



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE NUEVOS CRISTALES LÍQUIDOS TIPO BANANA Y
SISTEMAS QUE CONTIENEN NANOPARTÍCULAS DE ORO**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. PATRICIA GARCÍA VÁZQUEZ



TUTOR: Dra. María del Pilar Carreón Castro

AÑO: 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

El presente trabajo se llevó a cabo en el **Laboratorio de Nanopelículas** del **Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la UNAM** bajo la dirección de la **Dra. María del Pilar Carreón Castro**. La síntesis de las Nanopartículas de oro se llevó a cabo durante una estancia de investigación en el Instituto de Física y Química de Materiales de Estrasburgo (*Institut de Physique et Chimie des Materiaux de Strasbourg, IPCMS-CNRS*), Francia, con el grupo del Dr. Daniel Guillon.

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por abrirme las puertas para mi desarrollo académico.

Al **Instituto de Ciencias Nucleares** por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la **beca otorgada para mis estudios de doctorado: Beca CONACYT No. 163983**

A la **DGAPA-UNAM** por el apoyo económico para este trabajo con el proyecto **PAPITT IN117711**.

A la **Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro** por su asesoría en la realización de esta tesis y por su amistad.

A **los miembros del jurado**: Dra. S. Guillermina Burillo Amezcua, Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dr. David Díaz, Dr. Ernesto Rivera García y Dr. Omar G. Morales Saavedra por los comentarios y aportaciones que enriquecieron este trabajo.

Al **Dr. Omar G. Morales Saavedra** por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo y apoyo para las mediciones ONL.

Al **Dr. Manuel Gutiérrez Nava** por los conocimientos compartidos y la amistad brindada.

Al **M. en C. José Guadalupe Bañuelos Muñeton** del CCADET por su apoyo técnico para la obtención de imágenes de AFM.

Al **personal de la Unidad de Cómputo y Seguridad Informática del ICN**: Fis. Antonio Ramírez Fernández, Ing. Luciano Díaz González, Mat. Enrique Palacios Boneta, Lic. Martín Cruz Villafaña y Luis Miguel Valdez Pérez por el apoyo técnico brindado para la realización del presente trabajo.

Al **personal de la Unidad de Información y Biblioteca del ICN**: Mtra. Magdalena Sierra Flores, Lic. Ma. De la Luz Escamilla Moya, Roberto Ángeles Ortiz y José Luis Villanueva Rojas por su asistencia en la búsqueda bibliográfica.

A las personas que de alguna manera contribuyeron con sus conocimientos, comentarios y su amistad durante la realización de esta tesis: M. en C Violeta Álvarez Venicio, Dra. Isabel Domínguez Jiménez, Dr. Iván Meléndez Ortiz, Dr. César Nava Ortiz, M. en C. Yahir Morales Balderas, Dra. Andrea Cortés Hernández, Dr. Jorge Balmaseda Era, M. en C. Enrique Patiño Salazar, M. en I. Jaime Guerra Pulido, Gerardo Murguía Jaime y en especial al Dr. José Luis Estrada García.

Con amor y gratitud a mis padres: Ma. Isabel y Ranulfo[†], a mis hermanos: Mago, Lilia, Lola, Lalo y Arturo, a mi querido sobrino David y a mis fieles compañeras Sandy[†] y Yoko.

Resumen

En el presente trabajo se muestra un estudio de la formación de **nanoestructuras** en forma de **películas delgadas** mediante la técnica de **Langmuir-Blodgett** de dos *cristales líquidos tipo banana*, uno simétrico (PFB) y otro asimétrico (ABL), así como de *nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones*. Se prepararon películas en una interfase aire-agua (películas de Langmuir), y se transfirieron sobre sustratos sólidos para fabricar películas mono- y multicapa de estos materiales (películas de Langmuir-Blodgett o LB). Las películas de Langmuir se caracterizaron mediante isothermas de presión superficial, curvas de histéresis y microscopía de ángulo de Brewster (BAM). Los depósitos LB se hicieron sobre sustratos de vidrio, y se caracterizaron por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Además, se estudió la respuesta óptica no lineal (ONL) de los cristales líquidos tipo banana, en particular, la generación del segundo armónico (SHG) por el método de las Franjas de Maker.

Fue viable incorporar los materiales estudiados en películas de Langmuir, logrando una cobertura homogénea de la subfase acuosa con los cristales líquidos, mientras que las nanopartículas de oro tienden a formar bloques, consecuencia del tamaño de partícula y el *auto-ensamblado* que presentan sobre la superficie acuosa. También fue posible fabricar películas LB multicapa tipo Z sobre sustratos de vidrio, obteniéndose los mejores resultados para PFB debido a su simetría (razones de transferencia ≈ 1.0). Las películas LB de los cristales líquidos presentan respuesta ONL con un incremento lineal sólo para un número moderado de capas. Las nanopartículas de oro funcionalizadas no presentaron resultados satisfactorios debido a que los bloques se transfieren tal cual, creando una inestabilidad mecánica por la cobertura incompleta del sustrato. Además, cabe mencionar que por primera vez se reporta la fabricación de películas LB de este tipo de materiales.

Abstract

In this work we present a study of the formation of **nanostructures** in the form of **thin films** by the **Langmuir-Blodgett** technique of two *banana-shaped liquid crystals*, one symmetric (PFB) and other asymmetric (ABLC); and with *dendron-functionalized gold nanoparticles*. Films were prepared in an air-water interface (Langmuir films) and transferred onto solid substrates in order to make mono- and multilayer films (Langmuir-Blodgett or LB films). The Langmuir films were characterized by surface pressure isotherms, hysteresis curves and Brewster angle microscopy (BAM). The LB deposits were made onto glass substrates and characterized by ultraviolet-visible infrared spectroscopy (UV-Vis), and atomic force microscopy (AFM). Moreover, the non linear optic (NLO) response of the banana shaped liquid crystals, was studied, in particular, the second harmonic generation (SHG) by the Maker-Fringes method.

The incorporation of the studied materials in the Langmuir films was feasible, by achieving an homogeneous covering of the aqueous subphase with the liquid crystals, whereas the gold nanoparticles tend to form blocks as a consequence of the particle size and the self-assembly that they show onto the aqueous surface. Besides, it was possible to make LB multilayer films Z-type onto glass substrates, and the better results were obtained for PFB (transfer ratio ≈ 1) because of its symmetry. The LB films of the liquid crystals show NLO response with a linear increase just for a moderate number of layers. The functionalized gold nanoparticles did not show any satisfactory results because the blocks were transferred without changes, creating a mechanical instability because of the incomplete coverage of the substrate. In addition, it is worth to mention that we report the fabrication of LB films of this type of materials for the first time.

Publicaciones

1. Thin Solid Films 517 (2009) 1770-1777. Incorporation in Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Symmetric Fluorine Substituted Bent-Core Liquid Crystals: Morphological and Optical Properties. P. García-Vázquez, O. G. Morales-Saavedra, G. Pelz, J. Guadalupe Bañuelos and M. P. Carreón-Castro.
2. Advanced Materials (Communications), 2007, 19, 3534-3539. Dendronized ferromagnetic gold nanoparticles self-organized in a thermotropic cubic phase. Bertrand Donnio, Patricia García Vázquez, Jean-Louis Gallani, Daniel Guillon, Emmanuel Terazzi.

Congresos:

1. XIX International Materials Research Congress, agosto 2010, Cancún, Quintana Roo. Poster: Langmuir and Langmuir-Blodgett films of liquid crystalline materials.
2. Fourth International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology 2007, Symposium at the NANOTECH, 12-14 Noviembre 2007, Monterrey, México. Poster: Preparation of Langmuir-Blodgett Films from Asymmetric Bent Core Liquid Crystalline Material.
3. Congreso Internacional "Materia 2007", 7-12 Octubre 2007, Morelia, Michoacán, México. Poster: Incorporation in Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) films of Gold Nanoparticles stabilized with Dendrons and dodecanethiolate chains.
4. IV encuentro Participación de la Mujer en la ciencia, 24,25 mayo 2007. León, Guanajuato. Poster: Incorporación de cristales líquidos tipo banana en películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.
5. XIV International Materials Research Congress 2005, 21-25 agosto 2005. Cancún, Quintana Roo. Poster: Incorporation and Characterization of New Bent-Shaped Compounds in Langmuir and Langmuir-Blodgett Films.

Índice

Índice de abreviaturas y símbolos	1
Introducción	2
Motivación	6
Objetivos	7
Capítulo 1 ANTECEDENTES	
1.1 Nanotecnología	8
1.1.1 Nanoestructuras	11
1.1.2 Materia suave y nanotecnología	13
1.1.3 Auto-ensamblado	15
1.2 Películas delgadas y métodos de depósito	16
1.2.1 Métodos físicos	17
1.2.2 Métodos químicos	18
1.2.3 Método de Langmuir-Blodgett	20
1.3 Películas de Langmuir-Blodgett	20
1.3.1 Cuba de Langmuir-Blodgett	22
1.3.2 Los anfifilos	23
1.3.3 Tensión superficial	24
1.3.4 Isotermas	26
1.3.5 Microscopía de ángulo de Brewster	29
1.3.6 Formación de películas de Langmuir-Blodgett	30
1.3.7 Sustratos	30
1.3.8 Tipos de depósito	31
1.4 Cristales líquidos	33
1.4.1 Clasificación	34
1.4.1.1 Cristales líquidos termotrópicos	36
1.4.1.2 Cristales líquidos liotropos	37
1.4.2 Cristales líquidos tipo banana	38
1.5 Nanopartículas metálicas	41
1.5.1 Nanopartículas de oro	42
Capítulo 2 MATERIALES, EXPERIMENTACIÓN Y CARACTERIZACIÓN	
2.1 Materiales	46
2.1.1 Cristales líquidos tipo banana	46
2.1.2 Nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones	49
2.2 Preparación y caracterización de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett	51
2.2.1 Películas de Langmuir	51
2.2.2 Caracterización de películas de Langmuir	52
2.2.3 Películas de Langmuir-Blodgett (LB)	52
2.2.4 Caracterización de películas de Langmuir-Blodgett (LB)	53
Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Cristales líquidos	55
3.1.1 Películas de Langmuir	55

3.1.1.1 Isotermas y curvas de histéresis	55
3.1.1.2 Microscopía de ángulo de Brewster (BAM)	59
3.1.2 Depósito de películas LB	61
3.1.2.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	61
3.1.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	64
3.1.2.3 Propiedades Ópticas No Lineales (ONL)	68
3.2 Nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones	78
3.2.1 Películas de Langmuir	78
3.2.1.1 Isotermas y curvas de histéresis	78
3.2.1.2 BAM	81
3.2.2 Depósito de películas LB	81
3.2.2.1 Espectroscopía UV-Vis	81
CONCLUSIONES	88
APÉNDICE I	
I.1 Óptica No Lineal (ONL)	90
I.1.1 Generación del segundo armónico (SHG)	93
I.1.2 Materiales para óptica no lineal	93
I.1.3 Método de las Franjas de Maker	96
I.1.4 Ecuaciones utilizadas para el cálculo de las propiedades ONL	97
APÉNDICE II	
II.1 Procedimiento para la síntesis de los dendrones tipo Percec por el método convergente	99
II.2 Procedimiento para la síntesis de nanopartículas DT-N y (L+DT)-N	104
II.3 Caracterización	106
ARTÍCULOS PUBLICADOS	110
BIBLIOGRAFÍA	124

Índice de abreviaturas y símbolos

A	Área molecular
ABLC	(<i>Asymmetric Bent Liquid Crystal</i>), Cristal líquido banana asimétrico
AFM	Microscopía de fuerza atómica
BAM	Microscopía de ángulo de Brewster
CSD	Depósito químico a partir de una solución
CVD	Depósito químico de vapor
CVD/	Depósito químico de vapor metal-orgánico
MOCVD	
DT-N	Nanopartículas de oro estabilizadas con cadenas de dodecanotiol
L	Dendrón
(L+DT)-N	Nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones
LB	Técnica de Langmuir-Blodgett
LCD	Pantalla de cristal líquido
MBE	Rayo molecular epitaxial
MPCs	Protección de clusters con monocapas
N	Nanopartículas de oro
n	Número de capas depositadas
OLED	Diodo emisor de luz orgánico
ONL	Óptica no lineal
PFB	(<i>Polar Fluorine Banana</i>), Cristal líquido banana simétrico
P-In/P-Out	Haz fundamental polarizado paralelamente al plano de incidencia
PLD	Depósito por láser pulsado
PVD	Depósito físico de vapor
RT	Razón de transferencia
SAM	Monocapa auto-ensamblada
SHG	Generación del segundo armónico
S-In/P-Out	Haz fundamental polarizado perpendicularmente al plano de incidencia
SmC*	Fase esméctica C quiral
SmCP_F	Fase esméctica C polar ferroeléctrica
S_p	Parámetro de orientación molecular promedio
STM	Microscopía de tunelamiento
TEM	Microscopía de tunelamiento
UHV	Ultra alto vacío
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta-visible
$\chi^{(2)}$	Susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden
Π	Presión superficial
β	Hiperpolarizabilidad molecular
γ	Tensión superficial
θ_{eff}^p	Ángulo de orientación molecular efectivo (o aparente) con respecto a la normal del sustrato.
$\sqrt{I_{2\omega}}$	Raíz cuadrada de la intensidad de SHG

Introducción

La nanotecnología, basada en la manipulación, control, e integración de átomos y moléculas para formar materiales, estructuras, componentes, dispositivos y sistemas a nanoescala, es la aplicación de la nanociencia, especialmente dirigida a objetivos industriales y comerciales. En particular, la nanotecnología se enfoca a materiales con dimensiones pequeñas, propiedades relevantes, y con un gran potencial de aplicaciones.

Dentro de los primeros esfuerzos para la fundación de la nanotecnología está la *manipulación de películas de espesor de una molécula* en la interfase agua-aire (películas de Langmuir) y su transferencia sobre sustratos sólidos (películas de Langmuir-Blodgett ó LB). Los pioneros en la fabricación de este tipo de películas fueron Irving Langmuir y Katharine Blodgett respectivamente, quienes trabajaban para la compañía General Electric en la década de los 30's, causando una revolución en la fabricación de películas delgadas.

El desarrollo de las técnicas de fabricación de películas delgadas constituye una parte indispensable de la tecnología y ciencia de materiales para la construcción de varios tipos de dispositivos ópticos, electrónicos, químicos, etc., donde una alta calidad de películas delgadas homogéneas es un requisito fundamental. Considerando el amplio espectro de aplicaciones de los nanomateriales es obvio que no puede haber un método de depósito perfecto que pueda aplicarse en todos los campos. En contraste, hay un amplio espectro de métodos con un alto nivel de desarrollo y algunas veces es difícil elegir la opción óptima.

Los métodos de depósito están dominados por el depósito físico (PVD) o químico de vapor (CVD). Sin embargo, existen otros métodos alternativos que incluyen depósito químico a partir de una solución (CSD), depósito galvánico, técnicas de rocío térmico y el **método de Langmuir-Blodgett para películas monomoleculares orgánicas**. El método de Langmuir-Blodgett es un método de la química de superficies para el depósito de monocapas moleculares y multicapas que involucra básicamente la formación de una

monocapa en una superficie acuosa con la subsecuente transferencia sobre un sustrato sólido. Principalmente, se usan moléculas anfifílicas (una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica), aunque hoy en día se utilizan diversos tipos de compuestos no necesariamente anfifílicos.

La importancia de esta técnica en el campo de la tecnología de información se está incrementando rápidamente. El rango de aplicaciones va desde películas para litografía con homogeneidad mejorada, pantallas planas, dispositivos ópticos, dispositivos ópticos no lineales y en un futuro en el campo de la electrónica molecular. La técnica LB ofrece la posibilidad de realizar ensambles supramoleculares y depositar varias capas sucesivas de un mismo material o de diferentes materiales en capas alternadas, permitiendo así elegir la orientación de las moléculas.

Nuestro trabajo se enfoca en la incorporación y caracterización de películas de Langmuir (interfase aire-agua) y de Langmuir-Blodgett (depósitos sobre sustratos sólidos) de dos tipos de materiales: cristales líquidos tipo banana, uno simétrico (PFB) y otro asimétrico (ABL); así como de nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones para potenciales aplicaciones en dispositivos nanoestructurados con propiedades ópticas no lineales y magnéticas respectivamente.

El interés por los materiales mencionados radica en primer lugar, en que la ciencia de los cristales líquidos y sus aplicaciones está presente en casi todos los segmentos de la sociedad con las pantallas de cristales líquidos (LCD). Además, hoy en día se está incrementando la atención en aplicaciones distintas a las pantallas, como lo es, en óptica no lineal, comunicación óptica, y procesamiento de datos, señales e imágenes. El descubrimiento de los cristales líquidos tipo banana por Vorländer en 1929 [1] ha desarrollado un nuevo subcampo dentro de los cristales líquidos debido a que forman nuevas mesofases, llamadas fases banana. Éstas han atraído gran interés, ya que algunas exhiben propiedades polares, es decir, la ocurrencia de ferro- y antiferroelectricidad, así como generación del segundo armónico (SHG), lo que los hace potencialmente adecuados para aplicaciones tecnológicas relevantes como es la generación de nuevas frecuencias ópticas (específicamente, doblamiento de frecuencias a través del SHG) o para la construcción de dispositivos

electroópticos ultra-rápidos. La incorporación de estos cristales líquidos en películas de Langmuir-Blodgett, ofrece una ruta viable para fabricar películas delgadas con un espesor y arquitectura controlables, así como arreglos no centrosimétricos, lo cual es esencial en la actividad óptica no lineal para aplicaciones en este tipo de dispositivos. Algunos grupos de investigación han demostrado que es posible producir monocapas estables de mesógenos tipo banana, y su transferencia a un sustrato de vidrio usando la técnica de LB [2]. Sin embargo, aún se necesita un gran número de datos experimentales para un mejor entendimiento de las propiedades de alineación de este tipo de compuestos en sistemas LB; esto representa un gran reto debido a la complejidad de los mesógenos y a las múltiples conformaciones que pueden adoptar en dichas estructuras. Por lo tanto, es importante precisar la organización molecular dentro de las películas, lo que es aún más complicado para arreglos multicapa, siendo nuestro trabajo el primero en reportar estas estructuras [3].

La posibilidad de preparar nanopartículas inorgánicas monodispersas de materiales puros recubiertas de moléculas orgánicas de cadena larga funcionalizadas, ha abierto un campo entero de investigación. En particular, el interés de trabajar con nanopartículas de oro radica en que la funcionalización y estabilización de éstas con dendrones, da la posibilidad de obtener nuevos nano-materiales compuestos (híbridos orgánicos/inorgánicos) que combinen las propiedades de las nanopartículas metálicas y dendrones en agregados polimoleculares. Dichas propiedades específicas pueden conducir a una gran variedad de aplicaciones en electrónica, catálisis y especialmente en el dominio biológico y médico donde las nanopartículas magnéticas ya se usan como agentes contrastantes y para terapia de cáncer. Desde un punto de vista más académico que de aplicación, las propiedades magnéticas de materiales en películas son estudiadas muy activamente, pero existe la problemática de reducir las dimensiones de la muestra para dispositivos prácticos en forma de películas delgadas magnéticas, sobre todo en el campo de almacenamiento de información. La técnica de Langmuir-Blodgett es competente en la construcción de este tipo de películas, permitiendo la fácil fabricación de arquitecturas supramoleculares de alta calidad. Algunos grupos han reportado el uso de la técnica LB para preparar monocapas de nanopartículas de oro recubiertas con tioles, así como con capas poliméricas [4]. No obstante, debido a que las partículas que se han usado tienen una alta dispersidad de tamaño

no se han obtenido monocapas a gran escala con alto ordenamiento, sino que se ha observado la formación de monocapas compuestas por dominios empacados de partículas de oro. En el presente trabajo se estudió la posibilidad de incorporar nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones en películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett dado que se participó en la síntesis de éstas durante una estancia de investigación.

Motivación

Dado que la técnica de Langmuir-Blodgett permite obtener películas delgadas a nivel molecular y controlar su orientación dentro de nanoestructuras multicapa, representa una técnica con un gran potencial para la construcción de dispositivos con aplicaciones en diferentes áreas de la nanotecnología y ciencia de materiales. Ésto nos motivó a estudiar y establecer los parámetros para la obtención de nanoestructuras multicapa con cristales líquidos tipo banana y nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones para una futura fabricación de dispositivos ópticos no lineales y magnéticos respectivamente.

Objetivo General

- Obtener y caracterizar nanoestructuras en forma de películas delgadas de dos tipos de materiales: cristales líquidos tipo banana y nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones empleando la técnica de **Langmuir-Blodgett**.

Objetivos particulares

- Incorporar ambos materiales en películas de Langmuir (interfase aire-agua) y caracterizarlas mediante isothermas de presión superficial, curvas de histéresis y microscopía de ángulo de Brewster (BAM), para establecer las condiciones óptimas para su formación y su posterior transferencia sobre sustratos sólidos.
- Fabricar películas de Langmuir-Blodgett (LB) monocapa y multicapa tipo Z sobre sustratos de vidrio con ambos materiales y caracterizar las películas depositadas mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y microscopía de fuerza atómica (AFM) para monitorear la eficacia de los depósitos y morfología de las películas respectivamente.
- Estudiar la respuesta óptica no lineal de segundo orden (generación del segundo armónico SHG) para las películas LB de los cristales líquidos tipo banana para su potencial aplicación en dispositivos ópticos no lineales.
- Con la información obtenida establecer la posible conformación de las moléculas en la interfase aire-agua y en los sustratos sólidos.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1 Nanotecnología

Disminuir el tamaño de las microestructuras existentes a nanoestructuras se encuentra en una amplia variedad de campos de investigación y posee el potencial para ser una de las innovaciones científicas y tecnológicas más fructíferas en décadas recientes. El viaje hacia la ciencia de la nanoescala comenzó en 1905, cuando Albert Einstein publicó un artículo estimando el diámetro de una molécula de azúcar de alrededor de 1 nm. Este campo permaneció dormido sin desarrollos importantes y un vago entendimiento de la ciencia a pequeña escala hasta que se alcanzó un progreso tecnológico crítico con la evolución de la microscopía electrónica, el desarrollo de la electrónica digital y un gran avance en el control y manipulación de las propiedades químicas y físicas de los materiales. El diseño por Binnig y Rohrer en 1981 del microscopio de tunelamiento (STM), el cual puede obtener imágenes de un átomo individual condujo a estudios acelerados en la ciencia a escala-pequeña, estimulada después por el descubrimiento del C₆₀ por Curl, Kroto, y Smalley [5] y el descubrimiento de los nanotubos de carbono por Iijima [6] a mediados de los 80's y principios de los 90's, respectivamente.

En años recientes, el concepto de nanotecnología ha estimulado la imaginación colectiva de la comunidad científica para explorar y desarrollar ciencia e ingeniería a nivel “nano” a través de un campo entero de disciplinas. Las aplicaciones que han impactado fundamentalmente en muchos aspectos de nuestras vidas parecen ser tan amplias como nuestra imaginación. Los **nanomateriales (<100 nm)** comprenden

materiales cero-dimensionales (0-D), donde todas sus dimensiones están dentro de la nanoescala, es decir ninguna dimensión es mayor a los 100 nm, por ejemplo las nanopartículas; materiales uni-dimensionales (1-D), donde una de las dimensiones está fuera de la nanoescala, incluyendo nanotubos, nanobarras y nanoalambres; materiales bi-dimensionales (2-D), en los cuales dos de las dimensiones no están confinadas dentro de la nanoescala por lo que tienen forma de placas como son nanopelículas, nanocapas y nanorecubrimientos; y finalmente los materiales tri-dimensionales (3-D), también conocidos como nanomateriales en masa o en bulto, los cuales no están confinados en la nanoescala en cualquier dimensión, es decir, sus tres dimensiones son mayores a los 100 nm. Estos nanomateriales 3-D poseen una estructura nanocrystalina o involucran la presencia de características a nanoescala, los cuales pueden estar compuestos de múltiples arreglos de nanocrystalales con diferentes orientaciones o dispersiones de nanopartículas en nanoalambres, nanotubos, así como en multinanocapas.

Las propiedades de los nanomateriales difieren de los materiales en masa debido a los cambios en los atributos físicos (tamaño, forma y área superficial específica) y efectos cuánticos. Como resultado de las dimensiones a nanoescala de estas partículas, las propiedades pueden cambiar de las observadas en masa incluyendo mecánicas, físicas, químicas, electrónicas, ópticas y magnéticas. Un cambio en más de una propiedad puede ocurrir en la misma partícula (por ejemplo, propiedades ópticas y eléctricas) de tal manera que las partículas pueden diseñarse con un rango de funcionalidades para aplicaciones específicas. Además, estas propiedades pueden usarse intencionalmente para afectar directamente las propiedades en masa de cualquier material dentro del cual estén incorporadas. Este nuevo campo de materiales, que yace entre la química tradicional (un mundo de la materia de dimensiones generalmente menores a un nm) y la física del estado sólido (sólidos formados por un arreglo de átomos enlazados o moléculas de dimensiones mayores a los 100 nm) requiere de una investigación interdisciplinaria para que haya un progreso. En la Figura 1.1 se compara el tamaño de una bacteria, un virus, nanopartículas, y la molécula de fullereno C₆₀. Las nanopartículas, particularmente en el rango de 1-10 nm (100 a 70,000 átomos) sirven como puente desde las moléculas hacia la materia condensada. En este rango de tamaño las propiedades intrínsecas cambian debido simplemente al tamaño.

De particular importancia para la química, la energía y morfología de superficie también son dependientes del tamaño, y esto da lugar a una elevada reactividad junto con una enorme área superficial.

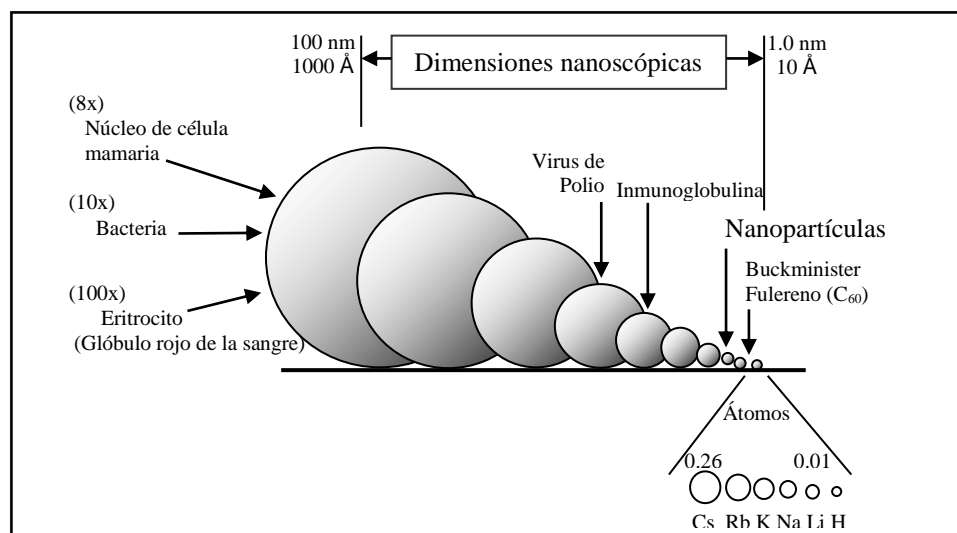


Figura 1.1 Comparación de tamaño de un nanocrystal con una bacteria, virus, moléculas y átomos

En general, existen dos métodos de producción de nanomateriales conocidos como **métodos “descendentes”** y **métodos “ascendentes”** [7]. En los descendentes, nanopartículas se generan a partir de la reducción de tamaño de materiales en masa, donde se combinan procesos físicos, químicos, y eléctricos o térmicos para su producción. Estos métodos incluyen molienda de alta energía, procesamiento mecánico-químico, electro-explosión, abrasión por láser, chisporroteo (sputtering) y condensación de vapor. Los ascendentes generan nanopartículas desde el nivel atómico o molecular y por lo tanto predominan los procesos químicos. Las técnicas comúnmente usadas son cristalización/precipitación, sol-gel, depósito químico de vapor y rutas de auto-ensamblado. Algunos procesos pueden usar una combinación de ambos, y se pueden llevar a cabo en los tres estados de la materia, es decir, vapor, sólido o líquido (o combinación de éstos). En la tabla 1.1 se resumen los procesos de producción por tipo. Las nanopartículas tienen un rango de dimensión de tamaño desde atómico y molecular (~0.1 a 3 nm) hasta 100 nm y por lo tanto representa un “puente” entre el mundo cuántico y el macroscópico.

