



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT DE
NUEVOS DENDRONES TIPO "OCTOPUS"**

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

I. Q. LUIS HERNÁNDEZ RAMÍREZ

TUTORA: DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO



MÉXICO, D.F

2008.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por haberme abierto las puertas, a su mundo de conocimientos dentro y fuera de las aulas.

Al Posgrado de Ciencia e Ingeniería en Materiales

Por haberme dado la oportunidad de adquirir el desarrollo profesional que ahora tengo y por sus enseñanzas académicas.

A mis sinodales:

Por su colaboración en la revisión de la presente tesis y por sus observaciones que lograron enriquecer este trabajo.

Al Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M

Por haberme dado la oportunidad de desarrollar este trabajo de tesis y por el apoyo para la obtención de recursos académicos y económicos.

Al Dr. Alejandro Frank, director del Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M

Por el apoyo para la realización de esta tesis.

A la DGAPA-UNAM

Por el apoyo económico para realizar esta tesis (Proyecto Num. IN-118808).

A la Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro

Por su apoyo incondicional, por darme la oportunidad de encontrar la actividad que me gusta dentro de sus proyectos y por brindarme su amistad.

Al Sr. Salvador Ham

Por su apoyo en la elaboración de dispositivos de vidrio.

A Martín Cruz (Unidad de cómputo)

Por su ayuda en la instalación de software necesario para la realización de esta tesis.

A la M. en Biblio. Magdalena Sierra Flores, coordinadora de la biblioteca del ICN y a la Pasante en Bib. María de la Luz Escamilla

Por su invaluable ayuda en la búsqueda bibliográfica.

Al Fís. Luis Flores de la Facultad de Ciencias, U.N.A.M

Por su ayuda y apoyo en la obtención de las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica

A mis amigos del Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M.

Por los momentos de convivencia y ayuda durante mi estancia en el Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M.

DEDICATORIAS

A Dios

Por prestarme la vida y haberme dado la oportunidad de llegar hasta aquí, quien ha estado conmigo en todo momento para apoyarme cuando me he encontrado con dificultades, además de mostrarme que no hay límites para alcanzar lo que se desea con anhelo.

A mis padres

Porque gracias a su cariño, guía y apoyo he logrado realizar uno de los deseos más grandes de mi vida, fruto del apoyo, amor y confianza que en mí depositaron. Gracias mamá por enseñarme que todo lo que deseo lo puedo alcanzar sin importar cuán lejos se vea o cuán difícil parezca, por el inmenso amor que me has demostrado, por el tiempo que me has dedicado y por los sabios consejos que me has dado.

A mis hermanos

Por estar hoy a mi lado, por apoyarme en el momento que los necesito y por demostrarme que ellos también han aprendido las lecciones de la vida y que cuentan con un afán de superación día con día.

A mis abuelitas

Por brindarme su cariño y apoyo cuando más lo he necesitado.

A mis tíos

Porque de alguna manera siempre me han apoyado.

A mis amigos

Por su amistad, por su apoyo incondicional, por haber coincidido en tiempo y espacio con mi vida que la han llenado de felicidad y aprendizaje en el momento que más los necesito y por compartir conmigo momentos gratos.

A mis profesores

Por haberme transmitido sus conocimientos y por enseñarme que la ciencia comparada con la realidad es pequeña y sin embargo es lo más preciado que tenemos.

RESUMEN

El interés continuo en desarrollar nuevos materiales π -conjugados ha sido impulsado por el descubrimiento de que éstos pueden ser usados como películas emisoras de luz en Diodos Electroluminiscentes (LED's). Ha habido un gran avance en la síntesis de dendrímeros lo que nos permite obtener moléculas grandes y complejas. Los dendrímeros π -conjugados son una clase de materiales orgánicos muy prometedores para la fabricación de LED's orgánicos. Estos pueden consistir de un núcleo conjugado emisor de luz, ramas conjugadas, y grupos terminales. Tales materiales diseñados de tal manera que el núcleo defina el color de la emisión de luz, los grupos terminales controlen las propiedades de procesamiento, y las ramas permiten la transferencia de carga al núcleo. Hay muchas ventajas potenciales de los dendrímeros sobre los compuestos de bajo peso molecular y polímeros. Primero, éstos nos ofrecen un cromóforo emisor de luz en forma de disolución procesable y da la oportunidad de optimizar las propiedades electrónicas y de procesamiento independientemente: el color de la emisión de luz puede ser controlado por la selección del núcleo, mientras los grupos terminales pueden ser seleccionados para controlar la solubilidad. Segundo, la arquitectura dendrímica proporciona una forma de controlar las interacciones entre moléculas: en polímeros de generación grandes es esto posible sólo en los grupos terminales y las ramas salientes, los cuales entran en contacto unos con otros. Esto puede solucionar problemas como agregación observadas en algunos polímeros y materiales de bajo peso molecular. Finalmente, las ramas pueden ser seleccionadas para tener una brecha de energía HOMO-LUMO amplia cerca de la superficie y más angosta cerca del núcleo como un embudo de carga y estados excitados hacia el núcleo, suministrando carga de manera similar a un LED multicapa.

En este trabajo, se muestran los avances en la síntesis de una nueva clase de dendrones π -conjugados para la fabricación de LED's basados en estructuras de oligo-para-fenilenvinileno (OPV), el efecto del número de la generación sobre las

propiedades fotofísicas y electroluminiscentes, así como su incorporación en películas de Langmuir-Blodgett (LB).

ABSTRACT

New kind of dendrons type “octopus”, have been synthesized to study the influence of long alkyl side chains and hydrophilic head on the organization behavior of film at the air-water interface and multilayer formation obtained by Langmuir-Blodgett technique.

The π -A isotherm, hysteresis, BAM and film stability are used to characterize the behavior of a monolayer film at the air-water interface. AFM, UV-Visible spectra and FTIR are applied to study the conformation and orientation of the dendrons kind “octopus” molecules in multilayer organization. New dendrons kind “octopus” are apt to for a stable and transferable monolayer film.

The adjacent conjugated main chains of dendrons kind octopus in LB films are aligned in side by side parallel fashion and packed with the plane of π system approximately to the layer plane (H aggregate structure)

ABREVIATURAS

Å ²	Ángstrom al cuadrado (1×10^{-20} metros)
A	Analizador Óptico
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
ATR	Reflectancia Total Atenuada
BAM	Microscopía de Ángulo de Brewster
CCD	Dispositivo de Acoplamiento de Carga
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
G0	Dendrón de Generación Cero
G1	Dendrón de Generación Uno
He-Ne	Helio-Neón
HPLC	Funcionamiento Alto en Cromatografía Líquida
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
Uv-Vis	Ultravioleta y Visible
L	Fase Líquida
Laser	Amplificación de Luz por emisión estimulada de radiación
LB	Langmuir-Blodgett
L-G	Líquido-Gas
mN/m	Milínewton por metro (1×10^{-3} Newtons)
mW	miliwatts (1×10^{-3} watts)
mm	Milímetros (1×10^{-3} metros)
µm	micrometros (1×10^{-6} metros)

n	Índice de refracción
nm	nanómetros (1×10^{-9} metros)
OLED	Diodo Electroluminiscente Orgánico
P	polarizador óptico
RT	Razón de Transferencia
T	Temperatura
X	Depósito que se realiza al sumergir el sustrato
Y	Depósito que se realiza al sumergir y extraer el sustrato
Z	Depósito que se realiza al extraer el sustrato
Π	Presión superficial
Θ	Ángulo de Brewster

ÍNDICE

	Pág.
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos.....	3
CAPITULO 2 GENERALIDADES	
2.1. Dendrímeros y dendrones	3
2.1.1. Métodos de síntesis de dendrímeros y dendrones	6
2.1.2. Aplicaciones de los dendrímeros	8
2.2. Técnicas de caracterización de los dendrones	9
2.2.1. Monocapas de Langmuir	11
2.2.2. Isoterma presión superficial-área(Γ - A).....	12
2.2.3. Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM).....	13
2.2.3.1. Componentes del Microscopio de Ángulo de Brewster.	16
2.2.4.. Técnica de Langmuir-Blodgett	17
2.2.5. Tipos de depósitos	18
2.2.6. Películas de Langmuir-Blodgett (LB)	19
2.3. Caracterización para películas de Langmuir-Blodgett (LB)	20
2.3.1. Espectroscopía de Absorción Ultravioleta y visible	20
2.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	22

ÍNDICE

CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Esquema de síntesis de los dendrones	30
3.2. Obtención de las isothermas de los dendrones.....	33
3.3. Obtención de imágenes por BAM.....	36
3.4. Obtención de multicapas LB.....	38
3.5. Caracterización de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.....	40

CAPITULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Comparación de imágenes obtenidas por BAM.....	42
4.2. Curvas de Histéresis	50
4.3. Películas de Langmuir-Blodgett	
4.3.1 Razón de transferencia.....	51
4.3.2. Espectroscopía UV-Visible.....	52
4.3.4 Generación de Segundo Armónico (SHG)	54
4.3.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	57

CAPITULO 5 CONCLUSIONES

5.1. Conclusiones.....	58
------------------------	----

APÉNDICE

Apéndice A. Termodinámica de superficie	61
---	----

BIBLIOGRAFÍA	66
---------------------	-----------

Introducción y Objetivos

1.1 Introducción

Actualmente existe un gran interés en la obtención de nuevos materiales dendriméricos, ya que se ha hecho poco dentro de esta gama de moléculas.

Los dendrones tipo “octopus” son compuestos constituidos por segmentos mesogénicos (rígidos) y espaciadores alifáticos, ya que no poseen cadenas alifáticas que faciliten su disolución sino grupos rígidos en la periferia, lo cual los hace compuestos especialmente distintos de los dendrímeros derivados de poli(bencil éter).

Los dendrones tipo “octopus” en tanto compuestos que contienen grupos funcionales rígidos en su exterior, están conectados con el interior, que también contiene grupos rígidos, por medio de cadenas flexibles que contienen muchos átomos de carbono, los cuáles pueden dar lugar o no, a compuestos tipo cristal líquido, dependiendo tanto del grupo rígido que se introduzca, como del largo de la cadena hidrocarbonada que se introduzca.

El estudio de las dendrones resulta interesante para la ciencia de los materiales y la tecnología, ya que permite el estudio del comportamiento de las monocapas formadas y así poder emplear la técnica de Langmuir-Blodgett, la cual implica la formación de una monocapa sobre la superficie del agua y la posterior transferencia a un sustrato sólido, para finalmente obtener películas delgadas activas con una controlable arquitectura que permita la aplicación de dichas moléculas en dispositivos eléctricos y ópticos.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La preparación de multicapas con este tipo de dendrones, es un método que puede lograr un gran alcance tecnológico para obtener materiales con nuevas propiedades optoelectrónicas, debido a que se puede aplicar directamente en la obtención de Diodos Electroluminiscentes (LED's), gracias al ordenamiento molecular y a la organización entre capas.

En el presente trabajo se realizó la caracterización de los dendrones tipo "octopus" compuestos previamente sintetizados, para visualizar la estabilidad de las monocapas formadas y la posterior formación de multicapas al preparar películas de Langmuir-Blodgett.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.2 Objetivos

- Estudiar las generaciones cero y primera de los dendrones tipo “octopus” por la técnica de Langmuir-Blodgett (LB), estableciendo la importancia de la longitud de la cadena.
- Caracterizar por Microscopia de Ángulo de Brewster (BAM) las monocapas de Langmuir de los cuatro dendrones tipo “octopus”
- Caracterizar las películas LB obtenidas empleando las técnicas de: Espectroscopia UV-Visible, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Generalidades

2.1. Dendrímeros y dendrones

Los dendrímeros son macromoléculas tridimensionales de construcción arborescente⁴. También son conocidos como árboles moleculares o polímeros en cascada, como se observa en la figura 2.1.

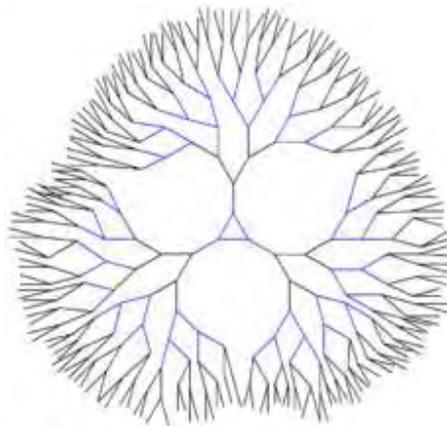


Figura 2.1. Arquitectura de un dendrímero

La generación dendrímica se determina por el número de puntos de ramificación que tiene el dendrón en su estructura. Cada una de las ramas que crece a partir del núcleo se denomina dendrón⁴. En la figura 2.2 se ilustra la estructura de un dendrón.

GENERALIDADES



Figura 2.2. Arquitectura de un dendrón

Los dendrímeros y los dendrones son los tipos de moléculas hiper-ramificadas que existen en la actualidad, debido a que poseen una arquitectura molecular bien definida, lo cual propicia que tenga muchas aplicaciones. Los dendrímeros representan elementos clave en el desarrollo ulterior de la Química macromolecular¹.

A diferencia de los polímeros lineales, los dendrímeros son compuestos hiper-ramificados, fractales, de forma tridimensional y de topología definida, lo cual implica que poseen una nanoestructura precisa debido a que se forman mediante un método iterativo de síntesis que permite el control exacto sobre el número de ramificaciones, de tal manera que el número de pasos sintéticos determina su tamaño exacto².

La arquitectura tridimensional de los polímeros consta de tres componentes: núcleo, ramas y grupos terminales¹².

En la figura 2.3 se describe un dendrímero típico, en el que se pueden distinguir el núcleo, del cual emergen las ramas, el nudo en el cual se separan las ramas y los grupos terminales.

GENERALIDADES

ramas y la obtención de materiales monodispersos, es decir, con todas las moléculas de exactamente el mismo peso molecular, estructura y dimensiones.

Estas características las diferencian de las llamadas moléculas hiperramificadas o de los polímeros convencionales.

La síntesis de dendrímeros involucra estrategias o rutas de ensamblaje jerárquico que requiere los siguientes componentes de construcción:

Núcleos: Monómeros \longrightarrow Ramas unidad \longrightarrow Dendrones \longrightarrow Dendrímeros

Los dendrímeros se construyen etapa por etapa mediante la repetición de una secuencia de reacciones que permiten la multiplicación del número de unidades repetitivas y funciones terminales, existiendo dos metodologías básicas: La convergente y la divergente.

El método convergente consiste en hacer crecer por separado los diferentes dendrones, para posteriormente incorporarlos al núcleo⁴.

En el método divergente empieza la construcción a partir del núcleo al cual se le unen un número dado de ramas. En la siguiente etapa, se funcionalizan los extremos de las ramas para posibilitar su crecimiento. Se unen nuevas ramas cuyos extremos se funcionalizan y así se continúa progresivamente hasta la generación deseada.

En la figura 2.4 se ilustra un ejemplo de construcción divergente, en la que puede observarse como la construcción de una nueva generación exige dos pasos:

GENERALIDADES

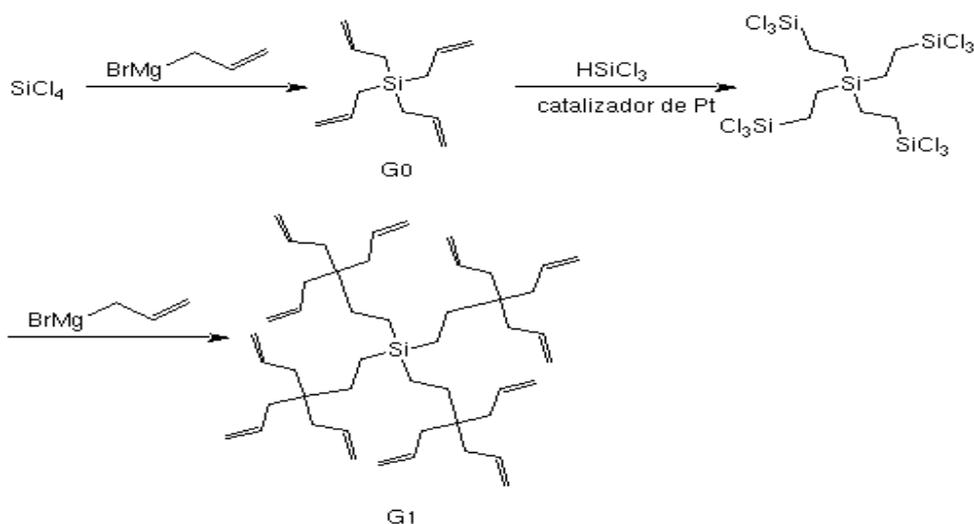


Figura 2.4. Construcción divergente de un dendrímoro.

