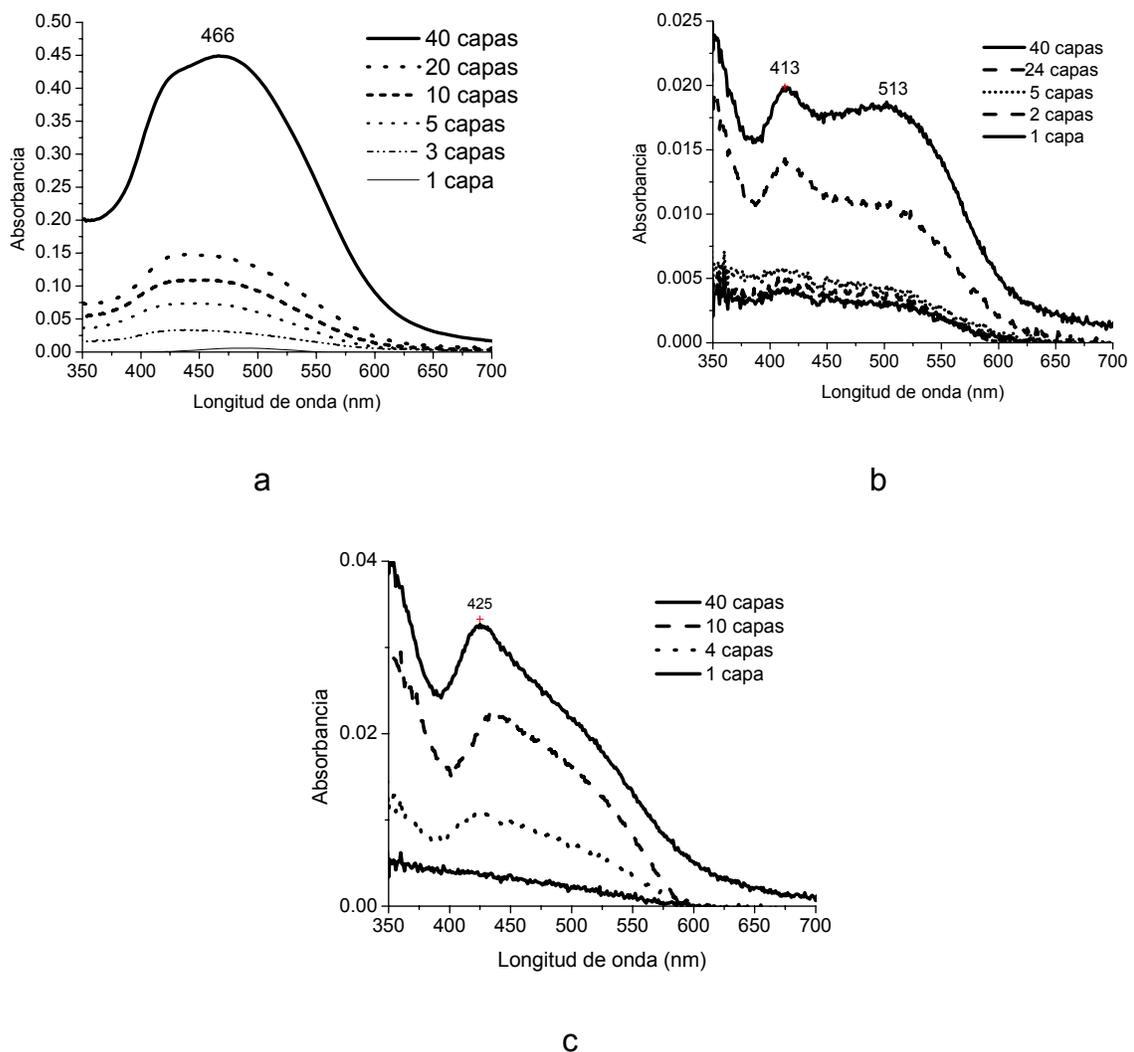


Figura 4.16 Espectros de absorción UV-Visible para los 3 nuevos azobencenos que son viables para películas LB en vidrio a) REDPEG-2 b) REDPEG-3 c) REDPEG-4

A continuación se enlista en la **tabla 4** las señales observadas en cloroformo y en los diferentes grosores de películas LB para los diferentes azobencenos.

Tabla 4: Señales observadas en los espectros de Ultravioleta-Visible de los anfifilos en disolución de cloroformo y películas de Langmuir-Blodgett

Sistema	REDPEG-2 (nm)	REDPEG-3 (nm)	REDPEG-4 (nm)	REDPEG-6 (nm)
Cloroformo	466	476	479	478
Película LB 1 capa	471	479	479	-
Película LB 5 capas	444	413, 498	433	-
Película LB 10 capas	452	413, 498	433	-
Película LB 20 capas	437	413, 498	433	-
Película LB 40 capas	466	413, 498	433	-

En las siguientes figuras, se aprecia la comparación de los diferentes anfifilos tanto en solución de CHCl_3 como en película de 40 capas; en los espectros de películas de LB, en el de REDPEG-2 **figura 4.17**. Es apenas evidente un hombro en la banda de absorción cuya longitud de onda es de $\lambda = 466$ nm y es correspondiente a la transición $n-\pi^*$ del azobenceno, pero el desplazamiento de la banda de absorción indica que existen agregados tipo **H**.