Tabla 1.1 Resumen de procesos de producción de nanomateriales por tipo

Rutas de Procesamiento	
Descendentes	Ascendentes
Molienda de alta energía	Cristalización
Molienda químico-mecánica	Sol-gel
Condensación de fase vapor	Depósito químico de vapor
Electro-explosión	Auto-ensamblado
Abrasión láser	
Chisporroteo	

En cuanto a las aplicaciones el rango es amplio y sigue creciendo [7]. Las principales áreas de aplicación de los nanomateriales son como aditivos de polímeros usados en transporte (automotriz y aeroespacial) para partes más ligeras y con mejor desempeño, empaquetamiento (incluyendo alimentos y medicamentos) para proteger y preservar la integridad del producto controlando las propiedades de barrera, mecánicas, ópticas y de respiración; en textiles, incrementando su resistencia mecánica, resistencia al agua, autolimpieza, resistencia a la decoloración; y productos de cuidado personal (protección UV, mayor penetración en la piel de emulsiones). Muchas de estas funcionalidades se pueden intercambiar de una aplicación a otra. En los sectores de tecnología de comunicaciones e información, las nanopartículas se usan para incrementar la eficiencia electrónica incrementando la capacidad de almacenamiento de información, reduciendo a su vez el tamaño y peso de los dispositivos y componentes. Adicionalmente, la dispersión de nanopartículas en diferentes matrices es usada para aplanamiento químico-mecánico de discos duros y una alta superficie de carbono se usa en dispositivos de almacenamiento de energía como supercapacitores. La habilidad de medir y manipular la materia a nivel nanométrico (nanociencia) ha conducido al descubrimiento de propiedades de materiales sorprendentes, y a descubrir y patentar nuevos productos y procesos basados en el control de nanoestructuras de materiales (nanotecnología) [8].

1.1.1 Nanoestructuras

Las estructuras cristalinas en dimensiones pequeñas se han estudiado por más de un siglo, pero los detalles de los procesos de control no han sido optimizados [9]. La

metodología general incluye primero, concentrar los bloques constructores atómicos o moleculares para formar un núcleo cristalino que se comporte como una semilla, y en segundo lugar proveer de un medio ambiente bien controlado en el cual los bloques puedan ensamblarse en el producto cristalino. El control del proceso de crecimiento no es algo trivial, el perfeccionamiento de la calidad de los cristales requiere, además de homogeneidad de los bloques, una ruta reversible entre los bloques en la fase sólida superficial y aquella en la fase líquida. Esto da lugar a una homogeneidad de largo alcance para adquirir la orientación apropiada para formar una red cristalina perfecta con la morfología seleccionada. Liebre y colaboradores, de la Universidad de Harvard, y Yang y colaboradores, de la Universidad de California en Berkeley, han inventado métodos ingeniosos para el crecimiento en una dimensión de nanoalambres, nanobarras, y nanocintas. Materiales con una alta estructura cristalina anisotrópica prefieren el crecimiento en una dimensión debido al alto enlace anisotrópico entre los bloques constructores en una dirección elegida. Algunos materiales poliméricos y sistemas biológicos tienen una alta anisotropía y por lo tanto una orientación de crecimiento preferencial. Se requiere de un rompimiento de simetría inducido para alcanzar una dirección de crecimiento preferente en cristales isotrópicos. La descarga de arco, erosión por láser y procesos en solución o plantillas se han usado para sistemas de crecimiento en dimensiones pequeñas. Sin embargo, el método más convencional usado es el crecimiento por transporte de una fase vapor seguido por el depósito químico en fase vapor.

La mayoría de las propiedades de los sólidos dependen de su microestructura, es decir, la composición química, el arreglo de los átomos (estructura atómica) y el tamaño de un sólido en una, dos o tres dimensiones. En otras palabras, si uno o varios de estos parámetros cambian, las propiedades del sólido varían. El mejor ejemplo conocido de la correlación entre la estructura atómica y las propiedades de un material en masa es probablemente la gran variación en la dureza del carbono cuando se transforma de diamante a grafito o viceversa. La síntesis de materiales y/o dispositivos con nuevas propiedades mediante manipulación controlada de su microestructura a nivel atómico o molecular ha llegado a ser un campo interdisciplinario emergente basado en la física del estado sólido, química, biología y ciencia de materiales.

1.1.2 Materia suave y nanotecnología

En las últimas décadas ha habido un gran crecimiento en la investigación de “materiales suaves” y el término “nanotecnología” está entre nosotros por todos lados. Estos dos términos han traído la era de la “nanotecnología suave” [10]. Estamos en la era de manipular los materiales a nanoescala, una manera de hacer esto es mover átomos o moléculas uno por uno, este procedimiento es necesario para construir estructuras no periódicas. Sin embargo, una ruta eficiente cuando se necesita una estructura con un patrón, es explotar el auto-ensamblado en materia suave. El origen del término “nanotecnología suave” se origina por la influencia de dos ideas. La primera es el surgimiento de la materia condensada suave como un área interdisciplinaria de la física, química y ciencia de materiales. El término “materia suave” está asociado de acuerdo a Pierre Gilles de Gennes, como un término para todos los estados de la materia en los cuales las energías típicas de interacción son comparables a las energías térmicas. La segunda idea es la noción de “nanotecnología” por sí misma; esta palabra está asociada con el esfuerzo de hacer estructuras potencialmente útiles y dispositivos a partir de componentes en la escala de átomos y moléculas. Entonces, en nanotecnología suave se pretende usar nuestro conocimiento acerca del comportamiento de la materia suave para hacer con dichos componentes nanoestructuras útiles y dispositivos a nanoescala. Dentro de los *materiales suaves o fluídos complejos* están los polímeros, coloides, surfactantes, cristales líquidos y biomateriales entre muchos otros, como son los materiales utilizados en este trabajo.

Estos materiales tienen características en común:

- Escala de longitud intermedia entre tamaños atómicos y escalas macroscópicas. Las partículas coloidales son generalmente de tamaño menor al micrométrico, las cadenas poliméricas tienen dimensiones de decenas de nanómetros, y las estructuras auto-ensambladas formadas por moléculas anfifílicas tienen dimensiones de un rango similar.
- Fluctuaciones y movimiento Browniano. Aunque las estructuras típicas en materia suave son mayores a tamaños atómicos, son lo suficientemente pequeñas para movimiento Browniano -las fluctuaciones que tienen lugar en cualquier sistema térmico- y las energías típicas asociadas con los enlaces entre estructuras

y distorsiones de esas estructuras son comparables en tamaño con las energías térmicas. Los sistemas de materia suave deben visualizarse en un estado de movimiento aleatorio constante.

- Propensión de la materia suave a auto-ensamblarse. Relacionado a la importancia del movimiento Browniano es el hecho de que la mayoría de los sistemas de materia suave son capaces de moverse hacia el equilibrio. Pero el estado de equilibrio de menor energía en sistemas de materia suave no son de total uniformidad, el sutil balance de energía y entropía en sistemas de materia suave conduce a un comportamiento de fase en donde estructuras complejas crecen espontáneamente. Este auto-ensamblado puede tener lugar a nivel molecular, pero algo más complejo ocurre cuando el ordenamiento toma lugar jerárquicamente, cuando moléculas se juntan para formar sistemas supramoleculares (como son las micelas), las cuales se ordenan a un nivel más alto. De esta manera las estructuras se unen sin intervención externa.

El auto-ensamblado en materiales suaves yace en el hecho de que la energía disipada por fluctuaciones en la posición y orientación de las moléculas o partículas, las cuales son el resultado del movimiento Browniano, es comparable a la energía térmica. La energía térmica tiene una influencia dramática en los materiales suaves a nanoescala dado que los enlaces no covalentes débiles se rompen y a veces se vuelven a formar. Este proceso permite al sistema alcanzar un equilibrio termodinámico el cual es a menudo un estado no uniforme. Debido a las interacciones relativamente débiles entre moléculas, transiciones entre diferentes estructuras pueden llevarse a cabo fácilmente por cambios en las condiciones, por ejemplo, temperatura o valor de pH. Estos factores externos que inducen transiciones de fase pueden conducir a un gran número de materiales con respuesta (sensibles) o acoplados con fuentes de energía apropiadas a sistemas nano-mecánicos.

Cada día se está aprendiendo más acerca del gran número de nanoestructuras que pueden formarse a través del auto-ensamblado y cómo explotarlo para crear materiales con nuevas propiedades mecánicas, ópticas o electrónicas, así como con una funcionalidad específica. Estas estructuras auto-ensambladas pueden arreglarse dentro de superestructuras a través de un paso adicional de auto-organización. Para que el auto-ensamblado sea posible en materiales suaves, es evidente que las fuerzas entre las

moléculas deben ser mucho más débiles que los enlaces covalentes entre los átomos de una molécula. Las interacciones intermoleculares débiles responsables del orden molecular en materiales suaves incluyen enlaces de hidrógeno, enlaces de coordinación, interacciones iónicas, interacciones dipolares, fuerzas de van der Waals e interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas.

En cuanto a los surfactantes en específico, cuando se vierten pocas moléculas anfifílicas en agua permanecen en la superficie, con la parte hidrofóbica hacia el aire y la hidrofílica sumergida en el agua formando las películas de Langmuir. Cuando la cantidad de moléculas excede el número que puede recibir la superficie, el exceso se ve obligado a sumergirse completamente formando agregados esféricos llamados micelas, que mantienen la parte hidrofílica hacia fuera, en contacto con el agua, y la parte hidrofóbica en su interior, alejada del agua. Si la concentración de surfactante se varía lentamente se pueden formar otro tipo de arreglos auto-ensamblados espontáneamente, generando orden a nivel supramolecular.

Las capas delgadas y ensambles de moléculas orgánicas en sustratos sólidos pueden exhibir excelente ordenamiento y estabilidad conformacional. En todos los casos, las superficies pueden mostrar flexibilidad conformacional, pero su composición y arreglo atómico (en cada molécula) están bien definidos. Ejemplos clásicos de ensambles moleculares ordenados son las bicapas de lípidos en soportes sólidos y monocapas de tioles en metales. Para dichos sistemas se requiere un soporte sólido (materia dura), el sustrato, el cual se requiere sea plano y químicamente homogéneo, idealmente una superficie cristalina. Capas más gruesas están especialmente bien definidas cuando son transferidas a partir de moléculas anfifílicas esparcidas en una superficie líquida a un sustrato sólido: capas de Langmuir-Blodgett.

1.1.3 Auto-ensamblado

La revolución de la nanotecnología probablemente no ocurriría sin el surgimiento previo de técnicas de *auto-ensamblado* confiables. Es claro hoy en día que a pesar del progreso increíble, las tecnologías descendentes y de litografía ya no son revolucionarias. Con la promesa de un costo menor y alto rendimiento, las técnicas de

auto-ensamblado no tienen rival, la mera existencia de billones de criaturas vivientes auto-ensambladas, es una prueba obvia de su gran eficiencia. Además, como el espacio no es un gran problema en dispositivos a nanoescala, dichos sistemas pueden tener un potencial inherente de auto-construirse con menor sensibilidad a daños o errores de fabricación. En la literatura referente a nanodispositivos, el término nanopartícula puede conducir a diferentes significados. Primero, en términos de tamaño, ya que el “nanomundo” abarca varios órdenes de magnitud, y segundo en términos de funcionalidad, ya que la función puede ser de una sola partícula (puntos cuánticos) o por un estructuramiento periódico vía la auto-organización de cientos de partículas (metamateriales). En cualquier caso, ya sea para facilitar su estudio o para construir un dispositivo funcional, las nanopartículas tienen que sufrir un tipo de ensamblado inicial, generalmente sobre un sustrato. Mientras que partículas más grandes pueden auto-ensamblarse fácilmente con una distribución de tamaño estrecho, las partículas más pequeñas frecuentemente necesitan ayuda, generalmente adicionando un surfactante, inerte o mesogénico.

El auto-ensamblado es un proceso espontáneo por el cual entidades moleculares y de nanofase pueden unirse dentro de agregados o redes organizadas, a través de varios mecanismos, como son fuerzas electrostáticas, interacciones químicas, propiedades de superficie, interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas, o por otros agentes mediadores (biomoléculas) [11].

Por otro lado el auto-ensamblado de arquitecturas orgánicas utiliza los siguientes tipos de interacciones entre los componentes involucrados: interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, efectos de van der Waals o de donador-aceptor.

1.2 Películas delgadas y métodos de depósito

El depósito de películas delgadas en distintos sustratos es un paso esencial en muchos campos de la tecnología moderna, y el rango de aplicaciones va desde recubrimientos ópticos de área grande en estructuras arquitectónicas, superconductores de alta temperatura, así como aplicaciones en micro- y nanoelectrónica. Considerando este amplio espectro de aplicaciones resulta obvio que no haya un método perfecto de

depósito que pueda aplicarse en todos los campos. En contraste, existe una amplia gama de métodos, todos con un alto nivel de desarrollo y algunas veces es difícil escoger la opción óptima. Aún dentro de un campo de tecnología de información específico se deben considerar películas de diferentes materiales: semiconductores, metales, capas magnéticas especiales, óxidos dieléctricos y ferromagnéticos, y materiales orgánicos. Estos últimos son de gran relevancia, ya que en la actualidad muchas moléculas orgánicas se están ensayando para nuevos dispositivos electrónicos: nanotubos de carbono para procesamiento de datos, electrónica molecular, interfases neurobiológicas, pantallas de cristales líquidos, y diodos emisores de luz orgánicos (OLED's).

Los métodos de depósito [12] están dominados por el depósito físico o químico a partir de la fase vapor y dentro de este existen métodos que difieren en el mecanismo de producción de la especie a depositar: energía térmica (rayo molecular epitaxial MBE, depósito por láser pulsado PLD), transferencia de momento (Sputtering) o reacción química (depósito químico de vapor metal-orgánico CVD/MOCVD). Otros métodos de depósito incluyen depósito químico a partir de una solución (CSD) y el *método de Langmuir-Blodgett* (LB) para películas monomoleculares orgánicas, depósito galvánico u otras técnicas de rocío térmico.

1.2.1 Métodos físicos

Evaporación Térmica / Rayo Molecular Epitaxial. El rayo molecular epitaxial (MBE) se ha desarrollado a partir de técnicas simples de evaporación térmica por la aplicación de técnicas de ultra-alto vacío (UHV) para evitar perturbaciones por gases residuales, y adicionalmente incluye muchas fuentes diferentes que permiten un depósito controlado de compuestos multi-elemento. Hay diferentes fuentes de rayos, los cuales son muy importantes para controlar el crecimiento de perfiles dopantes o multicapas. Este método permite un crecimiento controlado capa por capa y debido a las condiciones de ultra alto vacío se obtienen películas muy limpias, por lo que este método es ideal para investigaciones básicas de procesos de crecimiento. Sin embargo, el crecimiento capa por capa es lento y las técnicas de UHV son costosas.

Depósito por láser pulsado (PLD). Es un método de preparación de películas bien desarrollado, y con el éxito del crecimiento de películas delgadas a partir de superconductores a alta temperatura como el YBaCuO (óxido de itrio, bario y cobre) se ha mostrado que este método es satisfactorio sobre todo para depósitos de óxidos y otros materiales multicomponentes. El rayo láser pulsado tiene comúnmente una energía de 1 J/pulso, lo que conduce a la formación inmediata de un plasma debido a la alta densidad energética de 3-5 J/cm² en la superficie del objetivo. El plasma contiene átomos energéticamente neutros, iones y moléculas, y alcanza la superficie del sustrato con una amplia distribución energética de 0.1 a > 10 eV. Uno de los problemas del método es que pequeñas gotitas pueden depositarse en los extremos de la película, además de la restricción a sustratos pequeños.

Depósito por rocío o chisporroteo (Sputter). El proceso más simple consiste en una cámara de vacío, donde el material que será depositado se encuentra en el cátodo (potencial negativo) y el sustrato para la película en el ánodo. Una diferencia de potencial de cientos de volts entre las dos placas conduce a la ignición de una descarga de plasma para presiones típicas de 10⁻¹-10⁻³ mbar, y las partículas aceleradas se dirigen hacia su objetivo depositándose. Las ventajas son el alto rendimiento, sustratos grandes, buena adhesión al sustrato, control de composición autoajustable y requerimientos de vacío menos rigurosos que para la evaporación térmica. Los sistemas son muy flexibles y se pueden ajustar a varios requerimientos específicos.

1.2.2 Métodos químicos

Depósito químico de vapor (CVD). En este tipo de depósito el crecimiento de la película ocurre a través de una reacción química de los componentes químicos, es decir, los precursores, que serán transportados a la vecindad del sustrato vía fase vapor. Las reacciones químicas que forman la película generalmente utilizan energía térmica a partir del sustrato calentado pero también pueden inducirse por microondas o luz por ejemplo. El reactor debe tener un flujo de gas controlado y los precursores a reaccionar deben estar a baja presión (10⁻¹ a 10 mbar) para evitar colisiones entre las moléculas de gas. Este método permite un crecimiento capa por capa a escala atómica permitiendo obtener películas ultradelgadas.

Depósito químico a partir de una disolución (CSD). Este método comprende un rango de técnicas de depósito así como de rutas químicas. En general, el proceso comienza con la preparación de la disolución con la que se realizará el recubrimiento a partir de los precursores que compondrán la película, y además de mezclar la disolución, la preparación debe incluir la adición de estabilizantes, un proceso de hidrólisis parcial, reflujo, etc. La disolución para recubrir se deposita sobre un sustrato por:

- *spin-coating* (recubrimiento giratorio), donde se utiliza un fotoreistor giratorio; es conveniente para placas semiconductoras.
- *dip-coating* (recubrimiento por inmersión), el sustrato es inmerso en el material a depositar, se extrae, se drena y se seca. Este método es muy usado en la industria óptica para grandes sustratos no planos
- *spray-coating* (recubrimiento por rocío), el cual se basa en la formación de una nube a partir de la disolución y el depósito por gravitación o por fuerza electrostática.

La película húmeda debe secarse y pasar por un proceso de hidrólisis y reacciones de condensación dependiendo de la ruta química. La película depositada posiblemente representa una red química o física y bajo tratamiento térmico por ejemplo, se obtiene una película que cristaliza homogénea o heterogéneamente. El espesor deseado se obtiene por múltiples recubrimientos. Dependiendo del tipo y reactividad de los precursores, la química muestra un amplio espectro de tipos de reacciones. Por un lado, hay reacciones sol-gel que involucran hidrólisis y condensación. Un ejemplo es la formación de recubrimientos de SiO_2 a partir de alcóxidos de Si.

Las ventajas de estos métodos CSD son el excelente control de composición de la película a través de la estequiometría de las disoluciones para los recubrimientos, y fácil fabricación sobre áreas grandes, hasta múltiples metros cuadrados de recubrimiento y técnicas de esparcimiento por rocío. Las desventajas son dificultades para formar películas epitaxiales, el no poder depositar superestructuras de capas atómicas y una cobertura pobre para estructuras submicrónicas 3D.

1.2.3 Método de Langmuir-Blodgett

Las películas delgadas orgánicas se pueden depositar usando todos los métodos mencionados, especialmente a partir de una disolución (spin-coating) y las técnicas de depósito químico de vapor se usan ampliamente para el depósito de dieléctricos en la tecnología de integración microelectrónica. Sin embargo, *para moléculas orgánicas*, existe un método de depósito adicional relevante, *la técnica de Langmuir-Blodgett*.

La técnica de Langmuir-Blodgett (**LB**) es un método clásico de la química de superficies para el depósito de monocapas moleculares y multicapas. Las moléculas orgánicas que se usan en este tipo de depósito contienen dos tipos de grupos funcionales. Una terminación de la molécula es soluble en agua (hidrofílica), por ejemplo, un grupo ácido o alcohol, y la otra terminación contiene grupos hidrocarbonados insolubles (hidrofóbicos). Como resultado las moléculas forman una película en la superficie del agua (una película de Langmuir) con la terminación hidrofílica en la parte del agua. A pesar de que este método está limitado a moléculas orgánicas la importancia de su aplicación en el campo de la tecnología de la información se está incrementando rápidamente. El rango de aplicaciones va desde películas para litografía con homogeneidad mejorada, pantallas planas, dispositivos ópticos, dispositivos ópticos no lineales, y en un futuro en el campo de la electrónica molecular.

A continuación se describe el método de Langmuir-Blodgett detalladamente dado que el presente trabajo se enfoca principalmente a su aplicación para la preparación y caracterización de películas de cristales líquidos tipo banana y nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones.

1.3 Películas de Langmuir-Blodgett

El descubrimiento de las películas delgadas ahora conocidas como películas de Langmuir se remonta a la época de los babilonios, quienes dispersaban gotas de aceite sobre agua y se basaban en el comportamiento de la película para predecir el futuro.

Aristóteles de igual manera estaba interesado en el comportamiento del aceite extendido sobre aguas turbulentas. Pero el primer estudio cuantitativo del fenómeno de formación de películas delgadas, lo realizó Benjamin Franklin en 1773, cuando vertió una cucharada de aceite sobre la superficie de un estanque en un día ventoso y se dió cuenta de que 2 mL de aceite podían cubrir una superficie de medio acre y por consecuencia formar una capa de un espesor muy fino, aparentemente de unos cuantos nanómetros de espesor, y tenía un efecto calmante sobre el agua. Un siglo más tarde, Lord Rayleigh descubrió que el espesor de la capa está determinado por el tamaño de las moléculas. Agnes Pockels, contemporánea de Lord Rayleigh, también remarcó que diferentes aceites no se dispersan sobre el agua de la misma manera. Fue ella quien abrió la puerta a estudios más sistemáticos y preparó las primeras monocapas en una interfase agua-aire [13].

Fue 25 años más tarde tras reportes hechos por Rayleigh acerca de la naturaleza de estas capas y por Devaux y Hardy, quien reportó la estructura anfifílica de las moléculas que forman las capas de Langmuir, que Irving Langmuir (Figura 1.2) llevó a cabo el primer estudio sistemático de monocapas de moléculas anfifílicas en la interfase agua-aire. El primer estudio de depósito de multicapas de ácidos carboxílicos de cadena larga sobre sustratos sólidos fue llevado a cabo por Katharine Blodgett (Figura 1.2). Fue entonces la técnica de Langmuir-Blodgett, la primera que permitió la construcción de ensamblajes moleculares ordenados [13].



Figura 1.2 Katharine Blodgett (1898-1979) e Irving Langmuir (1881-1957)

El primer paso en la preparación de una película de Langmuir-Blodgett es el exitoso esparcimiento de una monocapa del material de interés, el cual puede ser molecular,

polimérico, o particulado y tradicionalmente anfifílico. Este proceso conlleva el depósito de gotas a partir de una disolución diluida del material en un disolvente “esparcidor” apropiado sobre la superficie de agua. La concentración es generalmente milimolar o menor, y el disolvente seleccionado debe ser uno que se esparza rápidamente a través de la superficie y se evapore sin dejar residuos sobre la superficie o se disuelva dentro de la subfase. Los disolventes comunes incluyen cloroformo, benceno y hexano, a veces con una pequeña fracción de etanol o metanol adicionado a los dos últimos para alterar la polaridad. Para la transferencia vertical de las películas de Langmuir, la monocapa debe poder ser comprimida a una presión superficial (Π) que permanezca estable durante la transferencia al sustrato [14]. Este proceso se realiza en un dispositivo llamado Cuba de Langmuir-Blodgett.

1.3.1 Cuba de Langmuir-Blodgett

Agnes Pockels fue quien diseñó la primera cuba con barreras para la manipulación de la película en la interfase agua-aire. Un esquema de una cuba LB se muestra en la Figura 1.3. Los principales componentes son la cuba de teflón, y la(s) barrera(s) que puede(n) usarse para comprimir suavemente la monocapa a una velocidad controlada. La cuba simple LB tiene una barrera y un dipper (brazo que sostiene al sustrato para realizar depósitos LB) en un extremo de la cuba, mientras otras cubas tienen dos barreras opuestas para una compresión simétrica de la monocapa y el dipper en la parte central de la cuba. Algunas cubas LB permiten un control de temperatura de la subfase. El área superficial es importante, ya que se necesitan áreas superficiales grandes para el depósito de películas LB multicapas. El área de las cubas LB típicas está en un rango de 200-1500 cm². La cuba no necesita más de 2-3 mm de profundidad. El dipper se debe sumergir lo suficiente para acomodar el sustrato. Las cubas de área más pequeña son deseables para muestras pequeñas. También existen cubas LB de “capas-alternadas” (que es con la que contamos en el Laboratorio Nanopelículas del ICN, UNAM), con dos compartimientos separados para la subfase que permiten la transferencia de capas de dos diferentes materiales en secuencias controladas [14,15].

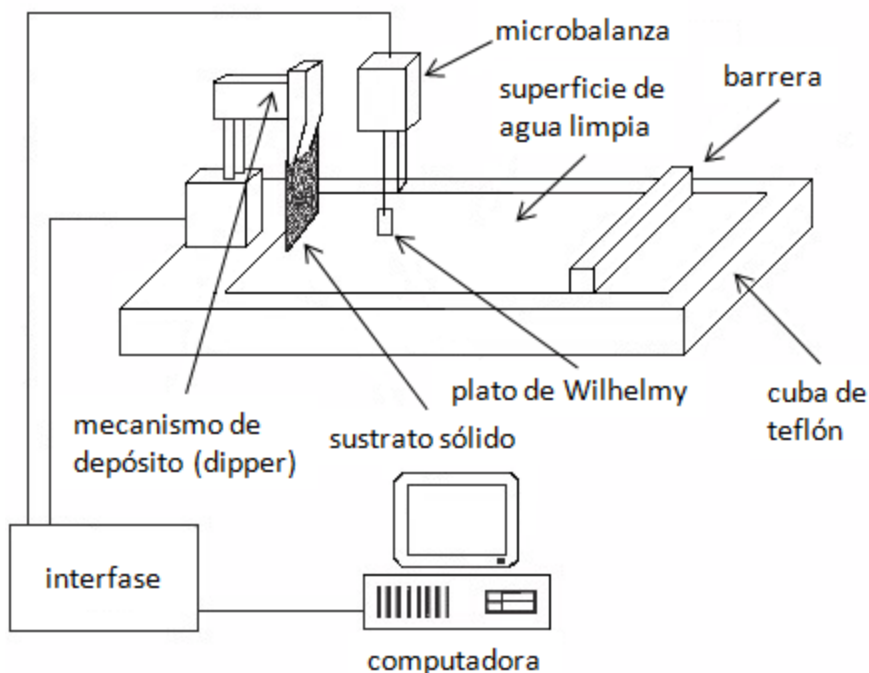


Figura 1.3 Componentes principales de la caba de Langmuir-Blodgett

1.3.2 Los anfifilos

Los anfifilos son moléculas polares (hidrofílicas) en un extremo y no polares (hidrofóbicas) en el otro. La terminación hidrofóbica es generalmente una cadena alquílica larga, ya sea hidrogenada o perfluorada. Varios grupos terminales son adecuados para formar anfifilos, como son $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CH}=\text{NOH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$, $-\text{NHCONH}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$. Cuando estas moléculas se depositan en la superficie del agua, la parte polar es atraída hacia el agua, mientras que la cadena alquílica trata de evitarla. Dado que los anfifilos tienen una parte que es hidrofílica y otra que es hidrofóbica, les gusta colocarse en interfases como son entre aire y agua, o entre aceite y agua. Esta es la razón por la que son llamadas también *surfactantes* (superficie activa) ver Figura 1.4. Debe notarse que la solubilidad de una molécula anfifílica en agua depende del balance entre la longitud de las cadenas alquílicas y la fuerza de sus cabezas hidrofílicas. La síntesis orgánica permite construir surfactantes para diferentes propósitos. Este comportamiento va a determinar la organización de las moléculas en capas mono-moleculares, bi-moleculares, en micelas o en vesículas. La estructura del arreglo depende del número de moléculas de surfactante, tipo de disolvente para depositar al surfactante, la temperatura, tamaño y forma de la

parte hidrofóbica, así como del tamaño, carga y grado de hidratación de la cabeza polar [14,15].