Mientras en el método divergente se hace crecer el dendrímoro desde dentro hacia fuera, en el método convergente el dendrímoro crece desde fuera hacia dentro.

2.1.2. Aplicaciones de los dendrímoros

Los primeros experimentos sugieren que los dendrímoros tienen ventajas significativas en electrónica sobre los polímeros existentes. La investigación de *IBM* sugiere que los dendrímoros pueden usarse para crear materiales dieléctricos, los cuales pueden conducir a alterar el comportamiento de los semiconductores.

Dependiendo de la parte central del dendrímoro, este puede tener de 3 a 8 o más ramas, siendo 3 y 4 lo más común. Hay un amplio número de moléculas las cuales pueden ser usadas como núcleos. Se ha sugerido que los dendrímoros podrían exhibir propiedades catalíticas. El reciente desarrollo de los dendrímoros estructuralmente controlados permite un amplio alcance en las funciones de las macromoléculas⁶.

GENERALIDADES

Otra sugerencia es su uso para la comercialización de fármacos. La naturaleza de 'lego-estructura' de tales moléculas puede ser usada para la ingeniería y para optimizar sus estructuras para necesidades específicas.

También cabe mencionar que los dendrímeros tienen aplicaciones en la tecnología de los OLED's (Organic Light Emitting Diodes), o diodos orgánicos emisores de luz. Un OLED consiste en una capa de material orgánico luminiscente situado entre dos electrodos; debido a la obtención en forma de película permite que se aplique sobre cualquier superficie como si fuera pintura. Esta tecnología permite ahorro de energía.

2.2. Técnicas de caracterización de los dendrones

Técnicas	Información obtenida
Isoterma presión superficial -área.	Proporciona información sobre la formación de la monocapa, el área molecular, las fases de la monocapa, el colapso de la monocapa, la compresión de la monocapa, la interacción de especies en la subfase con la monocapa y la estabilidad de la monocapa.
Isoterma potencial superficial -área	Permite visualizar la orientación de los dipolos moleculares, grupos moleculares en las primeras etapas de compresión, agregación, secuencia de reacciones químicas/fotoquímicas, interacción de especies de la subfase con la monocapa.
Medida de la conductancia	Permite observar la Interacción intermolecular del grupo cabeza, puentes de H, protón libre, interacción entre los grupos cabeza en las primeras etapas.
Medida del desplazamiento de corriente de Maxwell	Permite ver el curso de la reacción fotoquímica y la agregación,
Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM)	Permite observar rasgos morfológicos, la formación de dominios, agregación, fases de la monocapa, fase coexistente, colapso de la monocapa y el diagrama de fase π -T.
Microscopía de fluorescencia	Formación de dominios, fases y sus fases coexistentes.

Tabla 2.1. Técnicas de caracterización de las películas de Langmuir (L)⁷.

GENERALIDADES

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

Tabla 2.2. Técnicas de caracterización de las películas de Langmuir-Blodgett (LB)⁷.

2.2.1. Monocapas de Langmuir

Las monocapas de Langmuir se forman cuando una disolución de moléculas anfifílicas, insolubles en agua, se esparcen con un disolvente en la superficie del agua. Cuando el disolvente se evapora, queda solo una membrana monomolecular formada por las moléculas de interés.

Las moléculas en una solución están sujetas a fuerzas de atracción; en la mayor parte de esa solución las fuerzas son iguales. Sin embargo en una interfase las fuerzas son diferentes y el efecto provocado es forzar las moléculas en la periferia en la mayor parte de la solución⁹. Este efecto provoca aumento en la tensión superficial.

La tensión superficial puede ser definida como el trabajo requerido para expandir la superficie isotérmicamente por unidad de área. La tendencia de las moléculas en la superficie activa es acumularse en interfases en favor de la expansión de la interface y así baja más la tensión superficial. Tal comportamiento hace posible controlar la presión superficial como una función del área ocupada por molécula si el número de moléculas depositadas sobre la superficie es conocido.

Las características de una monocapa sobre la superficie del agua son estudiadas por un medidor de cambios en la tensión superficial después de comprimir la monocapa. La reducción de la tensión superficial es conocida como la presión superficial. Las lecturas de presión son hechas por promedios a través de un plato de Wilhelmy, es decir una placa suspendida por la interface aire-agua apegada a una microbalanza.

La presión superficial denotada por la letra griega pi (π), para una superficie plana en el equilibrio, esta dada por la relación:

$$\pi = \gamma - \gamma_0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

GENERALIDADES

Donde:

π es la presión superficial

γ es la tensión superficial en la ausencia de una monocapa

γ_0 es la tensión superficial con la monocapa presente

La tensión superficial del agua es de 73 mN/m a 20°C y 1 atmósfera de presión¹¹.

La subfase mas usada para el estudio de las monocapas es agua ultrapura, desionizada mediante el sistema Millipore⁸ debido a que los compuestos, en específico los dendrones tienen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica, entonces la parte hidrofílica se adhiere al grupo polar del agua y la parte hidrofóbica da a lugar al ordenamiento de las moléculas observado por BAM.

2.2.2. Isotherma presión superficial-área (π - A)

La gráfica de la presión superficial contra el área ocupada por molécula es conocida como una isoterma presión superficial-área (π - A), se denomina isoterma porque la compresión es realizada a temperatura constante.

La descripción característica de una monocapa insoluble esta en términos de la curva presión superficial-área, la relación entre la presión superficial observada y el área ocupada por las moléculas de la monocapa sobre la superficie de la subfase⁹.

La determinación de las isotermas constituye la técnica básica para caracterizar las monocapas de Langmuir⁸, dicha técnica proporciona información de la formación, de las fases y de la estabilidad de la monocapa, del área molecular y del colapso de la monocapa. En la figura 2.5 se muestra el esquema de una isoterma para el ácido esteárico.

GENERALIDADES

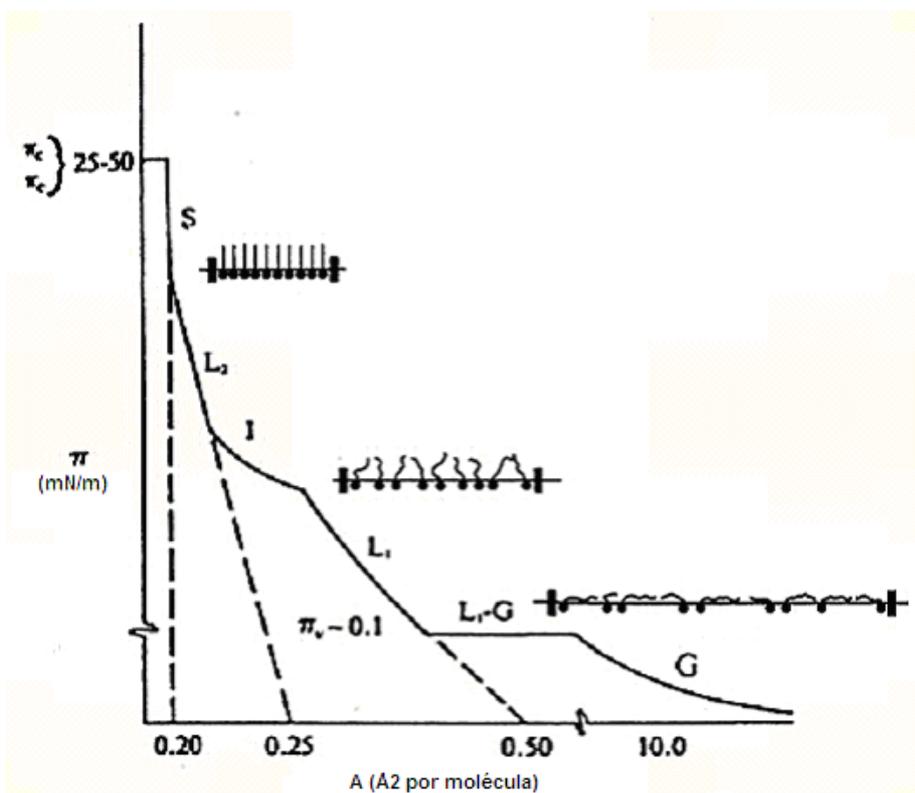


Figura 2.5. Esquema de una isoterma π -A que muestre las transiciones de fase de una monocapa de ácido esteárico durante la compresión¹⁰.

2.2.3. Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM)

La Microscopía de Ángulo de Brewster (o BAM, de las siglas inglesas) es una técnica óptica que permite la observación de películas formadas sobre la superficie de un líquido, aún siendo de dimensiones nanométricas. Su uso es frecuente en el estudio de las películas de Langmuir, formadas por la expansión de las moléculas de una sustancia orgánica sobre agua¹³.

Es una técnica nueva que muestra la observación directa de las monocapas sobre la interfase agua-aire. Esta técnica es sensible a la densidad superficial y a la anisotropía de fase en las monocapas, donde la reflectividad de una interfase planar entre dos medios depende de la polarización de la luz incidente y del ángulo de incidencia. Para una interfase de Fresnel, es decir, una interfase donde el índice de refracción presenta cambios grandes y para una polarización donde el campo

GENERALIDADES

eléctrico esta en el plano de incidencia, la reflectividad desaparece en el ángulo Brewster.

La ley de Snell permite calcular el ángulo de incidencia o refracción (θ_1 ó θ_2), conociendo los índices de refracción (n_1 y n_2), dicha ley indica que la razón del seno del ángulo incidencia con respecto al seno del ángulo de refracción es igual a la razón de la velocidad de la luz en el medio incidente con respecto con respecto a la velocidad de la luz en el medio de refracción¹⁴.

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2 \dots\dots\dots (2)$$

El ángulo Brewster se puede determinar empleando la ecuación derivada de las leyes de Fresnel para la reflexión-refracción para un rayo de luz que viaja a través del aire

$$n = \text{sen} \theta_i / \text{sen} \theta_r = \tan \theta_i \dots\dots\dots (3)$$

Donde:

n es el índice de refracción del medio donde la luz es reflejada

θ_i es el ángulo de incidencia

θ_r es el ángulo de refracción

Para el agua el índice de refracción (n) es 1.33, para el diamante 2.42, y los ángulos críticos son 53.1° y 67.5° respectivamente ¹⁴.

GENERALIDADES

Para una interfase real la intensidad de luz reflejada tiene un mínimo en el ángulo Brewster, pero no desaparece. Sin embargo la intensidad reflejada en el ángulo Brewster depende fuertemente de las propiedades interfaciales y es particularmente sensible a las monocapas en la interfase. La reflectividad de la interfase real en el ángulo Brewster para la polarización mencionada tiene tres orígenes. El espesor de la interfase, la rugosidad de la interfase real y la anisotropía de la monocapa.

En la figura 2.6 se muestra un esquema del Microscopio de Ángulo de Brewster. La interfase esta iluminada a la incidencia Brewster (53.1°) con un haz de láser polarizado de Helio-Neón, donde el haz reflejado es recibido por un microscopio y el haz es analizado por un analizador de polarización y recibido por una video cámara CCD para desarrollar una imagen de la monocapa.

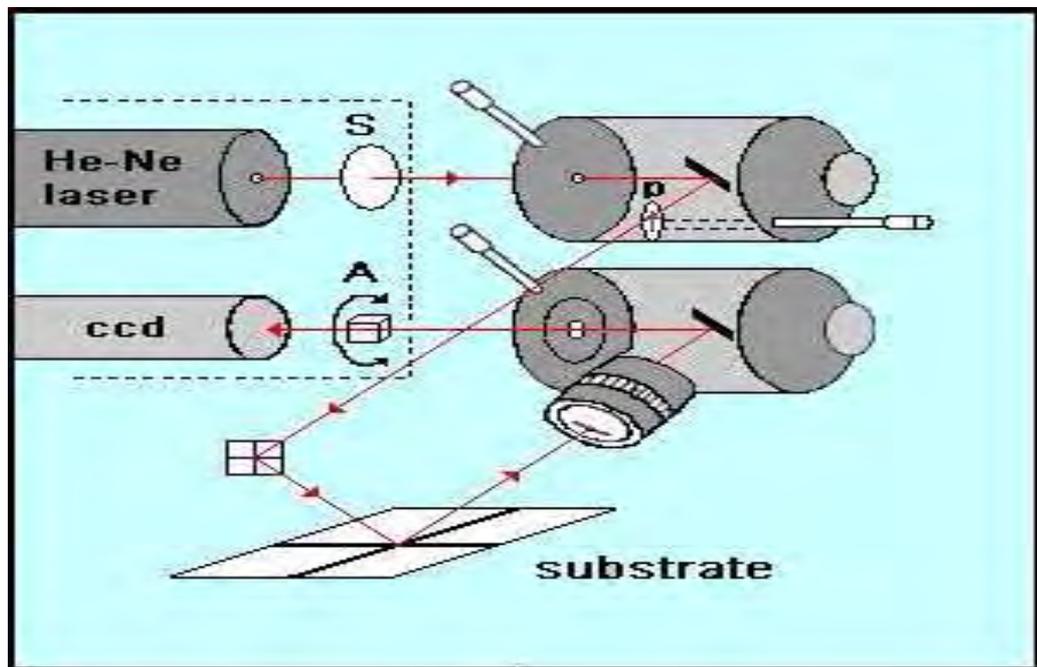


Figura 2.6. Esquema del Microscopio de Ángulo de Brewster.

2.2.3.1. Componentes del Microscopio de Ángulo de Brewster

Imágenes

- Estándar (IR-sensitivo) CCD.
- Buena Calidad óptica.
- Objetivos : $f \sim (25-50 \text{ mm})$.

Fuente de luz

- Intensidad ($>25\text{mW}$) y monocromático.
- Colimado (Haz paralelo).
- Polarizada linealmente (buena calidad).
- Dimensiones ($1-5 \text{ mm}^2$).

Gas laser: caro, voluminoso, pero de excelente calidad.

Diodo laser: Barato (650-690 nm, 25-50 mW), pequeño.

2.2.4. Técnica de Langmuir-Blodgett (LB)

La Técnica LB es única la cual permite que puedan ser transferidas monocapas a sustratos hidrofílicos como vidrio o cuarzo, entre otros; partiendo de una monocapa previamente depositada sobre una cuba de Langmuir que contiene una subfase, que es agua desionizada a través de un sistema milipore, dicha cuba esta hecha a base de un material hidrofóbico (teflón), que cuenta con unas barrera móviles fabricadas también de teflón mediante las cuales se controla el área y por medio de una electrobalanza que contiene un plato de Wilhelmy, se controla la presión que ejerce la monocapa formada en la interfase agua-aire⁸.

En la figura 2.7 se observa el esquema del montaje de una cuba de Langmuir con pozo con los elementos necesarios que se requieren en la técnica de Langmuir-Blodgett.

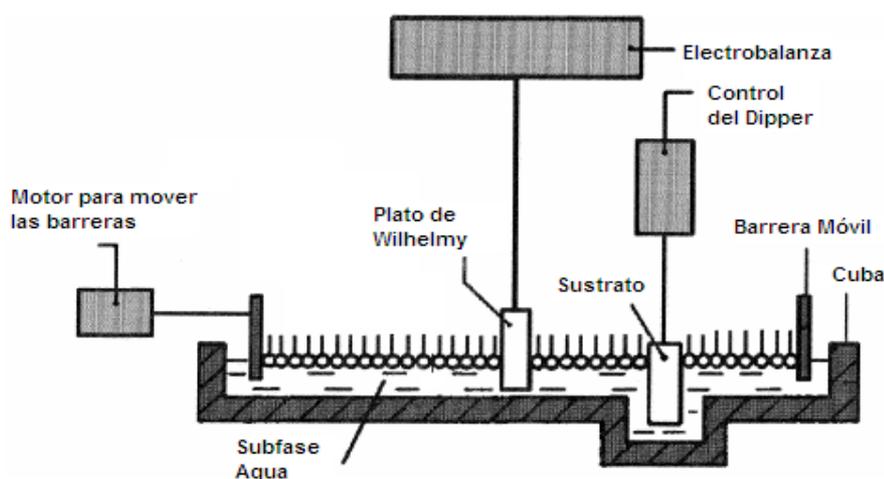


Figura 2.7. Representación esquemática de la cuba de Langmuir que incluye el Plato de Wilhelmy, 2 barrera móviles, un sustrato y un dipper empleado para transferir las monocapas

2.2.5. Tipos de depósitos

Los depósitos pueden ser de tres tipos: Del tipo X sustrato hidrofóbico, es decir, transferencia solo durante la inserción; del tipo Y sustrato hidrofílico o hidrofóbico, es decir, transferencia durante la inserción y extracción del sustrato, del tipo Z sustrato hidrofílico, el cual implica transferencia solamente durante la extracción; como se muestra en la figura 2.8⁷.