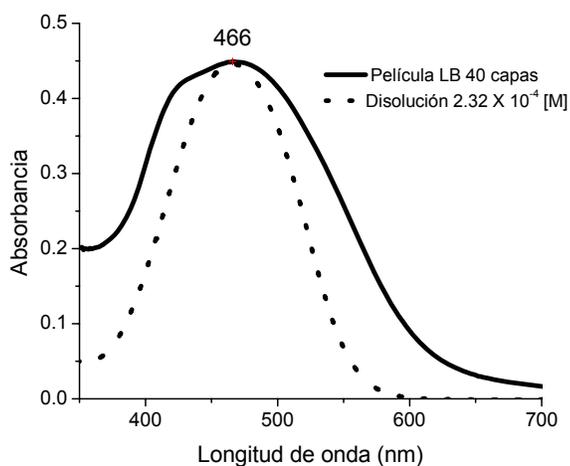


Figura 4.17 Espectros de UV-Visible para REDPEG-2 en cloroformo y en películas LB tipo **Z** de 40 capas.

Posteriormente en la **figura 4.18** se observa el desplazamiento de la banda de REDPEG-3 que es de $\lambda = 413$ nm en película de 40 capas de LB y de $\lambda = 477$ nm en la disolución de cloroformo, lo cual confirma fuertemente la formación de agregados tipo **H**.

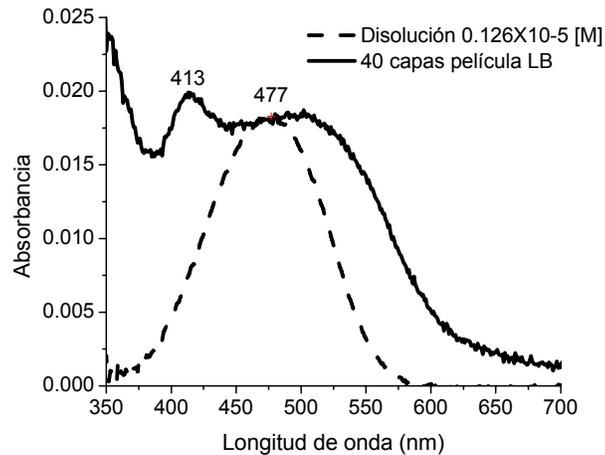


Figura 4.18 Espectros de UV-Visible para a REDPEG-3 en cloroformo y en películas LB tipo **Z** de 40 capas.

Para REDPEG-4 **figura 4.19** se tiene un desplazamiento de $\lambda = 425$ nm en la película LB de 40 capas y de $\lambda = 479$ nm en disolución de cloroformo, este desplazamiento también es un fuerte distintivo de la formación de agregados **H**.

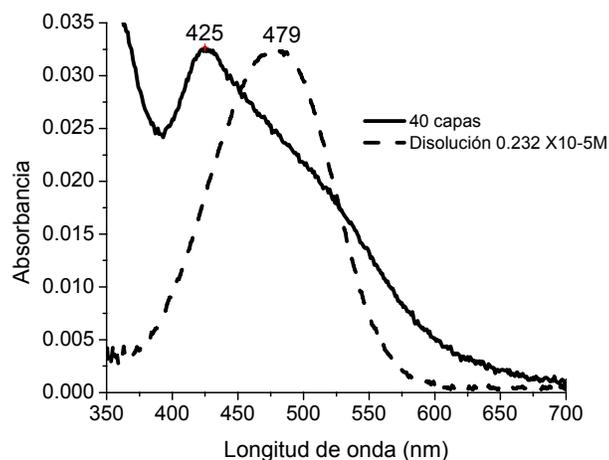


Figura 4.19 Espectros de UV-Visible para REDPEG-4 en cloroformo y en películas LB tipo **Z** de 40 capas.

Se realizaron comparaciones entre una capa y 40 capas de las películas LB para determinar si es posible observar la formación de agregados entre capas, ya que hemos determinado que si se existe la formación de agregados en películas con respecto a la disolución de cloroformo. Los resultados se muestran a continuación **figura 4.20**, pero sólo se observa el desplazamiento en el espectro de REDPEG-2 imagen **a**) que va de $\lambda = 466$ nm para 40 capas y $\lambda = 479$ nm en una capa. En REDPEG-3 no se observa claramente un desplazamiento, y para REDPEG-4 no se observa una banda adicional que indique la presencia de agregados.