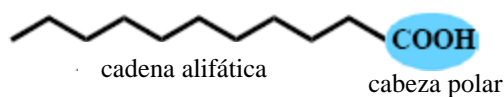


Figura 1.4 Esquema de un surfactante

A través de los años, el estudio de las películas de Langmuir se ha llevado a cabo principalmente para moléculas anfifílicas que contienen una cabeza polar y una cola no polar. Sin embargo, en tiempos recientes también se ha utilizado un gran número de moléculas semi-anfifílicas y no-anfifílicas, con o sin derivados de cadenas largas, incluyendo por ejemplo polímeros, derivados de C_{60} , compuestos organometálicos, y dendrímeros anfifílicos entre otros [16].

1.3.3 Tensión superficial

Dentro de un líquido las moléculas sienten una fuerza de atracción entre ellas, llamada *cohesión*. Esta interacción, característica de cada sustancia, es muy intensa en una interfase aire/líquido. Las interacciones de las moléculas en el seno del líquido están balanceadas por una fuerza igualmente atractiva en todas las direcciones, en cambio en la superficie de un líquido hay un desequilibrio de fuerzas (Figura 1.5). El efecto neto se ve afectado por la presencia de energía libre en la superficie. La energía en exceso es llamada energía libre de superficie y se puede cuantificar como una medida de energía/área, o como tensión superficial, una medida de fuerza/longitud, las unidades comunes son [dinas cm^{-1}] ó [mN m^{-1}]. En la práctica se mide la tensión superficial en la interfase agua/aire o película/aire mediante un dispositivo llamado plato de Wilhelmy. Las interacciones cohesivas en la interfase de disolventes polares son particularmente intensas, pero también fácilmente modificables cambiando las condiciones del medio. La técnica de Langmuir permite explotar esta propiedad. Al dispersar el surfactante sobre la superficie acuosa se observan cambios en la tensión superficial, que permite entre otras cosas cuantificar el grado de cohesión de la película. Es una manera de caracterizar la eficacia de la autoorganización del surfactante al contacto con un disolvente polar [15,17].

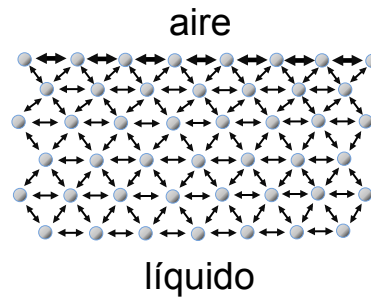


Figura 1.5 Esquema de las interacciones entre las moléculas de la interfase aire-líquido

La mayoría de las cubas comerciales LB usan el método de plato de Wilhelmy para medir la presión superficial (Π). El material del plato más comúnmente usado son piezas cortadas de papel filtro de costo insignificante y las cuales se humedecen completamente con agua. El otro tipo de plato usado es una pieza de metal de platino de alta-pureza, el cual puede limpiarse con una flama y da ángulos de contacto reproducibles con agua a 60°C [14]. Las fuerzas que actúan en el plato [15] consisten de la gravedad y tensión superficial. Para un plato rectangular de dimensiones l , w , y h , (como se muestra en la Figura 1.6), y de material de densidad ρ_m , inmerso a una profundidad h en un líquido de densidad ρ_L la fuerza neta hacia abajo, F , está dada por

$$F = \rho_m g l w t + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_L g t w h \quad (1.1)$$

Donde γ es la tensión superficial del líquido, θ es el ángulo de contacto en el plato sólido (ver Figura 1.6), y g es la constante gravitacional. Este procedimiento mide el cambio en F para el plato estacionario, el cambio en esta fuerza, ΔF , está relacionado con el cambio en la tensión superficial, $\Delta\gamma$, por la ecuación

$$\Delta\gamma = \Delta F/2(t + w) \quad (1.2)$$

Si el plato es suficientemente delgado de tal manera que $t \ll w$, entonces

$$\Delta\gamma = \Delta F/2w \quad (1.3)$$

Cabe notar que en los experimentos con monocapas, es normal hacer referencia a mediciones de presión superficial. La presión superficial, Π , es generalmente

considerada igual a la reducción de la tensión superficial de un líquido puro por la película, es decir:

$$\Pi = - \Delta\gamma \quad (1.4)$$

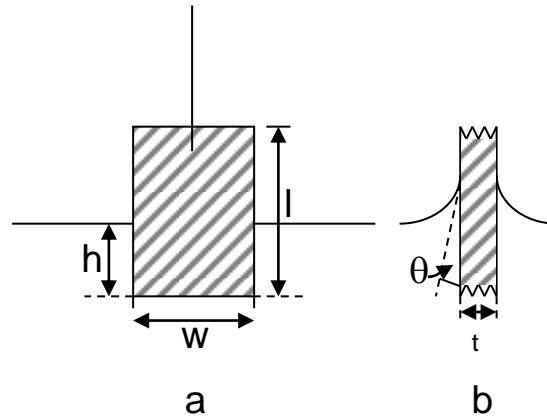


Figura 1.6 Diagramas que representa un plato de Wilhelmy: a, vista frontal; b, vista lateral.

1.3.4 Isotermas

Las moléculas son esparcidas a áreas moleculares mayores (~2-10 veces) que a la que serán comprimidas. El registro de presión superficial (Π) contra área molecular (A) a temperatura constante conforme la barrera se mueve para comprimir la monocapa se conoce como isoterma, la cual es análoga a las isotermas P-V para sustancias en masa. Los datos de la isoterma Π - A proveen información sobre el empaquetamiento de las moléculas, la estabilidad de la monocapa es determinada por la presión de colapso (Π_c), la presencia de transiciones de fase de dos-dimensiones, y la compresibilidad de diferentes fases [14]. Cuando las moléculas anfifílicas se depositan en una superficie acuosa, la parte polar es atraída hacia el agua, mientras que las cadenas alquílicas tienden a alejarse de ella. La estructura de la película y la orientación de las moléculas dependen del área disponible para cada molécula. El área se puede variar aplicando presión a la película mediante una barrera móvil. La cuba de Langmuir no sólo provee de un contenedor con una barrera móvil sino que también permite medir la presión aplicada.

Cuando un gas tridimensional es sometido a un incremento de presión éste eventualmente condensa, primero en un líquido y después en un sólido. Cada fase

exhibe progresivamente menor compresibilidad y cambios en la extensión de ordenamiento. Similarmente, una película de Langmuir bidimensional exhibe diferentes fases basadas en la presión aplicada, la cual cambia el área disponible para cada molécula. Los efectos de la presión superficial se ilustran en la Figura 1.8 Cuando el área por molécula es grande, se forma una fase gaseosa desordenada. Un gas no posee orden a corto o largo alcance y hay una pequeña interacción entre las moléculas. Conforme el área va decreciendo ocurre una transición de fase a una fase tipo líquido. Los líquidos son menos compresibles que los gases y exhiben orden a corto alcance pero no de largo alcance. En estas fases fluidas la cadena no es rígida y confiere desorden a las películas. Una consecutiva reducción en el área comprime la película en una fase tipo sólida. Las moléculas tienden a levantarse porque el área por molécula es independiente de la longitud de cadena. Esto se ha confirmado por rayos-X y mediciones de absorción de infrarrojo polarizado. Si el área se reduce aún más, la película colapsa, las moléculas salen de la monocapa y forman una bicapa. El orden en el estado sólido indica que las moléculas tienen la cabeza polar dentro del agua, y las cadenas alquílicas verticales fuera de la superficie [18].

Se han observado varias fases condensadas [19], y no todas las transiciones de fase se observan en todas las películas. Los tipos de fases condensadas que pueden formarse dependen de las interacciones intermoleculares dentro de la película y entre la película y el líquido. El líquido bajo la película de Langmuir no presenta una red ordenada para el anfifilo; por lo tanto, las interacciones laterales son responsables de la formación de películas de Langmuir ordenadas en una fase sólida. La movilidad no es una restricción, como lo es en la formación de capas ordenadas por MBE o CVD; en cambio, el grado de ordenamiento depende de la presión aplicada y la fuerza de las interacciones intermoleculares.

La Figura 1.9 muestra las interacciones que ocurren dentro de una película de Langmuir [18]. El grupo cabeza del anfifilo (la terminación polar) está enlazada al líquido (generalmente agua) por enlaces de hidrógeno: los enlaces de hidrógeno son interacciones relativamente débiles del orden de 20 kJ mol^{-1} (c. 0.2 eV) que pueden ser adecuados para la fisisorción. En algunos casos, fuerzas electrostáticas en vez de enlaces de hidrógeno enlazan el grupo cabeza al líquido polar. Las cadenas hidrofóbicas experimentan interacciones repulsivas con el agua, por lo que se favorece una

configuración con las cadenas levantadas fuera de la superficie, pero estas interacciones solas no conducen a un ordenamiento. El orden se alcanza a partir de las interacciones cadena-cadena no polares. Estas interacciones, causadas por fuerzas de van der Waals, se maximizan cuando moléculas vecinas se alinean una con otra. A pesar de que las fuerzas de van der Waals son débiles, las cadenas generalmente contienen de 8-20 o más átomos de carbono, y esta contribución puede ascender a unas decenas de kiloJoules por mol. Si la cadena no sólo está compuesta de grupos metileno (CH_2) entonces los enlaces de hidrógeno también juegan un papel importante, por ejemplo para una cola de éter (ROR). Las interacciones de los grupos terminales, polares o no polares, pueden contribuir al ordenamiento de las moléculas.

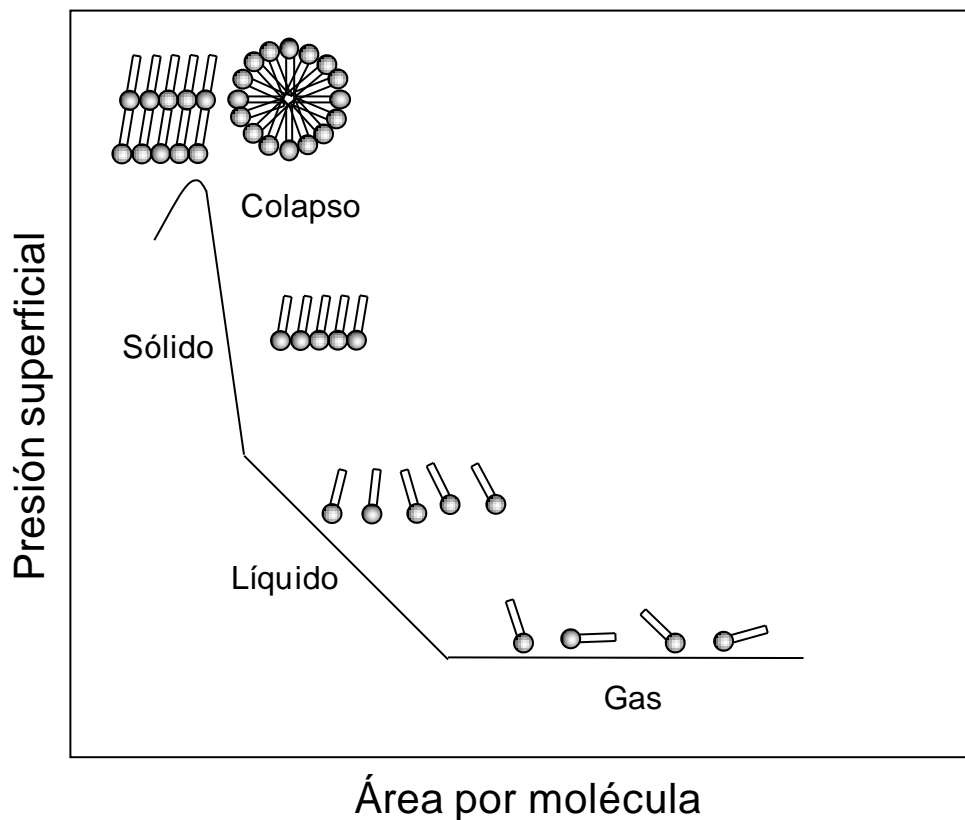


Figura 1.8 Diagrama de fases de presión superficial vs área por molécula en una película de Langmuir. Las colas (hidrofóbicas) deben considerarse rígidas en la fase sólida en la cual las interacciones cola-cola tienen una estructura ordenada.

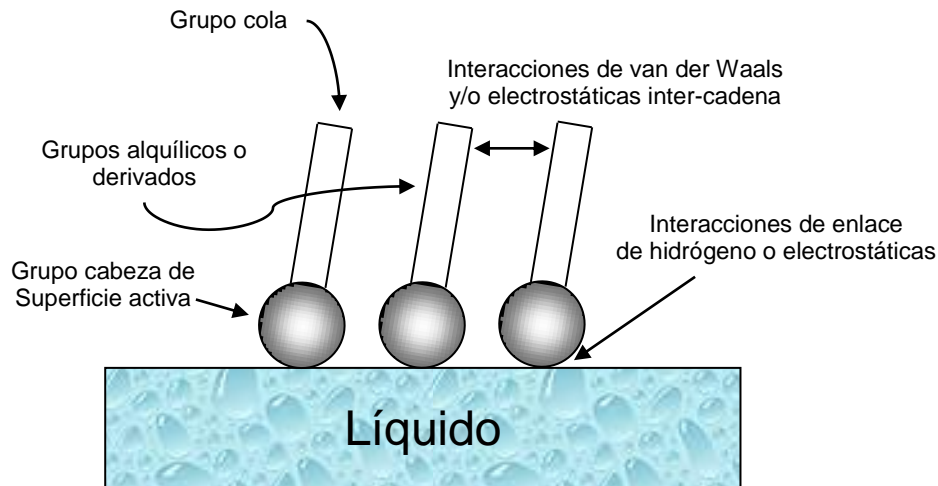


Figura 1.9 Una película de Langmuir es una capa monomolecular de un anfifilo en un líquido. En este ejemplo el grupo-cabeza polar del anfifilo interactúa con el líquido a través de enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas. Por alineación e inclinación, los grupos cola maximizan sus interacciones atractivas.

1.3.5 Microscopía de ángulo de Brewster

Los primeros intentos para visualizar monocapas de Langmuir directamente empleaban microscopía electrónica, la cual sólo mostraba heterogeneidad en la película a bajas presiones, así como partes continuas y homogéneas a áreas menores (altas presiones). Hoy en día se puede obtener mucho más información si se usa microscopía de ángulo de Brewster (BAM por sus siglas en inglés) [16]. Ésta permite estudiar la organización en dos dimensiones de los materiales de la monocapa, incluyendo tamaño y forma de dominios y heterogeneidad en las películas de Langmuir. A diferencia de la microscopía de fluorescencia no se necesitan sondas en las mediciones, disminuyendo el riesgo de destrucción de la monocapa.

Los primeros datos espectroscópicos de reflexión para monocapas coloreadas se obtenían con luz con incidencia normal a la interfase, donde la reflexión a partir de la superficie limpia era considerada como la señal de fondo. Cuando luz p-polarizada incide en la interfase aire-agua al ángulo de Brewster (53.1°) no se refleja luz a partir de la interfase entre los dos medios con índices de refracción diferentes. Bajo dicho ángulo de incidencia, la introducción de una monocapa de Langmuir modifica las condiciones del ángulo de Brewster y la luz es ahora reflejada, la cual se usa para ser grabada y obtener imágenes (Figura 1.10).

Durante las mediciones de BAM generalmente se observan diferentes formas de dominios, los cuales están relacionados a diferentes fases de la monocapa, que están acompañadas por crecimiento de éstos, o por la formación de cristales tridimensionales, lo que es visto como rupturas/fracturas. Se ha observado una amplia variedad de dominios de fases condensadas en cuanto a tamaño y forma, las cuales dependen de la estructura química de la monocapa anfifílica, temperatura y presión superficial.

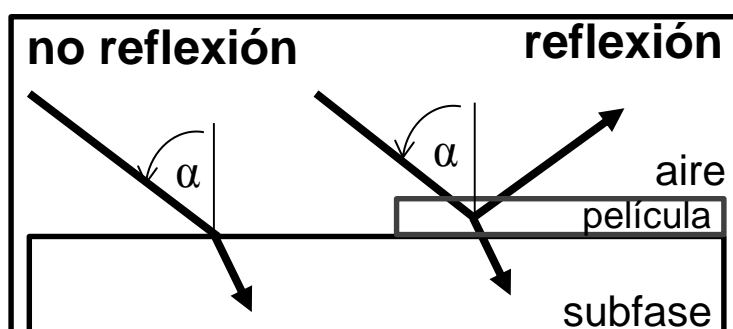


Figura 1.10 Esquema que indica el desvanecimiento de la reflexión para el ángulo de Brewster (53.1°) para la subfase y la presencia de reflexión en presencia de una película esparcida sobre la superficie.

1.3.6 Formación de Películas de Langmuir-Blodgett

Existe la posibilidad de transferir las películas a un sustrato sólido de tal manera que se pueden organizar las moléculas en mono- o multi-capas. A este tipo de arreglo se le conoce como película de *Langmuir-Blodgett* (LB) [20]. La técnica LB ofrece la posibilidad de realizar ensambles supramoleculares y depositar varias capas sucesivas de un mismo material o de diferentes materiales en capas alternadas. Dentro de las aplicaciones posibles, las películas LB permiten fabricar arreglos no centrosimétricos de moléculas ópticamente activas o construir estructuras complejas de tal manera que cada capa juegue un papel particular, por ejemplo donador o aceptor de electrones, aislante o conductor.

1.3.7 Sustratos

Las películas de Langmuir-Blodgett han sido depositadas en diferentes sustratos. Los sustratos usados incluyen diferentes tipos de vidrio, cuarzo para espectroscopía UV-

visible, placas de CaF_2 para espectroscopía de transmisión de infrarrojo, silicio, germanio, y placas de ZnSe para espectroscopía de infrarrojo de reflexión interna. Para aplicaciones electroquímicas, las películas LB han sido transferidas a películas de metal evaporado, grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), carbón vítreo, vidrio recubierto con una capa transparente de óxido de indio-estaño (vidrio ITO), semiconductores, y superficies metálicas [14].

1.3.8 Tipos de depósito

El depósito de películas LB [14,20], se puede llevar a cabo de manera vertical u horizontal (Langmuir-Schaefer). En el modo de depósito vertical tradicional, el sustrato es inmerso en la subfase acuosa y emerge a través de la interfase. La transferencia de una sola capa sobre un sustrato hidrofílico se lleva a cabo sumergiendo el sustrato antes del esparcimiento de la monocapa. La película es entonces comprimida hasta la presión superficial deseada, y el sustrato es extraído a través de la interfase, mientras el sistema de la cuba ajusta la posición de las barreras para mantener una presión constante. Si se desea un depósito multicapas se realiza la inmersión seguida de la emersión para un número deseado de ciclos. Se necesita de una pausa antes de la reinmersión del sustrato para permitir el escurrimiento y evaporación del agua arrastrada. Si hay transferencia de una capa tanto cuando entra como cuando sale el sustrato a través de la interfase, la transferencia se conoce como **tipo Y**. Las Figuras 1.11 y 1.12 muestran este tipo de depósito para un sustrato hidrofílico y otro hidrofóbico respectivamente. También se puede dar el caso donde una capa se transfiera sólo al sumergir (**tipo X**) o sólo al extraer (**tipo Z**). La película LB resultante a través de estos tres tipos de transferencia se muestra en la Figura 1.13.

El carácter de la transferencia se describe por **la razón de transferencia (RT)**, que se define como el decremento en el área de la monocapa dividida por el área del sustrato. Una razón de transferencia cercana a la unidad indica una transferencia uniforme. Las razones de transferencia menores a la unidad indican una transferencia parcial, y una razón mayor a la unidad indica un colapso significativo de la monocapa, relajación estructural, o disolución durante el proceso de transferencia. Comúnmente se usan velocidades de depósito de ~ 0.1 hasta varios milímetros por segundo [mm/s]. En el

modo de transferencia horizontal, el sustrato se sostiene paralelamente a la superficie acuosa y se baja hasta que toque la monocapa comprimida, y entonces se levanta cuidadosamente. La transferencia horizontal se ha aplicado a películas que no pueden mantener una presión superficial constante o son inadecuadas para un depósito vertical.

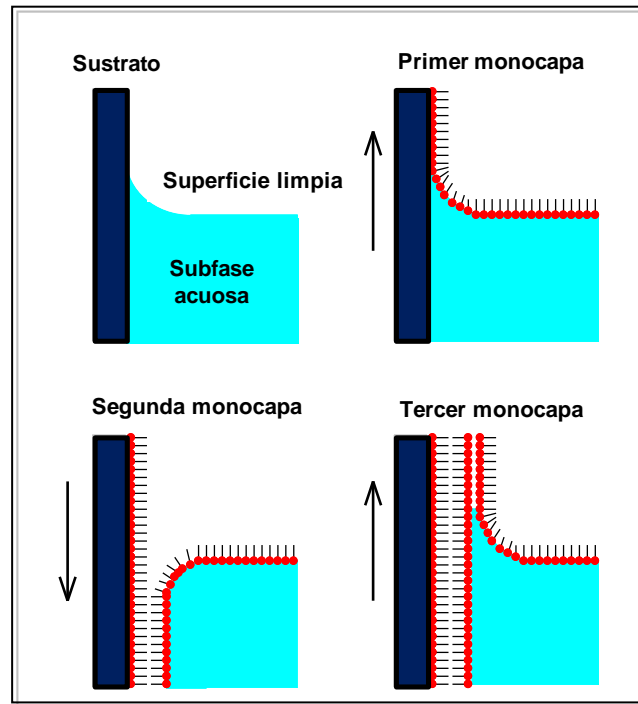


Figura 1.11 Depósito sobre un sustrato hidrofílico

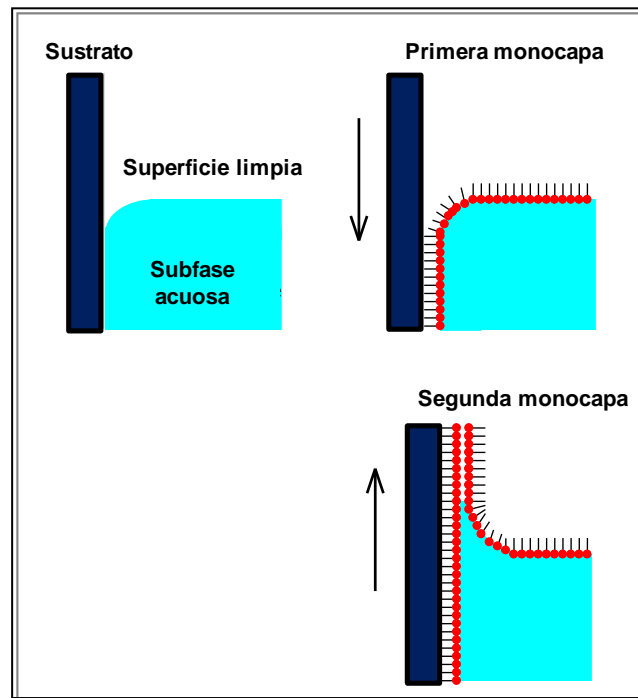


Figura 1.12 Depósito sobre un sustrato hidrofóbico

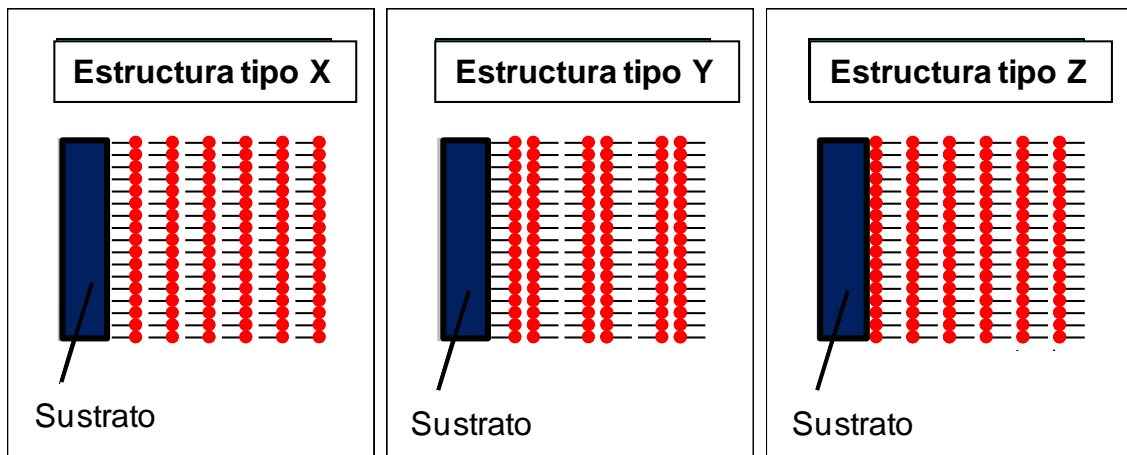


Figura 1.13 Diferentes estructura de las películas de Langmuir-Blodgett

1.4 Cristales Líquidos

Hoy en día los cristales líquidos están lejos de ser la curiosidad científica que eran. La expresión *crystal líquido*, así como los materiales y fenómenos detrás de este estado de la materia son tópicos comunes en libros académicos y también en nuestra vida cotidiana. Términos como Kevlar o LCD (Liquid Crystal Display por sus siglas en inglés) han llegado a ser familiares en objetos comunes y en muchos productos comerciales.

Pero ¿qué es un cristal líquido? Para empezar, la diferencia entre cristales y líquidos, las dos fases condensadas más comunes de la materia, es que las moléculas en un cristal están ordenadas mientras que en un líquido no lo están. El orden en un cristal es generalmente tanto posicional como orientacional, donde las moléculas están obligadas a ocupar sitios específicos en una red, así como a apuntar sus ejes moleculares en direcciones específicas. Las moléculas en los líquidos, por otro lado, se difunden al azar a través del contenedor de la muestra con los ejes moleculares orientados aleatoriamente. Lo que es interesante, es que muchas fases con mayor orden que el presente en los líquidos pero menor que el de los cristales también existen en la naturaleza. Estas fases son llamadas **cristales líquidos**, ya que comparten propiedades normalmente asociadas con los líquidos y los cristales. A los estados líquido cristalinos también se les conoce como fases mesomorfas (del griego *meso* –intermediario y

morpho –forma), así como el término *mesógenos* (grupos rígidos) para designar a todas las moléculas que presentan fases intermediarias fluidas entre la fase ordenada cristalina y el líquido isotrópico.