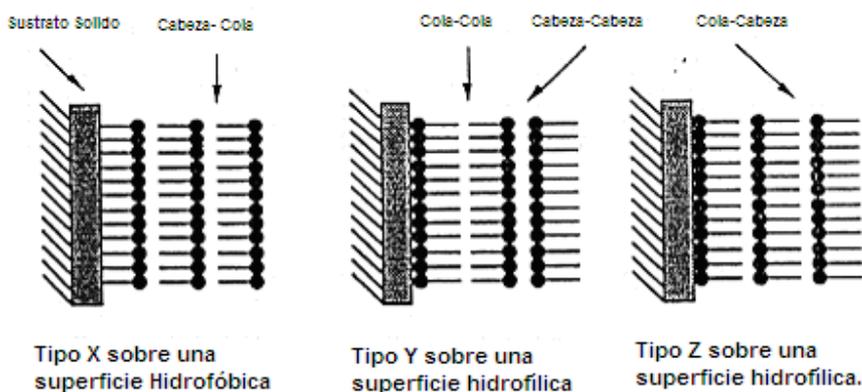


Figura 2.8. Tipos de depósitos

En condiciones óptimas, la monocapa puede ser transferida sobre un soporte sólido hidrofílico ó hidrofóbico por el método de sumergido vertical, como se muestra en la figura 2.9.

Una buena medida de cómo una monocapa se ha transferido a un sustrato es Razón de Transferencia¹⁵, dado por la ecuación 4. Para un proceso de transferencia ideal, la razón de transferencia (RT) debe ser 1.

La Razón de transferencia esta definida como se indica a continuación:

$$RT = \frac{\text{Área de la monocapa desplazada de la subfase a presión constante}}{\text{Área del sustrato sumergido en la subfase.}} \dots (4)$$

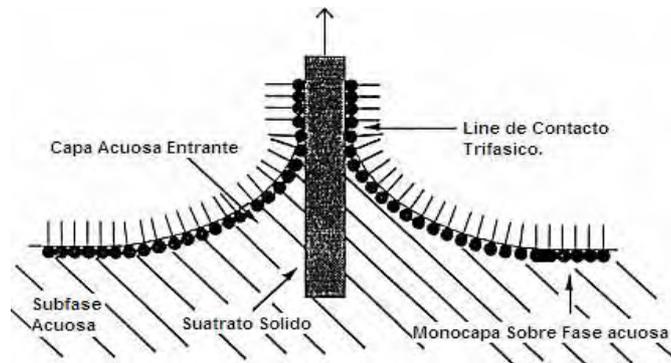


Figura 2.9. Esquema de un depósito de una monocapa sobre un sustrato hidrofílico

2.2.6. Películas de Langmuir-Blodgett (LB)

Las películas Langmuir-Blodgett (LB), se forman cuando las monocapas de Langmuir se transfieren de la interfase aire-agua a un sustrato sólido, como se observa en la figura 2.10

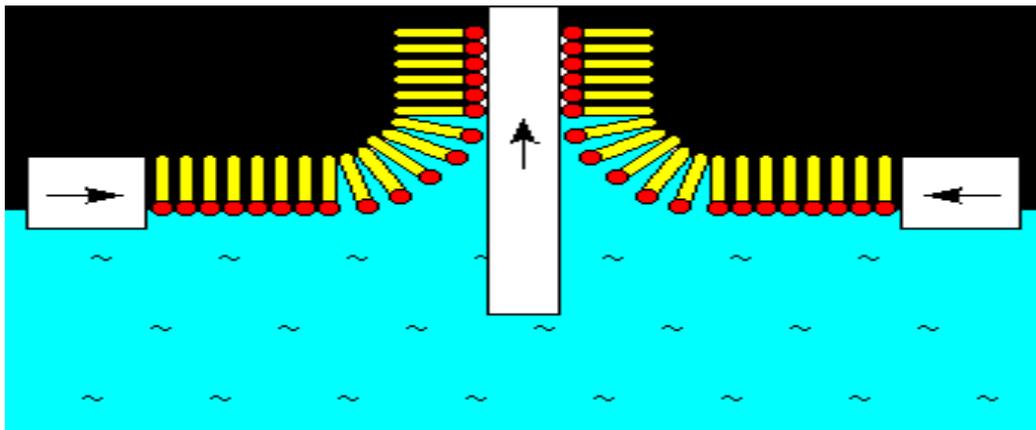


Figura 2.10. Formación de una película LB

GENERALIDADES

Las películas LB son sistemas moleculares interesantes caracterizados por el espesor controlable y ultradelgado y alto grado de alineamiento de las moléculas⁵.

Las películas de Langmuir-Blodgett (LB), son de mucho interés desde el punto de vista biológico y tecnológico. Por ejemplo, las películas LB han sido utilizadas como membranas modelo para tratar de entender mecanismos de transferencia de medicamentos a través de ella. También, existe la posibilidad de que las películas LB jueguen un papel muy importante en el desarrollo de nuevas tecnologías, relacionadas con electrónica molecular, materiales ópticos no lineales, sensores y transductores, películas protectoras, lubricación, etc.

2.3. Caracterización para películas de Langmuir-Blodgett (LB)

La caracterización se utiliza para conocer la estructura y la estabilidad de un dendrímero, además permite seleccionar las condiciones más adecuadas de uso y en cuanto a la investigación se refiere, permite verificar y explicar resultados obtenidos en la experimentación.

2.3.1. Espectroscopia de Absorción ultravioleta y visible

La radiación ultravioleta es la radiación electromagnética cuyas longitudes de onda van aproximadamente desde los 400 nm, el límite de la luz violeta, hasta los 15 nm, donde empiezan los rayos X. La radiación ultravioleta puede producirse artificialmente mediante lámparas de arco; la de origen natural proviene principalmente del Sol.

Las longitudes de onda de la luz UV absorbida por una molécula son determinadas por las diferencias de energía de los electrones entre orbitales en una molécula²³.

GENERALIDADES

La longitud de onda de la luz ultravioleta es menor a 0.00004 centímetros, en consecuencia su frecuencia y energía son altas; sin embargo, no traspasa los vidrios naturales.

La radiación ultravioleta puede ser dañina para los seres vivos, sobre todo cuando su longitud de onda es baja. La radiación ultravioleta con longitudes de onda inferiores a 300 nm se emplea para esterilizar superficies porque mata a las bacterias y los virus.

En los seres humanos, la exposición a radiación ultravioleta de longitudes de onda inferiores a los 310 nm puede producir quemaduras; la exposición prolongada durante varios años puede provocar cáncer de piel.

La atmósfera terrestre protege a los organismos vivos de la radiación ultravioleta del Sol. Si toda la radiación ultravioleta procedente del Sol llegara a la superficie de la Tierra, acabaría probablemente con la mayor parte de la vida en el planeta.

Afortunadamente, la capa de ozono de la atmósfera absorbe casi toda la radiación ultravioleta de baja longitud de onda y gran parte de la de alta longitud de onda. Sin embargo, la radiación ultravioleta no sólo tiene efectos perniciosos; gran parte de la vitamina D que las personas y los animales necesitan para mantenerse sanos se produce cuando la piel es irradiada por rayos ultravioleta.

Muchas sustancias se comportan de forma distinta cuando se las expone a luz ultravioleta que cuando se las expone a luz visible. Por ejemplo, algunos minerales, colorantes, vitaminas, aceites naturales y otros productos se vuelven fluorescentes en presencia de luz ultravioleta, es decir, parecen brillar. Las moléculas de esas sustancias absorben la radiación ultravioleta invisible, adquieren energía, y se desprenden del exceso de energía emitiendo luz visible.

GENERALIDADES

Toda radiación viene caracterizada por una longitud de onda (λ), una frecuencia (ν), la constante de Planck (h), la constante de la velocidad de la luz (c) y la energía (E), siendo la relación existente entre ellas: $E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$. Como se muestra en la figura 2.11.

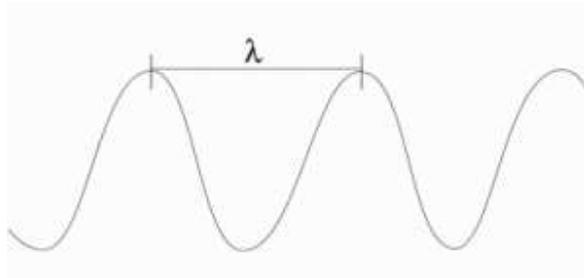


Figura 2.11. Longitud de onda (λ)

2.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía de Fuerza Atómica (o AFM de las siglas en inglés), permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar, mediante una sonda con punta de radio nanométrico rastreando a cierta distancia la superficie de un material. La micropalanca de la sonda se flexiona hacia arriba o hacia abajo, dependiendo las fuerzas existentes entre la muestra y la punta. Ésta deflexión se transforma en una señal eléctrica que procesada convenientemente nos da información topográfica de la zona rastreada.

GENERALIDADES

Permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar, mediante una aguja minúscula (de 5 nanómetros) llamada cantilever, que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza de los átomos del material. La punta está adherida a una barra flexible o cantilever, como se ilustra en la figura 2.12.

La Microscopía de Fuerza Atómica también permite investigar la rigidez y propiedades de adhesión de auto-ensamblaje de la monocapa del dendrímero¹⁷.

La ventaja que presenta la Microscopía de Fuerza Atómica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma.

La técnica es muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen que informan sobre propiedades funcionales tales como la conductividad eléctrica, el magnetismo o la respuesta de un material a un campo eléctrico.

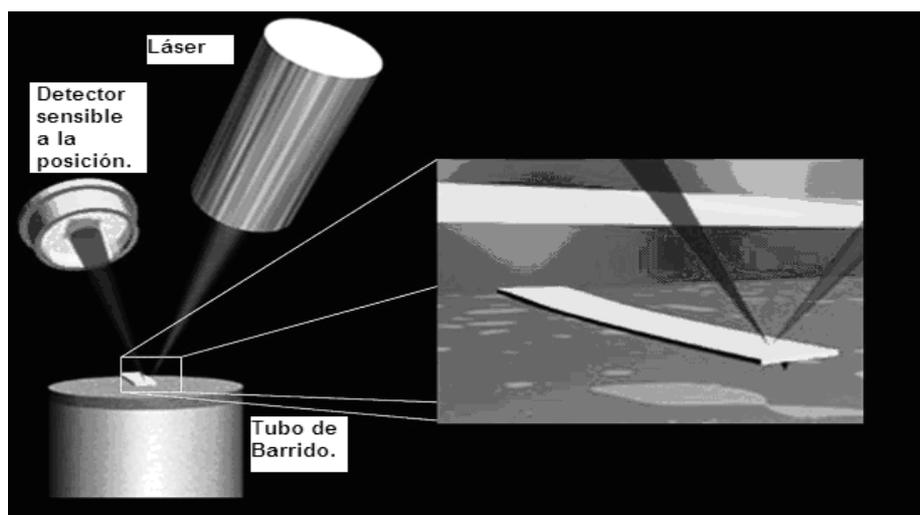


Figura 2.12. Esquema que muestra la punta del Microscopio de Fuerza Atómica

GENERALIDADES

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) es hoy en día una herramienta muy usada para el estudio de la morfología de superficies de materiales.^{16, 18, 19} De manera específica es muy útil en el estudio de superficies de películas delgadas. Dentro del estudio morfológico se incluyen estudios de formación de granos^{25, 26} estudios de rugosidad superficial^{27,28,29} y rugosidad de superficies límites entre dos películas unidas en forma de multicapas. De esta manera, la aplicabilidad de esta técnica ha llevado a un desarrollo acelerado de la física de superficies y ha permitido la confrontación de estudios experimentales y teóricos.

Estas técnicas están respaldadas por numerosas investigaciones las cuales garantizan que la información obtenida es realmente confiable. Así, se han llevado a cabo estudios sobre la interacción en el sistema punta-superficie y la influencia de la punta en las medidas de rugosidad^{28,30}.

Algunos estudios han sido encaminados a determinar la geometría de la punta, a partir de los datos obtenidos de imágenes de superficies de calibración, es decir, superficies con morfología conocida^{31,32}.

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

Sistema de exploración.

Uno de las componentes más importante es el escáner, dependiendo del diseño individual de cada equipo, la muestra puede ser movable o fija. Para conseguir la precisión deseada, se utiliza un escáner de tubo piezoeléctrico y puede ser controlado para proporcionar movimientos del orden de ángstrom.

GENERALIDADES

Punta.

Otro componente clave en el sistema es la punta. Este puede estar estacionario o tener movimiento sobre la muestra. Este componente se observa en la Figura 2.13.

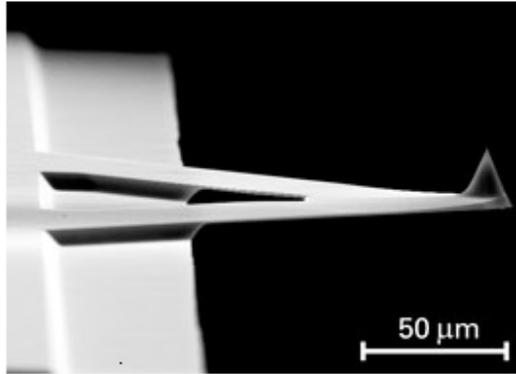


Figura 2.13. Ensamble Cantilever-Punta

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

Sensor de movimiento de la punta o fotodetector

Esta unidad detecta las fuerzas entre la punta y la muestra. Dependiendo del movimiento del reflejo del láser en las diferentes zonas de fotodetector (que normalmente se divide en 4 cuadrantes) se puede obtener información de la topografía y alguna otra propiedad mecánica de la superficie.

GENERALIDADES

Controlador electrónico

Esta unidad provee la comunicación entre la computadora, el sistema de escaneo y el sensor de movimiento de la punta. Contiene un sistema de control de la retroalimentación para mantener constante la fuerza entre la punta y la muestra para realizar cualquiera de los dos tipos de barrido típicos de microscopio.

Aislante del ruido /vibraciones.

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

Procesador de datos.

Los parámetros que determinan las condiciones de barrido así como muestran la imagen que se obtiene como resultado de la exploración de la punta sobre la muestra se hacen a través de una computadora. Posteriormente, esta misma permite el procesamiento de la información así como el cálculo estadístico de los valores de altura y rugosidades de la imagen topográfica de la superficie.

Principio de Funcionamiento de AFM

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

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

GENERALIDADES

con un cristal de forma piramidal y cuya deflexión y/o torsión va a ser proporcional a la fuerza neta de la interacción.

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

1. Deflexión longitudinal
2. Torsión longitudinal
3. Torsión transversal

Se asume, que cualquier deformación que sufre el cantilever, es el resultado de la combinación de estas deformaciones fundamentales, como se observan en la figura 2.15. En el cabezote del microscopio se encuentra el sistema óptico de detección de la deflexión en el cantilever, dicho sistema se observa en la figura 2.14.

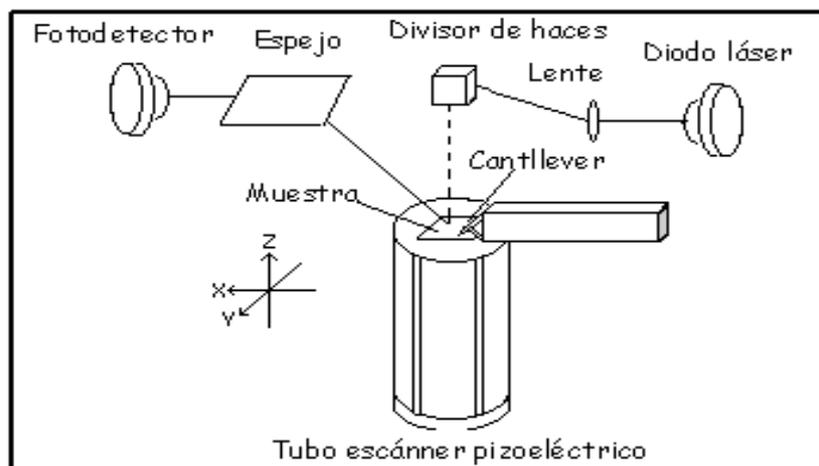


Figura 2.14. Partes del sistema óptico del Microscopio de Fuerza Atómica

GENERALIDADES

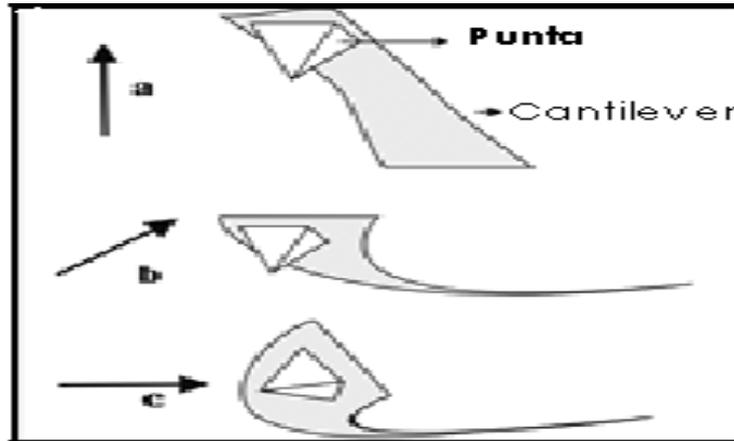


Figura 2.15. Deformaciones del cantilever

Deformaciones fundamentales del cantilever:

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

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

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

GENERALIDADES

La flexión longitudinal es la respuesta a las fuerzas de atracción y repulsión de las interacciones moleculares y atómicas normales a la superficie y en consecuencia el cantilever se flexiona en forma atractiva o repulsiva hacia la superficie de la muestra, como se observa en la figura 2.16. Este tipo de respuesta del cantilever depende de la distancia entre los átomos inter actuantes y de manera general proporciona la morfología de la superficie.