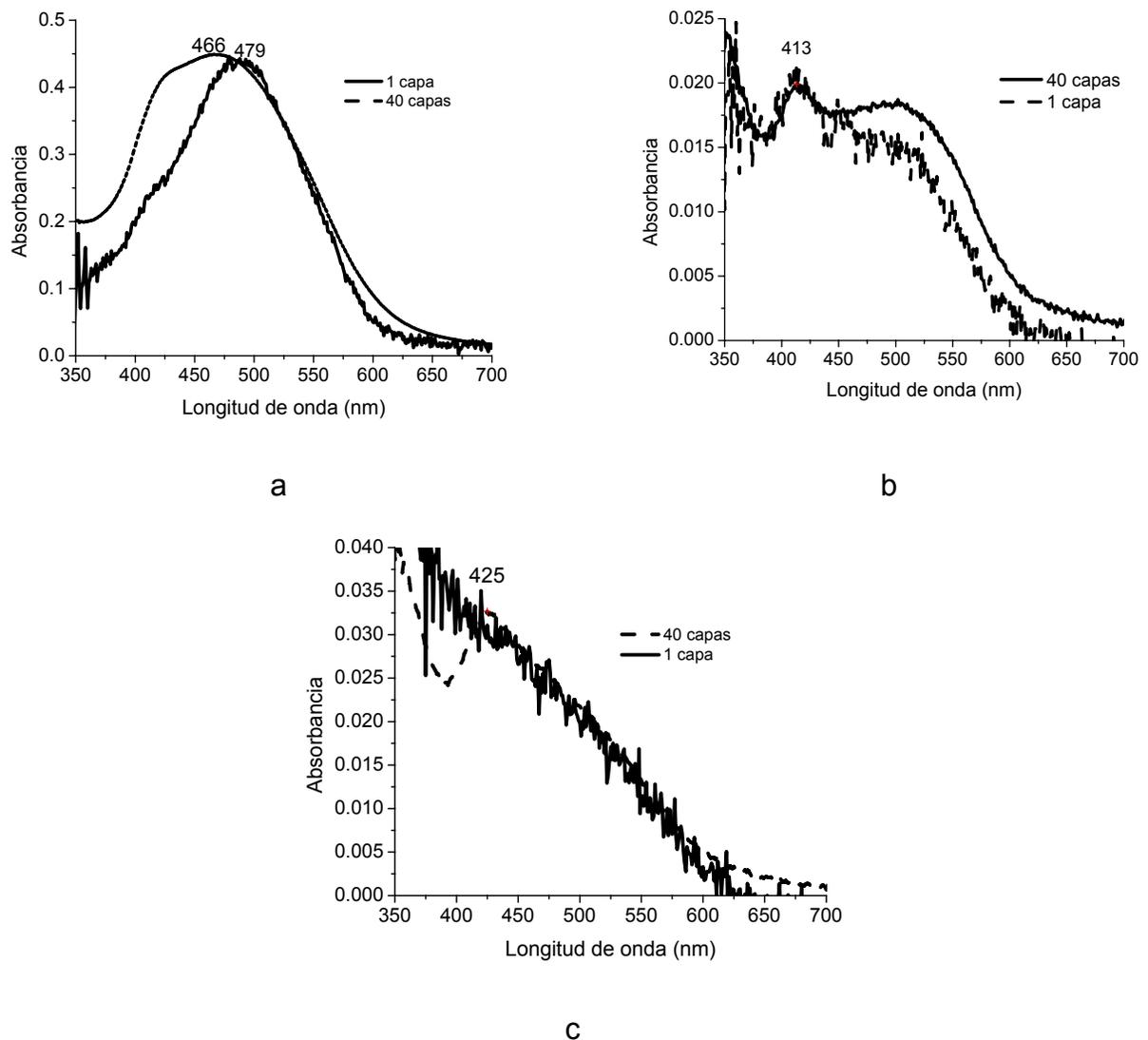


Figura 4.20 Espectros de UV-Visible para a) REDPEG-2 b) REDPEG-3 y c) REDPEG-4 en películas LB tipo Z de 1 y 40 capas.

Se determinó la relación que existe entre el número de capas y el incremento en la absorbancia de los espectros de UV-Visible **figura 4.21**, observándose que solo REDPEG-2 y REDPEG-3 guardan una relación lineal, REDPEG-4 no sigue una tendencia lineal, lo cual también se corrobora por el índice de correlación lineal que para ese anfilo es lejano a 1, tal vez la disparidad de la relación, sea debido a un colapso entre las capas de la película LB, lo que impide depósitos homogéneos, por lo tanto se ve afectado directamente el incremento en la absorbancia.