En dicho estado de la materia, las moléculas poseen varios grados de ordenamiento molecular orientacional así como traslacional/posicional como en los sólidos cristalinos y poseen las propiedades mecánicas de los líquidos. La combinación de orden y movilidad da como resultado la anisotropía de las propiedades físicas, lo que conduce a sus amplias aplicaciones que han impactado a la sociedad. Este es un campo de investigación multidisciplinario, el cual está en constante expansión y representa un reto para aplicaciones nuevas, diseño de nuevas arquitecturas moleculares, así como el descubrimiento de nuevos tipos de fases. [21- 23]

1.4.1 Clasificación

El estado líquido cristalino es generado en función de la temperatura (*termotrópico*), es decir, cuando un compuesto pasa entre los estados cristalino, cristal líquido y líquido por pérdida progresiva de orden al calentarse, o por efecto de un disolvente (*liotrópico*), es decir, cuando las transiciones de fase se llevan a cabo por la concentración de un mesógeno en un disolvente; *anfotrópico* aplica cuando el mesomorfismo es inducido independientemente por ambos métodos. Un material que tiene propiedades de cristal líquido es referido como un *mesógeno* y se dice que exhibe *mesomorfismo*. Las mesofases *enantiotrópicas* se encuentran en una secuencia de fases de temperatura reversible, mientras que las mesofases *monotrópicas* sólo aparecen al enfriar (fases metaestables). También se distinguen cristales líquidos de bajo peso molecular, los polímeros de gran masa molar y las macromoléculas fractales (o de forma arbórea) denominadas dendrímeros. [21,22]

Las mesofases líquido cristalinas termotrópicas están formadas por moléculas con una estructura molecular específica. Generalmente, un mesógeno tiene una estructura molecular dicotómica compuesta de al menos dos porciones de carácter estructural y/o químico (es decir, molécula *anfipática*), por ejemplo una parte rígida anisotrópica equipada con segmentos flexibles en la periferia. El carácter anfipático da origen al

proceso de fusión en múltiples etapas. Las fases termotrópicas son estabilizadas por interacciones intermoleculares (dipolares, electrostáticas, enlaces de hidrógeno, van der Waals), las fuerzas de dispersión anisotrópicas que resultan de la anisometría de las moléculas y fuerzas repulsivas que resultan de su carácter anfipático [24].

Las formas anisotrópicas más comunes usadas para la formación de fases líquido cristalinas son las tipo-vara (*calamíticos*) y los tipo-disco (*discóticos*). Un mesógeno tipo-vara es más largo que ancho y de aquí que posee sólo un eje longitudinal (Figura 1.14a). En contraste, una molécula discótica es más bien plana y posee un eje corto (Figura 1.14e). La parte rígida consiste en arreglos específicos de anillos fenílicos y/o heterocíclicos (rígidos o flexibles) unidos a través de enlaces σ , dobles o triples, o por grupos funcionales enlazantes como son $-\text{COO}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, etc., mientras que las partes flexibles, frecuentemente cadenas hidrocarbonadas, están conectadas a una o varias extremidades de la parte rígida. Adicionalmente, dipolos, por ejemplo F, CN, NH_2 , NO_2 pueden incorporarse para modificar sutilmente algunas propiedades físicas [25], en la Figura 1.15 se muestran algunos ejemplos de estructuras moleculares típicas de cristales líquidos. La necesidad de controlar las estructuras macroscópicas conduce a la exploración de mesógenos con diferentes formas que cubran la brecha entre varas y discos. Siguiendo reglas básicas similares de construcción, nuevos sistemas de cristales líquidos incluyen mesógenos sanídicos (estructuras tipo-listón) [26], con el centro-doblado [1,27] ó *tipo banana*, y tipo cónico [28] (centros mesogénicos polares con simetría reducida), policatenares (cristales líquidos que comparten más de dos cadenas periféricas) [29], moléculas bloque polifílicas (pequeñas moléculas tipo bloque-ABC) [30,31], así como dímeros y trímeros [32] entre otros.

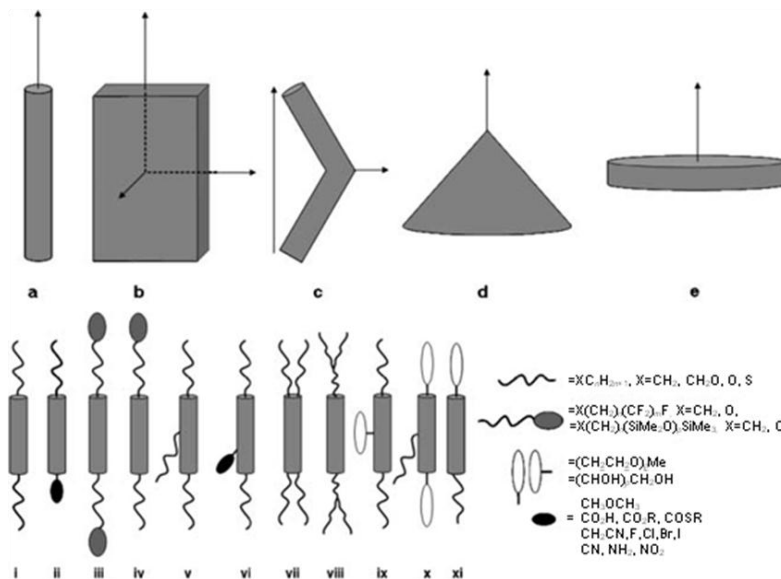


Figura 1.14 Representación de las principales moléculas anisotrópicas encontradas en materiales LC (+ ejes de simetría): a: calamítico, b: sanfónico, c: centro doblado, d: cónico, e: discótico. Ejemplos de derivados de materiales LC tipo vara: i-iv (con cadenas alifáticas terminales, grupos polares, cadenas segmentadas), v-vi (con grupos laterales), vii policatenares, viii: con cola, ix-x (moléculas tribloque polifílicas ABC).

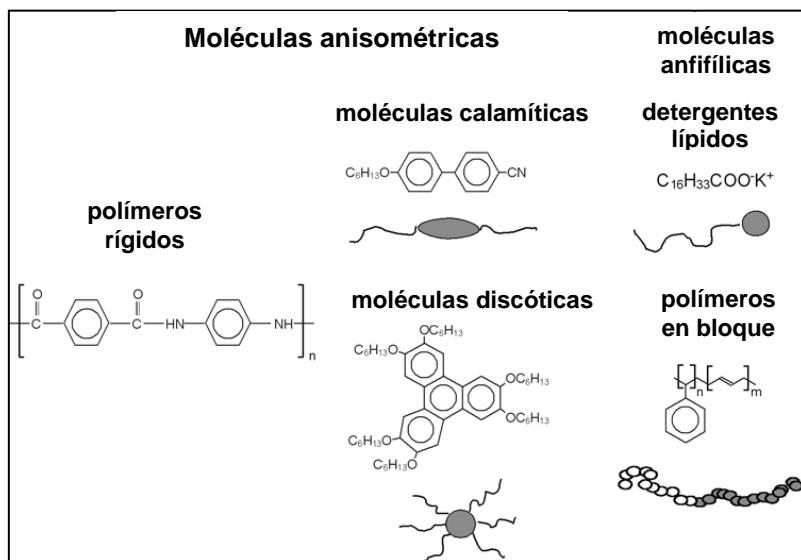


Figura 1.15 Ejemplos de estructuras moleculares típicas de cristales líquidos

1.4.1.1 Cristales Líquidos Termotrópicos

El cambio en la temperatura induce un cambio en la organización de las moléculas en el caso de los cristales líquidos termotrópicos. Las mesofases termotrópicas están divididas en: *fases nemáticas* (Figura 1.16), cuando las moléculas poseen únicamente un orden orientacional, *fases esmécticas* (Figura 1.17), cuando las moléculas se organizan

en capas y todas preservan el orden orientacional, *fases columnares*, cuando las moléculas se organizan en dos dimensiones, y *fases cúbicas*, cuando las moléculas se organizan en tres dimensiones. Los sistemas simples, por ejemplo los nemáticos y ciertos esmécticos, se caracterizan por el vector \mathbf{n} que define la dirección media de la orientación de las moléculas, denominado *director*.

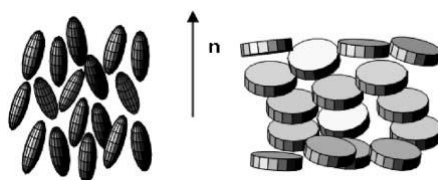


Figura 1.16 Representación esquemática del arreglo molecular en las fases nemáticas (izquierda: calamíticos, derecha: discóticos; \mathbf{n} es el director nemático).

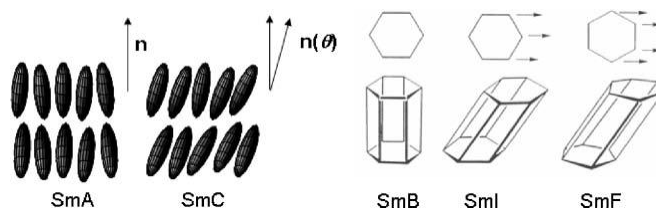


Figura 1.17 Bosquejos de fases esmécticas SmA, SmC, SmB, SmI, y SmF (los elipsoides representan a los mesógenos tipo vara).

1.4.1.2 Cristales Líquidos Liotropos

Las moléculas se pueden organizar, en presencia de un disolvente, en mesofases liotropas si éstas poseen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica. Esta naturaleza anfifílica favorece, en función de la concentración del disolvente polar o no polar, la agregación de moléculas en forma micelar como se observa en la Figura 1.18.

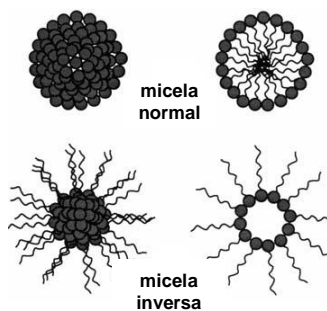


Figura 1.18 Dos tipos de organización micelar en un medio acuoso

La estructura micelar es estable dentro de un rango de concentración de disolvente o de la concentración micelar crítica. La organización de los anfifilos cambia con el aumento de la concentración de disolvente y la temperatura. Al igual que para las fases termotropas las diferentes estructuras liotropas que se forman se pueden clasificar en: fases lamelares, fases columnares, y fases cúbicas [21].

1.4.2 Cristales Líquidos tipo Banana

Los cristales líquidos con forma molecular angular, llamados también *tipo bumerang*, *con doblez en el centro* o *tipo banana* han sido descritos desde el año de 1929 por Vorländer [1], quien junto con su grupo descubrió muchos de los principios de construcción de este tipo de cristales líquidos. Este nuevo tipo de material mesogénico emergió en el campo de los cristales líquidos y trajo nuevas expectativas, hoy esta clase de material es un campo activo de investigación tanto en materiales mesogénicos como en química supramolecular.

Desde los resultados pioneros de Niori y col. [33], se ha llevado a cabo una extensa investigación con este tipo de cristales líquidos, y los resultados han permitido apreciar un nuevo tipo de materiales realmente fascinantes. La ocurrencia de nuevas e intrigantes mesofases polares, la inducción de quiralidad supramolecular usando moléculas aquirales y las notables respuestas ópticas, ferroeléctricas y antiferroeléctricas de estos materiales son, entre otros, aspectos que ahora están bien documentados. Se han publicado trabajos acerca de la relación estructura-mesomorfismo, estructura de las fases formadas por estas moléculas, así como de algunas de sus propiedades físicas [34].

El origen de las propiedades de los cristales líquidos tipo banana viene de su forma molecular (Figura 1.19). Las moléculas son forzadas a adoptar un arreglo de empaquetamiento compacto que restringe su libertad rotacional, conduciéndolas a organizarse dentro de nuevos tipos de fases líquido-cristalinas. Los modelos estructurales que se han propuesto para las diferentes mesofases están caracterizados por adoptar un ordenamiento columnar o lamelar. Las fases pueden tener tanto arreglos inclinados o sin inclinación de las moléculas, e interesantemente, el empaquetamiento

compacto conduce a un orden polar fuerte dentro de las capas o dentro de las columnas. Sin embargo, algunas de estas fases exhiben quiralidad supramolecular la cual puede ser cambiada por estímulos externos [1,35].

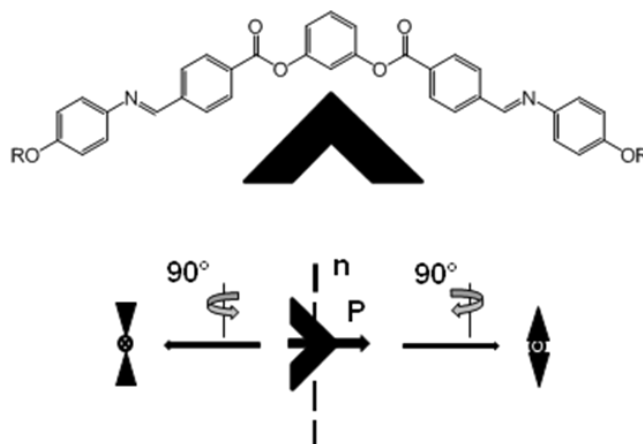


Figura 1.19 Estructura química de la primera familia de cristales líquidos tipo banana reportados por *Niori y col.* denominada P-n-O-PIMB (bananas simétricas con fórmula general 1,3-fenilenbis[4-(4-alkiloxifeniliminometil) benzoatos) y representación esquemática de las moléculas tipo banana típicas.

Estas propiedades han atraído mucho interés en estos compuestos para desarrollar materiales con respuestas funcionales. Por lo tanto, el conocimiento de la manufactura y control del orden supramolecular que los cristales líquidos pueden ofrecer puede aplicarse al empaquetamiento compacto polar y a los arreglos quirales encontrados en estos materiales.

Un aspecto importante que representa una dificultad en el uso de cristales líquidos tipo banana concierne a la alineación de la fase en masa, dado que los procedimientos normalmente usados para cristales líquidos clásicos no son aplicables en estos sistemas. La alineación de la muestra es un objetivo no sólo para aplicaciones sino también para investigación básica, ya que muestras mono-dominio permitirán una mejor caracterización y estudios comparativos. Éste es un gran reto y algunas ideas han probado ser útiles hasta el momento. La técnica de alineación más exitosa fue propuesta por el grupo de Takezoe [36] y consiste simplemente en la aplicación de un campo eléctrico en el plano de las celdas. Esquilar la muestra también se ha probado en algunas ocasiones con resultados parcialmente buenos [37]. En contraste, superficies de polímeros, ampliamente usados para cristales líquidos calamíticos, son completamente ineficientes con materiales tipo banana. Otra opción es la preparación de películas de Langmuir-Blodgett, sin embargo sólo se han estudiado películas de una capa [38,2h]. En este trabajo usamos la técnica de Langmuir-Blodgett como una alternativa para el

ordenamiento de este tipo de mesógenos dentro de capas monomoleculares, así como estructuras multicapa en arreglos no centrosimétricos para el estudio de SHG.

Cabe recalcar que el fuerte empaquetamiento polar que caracteriza a estas fases líquido-cristalinas es una de las propiedades más atractivas y versátiles que puede utilizarse para explorar las posibilidades para estos compuestos. La amplia variedad de fases que estos materiales exhiben, junto con la diversidad de sus respuestas optoelectrónicas [1,35] hace posible usarlos para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicas que presentan claras ventajas sobre los dispositivos ya existentes para ciertas aplicaciones.

Por ejemplo, fases esmécticas específicas tipo SmCP de los cristales líquidos tipo banana se han propuesto para pantallas LCD por Jákli y col. [39,40], donde un campo eléctrico al interactuar con estas fases cambia la alineación de las moléculas así como la dispersión de la luz con tiempos de respuesta de hasta 100 μs para campos eléctricos de $10 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$. La notable velocidad de respuesta se deriva de un movimiento cooperativo de moléculas con un orden de dipolos de casi largo alcance (alrededor de 150 moléculas) al aplicar un campo, lo cual implica un gran momento dipolar efectivo de alrededor de 500 D. Se dice que estos materiales tienen el potencial de cubrir a mediano plazo las necesidades futuras de la industria de paneles de pantallas planas en términos de desempeño, manufactura y costo.

Después de su descubrimiento, los cristales líquidos tipo banana se identificaron como materiales con posibilidades para aplicaciones ópticas no lineales (ONL) [41-43] ya que las fases esmécticas *C* polares ferroeléctricas (SmCP_F) pueden presentar grandes susceptibilidades de segundo orden. Existen dos razones para este fenómeno. Por un lado, el grado de estereocontrol polar de estas fases es mucho mejor que el que se logra con polímeros polares o fases convencionales esmécticas *C* quirales (SmC*). Por otro lado, la geometría especial de la molécula permite una respuesta electrónica significativa a lo largo del eje polar y resulta en una hiperpolarizabilidad β relativamente alta. Esto se ilustra en la Figura 1.20, donde una representación esquemática de las estructuras moleculares de mesógenos tipo vara (a) y tipo banana (b) se comparan. En ambos casos las unidades- β consisten de grupos donadores de electrones y aceptores de electrones unidos por un sistema electrónico conjugado.

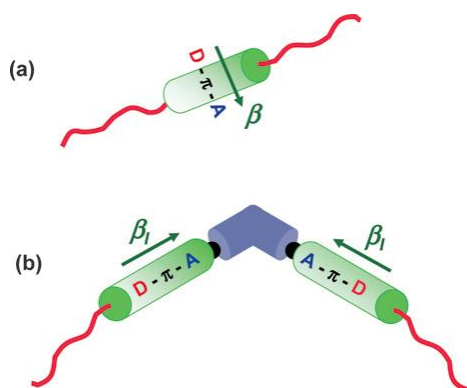


Figura 1.20 Representación esquemática de las estructuras moleculares de un mesógeno tipo vara (a) y una molécula tipo banana (b) incorporando unidades β hechas de grupos donadores D y aceptores A de electrones unidos por un sistema electrónico conjugado (D- π -A).

Como se dijo antes, una característica distintiva de los cristales líquidos tipo banana es la posibilidad de proveer quiralidad macroscópica espontánea usando moléculas aquirales. En estos sistemas, la inclinación y el ordenamiento polar de moléculas aquirales produce una estructura de capas quirales que generalmente no producen una hélice. Aplicaciones ópticas bien conocidas de cristales líquidos clásicos se alcanzan debido a la quiralidad, por ejemplo, termocromismo y láseres basados en cristales líquidos [44]. Sin lugar a dudas, la quiralidad inherente en los cristales líquidos tipo banana enriquecerá estas posibilidades tomando ventaja de algunos fenómenos relacionados con ella [45]. Además cabe recalcar su alto poder de torsión, rotación óptica, efectos ONL quirales y la inducción de fases azules las cuales recientemente han sido de interés en fotónica [46]. De la misma manera, la antiferroelectricidad y ferroelectricidad, que son las propiedades más extensamente estudiadas para cristales líquidos tipo banana, también pueden usarse para aplicaciones, y una nueva generación de materiales ferro-, piezo- o piroeléctricos, los cuales son comunes en transductores, sensores o elementos de memoria.

1.5 Nanopartículas metálicas

Las propiedades de las partículas metálicas pequeñas han intrigado a la humanidad por siglos. En la antigüedad, los coloides de oro y plata se usaron para pigmentar vidrio, y a finales del siglo XIX y principios del XX, se desarrollaron teorías para explicar el color que esas partículas daban al vidrio y a las soluciones de estas partículas. Se ha establecido que el color de los materiales que contienen metales coloidales es

consecuencia de la absorción y dispersión de la luz por las partículas metálicas. Sin embargo, el estudio de los coloides metálicos continúa debido a que sus propiedades ópticas tienen un gran potencial para aplicaciones tecnológicas emergentes. Por ejemplo, la longitud de onda de la luz absorbida por coloides metálicos está determinada por el medio ambiente que rodea a la partícula metálica. Se podrían desarrollar sensores explotando esta propiedad. Además, las propiedades de dispersión de la luz de las nanopartículas metálicas podrían usarse en guías de onda y otros dispositivos optoelectrónicos. [47]

1.5.1 Nanopartículas de oro

Las nanopartículas de oro presentan aspectos fascinantes para la ciencia de materiales como es su ensamblado de múltiples tipos, el comportamiento de las partículas individuales, propiedades relacionadas con el tamaño: electrónicas, magnéticas y ópticas (efecto cuántico por el tamaño), y sus aplicaciones en catálisis y biología. Las nanopartículas de oro son muy prometedoras en estos campos, así como en nanotecnología, y serán materiales clave en el presente siglo.

Es probable que el oro “*soluble*” (coloides de oro) apareciera alrededor de los siglos V y IV a.C. en Egipto y China. El oro coloidal se usaba para fabricar vidrio color rubí y para pigmentar cerámicas, lo que se continúa haciendo hoy en día. En la edad media el oro soluble reveló fabulosos poderes curativos para varios padecimientos, como eran problemas venéreos y del corazón, disentería, epilepsia, tumores, y para diagnosticar la sífilis. En los 1600 se publicaron libros acerca de la formación de soluciones de oro coloidales y sus usos medicinales. El químico alemán Johann Kunckels decía que en dichas soluciones el “oro debía estar presente de tal manera que no era visible al ojo humano”. En 1769 se mencionaba en un diccionario francés que el oro era “potable” en su forma elemental extremadamente subdividido y suspendido en un líquido. En 1818, Jeremias Benjamin Richters sugirió una explicación para los diferentes colores mostrados en la preparación de oro bebible: las soluciones rosas o púrpuras contenían oro en el más fino grado de subdivisión, mientras que las soluciones se tornaban amarillas cuando las partículas finas se agregaban. En 1857 Faraday reportó la obtención de soluciones coloidales de oro por reducción de una solución acuosa de

AuCl_4^- usando fósforo en CS_2 (un sistema de dos fases) y estudió las propiedades ópticas de películas delgadas preparadas al secar soluciones coloidales. El término “coloide” del francés *colle* (adhesivo) fue sugerido por Graham en 1861 [48]. En el siglo XX se reportaron varios métodos de preparación de coloides de oro, sobre todo en la década pasada con la brecha establecida por Schmidt [49,50], Brust y Col. [51,52].

En la literatura reciente referente a nano-dispositivos, el término “nanopartículas” puede tener diferentes significados. Primero en términos de tamaño, dado que el “nanomundo” abarca varios órdenes de magnitud, y segundo en términos de funcionalidad, dado que la función puede ser de una sola partícula (por ejemplo, puntos cuánticos) o aquella dada por una estructura periódica vía la auto-organización de cientos de partículas. En cualquier caso, ya sea para facilitar su estudio o para construir un dispositivo funcional, las nanopartículas tienen que sufrir una especie de ensamble inicial, generalmente sobre un sustrato. Mientras que partículas más grandes pueden auto-ensamblarse más fácilmente, sobre todo si la distribución de tamaño es estrecha, partículas más pequeñas necesitan un poco de ayuda, generalmente de algún surfactante adicionado, inerte o mesogénico. Ejemplos de estos arreglos de auto-ensamblados son los que ha llevado a cabo Shevchenko y Col. quien logró la fabricación de más de 15 diferentes superredes binarias con nanopartículas semiconductoras, metálicas y magnéticas, coherentemente empacadas en dominios de hasta 10 micrómetros de ancho [53]. La adición de grupos mesogénicos a las nanopartículas introduce algo de anisotropía en las interacciones interpartícula, promoviendo así su organización en superficies [54]. Otra aproximación, llamada auto-ensamblado con plantilla hace uso de sustratos con patrones hechos litográficamente, por ejemplo, de surcos micrométricos dentro de los cuales las nanopartículas se auto-ensamblan. Dependiendo de la conmensurabilidad (o falta de ella) entre el ancho de los surcos y el tamaño de las nanopartículas, varios patrones de organización ocurren espontáneamente [55].

En el mundo 3D, los cristales líquidos son un ejemplo de nano-objetos auto-organizados. Las reglas que gobiernan la aparición y estabilidad de dominios de varias fases es algo ya bien entendido, la naturaleza fluída de sus mesofases hace a estos materiales intrínsecamente tolerantes a los defectos, por lo que es tentador usar la misma física para conducir a las nanopartículas a auto-organizarse. Además, el descubrimiento de que las nanopartículas puedan mostrar ferromagnetismo a temperatura ambiente [56]

puede abrir nuevas perspectivas en el dominio del almacenamiento magnético de información, a razón de poder controlar racionalmente la organización de estos diminutos bits magnéticos. Siguiendo esta línea de investigación las nanopartículas de oro se pueden funcionalizar para hacerlas mesomórficas y así promover su auto-ensamblado.

El método de **clusters protegidos con monocapas** ó **MPCs** (por sus siglas en inglés), donde las nanopartículas metálicas están protegidas con monocapas permite obtener ensambles supramoleculares compuestos de un núcleo metálico de tamaño nanométrico y una capa de ligando [57], ésto es, una monocapa auto-ensamblada (SAM) en una superficie metálica. Estas partículas muestran propiedades únicas debido a su núcleo metálico (por ejemplo, presentan plasmón superficial), y a sus ligandos (solubilidad)

Las nanopartículas recubiertas con monocapas pueden sintetizarse fácilmente, en particular, el **método de Schriffin** [58] permite un control directo sobre el tamaño del núcleo y la naturaleza del ligando [59-61]. Una extensión de este método-usando uno o dos pasos- conduce a la síntesis de nanopartículas recubiertas con una mezcla de SAM.

Como se mencionó antes, las nanopartículas tienen notables propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y fotofísicas, las cuales son diferentes de los materiales en masa (metales, semi-conductores) y de los compuestos moleculares. Estas propiedades dependen fuertemente del tamaño y la forma de las nanopartículas, de las interacciones entre ellas y de los grupos periféricos [52]. Por ello, la posibilidad de preparar nanopartículas inorgánicas monodispersas de materiales puros, asociado con la encapsulación de estas partículas por (típicamente) moléculas orgánicas funcionalizadas de cadena larga, ha abierto un campo entero de investigación en nanotecnología y materia suave. En este trabajo, la funcionalización y estabilización de nanopartículas de oro con dendrones [62-69] da la posibilidad de obtener nuevos nano-materiales compuestos (híbridos orgánicos/inorgánicos) [70] que combinen las propiedades de las nanopartículas metálicas y las de los dendrímeros en agregados polimoleculares, consistentes de micelas esféricas empacadas, las cuales pueden desplegar mesofases líquido-cristalinas. Además, las propiedades específicas de estos compuestos pueden conducir a una gran variedad de aplicaciones [71] en el campo de la electrónica, catálisis y especialmente en el dominio de la medicina y la biología donde las nano-

partículas magnéticas ya son usadas como agentes de contraste y para terapia del cáncer. La distancia entre las nanopartículas en estas redes puede controlarse a través del tamaño de los dendrones (naturaleza y número de generaciones) así como el de las nanopartículas.

Capítulo 2

MATERIALES, EXPERIMENTACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

2.1 Materiales

2.1.1 Cristales líquidos tipo banana

Se estudiaron mesógenos tipo banana, uno simétrico y otro asimétrico, sintetizados por el grupo del Prof. G. Pelz y Prof. W. Weissflog del *Institut für Physikalische Chemie* (Alemania).

PFB

El **mesógeno tipo banana simétrico** estudiado corresponde al compuesto No. 9 de la referencia [72]. La fórmula química de este compuesto es 1,3-fenilenbis[4-(4-noniloxi-3-fluoro-feniliminometil)benzoato] y se representa esquemáticamente en la Figura 2.1. Este compuesto fue nombrado **PFB**, debido a su naturaleza polar (Polar-Fluorine-Banana) y a sus unidades constituyentes Fenilo, Flúor y Benzoato.