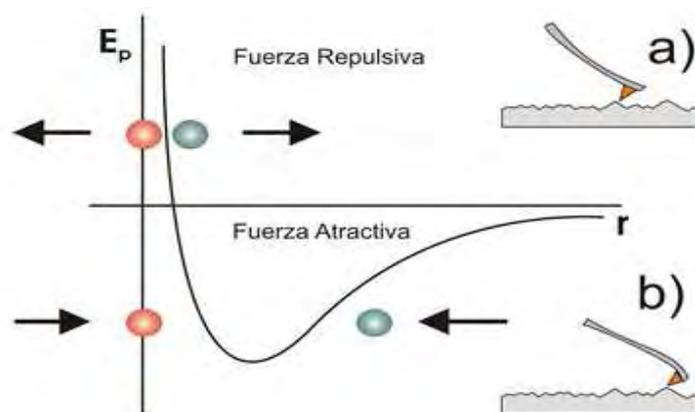


Figura 2.16. Fuerza de interacción entre átomos de la punta y la muestra.

La zona (b) en la figura 2.16 indica el caso atractivo, mientras una distancia menor (a) indica el caso de fuerzas repulsivas. Respecto a la respuesta del cantilever existen dos modos básicos de operación, el primero llamado *de contacto*, en el cual la punta realiza un barrido sobre la superficie y resulta en un desgaste mayor de la punta.

El segundo modo es el de no-contacto, el cual no es nocivo para la superficie y en general, el cantilever es atraído a la superficie sin un contacto directo.

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

Desarrollo Experimental

3.1. Esquema de síntesis de los dendrones

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran los esquemas de síntesis de los dendrones empleados²⁰.

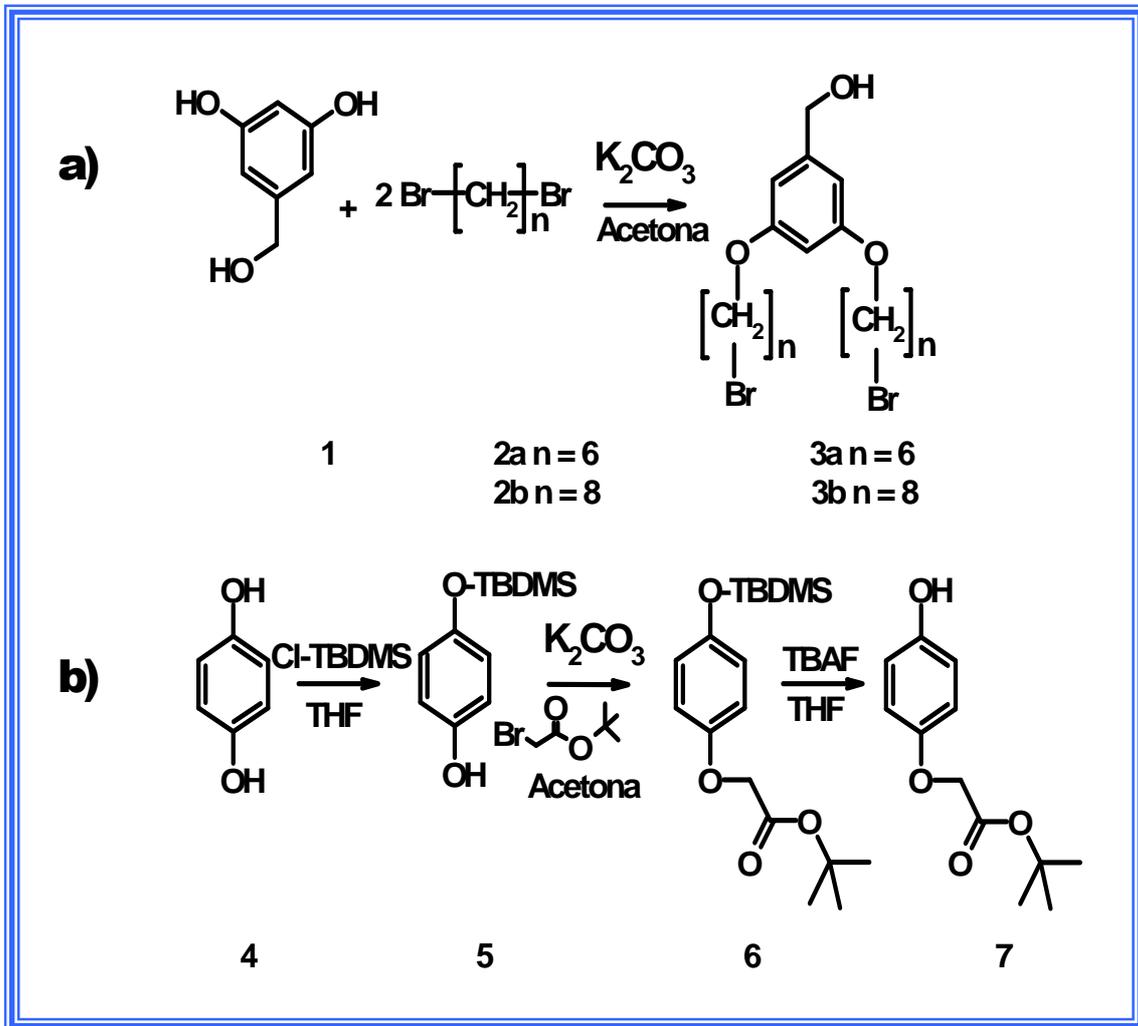


Figura 3.1. Esquema de síntesis de los dendrones de generación cero con cadena de seis y ocho carbonos.

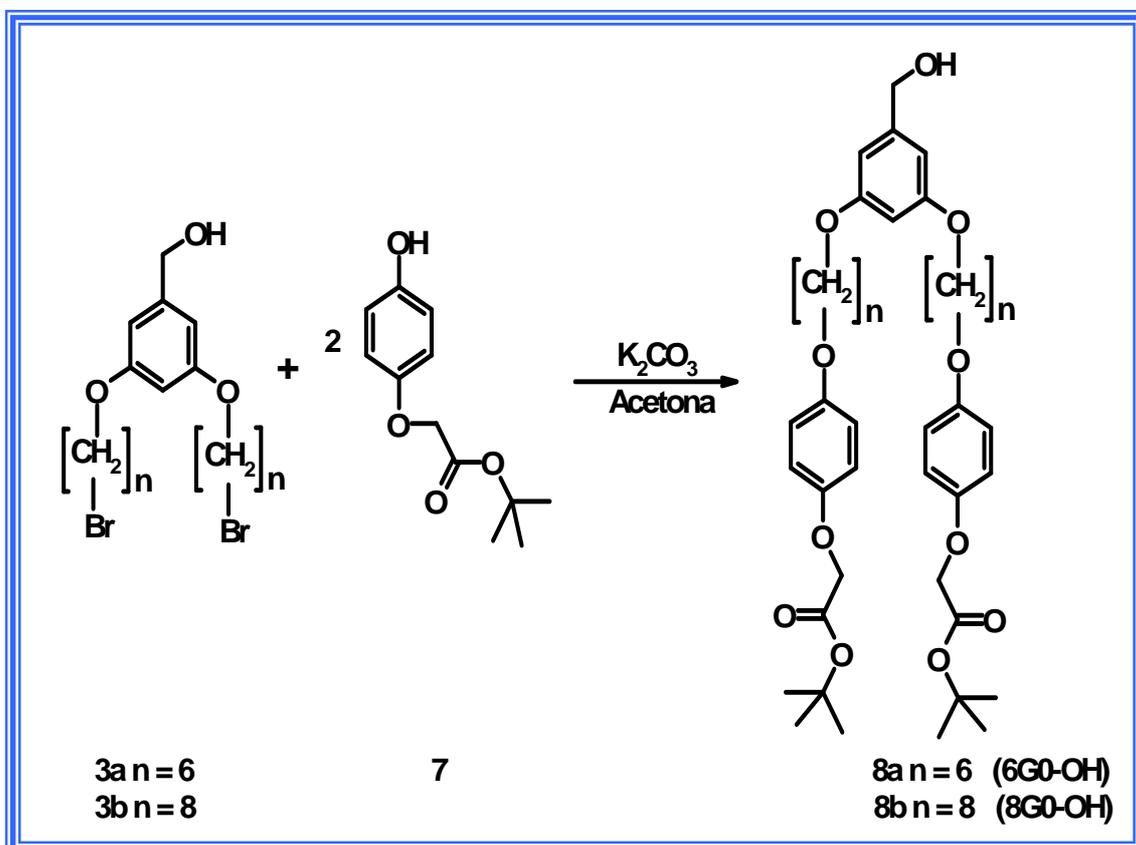


Figura 3.2. Esquema de síntesis de los dendrones de generación cero con cadena de seis y ocho carbonos.

Los dendrones de generación cero 6G0-OH y 8G0-OH fueron obtenidos como unos aceites amarillentos a través de acoplamiento de acoplamiento de Williamson con rendimientos del 83 y del 61 % respectivamente²⁰.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los núcleos tipo "octopus", compuestos que se muestran en las figuras 3.3 y 3.4, se obtuvieron como unos aceites viscosos con rendimiento del 79 y 74 % respectivamente

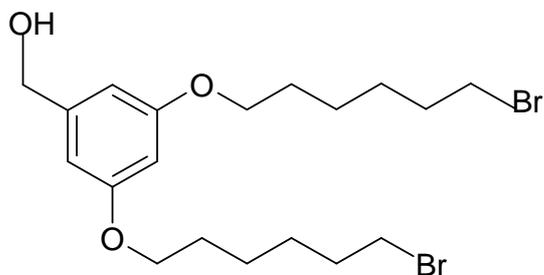


Figura 3.3. Núcleo tipo octopus con cadena alifática de 6

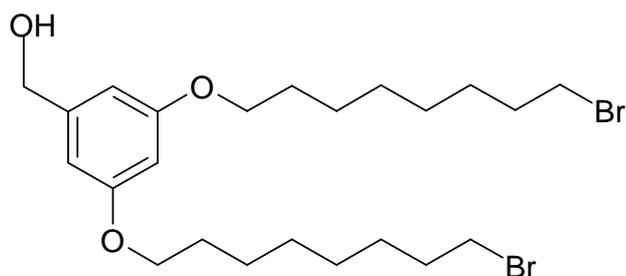


Figura 3.4. Núcleo tipo octopus con cadena alifática de 8

A continuación se muestra la forma de obtención de la generación dendrímica, en las etapas de brotación, cloración y acoplamiento de Williamson, como se muestra en la figura 3.5.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

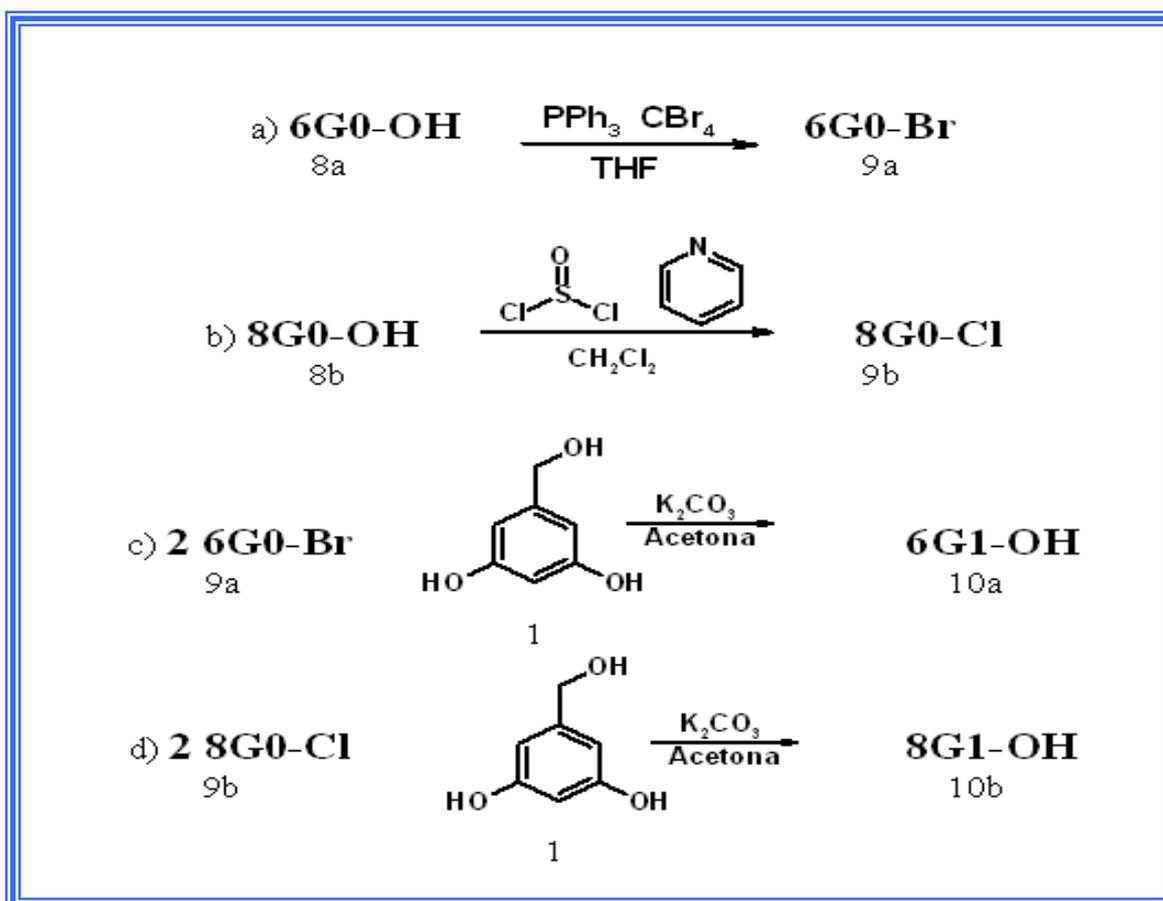


Figura 3.5. Crecimiento de la generación dendrímica, a) Brotación b) Cloración c y d) Acoplamiento de Williamson

3.2. Obtención de las isoterms de los dendrones

Las condiciones experimentales para empleadas para trazar las isoterms de presión superficial-área de los dendrones tipo octopus se muestran en la tabla 3.1.

Dendrón	Concentración [mg/ml]	Volumen inyectado [μl]	Masa molecular [g/mol]
6G0-OH	1.05	50	752.93
6G1-OH	1.10	100	1609.97
8G0-OH	0.90	120	809.05
8G1-OH	1.05	50	1722.18

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las estructuras de los dendrones tipo octopus de generación cero y primera con cadenas de 6 y 8 carbonos con los que se trabajo se muestran la figura 3.6

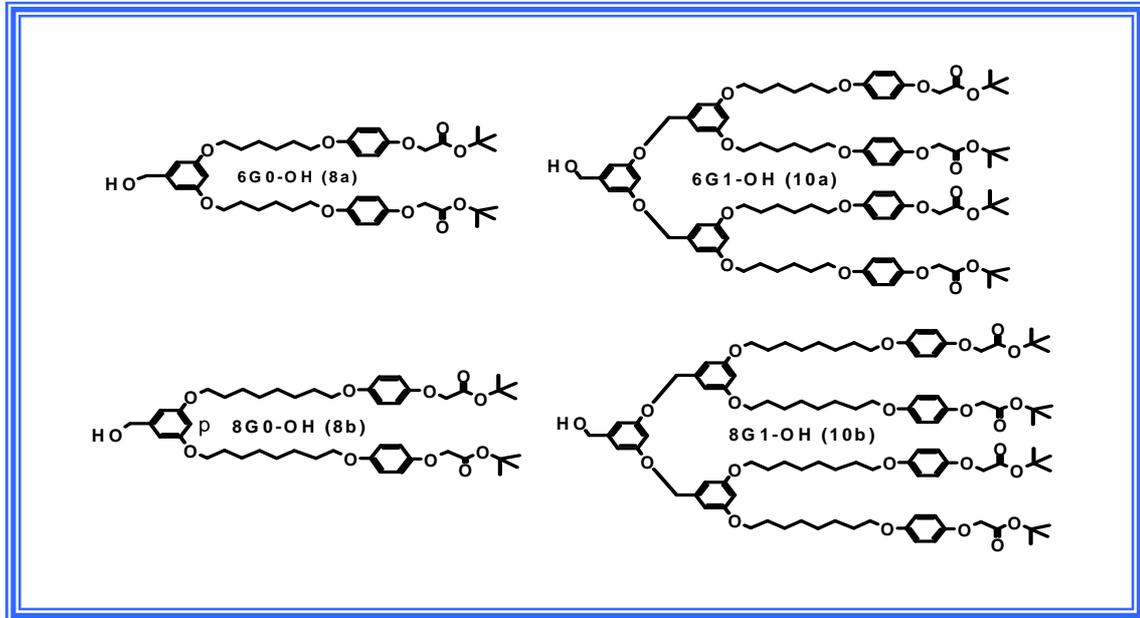


Figura 3.6. Dendrones tipo “octopus”

Las soluciones inyectadas se prepararon disolviendo los anfifilos (dendrones tipo octopus sintetizados de acuerdo a la metodología reportada en la literatura²⁰) con cloroformo grado HPLC (Funcionamiento Alto Cromatografía Líquida).