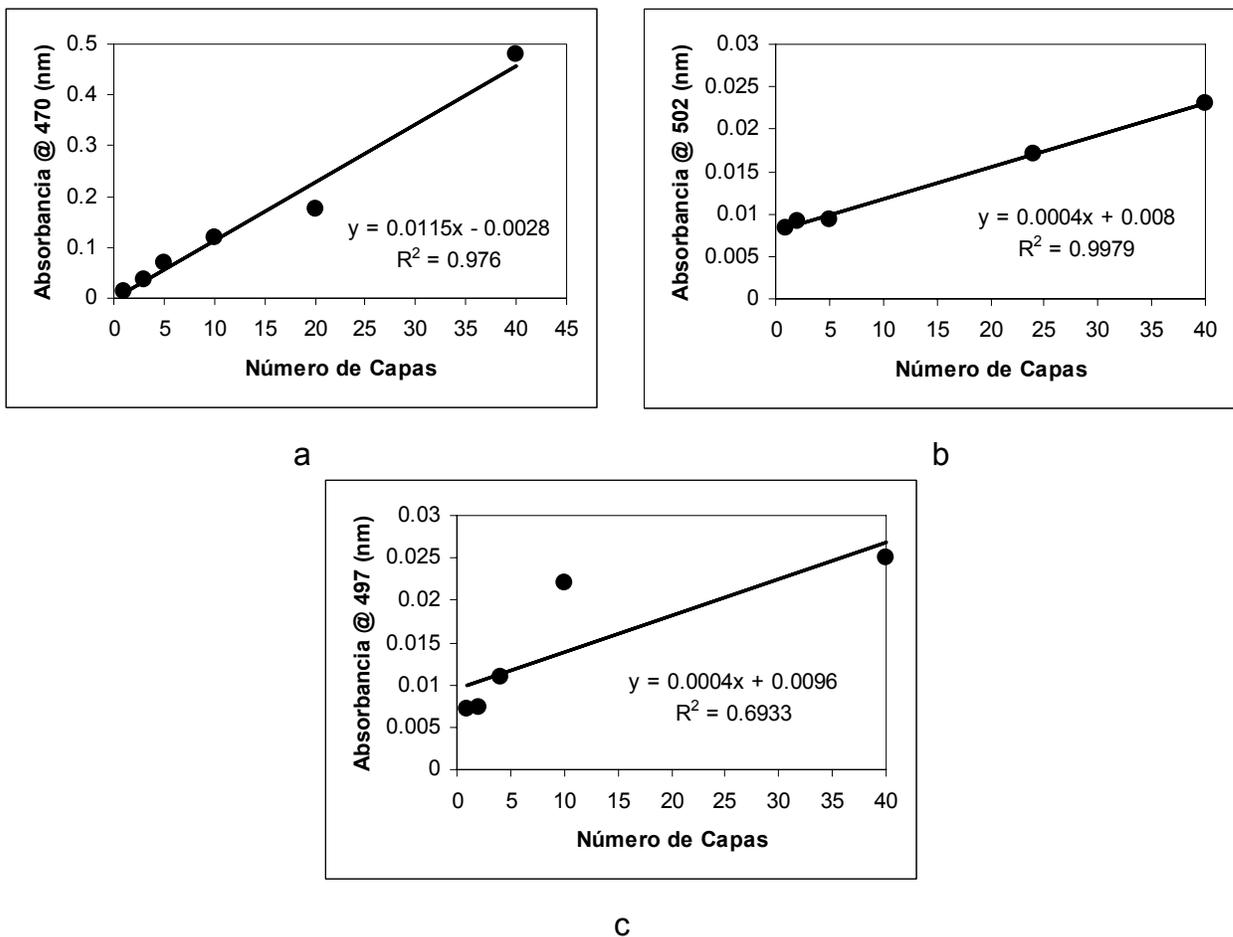


Figura 4.21 Relación entre el incremento del número de capas en películas LB tipo Z de 1 y 40 capas y la absorbancia a λ conocido para a) REDPEG-2 b) REDPEG-3 y c) REDPEG-4

4.2.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Se obtuvieron imágenes de microscopio de fuerza atómica (AFM) para determinar la homogeneidad del depósito. Se realizaron estudios en una capa para REDPEG-2.

De acuerdo a las imágenes de BAM se determinó la formación de agregados sólidos a bajas presiones, por lo que para comprobar lo anterior, es decir que los agregados de las moléculas son lo suficientemente estables y rígidos para transferirse a un sustrato, se realizaron depósitos de REDPEG-2 a bajas presiones, y se lograron imágenes que muestran que los agregados si se transfieren a un sustrato sólido. Las imágenes se muestran a continuación en las **figuras 4.22**

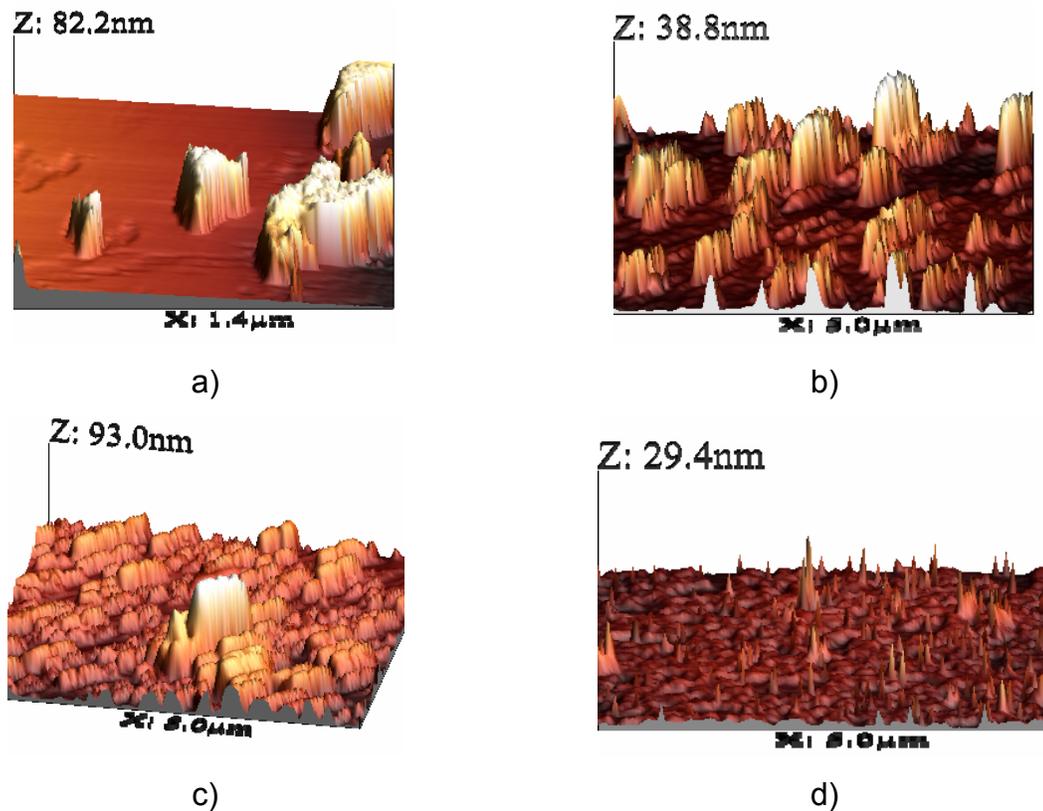


Figura 4.22 Imágenes de AFM para el depósito de REDPEG-2 a presiones bajas.

Lo anterior nos corrobora los resultados obtenidos, en cuanto a que el anfifilo REDPEG-2 es el mejor para realizar depósitos incluso a presiones muy bajas (~ 2 a 8 mN/m) aunque la monocapa de Langmuir aun no este formada adecuadamente, por lo que los resultados de AFM apoyan totalmente a los de BAM, en base a eso y a algunos experimentos hechos, al tratar de realizar el depósito a bajas presiones para los otros anfifilos, no se logra, y se perturba tanto la subfase que evita la formación de la película de Langmuir.

Posteriormente se realizó un depósito a una presión superficial de 12 mN/m, donde ya se obtienen películas homogéneas y regulares de acuerdo a las imágenes observadas en la **figura 4.23**. La rugosidad de las películas es media.