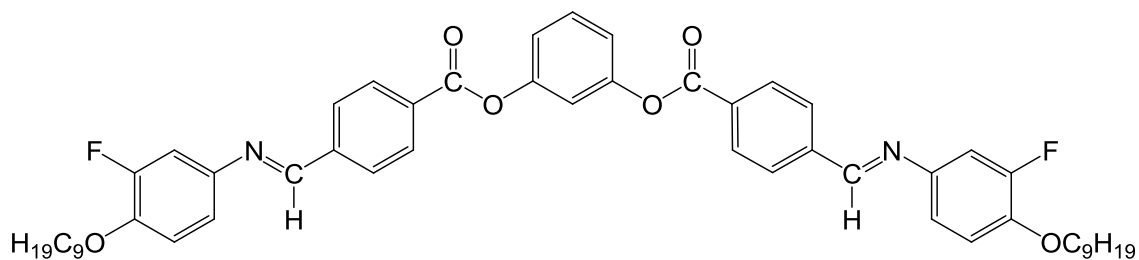


Figura 2.1. Estructura molecular del compuesto tipo banana PFB.

Este compuesto exhibe un comportamiento termotrópico y presenta varias fases monotrópicas, incluyendo las fases cristalina (Cr-), Banana 4 (B4-), esméctica *C* polar (Sm-*CP*) y esméctica X (Sm-X) [72]. Además, la presencia de dos sistemas iguales electro-donador y electro-aceptor unidos como moléculas bi-dipolares hace a este compuesto un candidato interesante debido a su naturaleza de transferencia de carga bidimensional. De hecho a nivel molecular la naturaleza de estos compuestos tipo banana muestra una clara distribución de densidad no-centrosimétrica del sistema π conjugado formando dipolos a lo largo de las dos alas moleculares, dando como resultado un momento dipolar molecular permanente p a lo largo del eje de simetría donde se dobla la molécula. Estas propiedades dan lugar a un orden polar en dichos compuestos, lo cual es en principio, equivalente a un arreglo no-centrosimétrico, condición completamente necesaria para la ocurrencia de efectos ONL de segundo orden. Específicamente, estas propiedades se deben a la presencia del átomo de flúor y de los grupos carboxil- y oxi- en las alas moleculares dando lugar a una polarización neta a lo largo del eje de simetría en dirección del doblez de la molécula (como una flecha en un arco). Estudios recientes han probado que dichos sistemas conducen a la observación de no-linealidades ópticas importantes debido a que los componentes a lo largo de la conjugación de las dos alas de bencilideanilina producen hiperpolarizabilidades moleculares grandes [2a,73,74].

ABLCL

El mesógeno asimétrico representado en la Figura 2.2 corresponde al compuesto No. 3 de la referencia [75]. Este compuesto pertenece a una clase de mesógenos en los cuales el fragmento central consiste de un derivado de benzoílo de una ciclo amina secundaria, donde el doblez de la molécula no se encuentra en la sustitución 1,3 de un

anillo aromático central como se da en los mesógenos “banana” comunes, sino en un grupo carbonilo que se encuentra enlazado al anillo fenílico de una de las alas al nitrógeno de un anillo de piperazina el cual es parte de la segunda ala del mesógeno. A este compuesto se le dio el nombre **ABL**C haciendo referencia a su asimetría (Asymmetric Bent Liquid Crystal por las siglas en inglés).

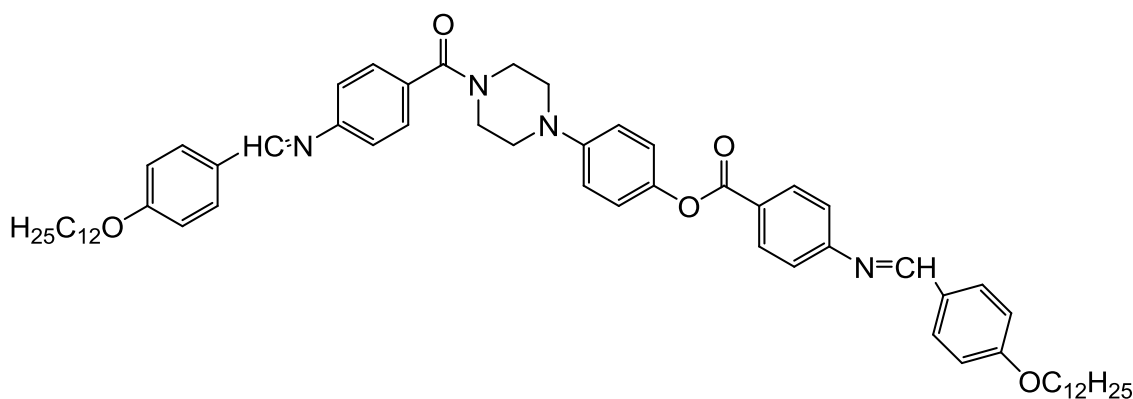


Figura 2.2. Estructura molecular del compuesto tipo banana **ABL**C.

Este mesógeno exhibe un comportamiento termotrópico [75]. No muestra una fase nemática, sino que sólo se forma directamente una fase esméctica SmCP a 215° al enfriar el líquido isotrópico; la otra fase monotrópica cristalina (Cr) aparece a 164°. Además, los estudios electro-ópticos revelan un estado basal antiferroeléctrico SmCP_A [75]. A nivel molecular la estructura de este compuesto tipo banana muestra una densidad de distribución no-centrosimétrica del sistema π -electrónico conjugado, formando dipolos a lo largo de las alas moleculares y dando como resultado un momento dipolar molecular permanente \vec{p} el cual está localizado vectorialmente entre estos dos ejes moleculares principales. Estas propiedades dan lugar a un orden polar y es en principio equivalente a un arreglo no-centrosimétrico. Específicamente, estas propiedades se deben a la presencia de sistemas electro-donadores y electro-aceptores unidos como moléculas bi-dipolares: la presencia de grupos amino, carboxil- y alcoxi- en las alas moleculares produce una polarización neta dentro de la dirección del doblez molecular, lo cual hace a este compuesto un candidato interesante debido a su naturaleza asimétrica de transferencia de carga en dos dimensiones.

2.1.2 Nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones

Además de los cristales líquidos tipo banana también se estudiaron nanopartículas de oro estabilizadas con dendrones, cuya síntesis se realizó en el *Instituto de Física y Química de Materiales de Estrasburgo (IPCMS-CNRS), Francia*, durante una estancia de investigación en el grupo del Dr. Daniel Guillon.

Se sintetizaron nanopartículas de oro denominadas **N** [76] siguiendo procedimientos ya establecidos (ver Apéndice II): el método de Brust-Schiffrin y el método de Digestive Ripening. El primero consiste en la reducción de AuCl_4^- con borohidruro de sodio en presencia de un alcanotiol (dodecanotiol) en dos fases líquidas (agua-tolueno). Este método permite controlar el tamaño de partícula mediante las condiciones de reacción, sin embargo, se obtienen partículas polidispersas con un tamaño menor a 10 nm. Con la finalidad de disminuir la distribución de tamaño de partícula se empleó también el método llamado “Digestive ripening” en el cual la segregación de tamaño de partícula es inducido por temperatura.

Por otra parte, se sintetizaron dendrones cónicos de segunda generación tipo Percec por el método convergente, con un grupo tiol en el punto focal con la finalidad de injertarlos en la superficie de las nanopartículas de oro (ver Apéndice II).

El rango de tamaño de las nanopartículas de oro se seleccionó para que fuera compatible con el tamaño de un dendrón de segunda generación denominado **L**, con la intención de injertarlo sobre la superficie metálica de éstas y así favorecer su auto-ensamblado y la inducción de mesofases. La superficie de las partículas de oro primero se estabilizó con cadenas de dodecanotiol (**DT**) por el método de *protección de clusters con monocapas* (MPCs) obteniendo las partículas **DT-N** con la finalidad de protegerlas de las fuerzas atractivas interparticulares que de otra manera conducirían a una agregación masiva.

Para la posible formación de mesofases, se llevó a cabo la sustitución parcial de la superficie de dodecanotiol en las partículas **DT-N** por el sistema dendrítico **L** que

contiene la función tiol, produciendo las partículas parcialmente sustituidas **(L+DT)-N** (Figura 2.3).

En la Figura 2.3 se puede observar que en el dendrón **L** el espaciador dodecil conecta la estructura dendrítica a la periferia de las partículas **DT-N**. La parte dendrítica rígida aromática está diseñada para adoptar una conformación tipo cono y así favorecer las interacciones entre las partículas y estabilizar la mesofase. Por último, las cuatro cadenas alifáticas de la periferia del dendrón aseguran la fluidez del sistema al generar un gran incremento de entropía. Se esperaba que la combinación del cluster rígido de oro con la estructura suave y fluida de los dendrones indujera la formación de grandes objetos tipo unimicelares, **(L+DT)-N**, propicios para la inducción de mesomorfismo termotrópico [21,77].

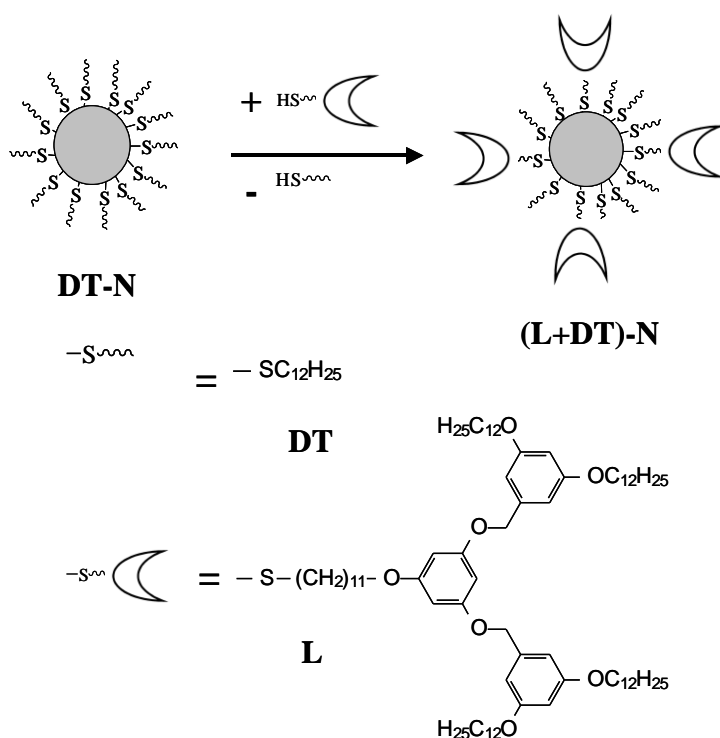


Figura 2.3 (a) Representación esquemática de la reacción de intercambio para la producción de las nanopartículas **(L+DT)-N** a partir de **DT-N** y **L**, (b) Estructura química de los grupos protectores de la superficie.

2.2 Preparación y Caracterización de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett

2.2.1 Películas de Langmuir

- Las películas de los cristales líquidos tipo banana (PFB y ABLC) y de las nanopartículas de oro funcionalizadas [(DT-N) y (L+DT)-N] se prepararon en una cuba de teflón con barreras simétricas hidrofóbicas KSV 5000 sistema 3 (KSV, Finlandia), colocada dentro de una cabina de Plexiglas para protección contra las corrientes de aire y polvo.
- Las isothermas se obtuvieron a una temperatura de 20°C.
- El agua ultra-pura ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) usada para la subfase se obtuvo con un sistema Milli-DI/Simplicity 185 de Millipore.
- La solución a esparcir se preparó en cloroformo grado HPLC (de Aldrich) a una concentración específica de 1 mg mL^{-1} .
- Una cantidad adecuada de solución se inyectó lentamente sobre la superficie acuosa por medio de una microjeringa:
 - 50-100 μL para los cristales líquidos PFB y ABLC
 - 50-225 μL para las nanopartículas funcionalizadas DT-N
 - 50- 300 μL para las nanopartículas funcionalizadas (L+DT)-N
- Al esparcirse la solución, la monocapa formada se mantuvo durante 10 minutos a condiciones ambientales para evaporación del disolvente, después fue comprimida simétricamente a una velocidad de barrera de 10 mm min^{-1} .
- Las mediciones de presión superficial se llevaron a cabo con un plato de Wilhelmy de platino.
- La estabilidad de la monocapa se estudió mediante procesos repetitivos de compresión-expansión (curvas de histéresis) hasta una presión que no excediera la presión de colapso: 25 mN m^{-1} para PFB, 13.5 mN m^{-1} para ABLC, 38 mN m^{-1} para DT-N y 17 mN m^{-1} para (L+DT)-N.

2.2.2 Caracterización de películas de Langmuir

- La uniformidad de las películas de Langmuir preparadas se monitoreó mediante microscopía de ángulo de Brewster (BAM) vía un MiniBAM-Plus de Nanofilm-Technology GMBH (Alemania). El sistema BAM está equipado con una fuente láser de 30 mW que trabaja a una $\lambda = 660$ nm, con ángulos de incidencia variables ajustados dentro de un intervalo de 52-54°. Durante estos experimentos, directamente se obtuvieron imágenes de alta resolución a partir de una cámara CCD acoplada al sistema. Este sistema está conectado a una cuba NIMA (Modelo: 6222D, UK) para producir las monocapas.

2.2.3 Películas de Langmuir-Blodgett (LB)

- Los depósitos de películas LB se realizaron sobre sustratos de vidrio de 75 mm de largo x 25 mm de ancho x 1 mm de espesor marca Madesa.
- Los sustratos de vidrio fueron tratados sucesivamente con una solución de mezcla sulfocrómica, agua ultrapura, etanol (Aldrich, grado reactivo) y finalmente con cloroformo (Aldrich, grado reactivo). Los sustratos se guardaron en condiciones de limpieza y sequedad antes del depósito.
- Se prepararon estructuras multicapa tipo Z con $n = 1, 5, 10, 20$ y 40 capas para los cristales líquidos y $n = 1, 2, y 5$ para las nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones (L+DT)-N.
- Se utilizó el método de depósito vertical (solamente proceso de extracción de los sustratos) para la obtención de los depósitos tipo Z.
- Los depósitos de las películas de Langmuir sobre los sustratos de vidrio (películas LB) se realizaron a una presión superficial dentro de 10-16 mN m⁻¹ para los cristales líquidos y de 7.5-8.5 mN m⁻¹ para las nanopartículas (L+DT)-N.
- La velocidad de depósito fue de 10 mm min⁻¹, esperando 10 minutos entre cada ciclo de depósito para que se evaporara la subfase atrapada durante el depósito. El primer depósito se dejó secar durante 24 h.

2.2.4 Caracterización de películas de Langmuir-Blodgett (LB)

- Los espectros UV-Vis de los sustratos de vidrio cubiertos con las monocapas de Langmuir (películas LB) se obtuvieron con un espectrofotómetro CaryWin 100 Fast-Scan-Varian con doble haz usando una placa de vidrio sin monocapa de Langmuir como referencia.
- La morfología de las películas LB seleccionadas se analizaron por AFM (Park AutoProbe CP), donde la adquisición de las imágenes se hizo en el modo de no-contacto con un cantilever rectangular (dLever™) con una fuerza típica constante de 11 N m^{-1} y una frecuencia resonante de 40 kHz.
- Dado que la técnica de LB permite la posibilidad de fabricar películas con un ordenamiento de las capas no centrosimétrico como el depósito tipo Z utilizado en este trabajo, aunado con las propiedades polares que presentan los cristales líquidos tipo banana, se estudió su actividad óptica no lineal (ONL) mediante caracterización de la generación del segundo armónico (SHG) de las muestras obtenidas, ya que la no centrosimetría en un material es una condición necesaria para efectos ópticos no lineales de segundo orden.
 - Las muestras de las películas LB tipo Z mono- y multi-capa con $n = 1, 5, 10, 20$ y 40 capas depositadas sobre sustratos de vidrio se caracterizaron mediante el método de las Franjas de Maker [81,82,104-106], donde se registra la variación de la intensidad de una señal p-polarizada del segundo armónico que se genera al rotar una película orientada, depositada sobre un sustrato y montada verticalmente a la dirección del láser incidente polarizado $-p$ ó $-s$ (paralelo o perpendicular al eje de rotación Z de la película, respectivamente). Las *franjitas* (gráficas de intensidad de SHG (2ω) vs. el ángulo de incidencia) se comparan con las de un cristal de referencia, generalmente cuarzo, para obtener los coeficientes ONL.
 - El dispositivo experimental SHG se muestra esquemáticamente en la Figura 2.4, y se trata de un sistema comercial Láser (Q-switched Nd:YAG, Surelite II de Continuum, $\lambda_{\omega} = 1064 \text{ nm}$, rapidez de repetición de 10 Hz y anchura de pulso de $\tau \approx 22 \text{ ns}$). El dispositivo se calibró por medio de un cristal de cuarzo.

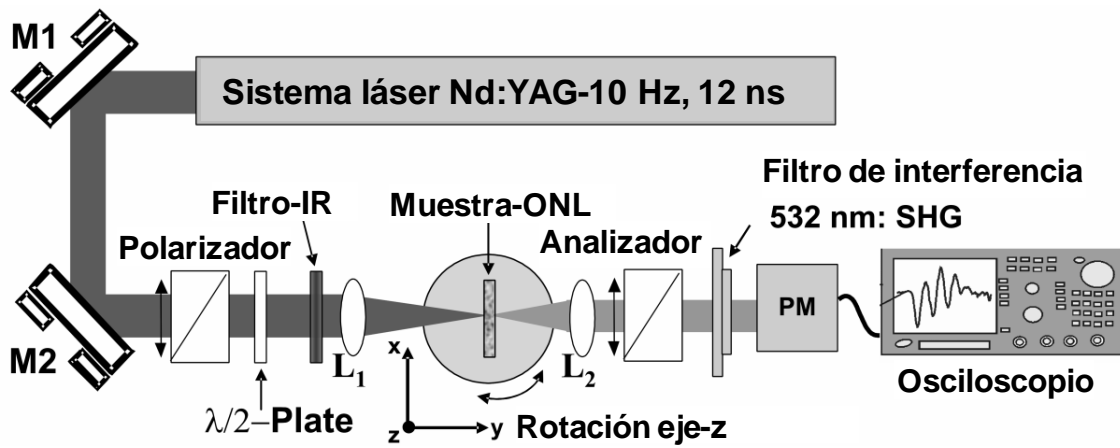


Figura 2.4 Dispositivo experimental implementado para las mediciones SHG de las películas LB de los compuestos tipo banana (Laboratorio de óptica no lineal del CCADET-UNAM a cargo del Dr. Omar G. Morales Saavedra).

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cristales Líquidos

3.1.1 Películas de Langmuir

3.1.1.1 Isotermas y curvas de histéresis

Las Figuras 3.1 y 3.3 muestran las **isotermas representativas** de los compuestos **PFB** y **ABLC** y las **curvas de histéresis** repetitivas bajo ciclos sucesivos de compresión-expansión respectivamente, donde se muestran las mediciones de presión superficial contra el área molecular. Este método permite la descripción del arreglo molecular en la interfase aire-agua de los mesógenos. Las áreas moleculares observadas en las isotermas para las fases condensadas (ver líneas punteadas) corresponden bien con las áreas calculadas basadas en la optimización de las geometrías en Spartan 04[®] (ver Figuras 3.2 y 3.4). Se sugiere a partir de este modelo, que el depósito mecánico LB de dichas películas moleculares sobre los sustratos de vidrio producirá capas LB polares con el eje polar apuntando casi perpendicularmente hacia fuera del plano del sustrato. De hecho, como se muestra en las Figuras 3.2 y 3.4, la **conformación más probable de las moléculas en la interfase aire-agua** para las monocapas de Langmuir indica que los **grupos carbonilo tienden a estar dentro del agua** debido a su carácter hidrofílico, formando enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. Por otro lado, **los anillos fenólicos tienden a estar planos con respecto a la superficie del agua y las cadenas alifáticas tienden a estar lo más alejadas posible de la superficie acuosa** debido a su carácter hidrofóbico [78].

PFB

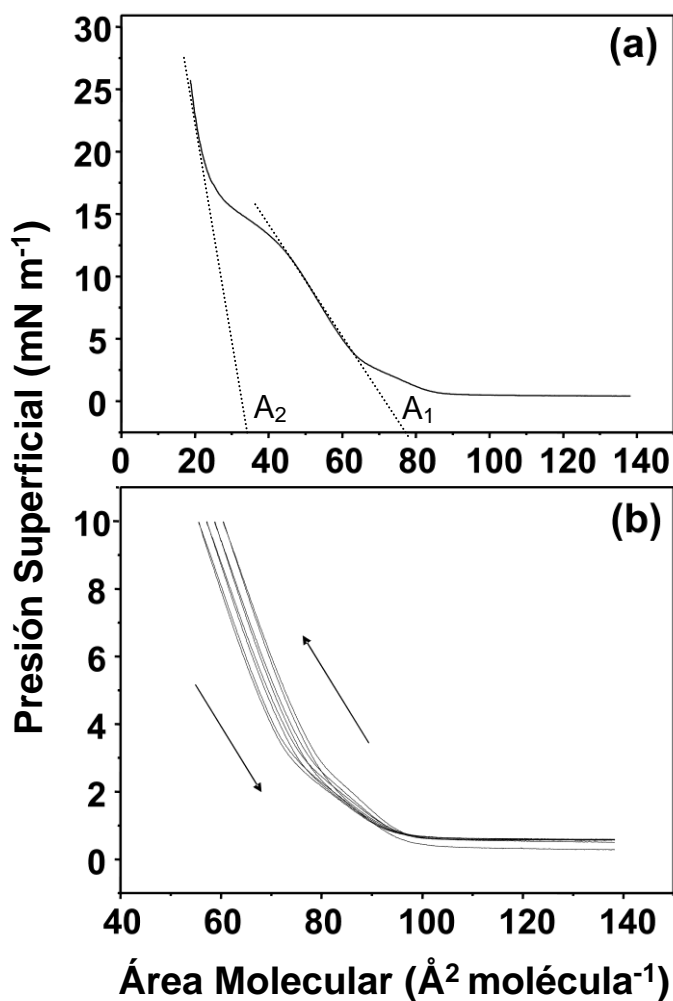


Figura 3.1 a) Isotherma de Presión superficial-Área molecular del compuesto PFB, b) Ciclos de histéresis.

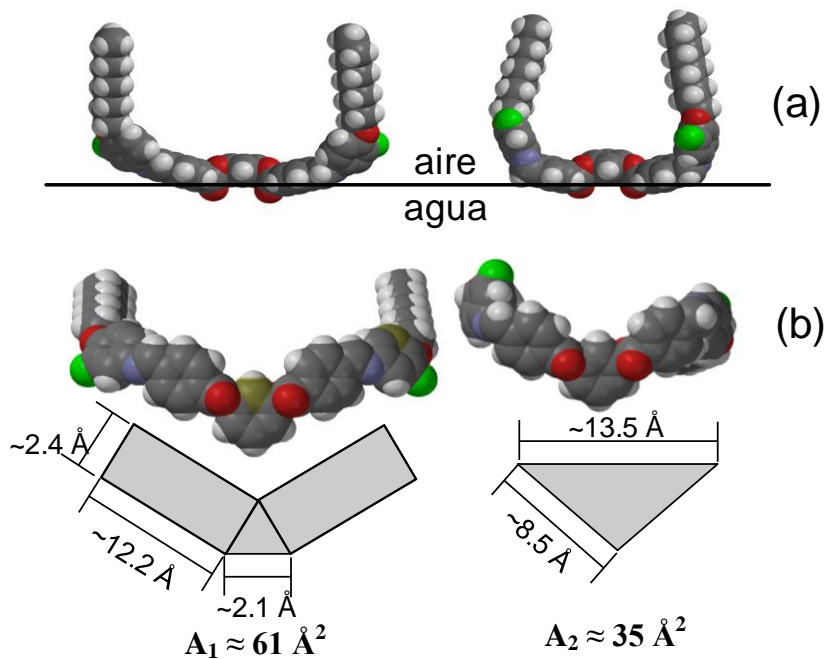


Figura 3.2 a) Geometría molecular (Spartan 04[®]) de PFB en la interfase aire-agua, y b) Vista inferior de la molécula y cálculo aproximado de las áreas de las dos fases condensadas observadas en la curva de la isoterma.

ABLCL

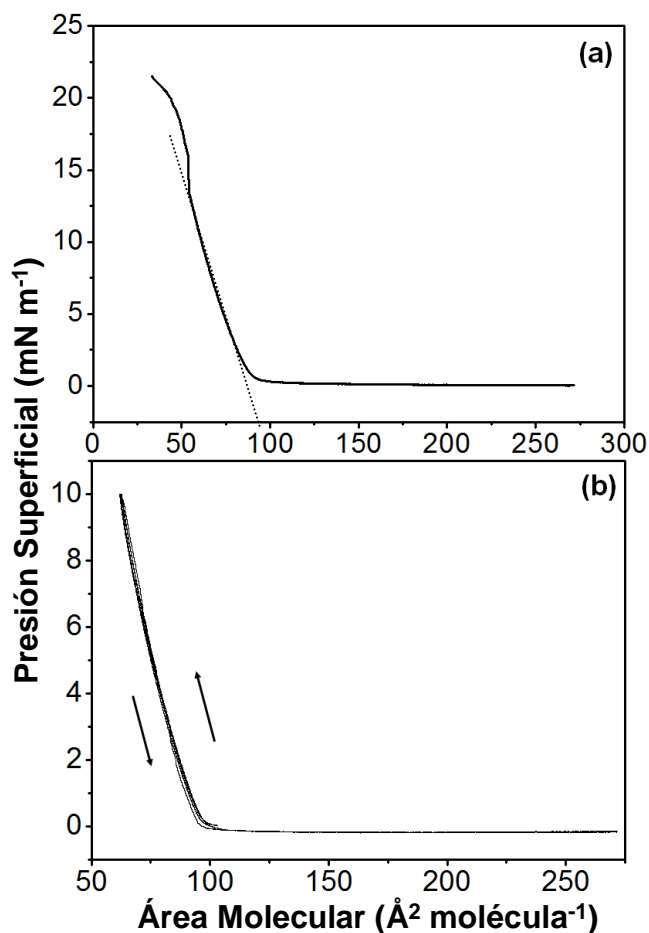


Figura 3.3 a) Isotherma Presión Superficial – Área Molecular para el compuesto ABLCL. b) ciclos de histéresis obtenidos.