Para la obtención de las isothermas se empleo el equipo miniBAM plus de Nanofilm Technology GmbH, así como un equipo de cómputo y siguiendo el procedimiento descrito enseguida:

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. Se lavan la cuba y las barreras y después se llena con milliQ. Es necesario utilizar guantes de látex o de plástico para evitar contaminar el agua y obtener resultados incorrectos.
2. Una vez llena la cuba se cierran las barreras y se aspira en la superficie del agua, para remover cualquier tipo de contaminante que pudo haber quedado y posteriormente se abren las barreras a su posición inicial.
3. Se coloca el plato de Wilhelmy (papel filtro de dimensiones 22 mm por 10 mm) y se ajusta hasta que toque el agua.
4. Se fija la presión igual a 0 mN/m empleando el programa.
5. Se inyecta el compuesto gota a gota a lo largo de toda el área delimitada por las barreras evitando inyectar muy cerca del plato de wilhelmy.
6. Se observa la variación de la presión al agregar cada gota, debido a que es importante iniciar el experimento a presiones cercanas a 0 mN/m.
7. Al terminar de depositar se dejan 10 minutos como tiempo de relajación para que se evapore el disolvente (cloroformo) y solo quede el compuesto de interés (los anfifilos).
8. Se llena la hoja de datos del experimento, en donde se registra la concentración, el peso molecular, el volumen depositado y la velocidad de las barreras antes de iniciar el experimento.
9. Comenzar el experimento indicando en el programa que inicie la isoterma y grabando cada aumento de una unidad en la presión o cuando se observen cambios importantes en la monocapa depositada.

3.3. Obtención de imágenes por BAM

Para obtener las imágenes empleando la Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM) se utilizó un microscopio miniBAM plus de Nanofilm Technology GmbH, el cual cuenta con los siguientes componentes²¹.

Fuente de Luz: Diodo Láser visible de alta potencia (30mW) y una longitud de onda de 660 nm con un ángulo de incidencia comprendido entre 52° y 54° para agua como subfase.

Sistema de imagen: Resolución menor a 20 μm , campo de visión de 4.8 μm por 6 μm , imagen en tiempo real, distorsión geométrica baja cámara CCD sensible que transfiere fragmentos en blanco y negro (60 Hz), control de nivel de ganancia y control automático de ganancia (AGC).

Montaje: Apoyo 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: 32 por 5.5 por 8 cm y un peso aproximado de 2.5 Kg.

Monitor: Monitor LG a color de alta calidad

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

Una computadora con lector de DVD que cuenta con el programa Power DVD para tomar fotos del DVD y el programa ImageJ de licencia libre para el procesamiento y análisis de las imágenes.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Un equipo NIMA para llevar a cabo el depósito de la monocapa y la corrida de la isoterma, la cual se observa con el miniBAM plus. El equipo NIMA se compone de una cuba de teflón, dos barreras móviles del mismo material y una balanza sobre la que se cuelga un papel filtro de forma rectangular de dimensiones 22 mm por 10 mm y peso estandarizado empleado para medir la presión superficial en mN/m.

El procedimiento empleado para la obtención de imágenes por Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM) se llevo a cabo de la siguiente forma:

1. Se realiza el montaje del microscopio sobre la cuba, colocando previamente un vidrio negro para que absorba la luz del láser y así la cámara pueda capturar la luz reflejada por la monocapa que se encuentra en la interfase agua-aire.
2. Se enciende el minibar, el DVD, el monitor, observando que no haya impurezas flotando en la interfase agua-aire, si hay impurezas en la interfase se aspira en la superficie del agua hasta que no se observen contaminantes en el agua.
3. Se registra la isoterma y se graba la apariencia de la monocapa cada vez que aumenta la presión de unidad en unidad, cambios de pendiente que indican un cambio de fase o el ordenamiento de las moléculas.
4. Ya que está grabado en el DVD todo el trayecto de la monocapa, se abre en una computadora con el programa Power DVD, se toman fotos de las imágenes que interesen y se analizan con el programa imagen para obtener perfiles de homogeneidad en base a las diferentes intensidades de grises.

3.4. Obtención de multicapas LB

Para obtener las multicapas se empleó el equipo KSV serie 5000 sistema 3, mostrado en la figura 3.7, el cual consiste de una torre de alimentación de energía con cuatro pantallas, un elevador de altura para la unidad de balanzas, dos mecanismos de barreras, el interruptor principal, la interfase para la computadora, dos tarjetas con dispositivos de interfase, una base para los brazos de depósito, dos balanzas, dos brazos para depósito y una cuba doble.

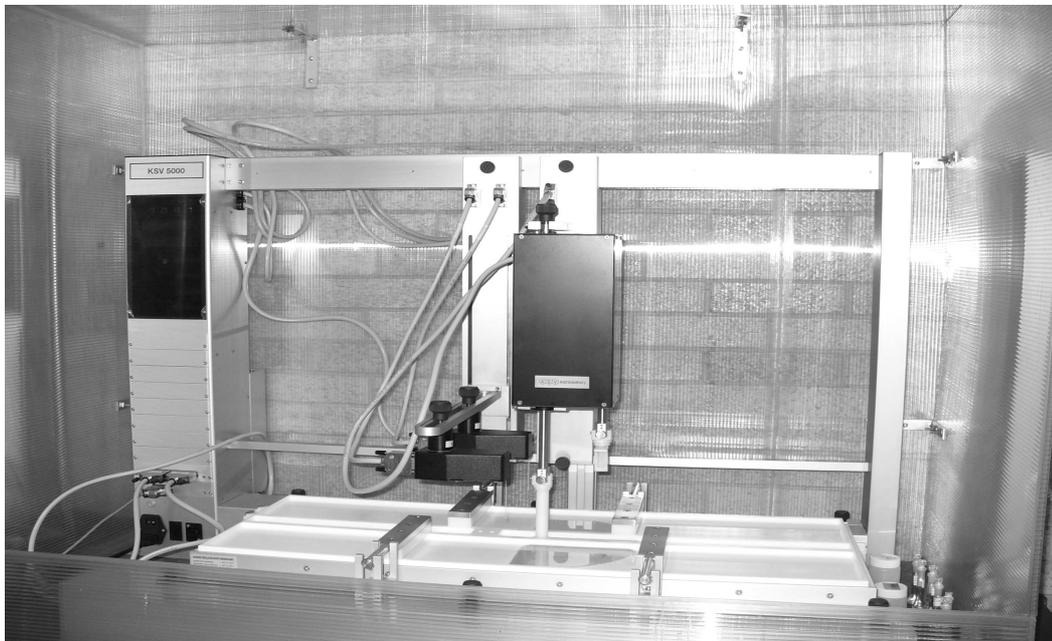


Figura 3.7. Equipo KSV serie 5000

El equipo se maneja con el software Sgserver.exe, el cual permite registrar isotermas, ciclos y realizar depósitos en forma programada y automatizada.

El sistema consta de una cuba de teflón doble con un área efectiva de 790 por 120 mm², pozo de depósito de medio círculo con un radio de 150 mm, profundidad de 130 mm. Barrera delrin hidrofílico (poliacetal), como se muestra en la figura 3.8.

DESARROLLO EXPERIMENTAL



Figura 3.8. Cuba doble con pozo

El sistema se encuentra libre de vibraciones, polvo y temperatura constante. Como subfase se utiliza agua desionizada a través del sistema Millipore DI-PACK CPD1000LT.

Los sustratos empleados son portaobjetos marca madesa de corte diamantado y superficie hidrofílica, cuyo proceso de limpieza se da a continuación:

1. Los sustratos se sumergen durante 24 horas en una mezcla sulfocrómica.
2. Se lavan con agua destilada hasta que ya no salga color amarillo.
3. Se sumergen en agua destilada.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4. Se colocan en un vaso con agua tratada por el sistema millipore en el ultrasonido 15 minutos.
5. Se coloca en vaso con etanol en el ultrasonido 15 minutos.
6. Se colocan en vaso con cloroformo grado reactivo, marca aldrich y se colocan nuevamente 15 minutos en el ultrasonido.

Las jeringas empleadas para inyectar son de vidrio, marca Hamilton de 100 μ L que se limpian con cloroformo antes y después de inyectar

Los matraces empleados para preparar las disoluciones son aforados de 2 mL de capacidad, cuyo proceso de limpieza es el mismo que se le da a los sustratos.

3.5. Caracterización de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.

Método Espectroscópico

Espectroscopía UV-Visible. Se utilizó un espectrofotómetro de UV-Visible de marca Fast Scan (ICN), se trabajó en sustratos de cuarzo, realizando el barrido a una longitud de onda de 700 nm a 200 nm a diferentes tiempos.

Método de Microscopía

Para obtener las imágenes de AFM, se empleo un equipo NANOTECH ELECTRÓNICS, en donde las imágenes fueron analizadas con el programa WSxM. (Facultad de Ciencias)

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El proceso que se lleva a cabo es el siguiente:

1. Colocar la muestra en el soporte porta muestras.
2. Colocar la cabeza de barrido sobre su soporte
3. Acercar la punta de lectura a través del control de altura del programa.
4. Auto ajustar para que quede a la distancia establecida para recibir respuesta al realizar el barrido.
5. Fijar los parámetros, como la fuerza con que se va a barrer, la amplitud y la frecuencia de oscilación del cantilever y el área de barrido.
6. Iniciar el barrido (en caso de que la imagen no sea adecuada, reajustar los parámetros).
7. Analizar las imágenes obtenidos, utilizando el programa WSxM
8. Extraer información e imágenes que se consideren importantes.

Resultados y Análisis de Resultados

4.1. Comparación de imágenes obtenidas por BAM

La Microscopía de Ángulo de Brewster permite observar en tiempo real la formación y evolución de las monocapas de Langmuir.

El primer compuesto analizado fue el dendrón tipo octopus de generación cero, anfifilo con cadena de 6 carbonos, en cuyas imágenes se observa la formación y evolución de la monocapa de las fases líquido-gas (a), líquido condensado (b) y sólido colapsado (c), como se muestra en la figura 4.1.

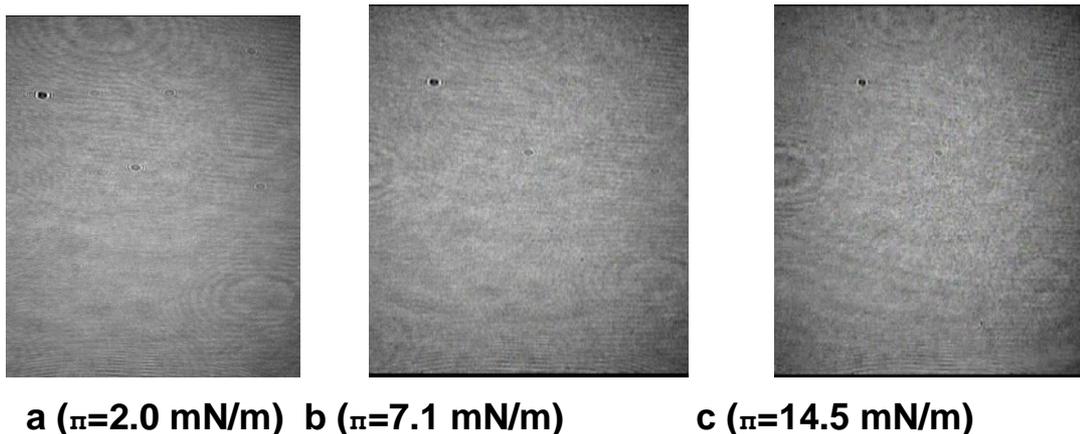


Figura 4.1. Imágenes BAM del dendrón 6G0-OH

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 4.2 se muestra el análisis de la isoterma de este mismo compuesto.

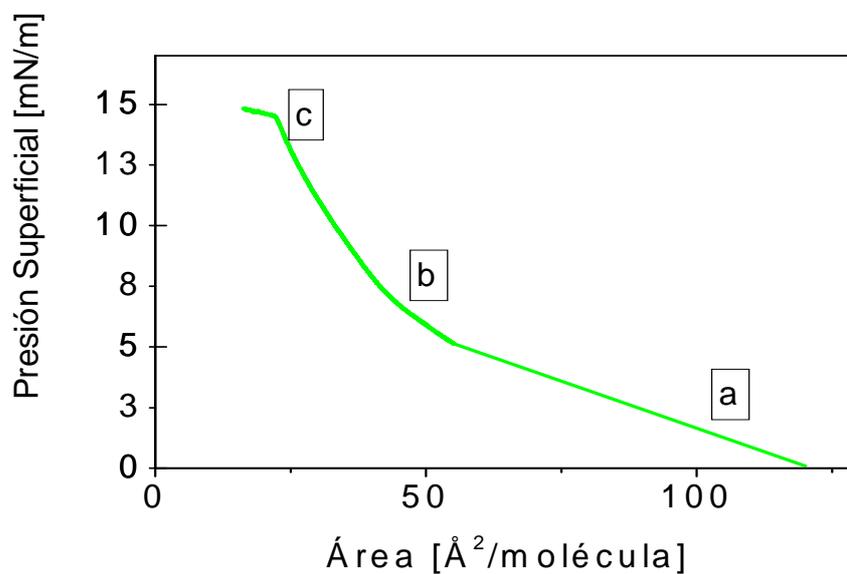


Figura 4.2. Isoterma del Dendrón tipo octopus 6G0-OH

Enseguida se muestra el dendrón tipo octopus de generación cero, anfifilo con cadena de 8 carbonos, de las fases líquido-gas (a), líquido condensado(b) y sólido colapsado (c), cuyas imágenes se presentan en la figuras 4.3.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

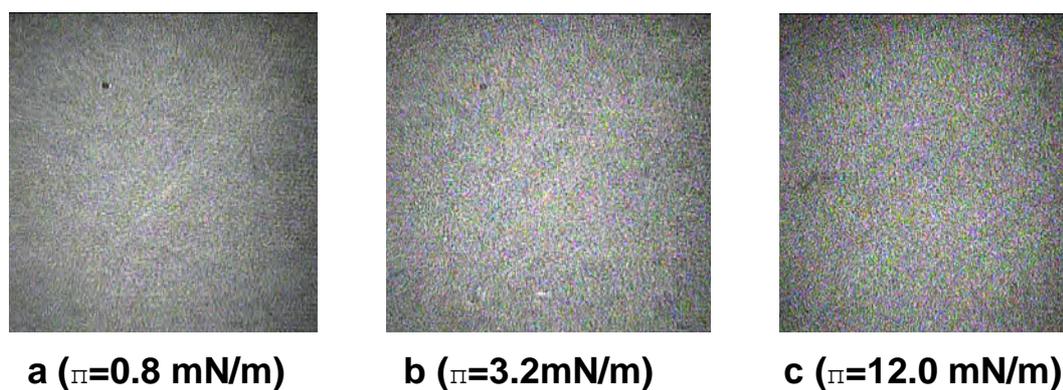


Figura 4.3. Imágenes BAM del dendrón 8G0-OH

En la figura 4.4 se muestra la isoterma del compuesto mencionado.