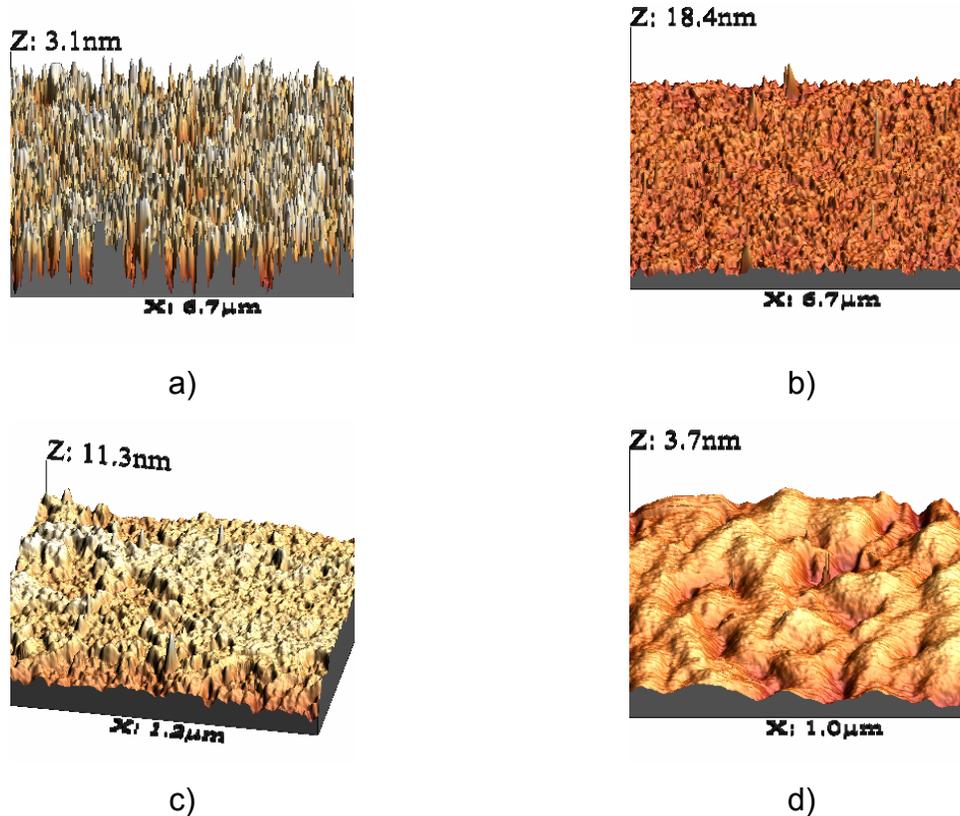


Figura 4.23 Imágenes de AFM a presión superficial alrededor de 12 mN/m

Por lo tanto de acuerdo a las imágenes de AFM obtenidas, nos damos cuenta de que las películas formadas por REDPEG-2 son homogéneas y regulares, tienen una rugosidad media y cubren totalmente la superficie del sustrato, por lo que el empaquetamiento de las moléculas es adecuado.

4.2.3 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE SEGUNDO ORDEN (SHG)

Los estudios de óptica no lineal de segundo orden, se determinaron en las películas de LB tipo **Z**, por el método de *franjas de Maker* que permite determinar la dependencia lineal entre la raíz cuadrada de la señal del segundo armónico, y el

número de capas depositadas para los diferentes azobencenos. Las mediciones se realizaron con geometrías del láser polarizado P-In/P-Out y S-In/P-Out, (el método se describió en el capítulo de desarrollo experimental) y el número de capas depositadas las cuales variaron desde 1 hasta 40. Las lecturas, se hicieron tomando de referencia un sustrato de vidrio y se encontraron intensidades alrededor del 40-60% más fuertes para la geometría P-In/P-Out. Para el caso de las películas de REDPEG-n la tendencia lineal de la curva de rugosidad es aproximada a 2 para REDPEG-2 y de 0.4 para REDPEG-3 y de 0.3 para REDPEG-4. En general los datos experimentales muestran desviaciones experimentales, las gráficas para cada anfilo de la dependencia lineal en relación a la raíz cuadrada de la intensidad del SHG contra el número de capas se muestran a continuación en la **figura 4.24**.