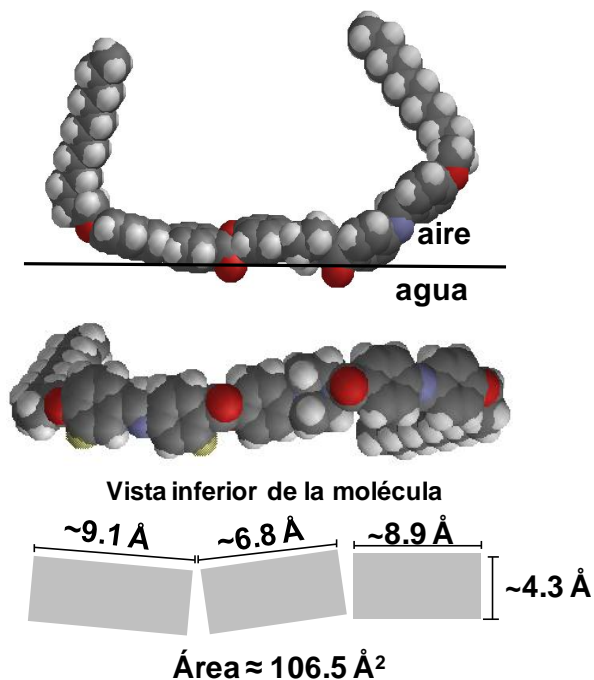


Figura 3.4 Modelado molecular optimizado con Spartan 04[®] de ABLCL en la interfase aire-agua, y vista inferior de la molécula donde el área molecular de la fase condensada observada en la curva de la isoterma se calculó aproximadamente

Como se muestra en la isoterma de **PFB** (ver la Figura 3.1a), de **138 a 85 Å² molécula⁻¹**, las interacciones entre los mesógenos son bastante pobres, como en una **fase gaseosa** y la **presión superficial** se mantiene **casi en cero**. A 85 Å² molécula⁻¹ la presión superficial comienza a incrementarse lentamente, de 0.5 mNm⁻¹ hasta 3.5 mNm⁻¹ (63.5 Å² molécula⁻¹). A partir de este punto, **aparecen dos fases condensadas**, correspondientes a dos diferentes orientaciones moleculares o rearrreglos moleculares en la interfase aire-agua. La **primera** está indicada por un cambio pronunciado de la pendiente de la curva, **de 3.5 mN m⁻¹ a 12.5 mN m⁻¹**, y la **segunda de 19.5 a 25 mN m⁻¹** cerca de la región de colapso. En estas dos regiones, ocurre una transición de fases de las moléculas dando lugar a arreglos compactos y homogéneos de la película de Langmuir. Las **áreas moleculares extrapoladas** a partir de las dos pendientes pronunciadas correspondientes a estas fases condensadas **hasta presión superficial cero son ~ 71 y 35 Å² molécula⁻¹**, respectivamente. Estas áreas corresponden de manera muy aproximada a las áreas calculadas basadas en la optimización de las geometrías en Spartan 04[®] (ver Figura 3.2). La extrapolación en el primer cambio de pendiente (~71 Å² molécula⁻¹) a presión superficial cero corresponde a la configuración de la molécula donde los anillos fenílicos tienden a estar planos con respecto a la superficie del agua y las cadenas alifáticas están en posición vertical. En la segunda pendiente extrapolada a presión superficial cero (~35 Å² molécula⁻¹), los anillos fenílicos enlazados a los grupos amino tienden a estar inclinados sobre la superficie acuosa debido a que el área disponible para el mismo número de moléculas se reduce con la compresión de la monocapa. Por otra parte, las películas de Langmuir obtenidas para el compuesto **PFB** muestran **excelente reversibilidad bajo ciclos sucesivos de compresión-expansión** hasta una presión superficial que no exceda la de colapso (25 mN m⁻¹), lo cual se evidencia por la forma de las curvas de histéresis (Figura 3.1b), donde no se observan irregularidades durante los ciclos de compresión-expansión. Se observa claramente un decremento casi constante del área molecular (~2 Å²) entre los ciclos, éste se puede deber a una destrucción parcial de la monocapa (colapso o pérdida parcial de material dentro de la subfase) o a una reorganización moderada de la estructura de la película.

En la isoterma representativa del compuesto **ABL**C (Figura 3.3a), se observa que de **275 a 91 Å² molécula⁻¹** se presenta la **fase gaseosa**, y la **presión superficial** se mantiene **casi en cero**. A 91 Å² molécula⁻¹ la presión superficial comienza a incrementarse, **de 0 mN m⁻¹ hasta 12.8 mN m⁻¹ (54 Å² molécula⁻¹)**. En esta región hay

una **transición de fase** de las moléculas para llegar a un **arreglo compacto de la película de Langmuir (fase sólida)**. A partir de este punto, el área molecular permanece constante hasta que la película de Langmuir **colapsa** alrededor de **13.5 mN m⁻¹**. El **área molecular extrapolada a presión superficial cero** a partir de la pendiente pronunciada correspondiente a la fase condensada es de **~91 Å² molécula⁻¹**. Esta área corresponde aproximadamente al área calculada basada en la optimización de la geometría en Spartan 04[®] (ver Figura 3.4). Al igual que para la molécula anterior esta área corresponde a la configuración de la molécula donde los anillos fenílicos tienden a estar planos con respecto a la superficie del agua y las cadenas alifáticas tienden a estar inclinadas sobre la superficie del agua. Además, las curvas de histéresis (Figura 3.3b) de las películas de Langmuir muestran excelente reversibilidad bajo los ciclos sucesivos de compresión-expansión.

3.1.1.2 Microscopía de ángulo de Brewster (BAM)

Las Figuras 3.5 y 3.6 muestran una secuencia de micrográficas de la **microscopía de ángulo de Brewster (BAM)** tomadas a diferentes presiones, las cuales son de gran utilidad para determinar las condiciones óptimas de presión y área para los depósitos LB.

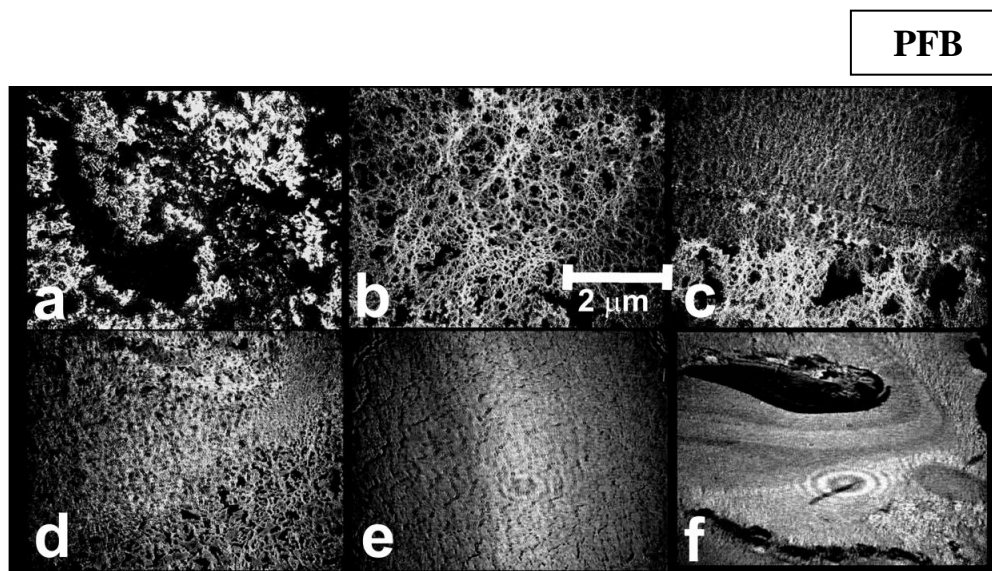


Figura 3.5 Imágenes BAM de la monocapa de Langmuir para el compuesto PFB grabadas a diferentes presiones superficiales: a) 0 mN m⁻¹ b-c) ~3 mN m⁻¹, d) ~5 mN m⁻¹, e) ~10 mN m⁻¹, f) 25 mN m⁻¹.

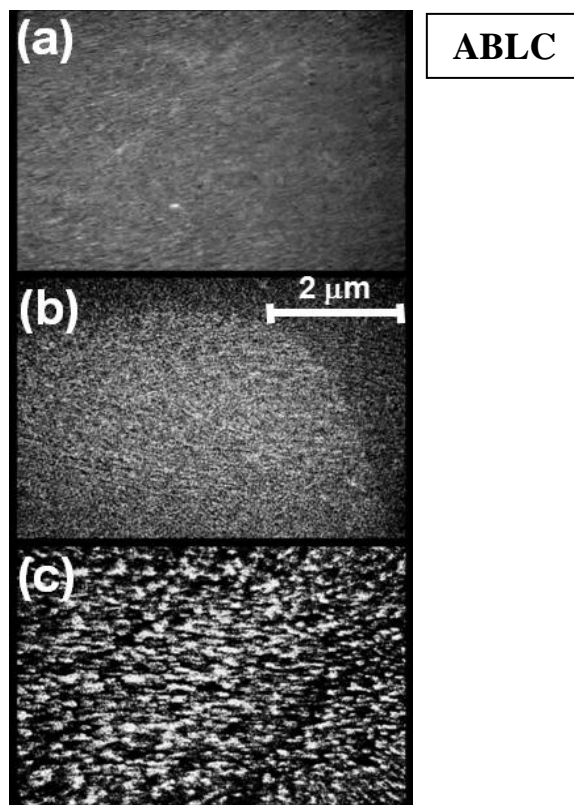


Figura 3.6 Imágenes BAM de la monocapa de Langmuir para el compuesto ABLC grabadas a diferentes presiones superficiales: a) 0 mN m^{-1} , b) $\sim 10 \text{ mN m}^{-1}$ y c) $\sim 19 \text{ mN m}^{-1}$.

Como se muestra en la **Figura 3.5** y de acuerdo a la discusión anterior, las observaciones grabadas del **BAM** a diferentes presiones para **PFB** revela una calidad pobre de la película obtenida en las regiones de fase gas a bajas presiones (0 mN m^{-1}). En este caso, la película consiste de dominios de forma y tamaño no característicos (ver Figura 3.5a). Bajo decremento del área superficial los dominios comienzan a fusionarse y forman una red ($\sim 3 \text{ mN m}^{-1}$, ver Figuras 3.5b-c) la cual se vuelve más compacta y homogénea a presiones superficiales de 5 mN m^{-1} a 10 mN m^{-1} (ver Figuras 3.5d-e). A una **presión superficial de $\sim 10 \text{ mN m}^{-1}$** (Figura 3.5e), la **superficie acuosa se cubrió completamente** por la **película de Langmuir** y no se observaron más fisuras ni huecos, revelando las condiciones óptimas para el depósito LB mono- y multi-capa en sustratos de vidrio. La textura rugosa de la película de Langmuir compacta se debe probablemente a diferentes ángulos de inclinación de las moléculas con respecto a la superficie de agua. Finalmente a **25 mN m^{-1}** , se observó claramente el **colapso y ruptura de la película** (ver Figura 3.5f).

De acuerdo a la Figura 3.6 las imágenes de **BAM** de **ABL**C a diferentes presiones **revelan una buena calidad de las películas**. Le región antes de la compresión consiste de una monocapa homogénea con orificios muy pequeños pero que cubre toda la superficie acuosa (Figura 3.6a). Al disminuir el área superficial por compresión de la película, se obtiene una fase condensada completamente empacada, revelando las condiciones óptimas para depósitos LB mono y multicapa en los sustratos de vidrio. La monocapa obtenida exhibe una textura con incremento de la rugosidad, lo cual se puede asociar con un cambio de ángulo de inclinación molecular con respecto a la superficie acuosa, o al movimiento de las cadenas alifáticas hacia la fase aire ($\sim 10 \text{ mN m}^{-1}$, ver Figura 3.6b). A una presión de $\sim 20 \text{ mN m}^{-1}$ (Figura 3.6c), se observa la formación de agregados asociada con el colapso y ruptura de la película.

3.1.2 Depósito de películas LB

Se prepararon las monocapas de Langmuir y los subsecuentes depósitos LB multicapa se transfirieron sobre los sustratos de vidrio a condiciones óptimas. La **presión superficial de depósito** fue de 10 mN m^{-1} , como se muestra en las Figuras 3.5e y 3.6b, con una **razón de transferencia** cercana a la unidad (en un rango de **0.7 a 1.0**) para ambas moléculas, y se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis.

3.1.2.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Como se muestra en las Figuras 3.7 y 3.8, se reportan los espectros de absorción y la dependencia de la absorbancia con el número de capas con una banda de absorción máxima $\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$ para ambas moléculas. Para ABLC se observa un drástico decremento de la absorción para $n > 10$.

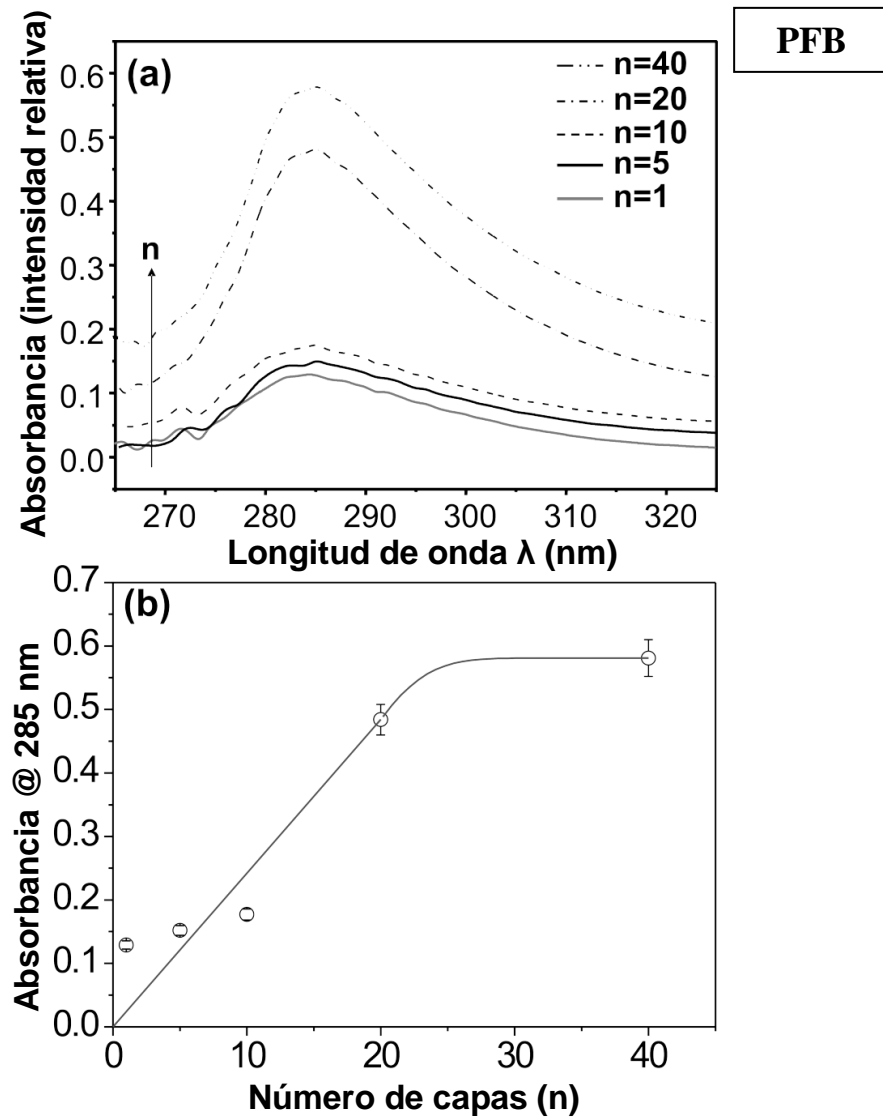


Figura 3.7 a) Espectro de absorción de las películas LB tipo Z para el compuesto PFB ($n = 1, 5, 10, 20$ y 40 capas). b) Intensidad de absorción a $\lambda_{max} = 285$ nm como una función del número de capas n .

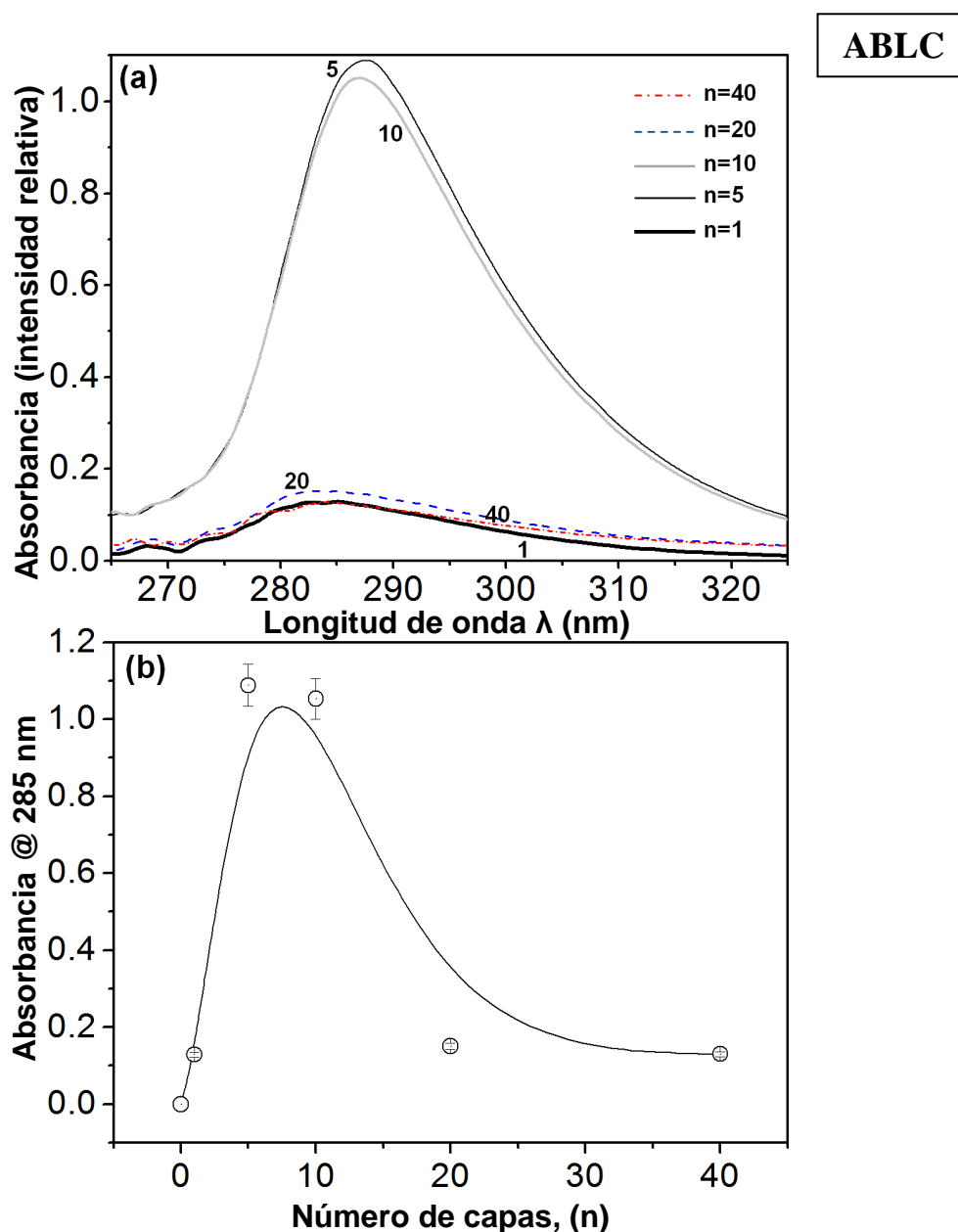


Figura 3.8 a) Espectro de absorción de las películas LB tipo Z para el compuesto ABLC ($n = 1, 5, 10, 20$ y 40 capas). b) Intensidad de absorción a $\lambda_{\text{max}} = 285$ nm como una función del número de capas n .

De acuerdo al **espectro UV-Vis de PFB** (Figura 3.7a) se pudo observar un amplio espectro de absorción con un máximo alrededor de 285 nm, característico de los grupos aromáticos para todas las muestras de depósitos LB mono- y multi-capa. Lo más importante es que la **absorbancia aumenta casi linealmente con el incremento del número de capas depositadas**, lo cual confirma un crecimiento lineal y regular de los sistemas LB multicapa (al menos **hasta $n = 20$**), indicando un incremento de acumulación de material homogéneo para cada ciclo de depósito (ver Figura 3.7b). Sin embargo, para depósitos LB con $n > 20$, se puede identificar un **colapso estructural**

que conduce a una fuerte saturación de la absorción. Esto se confirmó con mediciones de SHG, como se explica más adelante.

En la **espectroscopía UV-Vis de ABLC** se observa un amplio espectro de absorción con un máximo alrededor de 285 nm, característico de los grupos aromáticos para todas las muestras de depósitos LB mono y multicapa (Figura 3.8a). La **absorbancia no aumenta linealmente con el incremento del número de capas depositadas**, por lo contrario, después de $n = 5-10$, el espectro de absorción decrece rápidamente al incrementarse el número de capas depositadas lo cual confirma un crecimiento no lineal e irregular de los sistemas LB multicapa. Esto indica ciertamente un colapso multicapas severo y un depósito no homogéneo del material después de cada ciclo de depósito (Figura 3.8b). Nosotros argumentamos que la asimetría del compuesto tipo banana implementado influye drásticamente en su arreglo y empaquetamiento dentro de las multicapas LB, y conforme el número de capas aumenta, el empaquetamiento denso de las moléculas llega a ser más difícil de alcanzar, creando huecos y fisuras debido a las interacciones moleculares débiles de tipo Van der Waals y el impedimento estérico de las cadenas alifáticas. Después se observa una disminución de material acumulado después de cada ciclo de depósito conduciendo a un desorden estructural y a una progresiva desintegración de los arreglos LB multicapa. Los últimos argumentos se confirmaron por AFM y las mediciones SHG, como se explica más adelante.

3.1.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las variaciones en la morfología microscópica y rugosidad de las películas LB se examinaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) como se muestra en las Figuras 3.9 y 3.10, donde se muestran micrografías 2D para observar una superficie pequeña ($1 \times 1 \mu\text{m}$) de los arreglos micro-estructurales, estructura topológica, rugosidad, porosidad y calidad de la película de las capas depositadas.

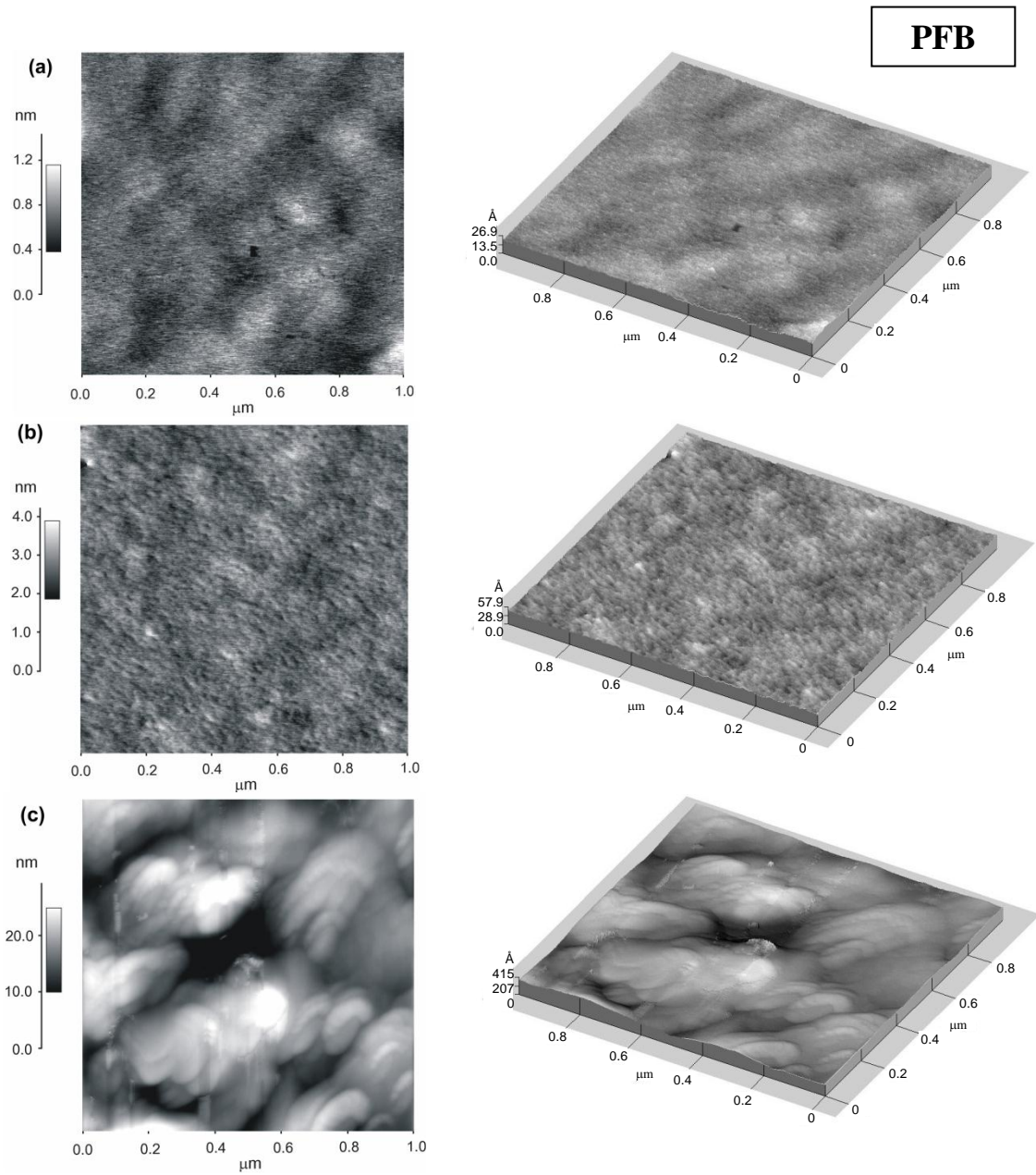


Figura 3.9 Micrográficas-2D y 3D obtenidas por AFM, que muestran la morfología de la superficie de las películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrio a partir de: a) una muestra de una monocapa LB del compuesto PFB, b) una muestra de multicapas LB ($n = 10$) del compuesto PFB, c) una muestra de multicapas LB ($n = 40$) del compuesto PFB, respectivamente.

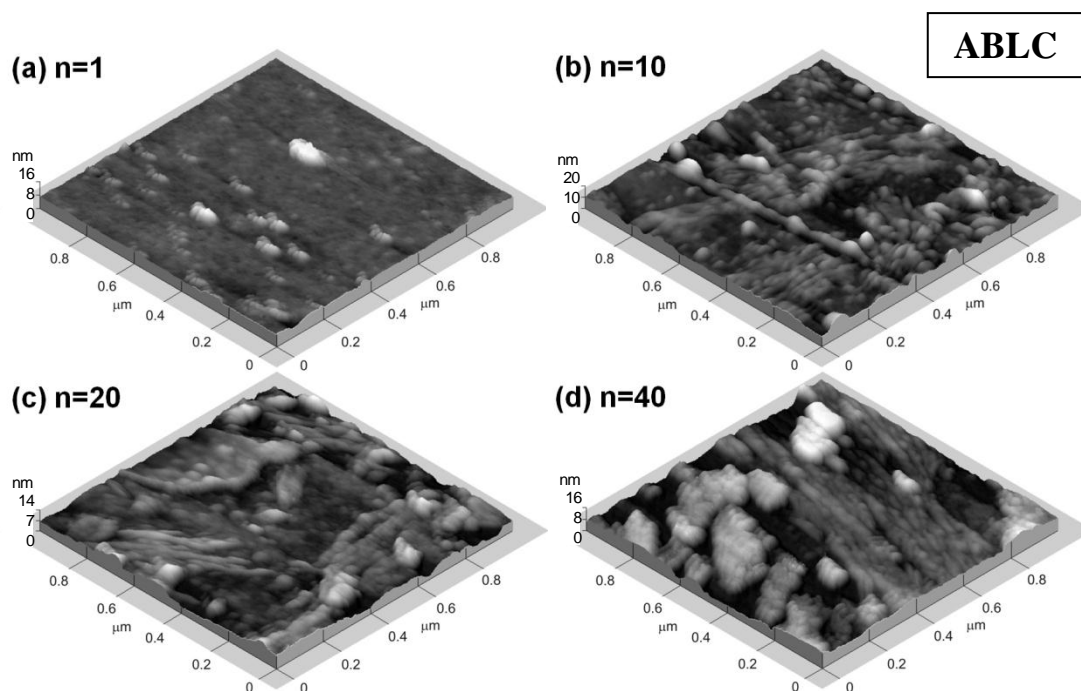


Figura 3.10 Micrografías 3D obtenidas por AFM, que muestran la morfología de la superficie de las películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrio a partir de: a) una muestra de una monocapa LB del compuesto ABLC, b) una muestra de multicapas LB ($n = 10$) del compuesto ABLC, c) una muestra de multicapas LB ($n = 20$) del compuesto ABLC y c) una muestra multicapas LB ($n = 40$) de ABLC, respectivamente.