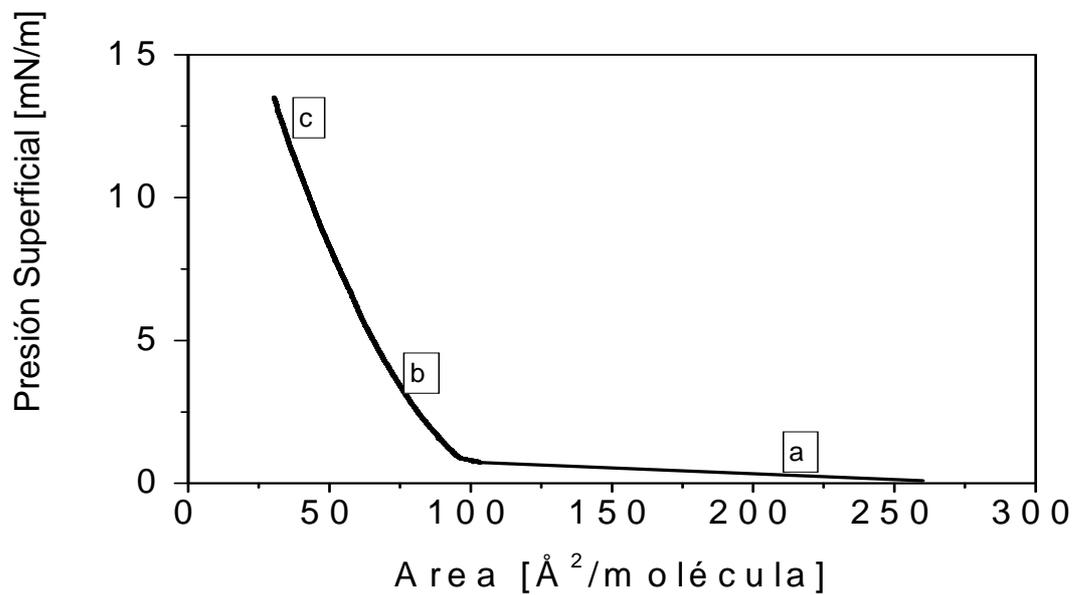


Figura 4.4. Isotherma del dendrón tipo octopus 8G0-OH

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El tercer compuesto analizado fue el dendrón tipo octopus de primera generación, anfifilo con cadena de 6 carbonos, de las fases líquido-gas (a), líquido condensado (b) y sólido colapsado (c), cuyas imágenes manifiestan la formación y evolución de la monocapa, como se muestran en la figura 4.5.

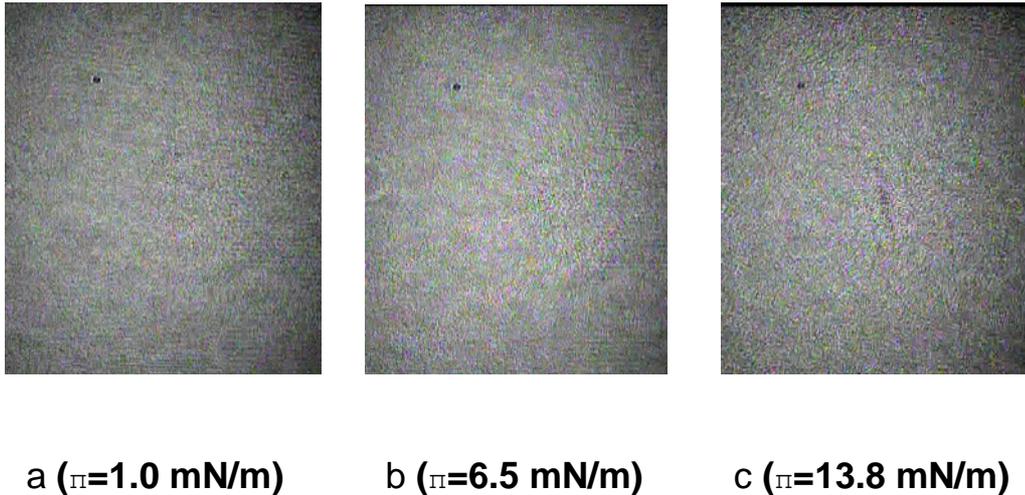


Figura 4.5. Imágenes BAM del dendrón 6G1-OH

En la figura 4.6 se muestra el análisis de la isoterma de este mismo compuesto.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

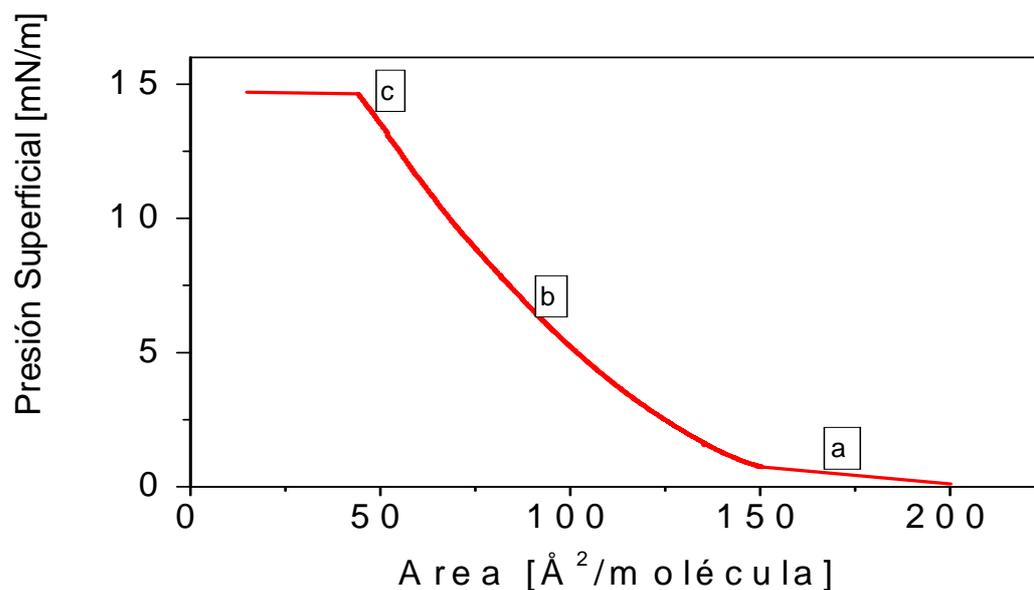


Figura 4.6. Isooterma del Dendrón tipo octopus 6G1-OH

Siguiendo con la interpretación de las imágenes obtenidas por BAM, se comenzará con el análisis del cuarto grupo de compuestos, el dendrón tipo octopus de primera generación, anfifilo con cadena de 8 carbonos, de las fases líquido-gas (a), líquido condensado (b) y sólido colapsado (c), en cuyas imágenes se muestra la formación y evolución de la monocapa, como se observa en la figura 4.7.

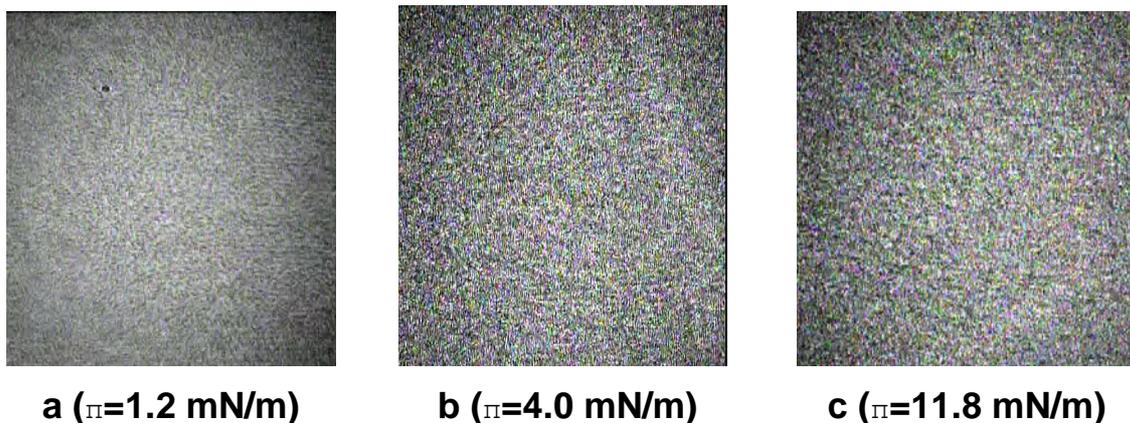


Figura 4.7. Imágenes BAM del dendrón 8G1-OH

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 4.8 se muestra el análisis de la isoterma del dendrón tipo “octopus” de cadena alifática de ocho carbonos de primera generación.

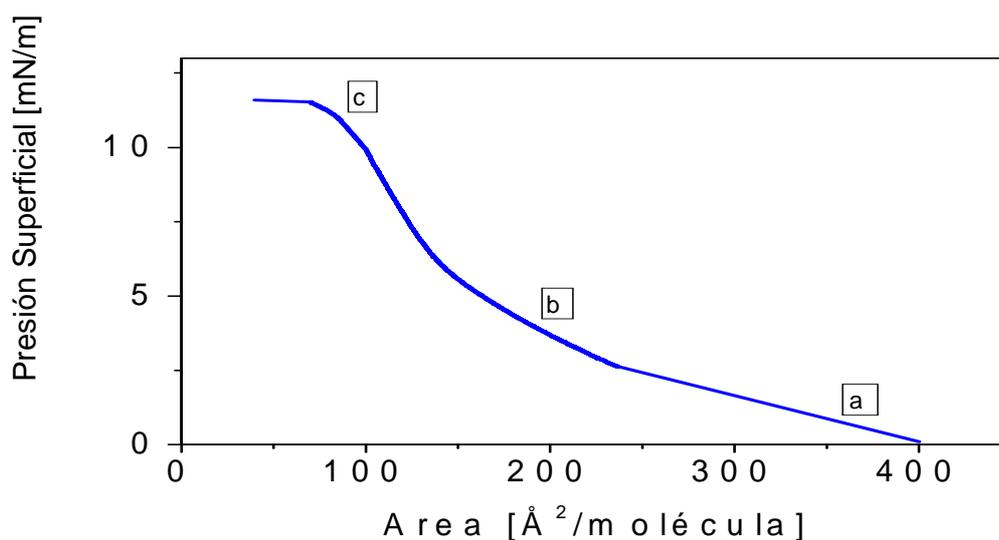


Figura 4.8. Isoterma del Dendrón tipo octopus 8G1-OH

Las isotermas obtenidas experimentalmente muestran que es posible formar monocapas de Langmuir inclusive al aumentar la generación, es decir muestran que es posible formar monocapas de los cuatro dendrones tipo “octopus” sintetizados, con cadenas alifáticas de seis y ocho carbonos y grupos aromáticos rígidos terminales, como se observa en la figura 4.9.

La diferencia en la forma de las gráficas más que radicar en la naturaleza de los compuestos radica en la diferencia en la cantidad de moléculas depositadas sobre la interfase agua-aire; en cada caso, a mayor número de moléculas depositadas se observa más rápido un incremento en la presión superficial puesto que las moléculas comienzan a interactuar antes con el plato de Wilhelmy

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

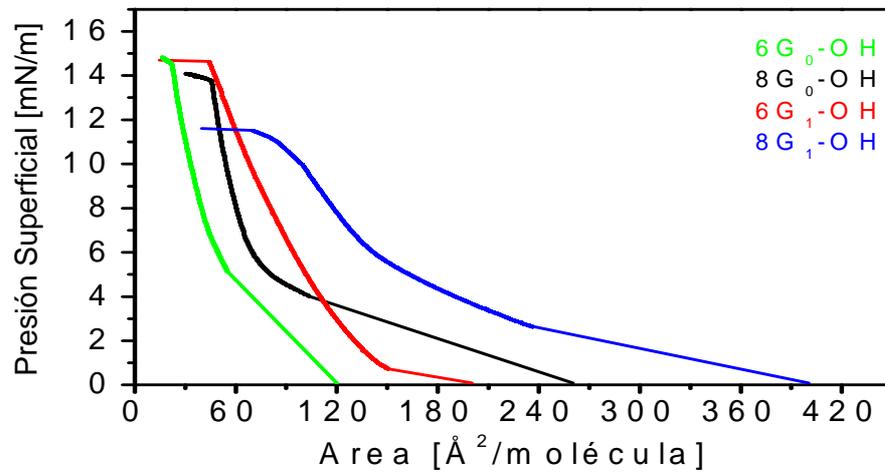


Figura 4.9. Isotermas de los 4 dendrones tipo “octopus”.

Una diferencia importante de una gráfica a otra es la área molecular, la cual se define como el área que ocupa cada molécula en la monocapa de Langmuir y se determina trazando una tangente sobre la región de líquido condensado de la isotermas de presión superficial-área. La figura 4.10 muestra las tangentes de las isotermas.

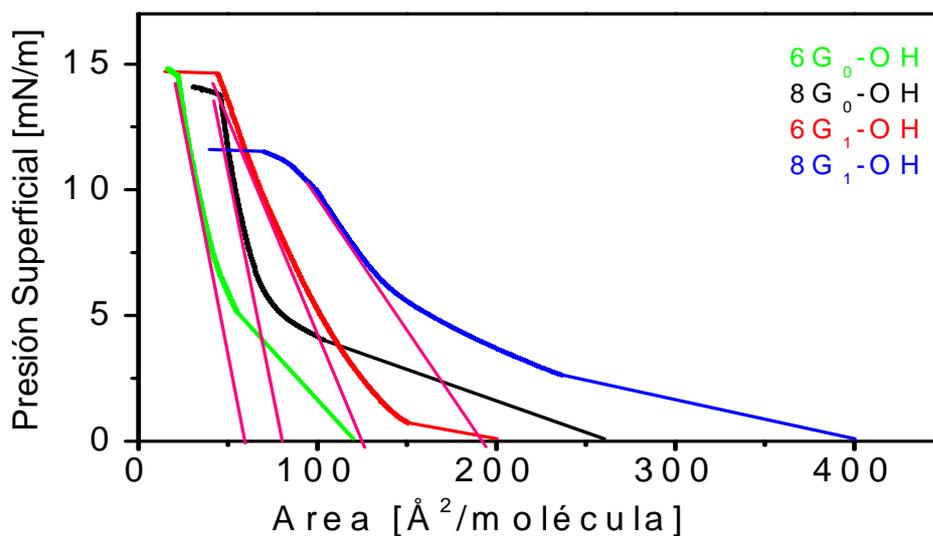


Figura 4.10. Tangentes de las Isotermas de los 4 dendrones tipo “octopus”.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 4.10 se puede observar que el dendrón de generación cero 6G0-OH es el que ocupa menor área molecular siendo de 56.7 \AA^2 /molécula; en seguida esta el otro dendrón de generación cero, el 8G0-OH con un área molecular de 80 \AA^2 /molécula; los dendrones de primera generación el 6G1-OH y el 8G1-OH tienen un área molecular de 126.1 y 200 \AA^2 /molécula, respectivamente, como se muestra en la tabla 4.1.

Lo anterior nos indica que al aumentar la generación de los dendrones se tiene una mayor área molecular ocupada por cada molécula, puesto que se incrementa el tamaño de las moléculas y por lo tanto, éstas tienden a ocupar una mayor área molecular.

Dendrón	Área [\AA^2 / molécula]
6G0 – OH	56.7
6G1 – OH	126.1
8G0 – OH	80.0
8G1 – OH	200.0

Tabla 4.1. Valores de Área de los dendrones

4.2. Curvas de histéresis

Antes de proceder a realizar los depósitos, se trazaron las curvas de histéresis con las cuales fue posible observar la reproducibilidad y la estabilidad de los métodos. Éstas se obtuvieron con las mismas condiciones experimentales que las isothermas (concentración, velocidad de barrera, volumen inyectado, temperatura) comprimiendo hasta una presión superficial inferior a la de colapso, para enseguida relajar completamente la barrera y repetir el ciclo. En la figura 4.11 se muestra la curva de histéresis del dendrón 8G1-OH para ilustrar la reproducibilidad del método, en ella se puede observar como, tras cuatro ciclos de compresión y descompresión, el compuesto sigue teniendo el mismo comportamiento. Además se observa un muy ligero cambio continuo en las isothermas consecutivas hacia una baja área molecular, sin que esta disminución implique una pérdida en la estabilidad –esta pérdida se debe únicamente a la organización alcanzada durante los ciclos anteriores, que no se pierde del todo; demostrando una importante reversibilidad, que, entre otras cosas, implica que siempre que se comprima en las mismas condiciones se obtiene la misma organización de las moléculas para este dendrón, sobre la interfase agua/aire de la cuba de Langmuir.