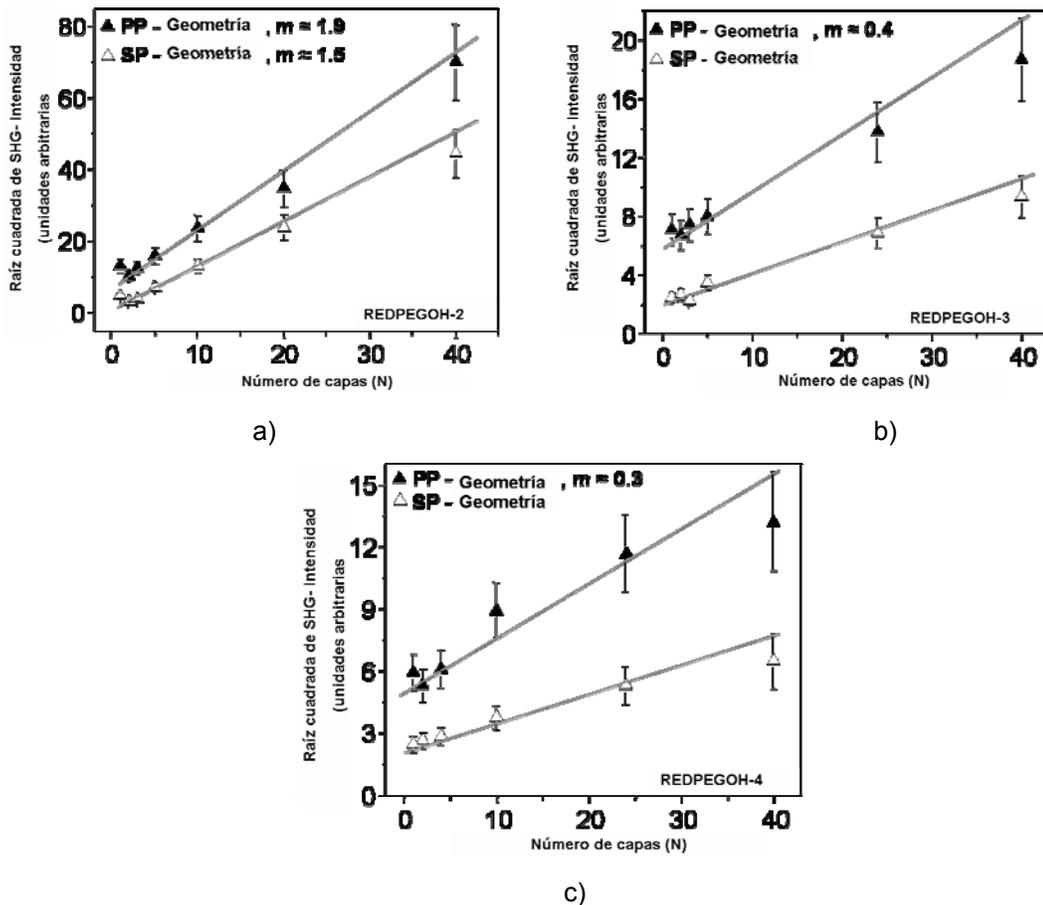


Figura 4.24 Dependencia lineal observada a temperatura ambiente entre la raíz cuadrada de la señal SHG y el número de capas depositadas para a) REDPEG-2 b) REDPEG-3 c) REDPEG-4. Las mediciones se implementaron en la geometrías P-In/P-Out y S-In/P-Out triángulos negros y blancos respectivamente.

Las películas de LB muestran coeficientes cuadráticos de óptica no lineal $\chi_{31}^{(2)}$ y $\chi_{33}^{(2)}$ los cuales dominan el proceso de SHG. Considerando la aproximación rod-like (simetría axial $C_{\infty v}$) y de acuerdo a el método de franjas de Maker de ángulo dependiente el mejor azobenceno es el REDPEG-2 pues exhibe una mayor contribución de los coeficientes tensoriales $\chi_{31}^{(2)}$ y $\chi_{33}^{(2)}$ a continuación se muestra la gráfica correspondiente **figura 4.25**.

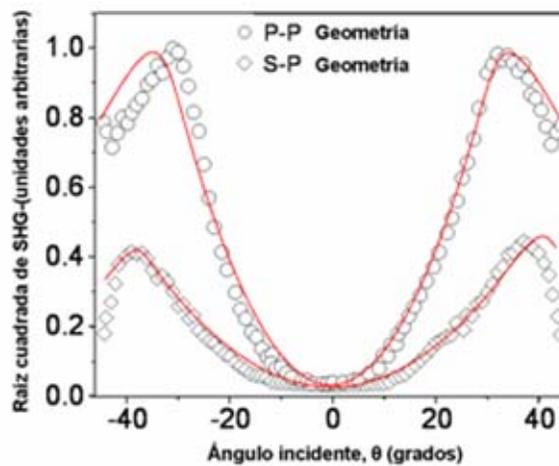


Figura 4.25 Ángulo dependiente de la segunda generación armónica (SHG), las mediciones hechas para REDPEG-2 de las muestras de LB por el método de franjas de Maker. Las mediciones se realizaron en la geometrías de polarización P-In/P-Out y S-In/P-Out círculos y rombos respectivamente

A partir de la relación de la intensidad y por medio de los ajustes teóricos se evaluaron los coeficientes tensoriales $\chi_{31}^{(2)}$ y $\chi_{33}^{(2)}$, resultando valores de $\chi_{33}^{(2)} = \chi_{zzz}^{(2)} = 60.8 \text{ pm V}^{-1}$ - $\chi_{31}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = 18.2 \text{ pmV}^{-1}$, para REDPEG-2; $\chi_{33}^{(2)} = 24.7 \text{ pmV}^{-1}$ - $\chi_{31}^{(2)} = 11.4 \text{ pmV}^{-1}$ para REDPEG-3 y $\chi_{33}^{(2)} = 16.1 \text{ pmV}^{-1}$ - $\chi_{31}^{(2)} = 9.3 \text{ pmV}^{-1}$ para REDPEG-4. Por otro lado, los valores de SHG por un trabajo donde utilizan una molécula de azobenceno similar ^[52] obtienen señales de SHG para $\chi_{31}^{(2)} = 2.7 \text{ pmV}^{-1}$ y $\chi_{33}^{(2)} = 12.5 \text{ pmV}^{-1}$ los valores evidentemente son inferiores a los obtenidos para los anfililos de este trabajo, sin embargo las moléculas que emplean en el trabajo al cual

hago referencia son de un momento dipolar más bajo que los anfifilos REDPEG-n por lo que también se deduce la importancia que tiene el momento dipolar para obtener mejores respuestas de las propiedades ópticas no lineales de segundo orden.

Finalmente los valores obtenidos de los coeficientes tensoriales $\chi_{31}^{(2)}$ y $\chi_{33}^{(2)}$ medidos para cada anfifilo se enlistan en la **tabla 5**.

Tabla 5 Relación de la intensidad la alta intensidad de los coeficientes tensoriales para los diferentes anfifilos.