De acuerdo con los estudios de **AFM de PFB**, en el caso de las películas LB monocapa ($n = 1$), las moléculas nanométricas se aglomeran generando una **estructura tipo grano** en el rango de **2 a 5 nm** (medidos a partir de imágenes digitales amplificadas de alta calidad), mostrando una **distribución de tamaño de grano homogénea y casi monomodal a lo largo de la escala de longitud micrométrica**, lo cual concuerda con las dimensiones moleculares de los compuestos tipo banana [1,2h] (ver Figura 3.9a). Este arreglo muestra un promedio de **rugosidad de 1.19 \AA** y porosidad inter-grano. Para depósitos LB con mayor número de capas ($n = 10$), se puede observar un cambio claro en la morfología de la película: **los aglomerados tienden a crecer formando estructuras granulares en el rango de 10 a 20 nm**. Estos arreglos muestran un incremento en la **rugosidad (2.42 \AA)** y porosidad inter-grano, pero aún se puede observar una distribución de tamaño de grano razonablemente homogénea y monomodal a la misma escala de longitud micrométrica (ver Figura 3.9b). Finalmente, para un número excesivo de capas depositadas ($n = 40$, ver Figura 3.9c), se

da lugar a la formación de **estructuras granulares orientadas al azar** con longitudes en un rango de **60 a 160 nm**. Estos sistemas aplanados formados por un mayor número de granos crecen al azar formando arreglos no homogéneos con **alta rugosidad (38.9 Å)**; sin embargo, a pesar de que el depósito LB multicapa en la superficie del sustrato es aún uniforme, el espacio microscópico intergranular y porosidad se incrementan substancialmente conduciendo a un decremento de la calidad de la película LB, debido a que se pueden identificar muchas imperfecciones y partículas dispersas en la superficie de la película. También puede ser posible que el desorden observado promueva una orientación molecular plana en las capas superiores.

En las imágenes de **AFM de ABLC** se observa que para las películas LB monocapa ($n = 1$), las moléculas se aglomeran generando una **estructura tipo grano** en el rango de **2 a 6 nm** (Figura 3.10a) con una distribución de tamaño de grano homogénea y casi monomodal (sólo con pocos defectos), con una **rugosidad de 7.71 Å** y porosidad intergrano. Para depósitos LB con número de capas $n = 10$ (Figura 6.12b) los aglomerados tienden a crecer formando **estructuras granulares grandes** en el rango de **20 a 40 nm**, mostrando una superficie heterogénea pero aún con una distribución de tamaño de grano homogénea. Estos arreglos muestran un **incremento de rugosidad (20.1 Å)** y porosidad intergrano. Esto apunta a severas dificultades para el empaquetamiento óptimo de este tipo de compuestos asimétricos para formar sistemas multicapas homogéneos conforme el número de depósitos se incrementa en comparación con los depósitos LB multicapas tipo Z de la molécula tipo banana simétrica [19]. Finalmente, para un número excesivo de capas depositadas ($n = 20-40$, ver Figuras 3.10c-d), ocurre la formación de **estructuras multi-formas** totalmente **al azar** con longitudes en el rango de **50 a 200 nm**. Estos sistemas extremadamente caóticos están formados por grandes estructuras redondas, aplanadas o tipo gusano que crecen al azar formando arreglos muy irregulares con la **rugosidad más grande (hasta 27.6 Å)**. El espacio intergranular microscópico y porosidad substancialmente aumentan conduciendo a un decremento de la calidad de la película LB, dado que se pueden identificar muchas imperfecciones y partículas dispersas en la superficie de la película. De hecho, se sugiere que el desorden observado promueve una orientación molecular pobre en las capas superiores formadas y consecuentemente, una pérdida del material depositado, lo que concuerda con el decremento observado en el espectro de absorción.

3.1.2.3 Propiedades Ópticas No Lineales (ONL)

Para ambas moléculas **PFB** y **ABLC**, de acuerdo a la espectroscopía UV-Vis (Figuras 3.7 y 3.8), la banda de absorción máxima, está bastante lejos de la longitud de onda de SHG (a 532 nm), por lo tanto es posible realizar mediciones ONL al garantizar condiciones experimentales no-resonantes (no absorptivas).

Mediante el método de las “Franjas de Maker”, también conocido como Huellas de Maker (ver Apéndice I), se llevaron a cabo las **mediciones de SHG** dependientes del ángulo de rotación de la muestra tanto para la geometría de polarización del rayo láser incidente P-In/P-Out (polarización del haz fundamental paralelamente al plano de incidencia) como para S-In/P-Out (haz fundamental polarizado perpendicularmente al plano de incidencia). Estas mediciones se hicieron para los distintos números de capas depositadas $n = 1, 5, 10, 20$ y 40 capas, **para verificar el orden no-centrosimétrico tipo Z**. Como se esperaba se midieron señales poco significativas de SHG para los sustratos de vidrio amorfo comparadas con las señales para las películas depositadas mono y multicapa, y se encontró que las intensidades de SHG de las capas LB son alrededor de 50-60% y 60-70% más fuertes para las geometrías P-In/P-Out en comparación con las S-In/P-Out para PFB y ABLC respectivamente. Cabe hacer hincapié que bajo la **aproximación a moléculas tipo vara**, los mesógenos tipo banana exhiben una contribución significativa de dos coeficientes tensoriales, llamados: $\chi_{31}^{(2)}$ y $\chi_{33}^{(2)}$ los cuales hacen evidente la anisotropía de estas estructuras en los sistemas LB. Con el objetivo de hacer una estimación aproximada de los coeficientes ONL más significativos, éstos se relacionaron, en este caso simplificado, con el eje de polarización molecular neta, como se ejemplifica para PFB (Figura 3.11), donde el compuesto polar 2D tipo banana se puede considerar como una estructura tipo vara con la dirección ONL principal asignada, en este caso, al eje molecular largo (correspondiente a la dirección polar: componente $\chi_{33}^{(2)}$).

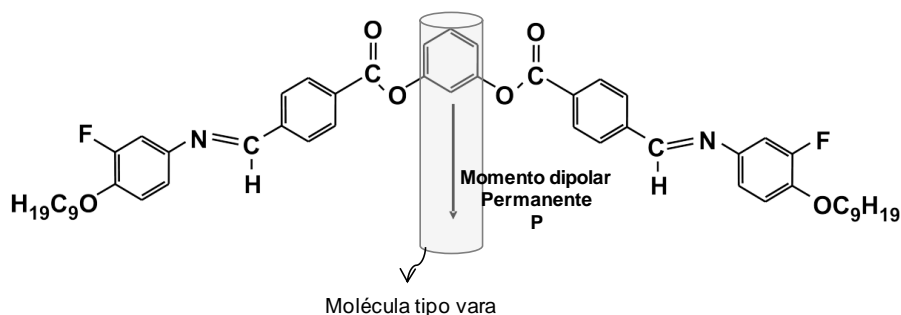


Figura 3.11 Momento dipolar permanente de la molécula tipo banana PFB

Particularmente, la Figura 3.12a muestra la intensidad SHG máxima generada por las muestras estudiadas de **PFB**, donde las señales SHG fueron medidas a ángulos de incidencia dentro del intervalo de 37-42°; implementando ambas geometrías de polarización P-In/P-Out y S-In/P-Out para cada muestra mono/multicapa. A dichos ángulos se alcanzaron excitaciones máximas que produjeron señales SHG más grandes en estas moléculas polares a condiciones óptimas de coincidencia de fase. Esto se debe a la alineación polar prácticamente perpendicular alcanzada por las moléculas tipo banana bajo la arquitectura especial LB tipo Z.

La Figura 3.12b muestra la gráfica de $\sqrt{I_{2\omega}}$ (raíz cuadrada de la intensidad de SHG) en función del número de capas depositadas (n) para **PFB**, la cual permite explorar alguna dependencia lineal entre estos parámetros, como se espera para sistemas casi perfectamente alineados. En este sentido las líneas punteadas representan la dependencia de n^2 esperada. La **Figura 3.12c** muestra las **señales representativas** medidas de **SHG** dependiente del ángulo para la **estructura multicapa** con un número de capas $n = 10$. Se eligió esta muestra por ser el número máximo de capas depositadas sin colapso significativo.

Estos datos, permiten, bajo ciertas consideraciones, estimar aproximadamente los componentes tensoriales independientes $\chi_{31}^{(2)'}$ y $\chi_{33}^{(2)'}$ para un eje polar efectivo de las películas LB, asumiendo el análisis ajustado y simplificado para moléculas tipo vara. Los **coeficientes ONL** para la **muestra con número de capas $n = 10$ de PFB** obtenidos fueron: $\chi_{33}^{(2)'}$ = $\chi_{zzz}^{(2)'}$ \approx **6 pm V⁻¹** y $\chi_{31}^{(2)'}$ = $\chi_{zxx}^{(2)'}$ \approx **1.6 pm V⁻¹** (el tratamiento matemático se muestra en el Apéndice D). Por monitoreo continuo de la respuesta SHG de las

estructuras mono y multicapa, se confirmó que ninguna onda fundamental induce daño o desorción molecular en las estructuras LB.

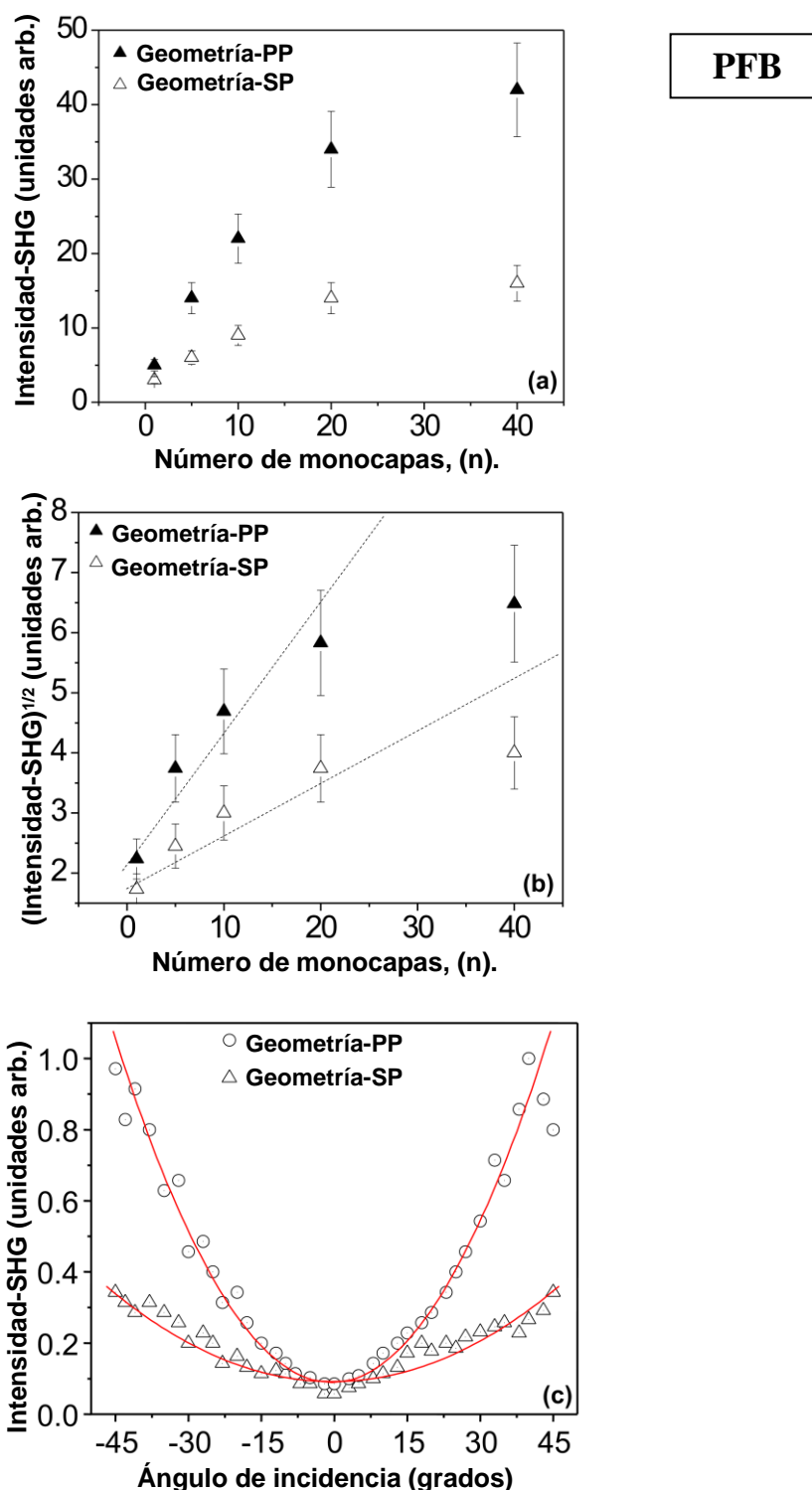


Figura 3.12 a) Dependencia de la señal SHG con el incremento del número de capas LB depositadas, n (las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y en condiciones óptimas de coincidencia de fase para las geometrías de polarización P/In-P/Out y S/In-P/Out). b) Raíz cuadrada de la intensidad de SHG en función de las capas depositadas, la dependencia n^2 esperada se muestra con líneas punteadas. c) La dependencia angular representativa de la intensidad de SHG para la muestra LB con $n = 10$ (líneas sólidas: ajuste teórico).

Aunado a la obtención de los coeficientes ópticos no lineales, la monocapa LB da la oportunidad de analizar varias propiedades físicas a nivel microscópico, como es el tensor de hiperpolarizabilidad molecular $\beta^{(2)}$, o el correspondiente parámetro de orientación molecular promedio (S_P), y subsecuentemente un ángulo de orientación molecular efectivo (o aparente) θ_{eff}^P con respecto a la normal del sustrato. Bajo la aproximación a moléculas tipo vara o cilíndricas, el parámetro S_P está definido a través de la razón $\chi_{33}^{(2)'} / \chi_{31}^{(2)'}$ para el eje-polar-1D del compuesto tipo banana [79]. Esta posibilidad permite evaluar el parámetro S_P el cual da, en este caso simplificado, una estimación directa de la alineación polar molecular dentro del sistema LB. En el caso donde se asume una distribución de orientación anisotrópica del eje polar con respecto a la normal de la película, el **SHG alcanza su valor máximo variando el ángulo de incidencia, θ** . Esta **condición es casi alcanzada por la geometría P/In-P/Out donde el campo eléctrico del rayo fundamental dentro de la película llega a estar prácticamente paralelo al eje polar** a un ángulo dado de incidencia fundamental normal adecuado. Entonces, de acuerdo a las referencias [31,32], el parámetro de

orientación polar promedio está definido por:
$$S_P \approx \frac{\chi_{33}^{(2)} / \chi_{31}^{(2)}}{2 + \chi_{33}^{(2)} / \chi_{31}^{(2)}} \approx \cos^2 \theta_e^P.$$

Para **PFB** de acuerdo a la aproximación particular a moléculas tipo vara, donde, para la orientación polar $\chi_{ij}^{(2)} \rightarrow \chi_{ij}^{(2)'}$, se encontró que la orientación del eje polar de la estructura LB multicapa con $n = 10$ ($S_{ML_{n=10}}^P$) está aproximadamente dada por $S_{ML_{n=10}}^P = 0.65$ ($\theta_{eff}^P = 36^\circ$) para la película multicapa seleccionada.

Para **ABL** se obtuvieron los **coeficientes ONL para la muestra de una monocapa ($n = 1$):** $\chi_{33}^{(2)'} = \chi_{zzz}^{(2)'} \approx 9.1 \text{ pm V}^{-1}$ y $\chi_{31}^{(2)'} = \chi_{zxx}^{(2)'} \approx 5.3 \text{ pm V}^{-1}$. La orientación del eje polar de la estructura LB de una monocapa ($n = 1$) fue $S_{ML_{n=1}}^P \approx 0.462$ ($\theta_{eff}^P \approx 47.2^\circ$). Este ángulo indica que el eje polar molecular/director está cerca de la superficie del sustrato, de acuerdo con la geometría molecular (Figura 3.4). A partir de los resultados previos, también es posible aproximar un coeficiente de hiperpolarizabilidad efectiva

$\beta_{eff}^{(2)}$ a lo largo del eje polar macroscópico como función del parámetro S_p , los coeficientes macroscópicos $\chi_{ij}^{(2)}$ y la densidad de superficie de los cromóforos activos N_S (moléculas/m²) de acuerdo a las siguientes expresiones [79,80]: $\beta_{eff}^{(2)} \cong \chi_{33}^{(2)} / (N_S S_p^{3/2})$, $\beta_{eff}^{(2)} \cong 2\chi_{31}^{(2)} / (N_S S_p^{1/2})(1 - S_p)$. De acuerdo a estas ecuaciones y a partir de la Figura 3.3, el área molecular en la monocapa es alrededor de 91 Å². El tamaño del punto del rayo láser enfocado era alrededor de $\varnothing \approx 60 \mu\text{m}$, el N_S es del orden de $N_S \approx 6.2 \times 10^9$ moléculas/m². De aquí que se puede determinar un valor estimado de $\beta_{eff}^{(2)} \cong 4.8 \times 10^{-21} \text{esu}$.

ABLC

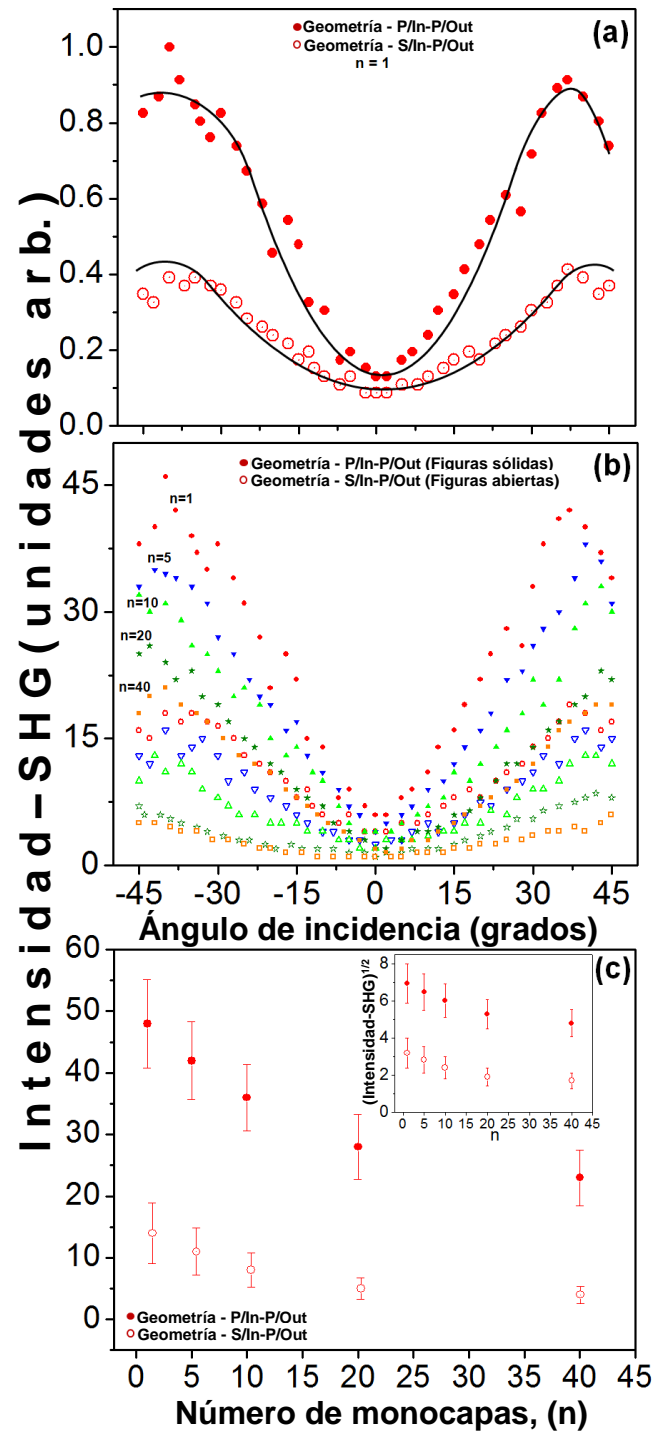


Figura 3.13 Dependencia angular representativa de la intensidad SHG para: a) la superficie de la monocapa LB ($n = 1$), intensidad normalizada, líneas sólidas: ajuste teórico), b) muestras LB multicapas ($n = 1, 5, 10, 20$ y 40): las figuras sólidas representan mediciones ONL tomadas para la geometría de polarización P/In-P/Out, donde los símbolos abiertos correspondientes representan a las S/In-P/Out, y c) dependencia de las señales SHG máximas con el incremento del número de capas LB depositadas, n : las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y en condiciones de coincidencia de fase óptimas para las geometrías de polarización P/In-P/Out y S/In-P/Out (Figura insertada: raíz cuadrada de la intensidad de SHG en función de las capas depositadas).

La técnica de depósito LB permitió crear sistemas moleculares orientados no centrosimétricos en estructuras LB tipo Z mono- y multi-capa, por la ocurrencia de señales SHG medibles, como es requerido para efectos ONL cuadráticos [81,82,83,20]. De acuerdo a estudios originales experimentales concernientes a SHG en estructuras LB orgánicas [84,85], las muestras LB tipo Z pueden exhibir una relación cuadrática entre las intensidades SHG observadas y el número de capas depositadas en el sustrato de vidrio. De hecho, en el caso más general, la susceptibilidad no lineal del sistema se puede expresar como una suma de contribuciones de susceptibilidades no lineales a partir de la superficie del sustrato $\chi_S^{(2)}$ y a partir de las susceptibilidades no lineales de las multicapas depositadas $\chi_{ML}^{(2)}$, respectivamente. Esto es: $I_{2\omega} \propto |\chi_S^{(2)} + \chi_{ML}^{(2)}|^2 I_\omega^2$. Para multicapas LB perfectamente alineadas, la susceptibilidad no lineal de las multicapas depositadas $\chi_{ML}^{(2)}$ es proporcional al número de capas depositadas n y como resultado, se debería observar una dependencia cuadrática de acuerdo a $I_{2\omega} \propto n^2$ como un incremento lineal en una gráfica $\sqrt{I_{2\omega}}$ (raíz cuadrada de la intensidad de SHG) contra n [81-83,86]. Sin embargo, como se muestra en la Figura 3.12, esta afirmación no se satisface completamente para nuestros arreglos LB basados en el mesógeno tipo banana **PFB**. En su lugar sólo se observó un **incremento moderado de la respuesta SHG con el número de capas y se mantiene una aproximación lineal únicamente para un número de capas de $n = 10-20$** , después ocurre una fuerte saturación de la respuesta SHG con el incremento del número de capas, en total concordancia con las mediciones de absorbancia a 285 nm. De hecho, es evidente una importante divergencia a partir de la dependencia lineal esperada para $n > 20$ capas. En general, los datos experimentales pueden desviarse de esta aproximación para depósitos multicapa excesivos, donde el sistema se puede volver mecánicamente muy inestable. Trabajos previos al nuestro, sólo han reportado sistemas LB basados en monocapas de moléculas tipo banana simétricas [2a-2e,2h]. Realmente, la mejora de sistemas LB multicapa con los fascinantes compuestos tipo banana parece ser un reto, dado que al parecer ocurre un colapso para un número excesivo de capas depositadas para este tipo de compuestos, como se muestra en este trabajo. Por otro lado, de acuerdo a los reportes, las propiedades estructurales de los sistemas moleculares implementados pueden jugar también un papel importante en la estabilidad de los arreglos LB multicapa [87,82,83,20]. Este es, de hecho, el caso para los compuestos tipo banana implementados que portan dos cadenas

terminales alcoxi OC_9H_{19} significativamente grandes por molécula. De acuerdo a esto y al modelado geométrico llevado a cabo para la interfase compuesto-agua, la suposición de un ordenamiento molecular en una capa con el centro hidrofílico de las moléculas en contacto con el sustrato de vidrio, y la respectiva polarización neta y alas moleculares perpendicularmente alineadas con respecto al plano del sustrato, está bien sustentado. De aquí que argumentamos que la alineación y estabilidad mecánica de las películas LB decaen drásticamente por incremento de los depósitos moleculares multicapa, en parte debido a la longitud excesiva de las dos cadenas terminales alcoxi, las cuales, bajo la configuración asumida, y la presencia de unidades grandes, contribuyen a una configuración estructural inestable para un número excesivo de capas depositadas. En este caso, los grupos polares de las capas superiores no pueden compensar las interacciones moleculares dipolo-dipolo ya que la conexión con el sustrato pierde su influencia; dando como resultado, un incremento considerable del desorden en las capas superiores en comparación con las inferiores, y la respuesta SHG disminuye drásticamente [83,88]. Estos argumentos se sustentaron por los experimentos ONL de SHG llevados a cabo. Realmente, como se muestra en la Figura 3.12b, y de acuerdo a la naturaleza polar de estas moléculas y la Figura 3.7, es posible que las **primeras capas depositadas $n = 1 - 10$ logren una arquitectura óptima tipo Z con una orientación molecular casi perpendicular al plano**. De acuerdo con Zou y Col. [2e], el desorden en las capas superiores podría visualizarse en varias configuraciones, aún para moléculas tipo banana manteniendo ambos el centro y grupos terminales casi planos en la superficie. Dichas configuraciones dependen de la densidad y empaquetamiento molecular dando patrones en forma de espigas con las dos cadenas terminales inclinadas hacia el centro de las moléculas (para configuraciones condensadas) o formando estructuras en capas con polaridad alternada para las moléculas dentro de las capas consecutivas (para configuraciones menos densas). En ambos casos se espera un decremento de las propiedades ONL cuadráticas debido a la cancelación cruzada de la respuesta SHG. Además, se puede detectar una completa correlación entre la respuesta SHG y el espectro de absorción de las películas LB (ver figuras 3.7a-b): **para $n = 1, 5,$ y 10 capas. Ambas, absorción y respuestas SHG se incrementan linealmente;** mientras que para $n = 20$ capas, se distingue una marcada divergencia de esta condición ideal. Los resultados de AFM corresponden bien con las mediciones ONL, dado que el incremento del desorden observado en las texturas de sistemas multicapa excesivos, provoca un decremento en el SHG y la absorción lineal debido a las capas moleculares

orientadas al azar y pérdida la de simetría requerida respectivamente. Los coeficientes ONL estimados concuerdan bien con los reportados en la literatura para moléculas tipo banana compuestas de varios grupos fenilo [43,2a,74,89,90].

Observando las propiedades **ONL de ABLC**, una vez más se corrobora que la técnica de depósito LB permite crear sistemas moleculares orientados no centrosimétricos de cromóforos ONL, probada por la ocurrencia de señales SHG para los sistemas LB tipo Z mono- y multi-capa. Como se mencionó anteriormente, las muestras LB tipo Z pueden exhibir una relación cuadrática entre las intensidades SHG observadas y el número de capas depositadas en el sustrato de vidrio, observando una dependencia cuadrática de acuerdo a $I_{2\omega} \propto n^2$ como un incremento lineal en una gráfica $\sqrt{I_{2\omega}}$ contra n . Sin embargo, como se muestra en la Figura 3.13c y en la gráfica insertada, esta aproximación no se satisface para las muestras de LB basadas en la **molécula tipo banana asimétrica ABLC**. En su lugar, se observó un **decremento casi lineal de la respuesta SHG con el número de capas** en común acuerdo con las mediciones de absorción a 285 nm. En general, los datos experimentales pueden desviarse de esta aproximación para depósitos multicapa excesivos, donde el sistema se puede volver mecánicamente muy inestable como ocurrió con la molécula anterior (PFB) aunado a la asimetría de la molécula, dando lugar a un colapso drástico para un número excesivo de capas depositadas para este tipo de compuestos tipo banana asimétricos.