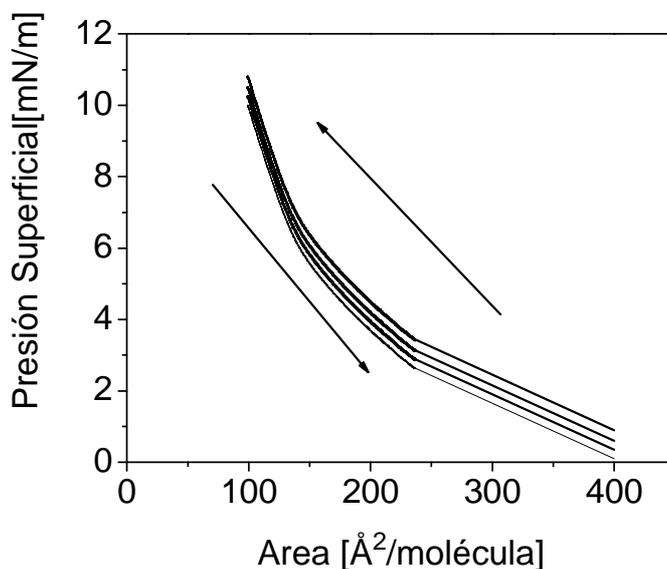


Figura 4.11. Curva de histéresis del dendrón 8G1-OH

Para los otros compuestos estudiados, se tiene el mismo comportamiento, lo cual nos indica que presentan una buena reversibilidad al formar las monocapas de Langmuir.

4.3. Películas de Langmuir-Blodgett

4.3.1 Razón de transferencia

Las razones de transferencia fueron en todos los casos cercanas a 1 ± 0.1 , y se realizaron depósitos tipo Z depositando hasta veinte monocapas para los cuatro dendrones estudiados. Esto garantizó que se transfirió de manera íntegra la monocapa al sustrato en cada uno de los depósitos realizados generándose el menor número de defectos estructurales posibles. Para confirmar que se haya logrado un alto orden molecular, se realizaron los estudios de Espectroscopia UV-Visible. En el caso de este tipo de compuestos, es preferible realizar depósitos no centrosimétricos, ya sea tipo X o tipo Z. Considerando que en el caso del tipo Z se requiere un sustrato hidrofílico, se prefirió este tipo de depósito. En el caso de los

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

depósitos no centrosimétricos, se ha observado que este tipo de depósitos permite obtener películas LB más estables y con mejores razones de transferencia, en comparación con las tipo Y.

4.3.2 Espectroscopía UV-Visible

En la espectroscopia UV-Visible (figura 4.12) se observa en la absorbancia un incremento lineal del máximo de absorción (410 nm) directamente proporcional conforme se incrementa el número de monocapas depositadas (figura 4.12, recuadro), teniendo una correlación lineal de 0.99076. Esto indica que se formaron películas de Langmuir-Blodgett homogéneas y de buena calidad.

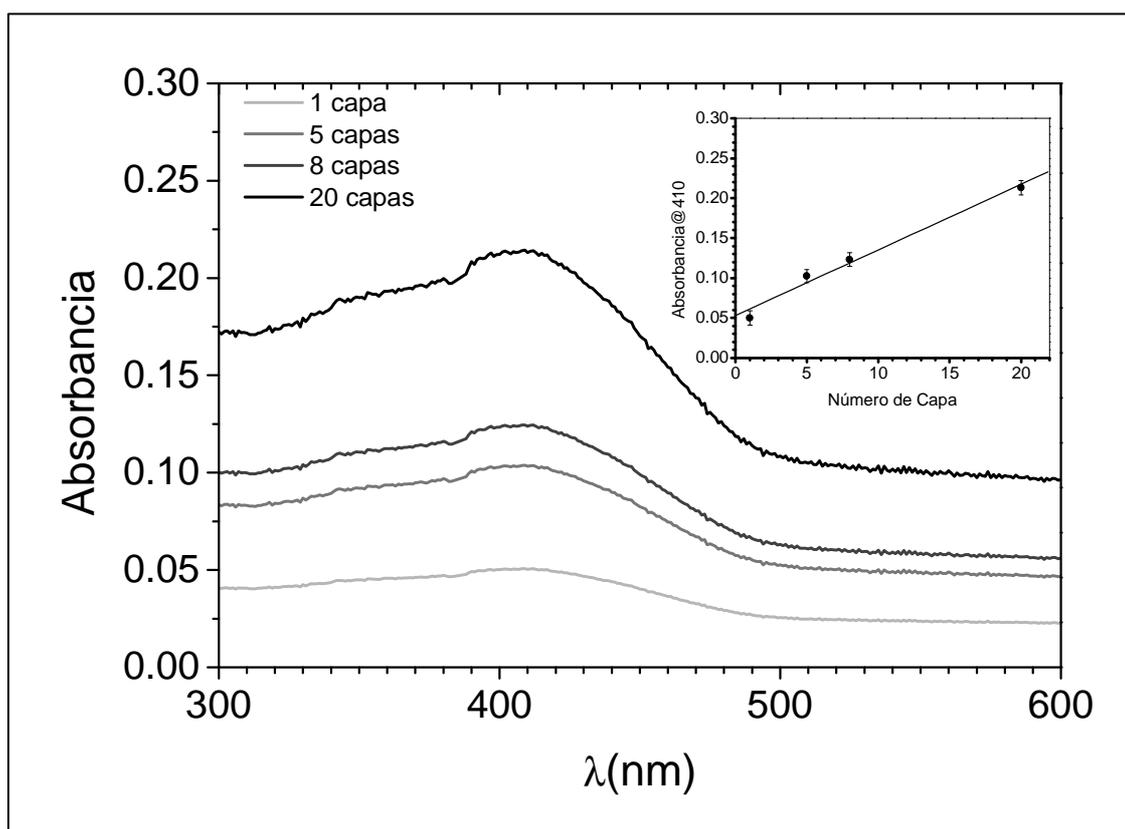


Figura 4.12. Espectros de UV-Visible del dendrón 8G1-OH.

Recuadro máximo de absorción a 410 nm.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

No se observó un desplazamiento preferencial del máximo de absorción, ni hacia mayores ni hacia menores energías; esto indica que los grupos periféricos no están completamente alineados entre sí, sino que tuvieron un arreglo oblicuo, esto se explica por la presión (11 mN/m) a la que se realizaron los depósitos de las monocapas de Langmuir del dendrón 8G1-OH, que fue una región en la que coexistían la fase sólida y la fase de líquido condensado (figura 4.13), ésta, ubicada antes del punto de inflexión tras el cual se observa la fase sólida.

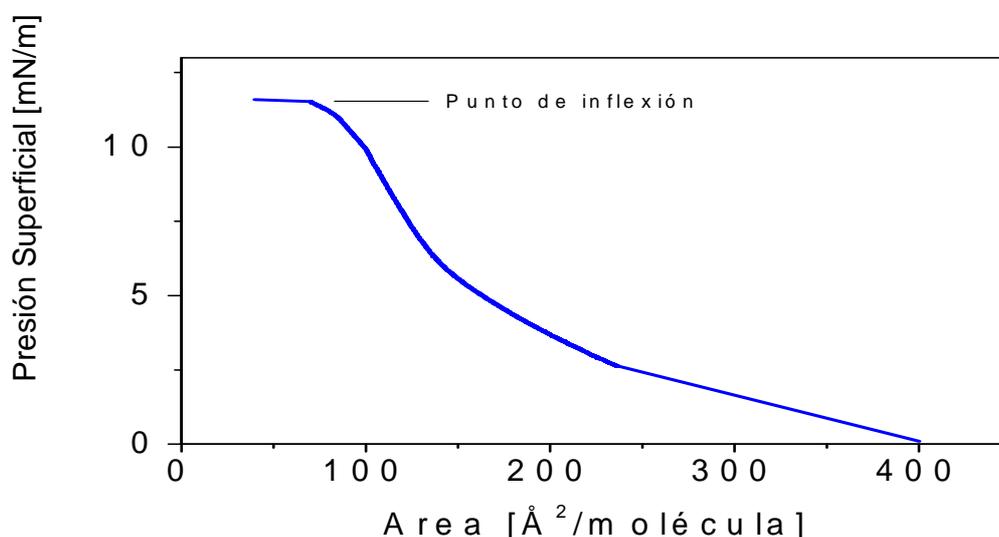


Figura 4.13. Isoterma del Dendrón tipo octopus 8G1-OH

En este punto de inflexión los grupos periféricos comienzan a alinearse entre sí por la disminución del espacio disponible para cada una de las moléculas; este proceso ocurre durante una fase muy tardía de la isoterma de Langmuir debido al considerable peso de los grupos periféricos terminales. Cabe notar que el depósito de las monocapas de Langmuir no se realizó durante la fase sólida porque en esta región no se garantiza la reproducibilidad del método, ya que a una presión dada, en esta región, no existen necesariamente el mismo número de moléculas por área. Tener el mismo número de moléculas por área es de gran importancia, porque al

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

depositar esto tiene implicaciones de gran relevancia en la estabilidad de las películas formadas. Si variara el número de moléculas de una monocapa a otra se irían generando huecos los cuales facilitarían que la estructura colapsara.

Durante el proceso de transferencia también se generan defectos estructurales, como huecos y rotación de moléculas, los cuales también tienen relevancia en la estabilidad de las películas de LB; sin embargo, la tendencia a formar estos defectos disminuye conforme la razón de transferencia es más cercana a 1.

En los otros tres compuestos estudiados se observó un comportamiento similar, siendo el dendrón 8G1-OH el que presentó un mejor comportamiento para formar películas LB.

4.3.3 Generación del Segundo Armónico (SHG)

Técnicas de óptica no-lineal¹ como la generación del segundo armónico (SHG: Second Harmonic Generation) o generación de suma de frecuencias (SFG) son herramientas útiles para la caracterización de monocapas de Langmuir, particularmente por ser sensibles a la superficie de la interfase², o bien para películas de LB por ser muy sensibles a las características anisotrópicas de los arreglos tipo X y tipo Z.

La caracterización de las películas de LB se basa en la observación del tensor de susceptibilidad macroscópico no-lineal $\chi^{(2)}$; ya que si fueran centro-simétricas, como en el caso de las películas tipo Y, este valor sería de cero y por lo tanto no habría SHG. Es decir, la observación de este valor de hiperpolarizabilidad confirma la anisotropía de las películas formadas. Cabe destacar que la intensidad del segundo

¹ Shem, Y.R., *The principles of non linear optics*, Ch. 25, Wiley, NY, 1984; Bloembergen, N., *Non-linear optics*, W.A. Benjamin Inc. Reading, MA, 1977.

² Dynarowicz-Latka, P.; Dhanabalan, A; and Oliveira Jr., O., *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 91, p. 271

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

armónico está relacionada con el cuadrado del espesor de las películas de LB y por lo tanto con el orden alcanzado en varias monocapas³; así mismo, el valor de hiperpolarizabilidad está relacionado en gran medida con el valor del momento dipolar de los compuestos de estudio, siendo mayor cuanto mayor es el momento dipolar.

En la figura 4.14 se observa, para las películas de LB del dendrón 8G1-OH, como hay una relación lineal entre la raíz cuadrada del segundo armónico y el número de monocapas depositadas (1, 5, 8 y 20), siendo para este dendrón el valor de $\chi_{eff}^{(2)} = 0.8$ [pm/V].

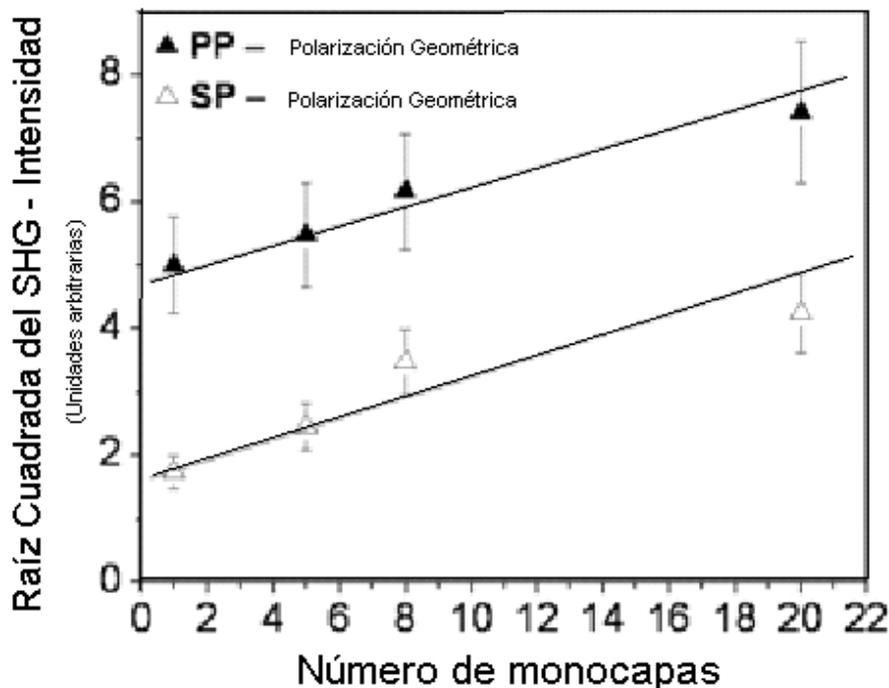


Figura 4.14 Estudio de ONL de SHG para el dendrón 8G1-OH

Este estudio de óptica no-lineal de la generación del segundo armónico (SHG) para el dendrón 6G0-OH muestra que, a pesar de que se obtiene un valor pequeño de $\chi^{(2)}$ (este valor está directamente relacionado con el bajo momento dipolar del

³ Bossard, C.; Florsheimer, M.; Küpfer, M.; Günter, P., *Opt. Commun.*, **1991**, 85, 247.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

compuesto y con la falta de una orientación preferencial de los grupos periféricos en las películas formadas), las películas se pueden obtener con un alto orden molecular (de no haber un ordenamiento estos momentos dipolares se anularían entre sí, y por lo tanto no se observaría SHG), en este caso, con arquitecturas no centro-simétricas del Tipo Z; esto, en total concordancia con los depósitos realizados para formar películas de LB tipo Z (depositando al retirar el sustrato, mas no al sumergirlo) bajo las condiciones experimentales, siendo estos resultados completamente reproducibles para el compuesto de estudio (8G1-OH).

4.3.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para completar el estudio y la caracterización de las películas LB formadas de los dendrones estudiados, hemos utilizado una de las principales microscopías de Campo Cercano: la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). El principal sustrato utilizado ha sido el de silicio (100) tratado hidrofílicamente y hemos trabajado siempre al aire. El método que se ha utilizado es el de tapping.

En la figura 4.15 se muestra las imagen de AFM de la película LB con 1 capa depositada del dendrón 8G1-OH. En esta imagen observamos que se obtuvieron películas homogéneas y uniformes.

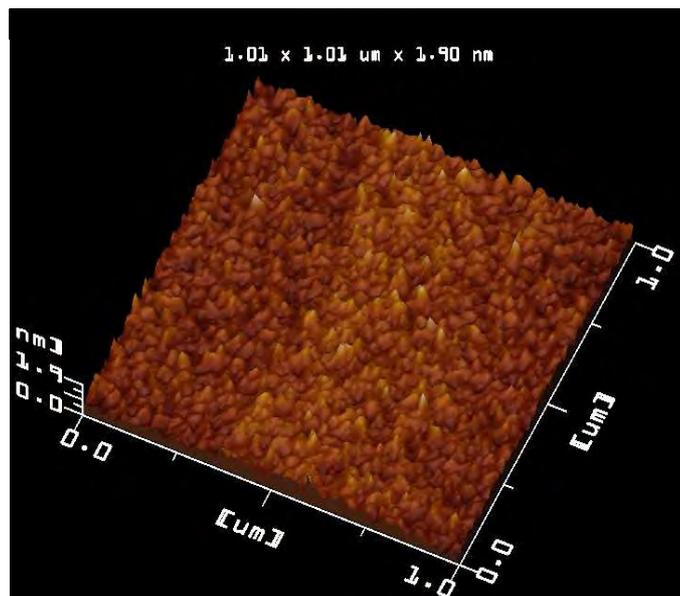


Figura 4.15 Imagen de AFM del dendrón 8G1-OH

CONCLUSIONES

Conclusiones

En este trabajo se cumplieron los objetivos planteados:

- Se formaron monocapas de Langmuir homogéneas, estables y reversibles de los cuatro dendrones tipo “octopus. Se observó que el largo de las cadenas alifáticas internas conserva su impacto en el área molecular al aumentar la generación dendrímica, puesto que se observó que los dendrones de primera generación ocupan un área molecular mayor que los dendrones de generación cero, siendo ésta casi del doble, lo cual está en concordancia, con el incremento del tamaño molecular y con el número de grupos periféricos terminales.
- Se realizaron depósitos tipo Z –sobre un sustrato hidrofílico– de las monocapas L de los cuatro dendrones tipo “Octopus”, teniendo siempre una razón de transferencia cercana a uno. Esto garantiza que se transfirió de manera íntegra la monocapa al sustrato en cada uno de los depósitos realizados, con un número reducido de defectos estructurales, lo que dio lugar a la formación de películas de buena calidad (esto se comprobó mediante espectroscopia UV-Visible en la que se observó una buena correlación lineal conforme incrementaba el número de monocapas depositadas).