ANFIFILO	$\chi_{33}^{(2)} = \chi_{zzz}^{(2)} \text{ pm.V}^{-1}$	$\chi_{31}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} \text{ pm.V}^{-1}$
REDPEG-2	60.8	18.2
REDPEG-3	24.7	11.4
REDPEG-4	16.1	9.3

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron monocapas de Langmuir de los nuevos anfifilos de azobencenos amino-nitro sustituidos con segmentos de poli(etilenglicol) REDPEG-2, REDPEG-3, REDPEG-4, REDPEG-6.
- Las imágenes del microscopio de ángulo de Brewster (BAM) muestran que el compuesto REDPEG-2 es el que mejor forma monocapa de Langmuir, seguido de REDPEG-3 y REDPEG-4, y para el caso de REDPEG-6 se concluye que no es un buen anfifilo para la formación de monocapas de Langmuir, debido a la larga cadena de poli(etilenglicol), que permite que este azobenceno sea soluble en la subfase agua.
- El anfifilo REDPEG-6 no se transfiere a un sustrato sólido para la formación de películas de Langmuir-Blodgett ya que no forma una monocapa adecuada y no cumple con las condiciones para la transferencia.
- Se incorporaron exitosamente en películas de Langmuir-Blodgett, los nuevos anfifilos de azobencenos amino-nitro sustituidos con segmentos de poli(etilenglicol) REDPEG-2, REDPEG-3, REDPEG-4, las razones de transferencia en todos los casos fue cercano a 1, lo que indica que el depósito es homogéneo.

-
-
- En todos los casos fue posible depositar en un sustrato de vidrio desde 1 hasta 40 capas en ordenamiento tipo Z, el cual es no centrosimétrico, y es óptimo para los estudios de Óptica No-Lineal de Segundo Orden.
 - Se determinó por medio de los espectros de Ultravioleta-Visible, que las películas de Langmuir-Blodgett de los anfifilos de azobenceno incrementan la absorbancia en función del número de capas depositadas, guardando una relación lineal, así como también se observa la formación de agregados tipo **H** (paralelo) intracapa, que presentan un desplazamiento hipsocrómico. Las películas LB, para REDPEG-2 son las que muestran una mayor absorbancia con respecto a REDPEG-3 y REDPEG-4, debido a que existe mayor concentración de moléculas en las películas de REDPEG-2.
 - Las imágenes del microscopio de fuerza atómica, indican que las películas de Langmuir-Blodgett son homogéneas y por lo tanto se concluye que la transferencia a sustratos sólidos es adecuada.
 - Los estudios de óptica no lineal de segundo orden indican que los coeficientes tensoriales $\chi_{31}^{(2)}$ y $\chi_{33}^{(2)}$ muestran una alta actividad, las películas de LB para REDPEG-2 son las que presentan mayor efecto no lineal de la generación del segundo armónico, y se aproximan más a los modelos matemáticos diseñados para compararla. Por lo que la arquitectura de las películas LB es la adecuada.

REFERENCIAS

- [1] Kippelen B. Golemmeand A. Peyghambarian N. *Chemical Physics Letters*, 655-660, 319, **2000**.
- [2] Dhar N. S. Desai C. F., Chourasia N. C. *Materials Letters*, 116-119, 45, **2000**.
- [3] Berkovic G., Meshulam G., Kotler Z., Ben-Asuly A., Mazor R., Shapiro L. Khodorkovsky V. *Synthetic Metals*, 219-223, 115, **2000**.
- [4] Liu, Z.F. Hashimoto, A. Fujishima, A. *Nature*, 658, 347, **1990**
- [5] Anzai, J. Sugaya, N. Osa, T. *J. huem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1897, **1994**
- [6] Pham, V.P. Galstyan, T. Granger, A. Lessard, R.A. *Jpn. J. Appl. Phys.* 429, 36, **1997**.
- [7] Nahata, A. Shan, J. Yardley, J.T. Wu, C. *J. Opt. Soc. Am. B* 1553, 10, **1993**.
- [8] Burland, D.M. Miller, R.D. Walsh, C. A. *Chem. Rev.* 31, 94, **1994**.
- [9] Roberts, G., Ed. *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, **1990**
- [10] Ulman, A., An Introduction to ultrathin organic films : from Langmuir-Blodgett to self- assembly, Ed. Academic Press, Boston, **1991**
- [11] Swalen, J.D.; Allara, D.L.; Chandross, E.A.; Garoff, S.; Israelachvili, J.; McCarthy, T.J.; Murray, R.; Pease, R.F.; Rabolt, J.F.; Wynne, k.J.; yu, H. *Langmuir*, 3, 932, **1987**.
- [12] Breton, M. *J. Macromol, Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, C21, 61, **1981**.
- [13] Seip C.T, et.al. *J.Am.Chem.Soc.* 119, (**1997**), 7084-7094.
- [14] Kimkes P. et.al. *Thin Solid Films*, 244, (**1994**), 705-709.
- [15] Rau H. In:rabek JK, editor. Photochemistry and photophysics, vol. 2 Boca Ratón, FL: CRC Press; 1990. p. 119
- [16] Ichimura K, *Chem. Rev.* 1847-1873, 100, **2000**
- [17] Xie S. Natansohn A. Rochon P. *Chem. Mater.* 403-411, 5, **1993**.
- [18] Rivera E. Carreón-Castro M.P. Buendía I. Cedillo G. *Dyes and Pigments*, 217-226, 68, **2006**.
- [19] Ho, M. S. Natansohn, A. Rochon, P. *Can. J. Chem.* 1773, 73, **1995**.
- [20] Meng X. Natansohn A. Barrett C. Rochon P. *Macromolecules*, 946-952, 29, **1996**.
- [21] Natansohn A. Xie S. Rochon P. *Macromolecules*, 5531-5532, 25, **1992**.
- [22] Natansohn A. *Chem Rev.* 4139-4175, 102, **2002**.
- [23] Rivera E. Belletête M, Natansohn A. Durocher G. *Can. J. Chem.* 1076-1082, 81, **2003**
- [24] Lagugné Labarthe F. Freiberg S. Pellerin C. Pézolet M. Natansohn A. Rochon P. *Macromolecules*, 6815-6823, 33, **2000**.
- [25] Kurihara S. Nomiyama S. Nonaka T. *Chem. Mater.* 1992-1997, 13, **2001**.
- [26] Miyaura N. Suzuki A. *Chem Rev.* 2457-2483, 95, **1995**.
- [27] Grubbs R. H. Sukbok C. *Tetrahedron*, 4413-4450, 54, **1998**.
- [28] Fischer Th. Menzel H. Stumps J. *Supramolecular Sci.* 543-547, 4, **1997**.