CONCLUSIONES

- Las películas de Langmuir-Blodgett de los dendrones estudiados fueron homogéneas y mostraron poseer arquitectura anisotrópica la cual se confirmó por medio de la técnica de óptica no lineal, en la que se observó una generación del segundo armónico que se incrementa con una relación cuadrática conforme incrementa el número de monocapas; sin embargo, por espectroscopía UV-Visible se observó un arreglo oblicuo de los grupos periféricos, que indica que no existe una orientación preferencial de los grupos hidrofóbicos aun cuando existe un arreglo anisotrópico en las películas formadas.

Perspectivas

- Dado que los dendrones tipo octopus sintetizados forman monocapas de Langmuir, es posible realizar un estudio mucho más detallado del comportamiento de estos compuestos sobre la interfase en las condiciones de Langmuir, buscando identificar los dominios formados, el tamaño y la homogeneidad, así como la orientación molecular y su espesor; para lo cual será necesario optimizar las concentraciones a utilizar y las condiciones experimentales del equipo. Además se realizarán estudios de modelado molecular para determinar el momento dipolar de los dendrones sintetizados y la conformación molecular de los compuestos a determinada área molecular para determinar como se encuentran organizadas las moléculas a una presión superficial dada.

CONCLUSIONES

- Además, dado que una de estas moléculas formó películas ultradelgadas de tipo Langmuir-Blodgett, se realizarán depósitos de las monocapas de Langmuir de los diferentes compuestos sintetizados y se caracterizarán las ocho características más importantes de estas películas (la razón de transferencia, el espesor, la densidad, la composición atómica, la composición química, su estructura química, el orden y los defectos y huecos). Optimizando para todos los casos las condiciones de depósito, además se realizarán depósitos no sólo de tipo Z, para estudiar las virtudes de los diferentes arreglos moleculares (X, Y o Z).
- Se realizarán además de los estudios de generación del segundo armónico (SHG) estudios de generación del tercer armónico (THG), en muchos casos, tener valores bajos en la generación del segundo armónico no implica que los valores sean bajos para la generación del tercer armónico.
-

Apéndice A

Termodinámica de Superficie

En 1940, Guggenheim considero la capa interfacial como una fase termodinámica tridimensional con un cierto volumen, energía interna, entropía, a la cual se denomino sistema real.

En 1878, Gibbs sustituyo el sistema real por un sistema hipotético en el que se introduce la presencia de la interfase por medio de una fase superficial bidimensional con volumen nulo, pero valores distintos de cero para el resto de las propiedades termodinámicas. De acuerdo a la aproximación de Gibbs

Cuando dos líquidos A y B son inmiscibles y se ponen en contacto, existe una tensión interfacial (γ) en el límite de las dos capas; su valor generalmente es intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos. Si una columna de un líquido puro de 1 cm^2 de sección transversal se divide, se crean dos superficies, cada una de ellas con igual área; como la tensión superficial es el trabajo necesario para crear un área superficial unidad, el trabajo realizado en aquella división es:

$$w_c = 2 \gamma$$

donde w_c es el trabajo de cohesión del líquido.

Si consideramos una columna constituida de dos líquidos inmiscibles, el trabajo realizado para separarlos esta dado por:

$$w_\alpha = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

donde w_α es el trabajo de adhesión

Estos dos tipos de trabajo conducen a una cantidad muy importante llamada el coeficiente de dispersión y esta dado por:

APÉNDICE A

$$S_{AB} = W_A - W_{CB}$$

$$S_{AB} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB}$$

Donde S_{AB} es el coeficiente de dispersión del líquido B en la superficie de A, mientras que W_{CB} es el trabajo de cohesión del líquido B. Un valor positivo de S_{AB} indica que cuando se coloca una pequeña cantidad del líquido B en la superficie de A, se esparcirá de igual forma que lo hace el aceite en el agua. Por otra parte, cuando S_{AB} es negativo no hay derrame, y el líquido adicionado permanece en forma de gotas sobre la superficie.

La tensión superficial de las disoluciones

El efecto de las sustancias disueltas en la tensión superficial del solvente queda de manifiesto en los tres tipos de curva presente.

En las soluciones del tipo I la adición de soluto conduce a un incremento en la tensión superficial, pero este aumento no es grande. Tal conducta la presentan los electrólitos fuertes en el agua, por otra parte los no electrólitos o los electrólitos débiles en el agua se comportan según nos muestra la curva II. Esta conducta es muy común, y las soluciones presentan tensiones superficiales que disminuyen con cierta regularidad cuando aumenta la concentración de soluto. Finalmente el tipo III lo presentan ciertas soluciones acuosas con compuestos orgánicos. Éstas sustancias, denominadas agentes activos superficiales tienen la capacidad de disminuir la tensión del agua a un valor bajo incluso en concentraciones muy pequeñas, por ejemplo una concentración de 0.0035 de oleato sódico por litro de agua, es suficiente para disminuir la tensión superficial del agua desde 72 a 30 dinas cm^{-1} a 25°C.

Los solutos que conducen a un decrecimiento de la tensión superficial con el aumento de la concentración se dice que presenta una actividad superficial positiva, mientras que los que aumentan dicha tensión tienen una actividad negativa.

APÉNDICE A

En 1878 J. Willard Gibbs demostró que la actividad superficial se debía a la distribución desigual del soluto entre la superficie y el cuerpo de la solución. Por un razonamiento puramente termodinámico, dedujo que si un soluto se distribuye de manera que la superficie contiene un exceso de n moles de soluto por 1 cm^2 de área al presente en el cuerpo de la solución, entonces en las soluciones diluidas se cumple que:

$$n = - (C/RT)(dy/dC) \dots\dots\dots A$$

Donde C es la concentración de la solución, T la temperatura absoluta, R la constante de los gases y dy/dC la velocidad de variación de la tensión superficial de la solución con la concentración.

Cuando dy/dC es positivo, es decir, cuando la tensión superficial de la solución aumenta con la concentración, n debe ser negativo, y el cuerpo de la solución es más rico en soluto que la superficie, como en el caso de los electrólitos. Sin embargo, cuando la tensión superficial de la solución disminuye con la concentración, dy/dC es negativo, n es positivo y la superficie contiene una concentración mayor del soluto que la solución. Esto último es lo que sucede con los agentes activos superficiales. Por lo tanto, la actividad superficial positiva está asociada con una adsorción del soluto desde la solución hacia la superficie de ésta, mientras que la actividad negativa se debe a una expulsión de soluto de la superficie²². La ecuación A se conoce como la de adsorción de Gibbs.

En un sistema compuesto por las fases α y β , como el que se muestra en la figura 1, las moléculas que se encuentran muy próximas a la zona de contacto entre las fases α y β , tienen claramente un entorno molecular distinto al de las moléculas que se encuentran en el interior de cada una de las fases. La región tridimensional de contacto entre las fases α y β , en la cual las moléculas interaccionan con

APÉNDICE A

moléculas de ambas fases y se denomina capa interfacial, capa superficial o interfase.

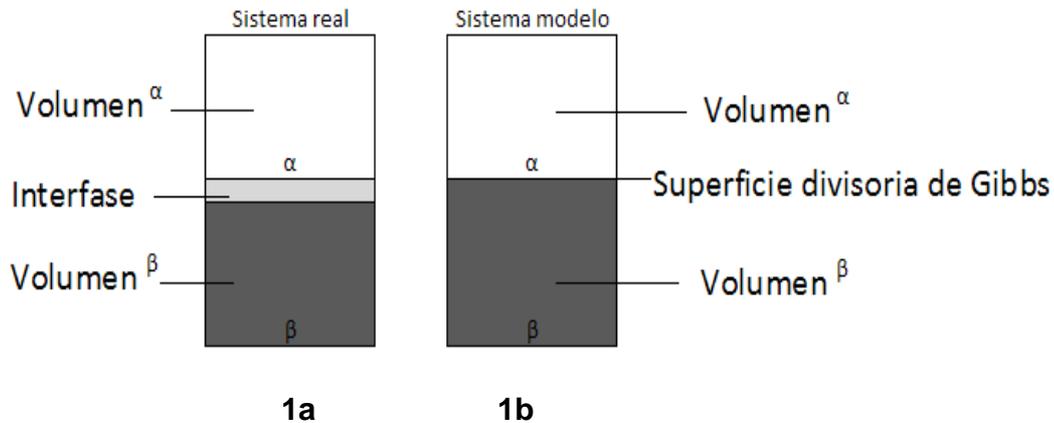


Figura A.1. Sistema real y sistema hipotético de las fases α y β .

El espesor de esta región de unas pocas moléculas siempre y cuando no existan iones presentes el término interfaz se refiere a la superficie geométrica, aparentemente bidimensional que separa las dos fases.

La capa interfacial es una zona de transición entre las fases α y β , y no es homogénea; sus propiedades varían desde aquellas que corresponden a la fase α hasta las que caracterizan a la fase β .

Debido a las diferencias en las interacciones intermoleculares, las moléculas de la interfase tienen una energía promedio de interacción intermolecular distinta a la de las moléculas que se encuentran en el interior de cada fase. Por tanto un cambio adiabático en el área de la superficie interfacial existente entre α y β , cambiará la energía interna del sistema. Normalmente el trabajo. Es necesario realizar trabajo para aumentar el área de la superficie interfacial líquido-vapor, ya que dicho aumento implica la existencia de menos moléculas en el interior de la fase líquida y de más moléculas en la capa superficial. Normalmente, el trabajo que se invierte en aumentar el área de la superficie interfacial entre dos fases es positivo; por este el

APÉNDICE A

sistema tiende a adoptar una configuración en la que presente un área superficial mínima.. Así, una gota aislada de líquido es esférica, ya que la esfera es la forma tridimensional con menor relación superficie / volumen³³.

De acuerdo a la aproximación de Gibbs, el sistema real de la figura 1a (formado por las fases α y β y su correspondiente interfase) se sustituye por el modelo hipotético de la figura 1b. En el modelo las fases α y β se encuentran separadas por una superficie de espesor nulo, **la superficie divisoria de Gibbs**. Las fases α y β que se encuentran a cada lado de la superficie divisoria se definen de tal forma que tengan las mismas propiedades intensivas que existen en el interior de las fases α y β , respectivamente, del sistema real. La localización de la superficie divisoria en el modelo es, en cierto sentido, arbitraria, pero normalmente se sitúa en el interior o muy cerca de la interfase del sistema real.

Las magnitudes medibles experimentalmente deben ser independientes de la localización de la superficie divisoria que se elija, ya que ésta es sólo una abstracción mental. Se va restringir el tratamiento a una interfase plana.

El modelo de Gibbs asigna a la superficie divisoria los valores de las propiedades termodinámicas que sean necesarios para hacer que el modelo hipotético tenga un volumen total, energía interna, entropía y cantidades de los componentes iguales que las que existen en el sistema real. Utilizaremos el superíndice σ (sigma) para indicar las propiedades termodinámicas de la superficie divisoria. La superficie divisoria tiene espesor nulo y volumen nulo, $V^\sigma = 0$. Si V es el volumen del sistema real, V^α y V^β son los volúmenes de las fases α y β en el modelo, entonces $V = V^\alpha + V^\beta + V^\sigma$, es decir $V = V^\alpha + V^\beta$.

Bibliografía

1. Grayson, S.M. and Fréchet, J.M.C. Chem. Rev. 2001, 101, 3819-3867.
2. Hecht, S.; Fréchet, J.M.J.J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6959-6960.
3. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F., Synthesis, 1978, 155-158.
4. Jean M. J. Fréchet and Donald A. Tomalia. Dendrimers and other dendritic polymers. Wiley series in polymer science 2001, 3-40.
5. Kang Shi-Zhao, Xu Sai Long, Deng Guojun, Wu Peng, Fan Qinghua, Wang Chen, Wang Lijun and Bai Chunli. Chemical Physics Letters 2003, 542-547.
6. Shalley, C.A., Vögtle.F. Dendrimers V. Applications in Materials and Life Sciences. Board. 206-221.
7. Dynarowicz-Latka P., Dhanabalan and Oliveira Jr. O. Modern Physicochemical Research on Langmuir Monolayers. Advances in Colloid and Interface Science. 2001. 221-293.
8. Ulman Abraham. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly.1991. 101-108
9. Gaines, George L. Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces. Research Laboratory General Electric Company, Schenectady, New York, 1966, interscience publisher John Wiley. 30-39.
10. KSV Instruments Ltd. Introduction Manual for Windows 95/98/NT/2000. KSV 5000. 8-19.
11. Gareth Roberts. Langmuir-Blodgett Films. Plenum Publishing Corporation. 1990. 18-25
12. Holister Paul, Román Vas Cristina and Harper Tim. Dendrimers. Cientifica. 2003. 3-15.
13. Torrent Joan and Antó Joan. Brewster Angle Microscope. Basic principles and applications.UPC.2006.
14. Tippens Paul E. Física. Conceptos y Aplicaciones, 6ª. Ed. Mc Graw Hill. 2001. 775-778

BIBLIOGRAFÍA

15. www.nima.co.uk.
16. E. Baca, M. Chacon, W. Lopera, M. E, Gómez, P. Prieto, J. Heiras, R. Di Leo, P. Romano and A.M. Cucolo. Planar-type tunnel junctions with $\text{Bi}^2\text{Sr}^2\text{CaCu}^2\text{O}^8$ + high-temperature superconducting electrodes and $\text{Bi}^2\text{Sr}^2\text{YCu}^2\text{O}^8$ + artificial barriers. J. App. Phys., 1998. 84:2788
17. Angulo, J. L. Caracterización Fisicoquímica de Polímeros. Ed. Limusa, grupo Noriega editores, 1ª ed. México. 1984.
18. Haitao Yang, Hongjie Tao, Yingzi Zhang, Duogui Yang, Lin Li and Zhongxian Zhao. AFM study of growth of thin films. IOP Publishing Ltd. 1997. 89:953-2048.
19. Xin Wang, Sveinn Olafsson, Per Sandstrom and Ulf Helmersson. Growth of SrTiO^3 thin films on LaAlO^3 (001) substrate; the influence of growth temperature on composition, orientation and surface morphology. 2003. (99):0622.
20. Cocina Alarcón Rodrigo Javier. Síntesis de Nuevos Dendrones Tipo "Octopus" y su incorporación en películas de Langmuir-Blodgett. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias Químicas. 2007.
21. Instruction Manual miniBAM. Brewster Angle Microscopy. 7.
22. Maron Samuel H. and Prutton Carl F. Principles of Physical Chemistry. Mcmillan Company. 1994. 813-829
23. Wade L.G. (1993). Organic Chemistry. Third Edition. Prentice Hall. U.S.A. 1987. 694-699.
24. www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/diccionario/dendrimer.htm
25. Bardet, E. J.E. Bourée, M. Dixmier, P. Elkaim, J. Le Duigou, A.R. Middy and J. Perrin. The grain size in microcrystalline silicon: correlation between atomic force microscopy, UV reflectometry, ellipsometry and X-ray diffractometry. Journal of Non-Crystalline Solids. 1996. 198-200; 867-870. G.R. Jones, M. Jacson and K. O Grady. Determination of grain size distributions in thin films. Journal of Non-Crystalline Solid. 1999, 193:75-78.
26. Gao Huajian and Willian D. Nix. Surface roughening of heteroepitaxial thin films. Annu. Rev. Mater. Sci, 1999, 29:173-209.
27. Palasantzas G., D. Tsamouras and J. Th. M de Hosson. Roughening aspects of room temperature vapor deposited oligomer thin films onto Si substrates. Surface science, 507-510:357-361.

BIBLIOGRAFÍA

28. Dana L. Sedin and Kathy L. Rowlen. Influence of tip size on AFM roughness measurements. *Applied Surface Science* 2001. 182: 40-48.
29. Muñoz, Raúl, Finger Ricardo, arenas Claudio, Kremer German and Moraga Luis. Surface-induced resistivity of thin metallic films bounded by a rough fractal surface. *Phys. Rev. B.*, 2002. 66:205-401.
30. Villarrubia, J.S. Morphological estimation of tip geometry for scanned probe microscopy. *Surface Science*. 1994. 321:287-300.
31. Atammy F. and Baiker A. Direct imaging of the tip shape by AFM. *Surface Science*, 1995. 323:L314-L318.
32. Brooks, J. H.; Alexander, A.L. En retardation of Evaporation by Monolayer ; La Mer, V.K., Ed. Academy Press. New York. 1962.