- [29] Markava E. Justina D. Matisova G. Kaula I. *Supramolecular Sci.* 369-374, 4, **1997**.
- [30] Oudar J.L. Chemla D.S. *J. Chem. Phys.* 66, (**1977**), 2664.
- [31] Zyss J. Oudar J.L. *Phys. Rev. A*, 26, (**1982**) 2028
- [32] Oudar J.L. Zyss J. *Phys. Rev. A*, 26, (**1982**), 2016.
- [33] Cirák J. Toměčik P. Červeň I. *Supramolecular Sci*, 539-542, 4, **1997**.
- [34] Saremi F. Tiene B. *Supramolecular Sci*, 471-477, 4, **1997**.
- [35] Ivanov G.R. Petkova J.I. Okabe Y. Auki D. Takano H. Kawate H. Fujihira M. *Supramolecular Sci*, 549-557, 4, **1997**.
- [36] Zheng Y. Bhatt D. Dias F.B. Batty S.V. Tajbakhsh A. R. Richardson T. Wright P.V. Ungar G. *Supramolecular Sci*, 525-528, 4, **1997**.
- [37] Perova T.S. Kocot A. Vij J.K. *Supramolecular Sci*, 529-534, 4, **1997**.
- [38] Belal A.S. Salleh M.M. Yahaya M. *Supramolecular Sci*, 535-538, 4, **1997**.
- [39] Yuquan S. Jifeng S. Ling C. Ziyu Z. Xingfa F. et.al. *Thin Solids Films*, 280-283, 208, **1992**.
- [40] Dynarowicz-Łątka P. Dhanabalan A. Oliveira Jr. O.N. *Adv. Colloid and Interface Sci.* 221-293, 91, **2001**.
- [41] Palto S.P. Barniz M. I. Khavrichev V.A. Davydova N.N. Yudin S.G. *Thin Solid Films*, 167-173, 217, **1992**.
- [42] Zasadzinski, J.A.; Viswanathan, R.; Madsen, L.; Garnæs, J.; Schwartz, D.K. *Science*, 263, 1726-1733, **1994**.
- [43] Natansohn A, Rochon P. *Can.J.Chem.* 79, (**2001**), 1093-1100
- [44] Hugel T, Holland N.B, *Science*, 296, (**2002**), 1103
- [45] Lucarelli L, et.al. *Langmuir*, 16, (**2000**), 1102
- [46] Seki T. *Langmuir*, 18, (**2002**), 5462.
- [47] Becerril S. M. C, Rivera G. E. "Síntesis y Caracterización de nuevos Azo-Polímeros con espaciadores flexibles de dietilenglicol", tesis de licenciatura, México (**2004**)
- [48] Freimanis J. et.al. *Langmuir*, 10, (**1994**), 3311-3314.
- [49] Hui L. et.al. *Solid State Com.* 94, (**1995**), 731-733 Oliveira
- [50] Shen Y. *Thin Solid Films* 208, (**1992**), 280-283.
- [51] Dhanabalan A. Balogh D.T. Riul Jr A. Giacometti J.A. Oliveira Jr. O.N, *Thin Solid Films* 323 (**1998**) 257-264
- [52] Jiang X. Zhang X. Yuan J. Cheng G. Li Y. Huang Y. Du Z. *Thin Solid Films* 496, (**2006**), 595-600.
- [53] Rivera E. Carreón-Castro M.P. Rodríguez L. Cedillo G. Fomine S. Morales-Saavedra O. *Dyes and Pigments, articulo en impresión*, **2006**.
- [54] Menzel H. Weichart B, Schmidt A. Paul S, Knoll W. Stumpe J. Fischer T, *Langmuir* 10, (**1994**), 1926.
- [55] Ledoux I, Josse D Fremaux P Piel J-P Post G. Zyss J McLean T, Hann R.A. Gordon P.F. Allen S. *Thin Solid Films* 160, (**1988**) 217.

ABREVIATURAS

~	Aproximadamente
Å	Ángstrom ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
AFM	Microscopía de fuerza atómica
BAM	Microscopía de ángulo de Brewster
CHCl ₃	Cloroformo
cm	Centímetros
EtOH	Etanol
g	gramos
h	Horas
IR	Infrarrojo
Láser	Amplificación de luz por emisión estimulada de radiación
LB	Langmuir-Blodgett
M	Concentración Molar
m	metros
mg/mL	miligramos por mililitro
mL	miliLitros
mmol	milimol
mN/m	mili newtons por metro
nm	nanometros
°	Grados
°C	Grados centígrados
SHG	Generación del segundo armónico
THF	Tetrahidro furano
λ	Longitud de onda
μm	micrómetro
π	Enlace pi
Π	Presión superficial (mN/m)
σ	Enlace sigma