Además se observa una correlación entre la respuesta SHG y el espectro de absorción de las películas LB (Figura 3.8). Los resultados de AFM confirman las mediciones ópticas lineales y ONL, dado que el incremento del desorden observado en las texturas de sistemas multicapa, provoca un decremento en el SHG y la absorción lineal debido a las capas moleculares orientadas al azar. De hecho, como se ilustra en la Figura 3.14 y contrario al depósito de compuestos banana simétricos [3], el depósito de material para un número moderado de capas parece ser un problema drástico para el sistema ABLC. En este caso, debido a la estabilidad mecánica pobre de la organización LB multicapas para un incremento del número de capas depositadas, la estructura LB no es capaz de sostener depósito de material adicional. Argumentamos que durante el curso del depósito, ocurre pérdida de material en cascada de las capas LB promovido por la arquitectura débil de la película LB y las fuerzas mecánicas durante este proceso. Por

ello es evidente una pérdida de material en las mediciones de absorción y SHG. Este colapso produce una superficie caótica de la película LB como se observó en las micrografías de AFM. Ciertamente, a pesar de que la acumulación de material ocurre para las primeras capas 5-10 como se verificó con las mediciones de absorción óptica; las mediciones ONL (ver Figura 3.13c) revelan que la eficiencia de SHG no se ve afectada únicamente por pérdida de material, sino por el desorden molecular ocurrido a partir de las primeras capas depositadas las cuales desempeñan un papel importante en el colapso estructural subsecuente. Este hecho, examinado vía mediciones de SHG y AFM indica la arquitectura pobre alcanzada por los arreglos LB producidos con este tipo de compuestos asimétricos.

Los componentes tensoriales correspondientes de la susceptibilidad de segundo orden se evaluaron usando mediciones básicas de SHG dependientes del ángulo. En el caso especial de ABLC, el momento dipolar es casi perpendicular al eje molecular largo, por lo tanto, de acuerdo al método de las Franjas de Maker, se realizaron las mediciones SHG dependientes del ángulo para las estructuras mono y multicapa implementando las geometrías de polarización de rayo láser significativas P-In/P-Out y S-In/P-Out como se explicó anteriormente.

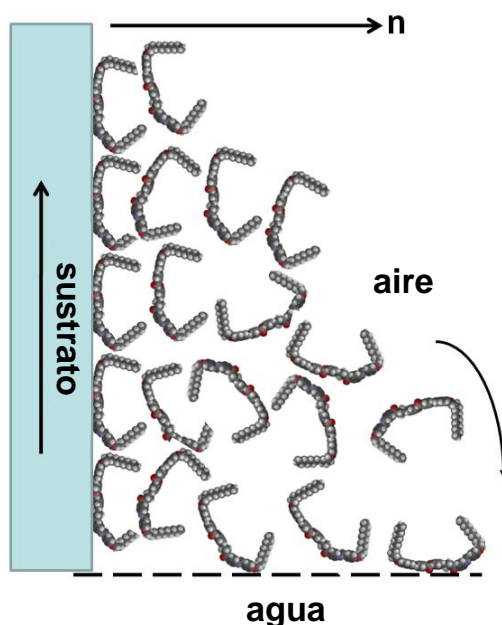


Figura 3.14. Diagrama representativo que ilustra el colapso y pérdida de material para las estructuras basadas en ABLC al incrementarse el número de depósitos.

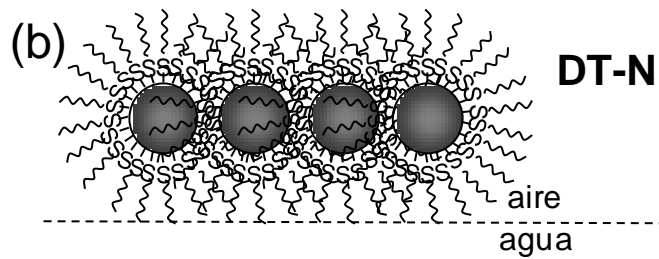
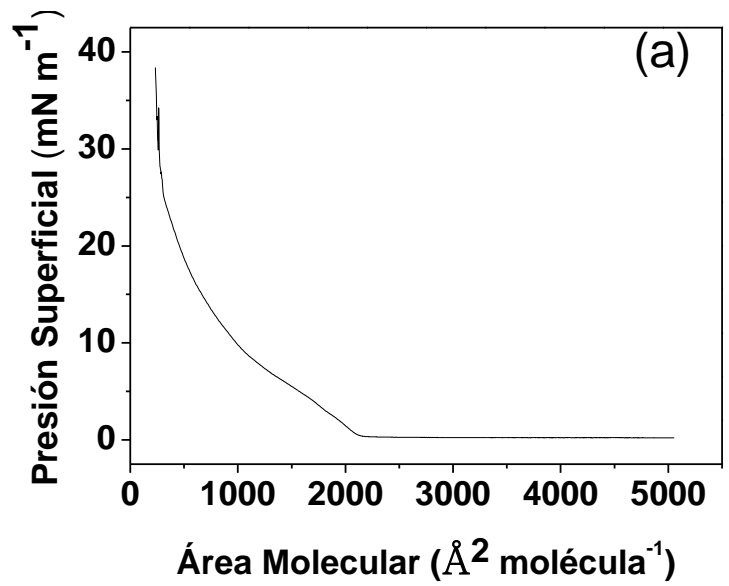
3.2 Nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones

Las **nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones (L+DT)-N** estudiadas tienen un **diámetro promedio** del núcleo metálico de **21 Å** y una distribución de tamaño estrecha ($\sigma = 5 \text{ Å}$). La fórmula de la partícula y peso molecular son: $\text{Au}_{356}\text{C}_{3911}\text{H}_{7032}\text{O}_{287}\text{S}_{97}$, $\text{MW} = 131\,885 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, con una proporción de 41:56 dendrón/dodecanotiol. Donde, los 97 grupos tiol están arreglados de manera muy compacta en la superficie de las partículas con un área de cadena de $18.1 \pm 0.5 \text{ Å}^2$. Las nanopartículas **(L+DT)-N** tienen un **diámetro de 62.3 Å** y un valor de **20.7 Å** para el **espesor de la capa orgánica** [87]. Estudios preliminares muestran ferromagnetismo de estas moléculas entre 1.8 K y 400 K, abriendo perspectivas en el campo de almacenamiento de información.

3.2.1 Películas de Langmuir

3.2.1.1 Isotermas y curvas de histéresis

Las Figuras 3.15 y 3.16 muestra las isotermas de los compuestos **DT-N** (nanopartículas de oro estabilizadas con cadenas de dodecanotiol) y **(L+DT)-N** (nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones) y las curvas de histéresis para ciclos sucesivos de compresión-expansión, donde se muestran las mediciones de presión superficial contra el área molecular. Las áreas observadas corresponden aproximadamente a las áreas calculadas para las nanopartículas en base al diámetro calculado a partir de TEM y de la proyección del área de las nanopartículas sobre la superficie acuosa tanto para **DT-N** como para **(L+DT)-N** (ver Figuras 3.15c y 3.16c). Puede observarse que **la conformación más probable de las nanopartículas de oro no es en la interfase aire-agua sino sobre la superficie acuosa para la monocapa de Langmuir** debido a que las nanopartículas estabilizadas con cadenas de dodecanotiol y las sustituidas con dendrones son hidrofóbicas, sin embargo son capaces de formar una monocapa sobre la superficie de agua debido al auto-ensamblado que presentan las moléculas durante la evaporación del disolvente.



Diámetro y área promedio de **N** y **DT-N**

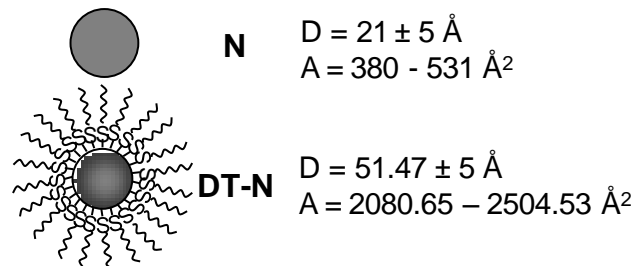


Figura 3.15 a) Isoterma Presión Superficial – Área Molecular de las partículas (**DT-N**), b) representación de las partículas sobre la superficie acuosa.

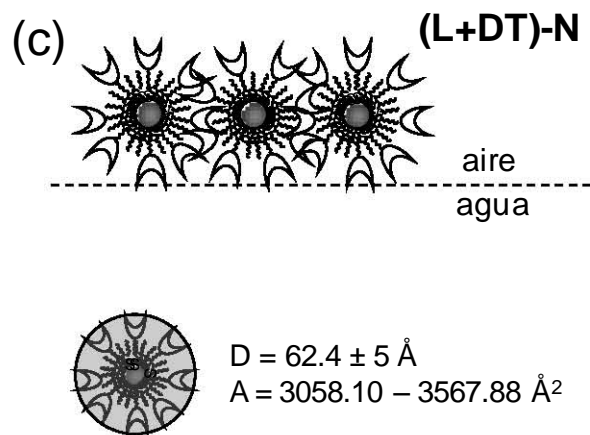
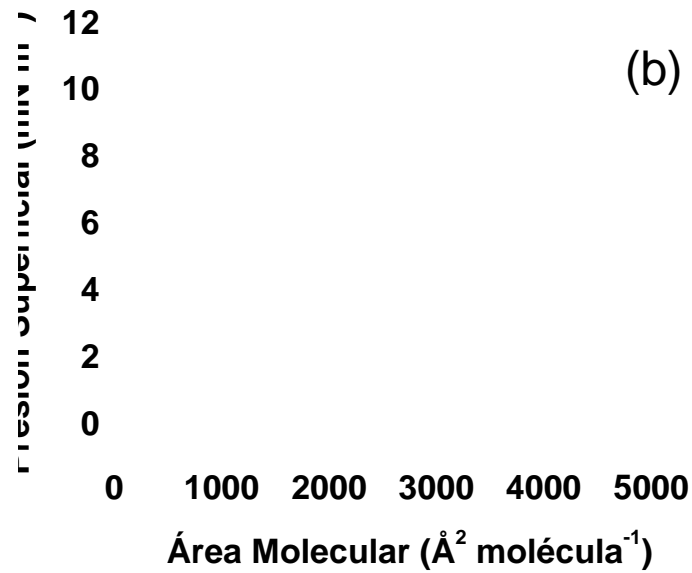
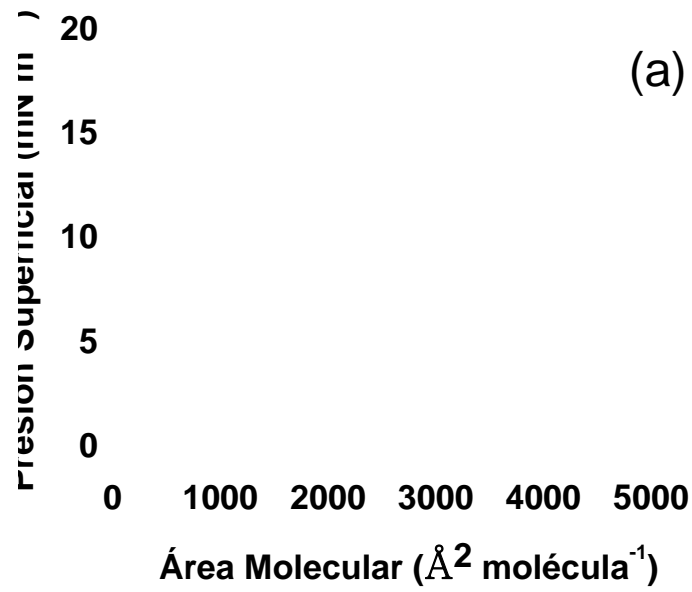


Figura 3.16 a) Isoterma Presión Superficial – Área Molecular de las partículas (L+DT)-N, b) ciclos de histéresis, c) representación de las partículas sobre la superficie acuosa.

3.2.1.2 BAM

La Figura 3.17 muestra una secuencia de micrografías BAM tomadas a diferentes presiones.

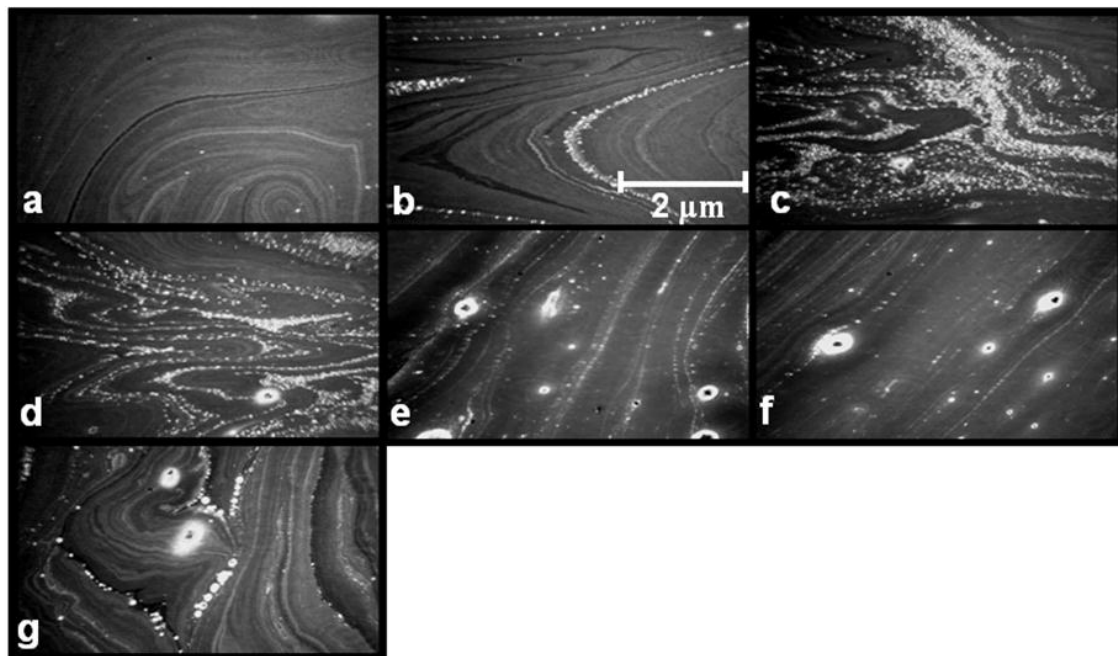


Figura 3.17 Imágenes BAM de la monocapa de Langmuir para las nanopartículas (L+DT)-N grabadas a diferentes presiones superficiales: a) 0 mN m^{-1} , b) $\sim 0.5 \text{ mN m}^{-1}$, c) $\sim 2 \text{ mN m}^{-1}$, d) $\sim 3 \text{ mN m}^{-1}$, e) $\sim 5 \text{ mN m}^{-1}$, f) 8 mN m^{-1} , y g) $\sim 13 \text{ mN m}^{-1}$.

3.2.2 Depósito de películas LB

La transferencia de las monocapas de Langmuir en los sustratos sólidos de vidrio y los subsiguientes depósitos multicapa, se llevaron a cabo con una **razón de transferencia cercana a la unidad** (en un rango de **0.7 a 1.0**).

3.2.2.1 Espectroscopía UV-Vis

Como se muestra en la Figura 3.18, se reporta el espectro de absorción y la dependencia de la absorbancia con el número de capas.

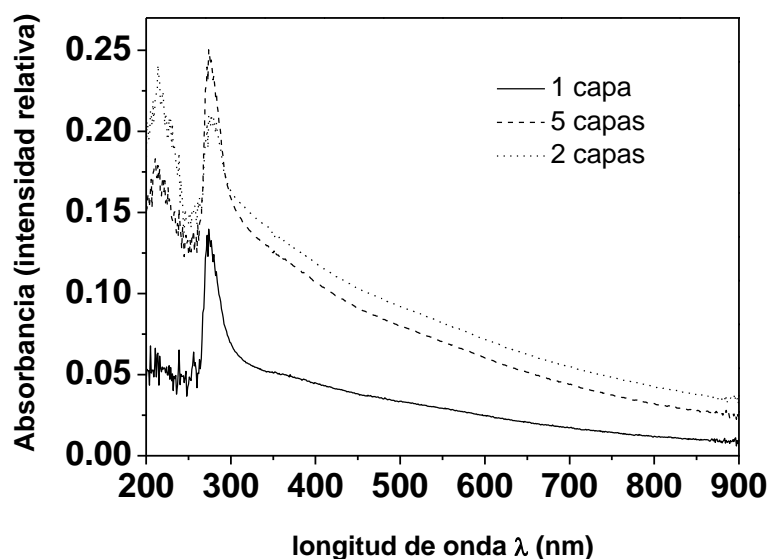


Figura 3.18 a) Espectro de absorción de las películas LB tipo Z para el compuesto (L+DT)-N (n = 1, 2, y 5 capas).

En años recientes algunos grupos han reportado el uso de la técnica LB para preparar monocapas de nanopartículas de oro recubiertas con tioles, así como con capas poliméricas pero no con dendrones [4a-g,91]. No obstante, debido a que las partículas que se han usado tienen una alta dispersidad de tamaño no se han obtenido monocapas a gran escala con alto ordenamiento, sino que se ha observado la formación de monocapas compuestas por dominios empacados de partículas de oro. Por otro lado, con una dispersión estrecha de las partículas se obtienen películas LB con una mayor cobertura y ordenamiento debido a la mayor estabilidad de éstas. En el caso de partículas de oro, se ha observado que la monocapa formada no es homogénea sino que contiene varios dominios constituidos de partículas ordenadas localmente. En este trabajo se realizaron estudios preliminares del comportamiento de las nanopartículas de oro estabilizadas con dendrones (L+DT)-N en la interfase aire-agua para estudiar la viabilidad de formar películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett, ya que controlar el orden de especies inorgánicas en las interfases (aire-agua y aire-sólido respectivamente) representa un gran reto, que requiere una alta densidad de empaquetamiento sin una aglomeración irreversible. Las estructuras híbridas orgánicas-inorgánicas además, combinan las propiedades atractivas de las nanopartículas metálicas en el núcleo con las distancias inter-partícula y el ordenamiento controlado por la capa orgánica que las recubre.

En las monocapas típicas de Langmuir, las cuales están compuestas por anfifilos cuyos grupos cabeza hidrofílicos están en la superficie acuosa y cuyas colas hidrofóbicas se dirigen hacia el aire, forman isothermas que pueden mostrar evidencia de varias fases. Cuando dichas monocapas se comprimen a partir de áreas moleculares grandes, pasan de una fase gaseosa altamente compresible a otra fase líquida menos compresible y después a otra fase relativamente incompresible donde las moléculas están empacadas compactamente como en un sólido. En los estudios anteriores se ha observado que partículas recubiertas con tioles [4a-g] como las estudiadas aquí forman monocapas no tradicionales, dado que sus superficies son químicamente isotrópicas y presentan grupos hidrofóbicos hacia la superficie acuosa, por lo tanto es de esperarse que sus isothermas difieran de las observadas para anfifilos. En general, lo que se ha observado es que a grandes áreas superficiales la monocapa es altamente compresible, sin embargo, llama la atención que antes de llegar a la fase sólida no se observa una fase líquida sino que se observa una zona de transición menos compresible con un súbito aumento de la presión superficial, la cual aumenta después de manera gradual. La baja compresibilidad de esta fase de transición se atribuye a la compresión de estructuras extendidas de la superficie de las nanopartículas, unas dentro de otras, formando en un principio una estructura rígida pero al seguir comprimiendo las cadenas se acomodan fluyendo unas entre otras ocupando el espacio disponible entre ellas, por lo que a partir de este punto la presión aumenta de manera gradual.

Comparando las isothermas obtenidas para las nanopartículas recubiertas con dodecanotiol **DT-N** y las recubiertas con dendrones **(L+DT)-N** se observa un comportamiento semejante, por lo que nos enfocaremos a estas últimas, dado que ya se han realizado varios estudios de formación de películas de Langmuir y LB para nanopartículas recubiertas por tioles, mas no para nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones, sino solamente recubiertas con polímeros anfifílicos [91]. Para las nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones **(L+DT)-N** estudiadas aquí, se observó que después de que la disolución de partículas inyectada sobre la superficie acuosa se esparce y se evapora, **las partículas forman películas tipo islas o bloques que flotan en la superficie acuosa antes de comprimir**. Al inicio de la compresión se juntan estas islas macroscópicas como si fueran piezas rígidas de un rompecabezas dejando huecos entre ellas. En la isoterma representativa (Figura 3.16a), puede observarse que al comenzar a comprimir con las barreras la **presión superficial** se

mantiene **prácticamente en cero de 4900 a 3950 Å² molécula⁻¹**, lo que indica que la interacción entre las moléculas es bastante pobre semejante a una **fase gaseosa**. Al continuar comprimiendo de **0 a 2.5 mN m⁻¹ (3300 Å² molécula⁻¹)** se observa la formación de un **hombro en la isoterma**, esto concuerda con lo observado en otros trabajos [4a-g] donde su formación **se le atribuye al entrecruzamiento de estructuras extendidas** (en nuestro caso los **dendrones** que recubren la superficie de las nanopartículas de oro) dando momentáneamente rigidez a la película y por lo tanto disminuyendo su compresibilidad hasta que al continuar comprimiendo, el área disponible de la superficie acuosa disminuye provocando que las cadenas en la periferia de los dendrones fluyan unas sobre otras, reacomodándose para dar lugar a arreglos más compactos. Esta fluidez da lugar a un **incremento gradual de la presión superficial de 2.5 a 9 mN m⁻¹ (1100 Å² molécula⁻¹)** como en una **fase líquida**. A partir de 9 mN m⁻¹ se observa un cambio pronunciado de la pendiente de la curva hasta **17 mN m⁻¹** (región de **colapso**). En esta región la presión superficial aumenta rápidamente debido a que el espacio disponible para las nanopartículas de oro disminuye drásticamente y adoptan un arreglo compacto por el entrecruzamiento y decremento de la movilidad de las cadenas en la periferia de los dendrones que recubren a las nanopartículas de oro. Para esta región el **área molecular extrapolada a presión superficial cero es de 1450 Å² molécula⁻¹**. Esta área corresponde al área de las nanopartículas tomando en cuenta el entrecruzamiento y traslape de dendrones con una longitud aproximada de 21 Å. Cabe mencionar que durante la compresión de los dominios tipo isla formados por las nanopartículas **(L+DT)-N**, los huecos entre ellos permanecen en la monocapa sin importar el volumen inyectado de disolución, sólo disminuye su tamaño pero no desaparecen al disminuir el área superficial disponible al comprimir con las barreras móviles, lo cual puede observarse directamente en los depósitos de 1, 2 y 5 capas sobre los sustratos de vidrio (Figura 3.19).



Figura 3.19 Vista de los depósitos de (L+DT)-N sobre sustratos de vidrio para $n = 1, 2$ y 5 capas.

La formación de dominios tipo isla se cree que se debe a las fuerzas atractivas entre las partículas, las cuales son inducidas por la tensión superficial mientras se evapora el disolvente, por lo que cuando una gota de disolución de nanopartículas se esparce y se evapora sobre la superficie acuosa, se forman numerosos arreglos. Algunos de estos pequeños arreglos están en cercana proximidad y la interacción entre ellos es suficientemente grande para coalescer formando bloques. Para nanopartículas recubiertas con dodecanotiol se cree que estos dominios son muy estables debido a la monocapa uniforme que las recubre, por lo que sería difícil cambiar el arreglo de las nanopartículas dentro de ellos, siendo capaces de formar arreglos altamente ordenados y libres de huecos [4c]. Sin embargo, las nanopartículas de oro en los bordes de los dominios pueden traslaparse bajo la fuerza de compresión de las barreras que fue lo que ocurrió con nuestras monocapas al observar las imágenes de BAM (Figura 3.17).

Este ordenamiento sería similar al observado al realizar depósito por evaporación (casting) [4b] de una disolución de nanopartículas de oro en un sustrato sólido, donde se forman pequeños flujos de disolvente, y estos flujos las transportan hacia la superficie y hacia los bordes de las gotas de la muestra (Figura 3.20).

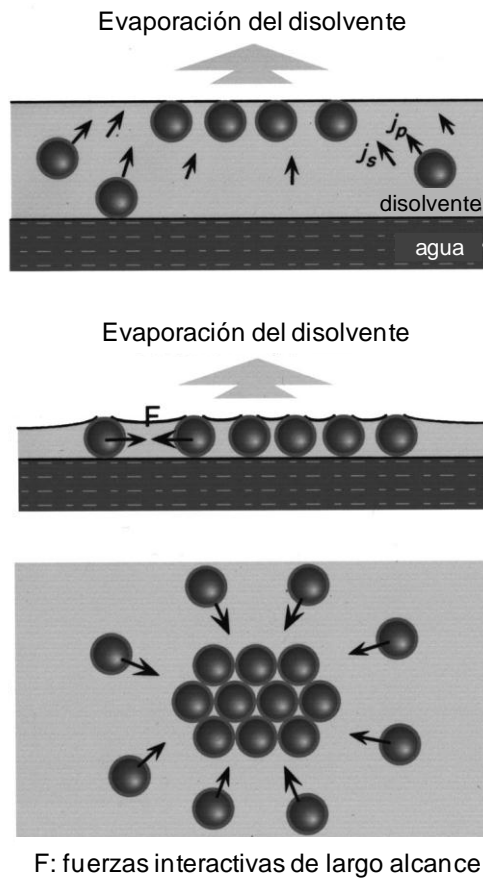


Figura 3.20 Representación esquemática del proceso de auto-organización de un dominio de partículas ordenadas inducido por la evaporación del disolvente en la superficie acuosa de la cuba de Langmuir.

Conforme la disolución se vuelve una capa delgada de espesor comparable al tamaño de partícula, la fuerza interactiva entre ellas inducida por la tensión superficial del disolvente provoca que las nanopartículas de oro coalescan dentro de arreglos empaquetados sobre el sustrato. En este caso como el disolvente utilizado es insoluble en agua, el proceso de evaporación de la muestra en la superficie de agua en la cuba de Langmuir es similar al que se lleva a cabo sobre un sustrato sólido, es decir, conforme el disolvente se evapora, se forman flujos que acarrearán a las partículas hacia la superficie del disolvente, dando lugar al auto-ensamblado de éstas. Después de que el disolvente se vuelve una capa delgada con un espesor igual al tamaño de las partículas, las fuerzas atractivas entre ellas inducidas por la tensión superficial del disolvente aumentan significativamente y causan que las nanopartículas se empaquen.

Por otra parte, las **películas de Langmuir** obtenidas para las **nanopartículas (L+DT)-N muestran reversibilidad bajo ciclos sucesivos de compresión-expansión**, lo cual se observa por la forma de las curvas de histéresis (Figura 3.16c).

En las imágenes de **BAM** se observa la formación de películas tipo isla antes de comenzar la compresión (ver Figura 3.17a) y en la parte central de la imagen correspondiente se puede observar un pequeño hueco entre dos islas macroscópicas. Al comprimir con las barreras, conforme el área decrece se comienzan a formar **agregados** (partes brillantes) de manera irregular de **0.5 a 3 mN m⁻¹** (Figura 3.17b-d), estas imágenes corresponden al hombro observado en la isoterma, lo que se atribuye al entrecruzamiento de cadenas y rigidez momentánea de la película. Al continuar comprimiendo, a una presión superficial de **5 mN m⁻¹ los agregados desaparecen** por reacomodo de las cadenas en la periferia de los dendrones (L) que recubren a las nanopartículas y se observa una película con líneas brillantes remanentes, las que tal vez correspondan al traslape de los bordes de las películas en forma de isla o de agregados rígidos donde ya no hubo rearrreglo de las cadenas de los dendrones. Además, se observa la formación de agregados tipo cúmulos (Figuras 3.17e, 3.17f). A una presión superficial de aproximadamente **13 mN m⁻¹** se observa acumulación de material en los bloques tipo isla, correspondientes a la formación de multicapas sin llegar a un colapso (3.17g).

De acuerdo a la Figura 3.18 se observan dos bandas de absorción para el espectro **UV-Vis** correspondientes a los grupos aromáticos del recubrimiento orgánico de las nanopartículas de oro, una a 211 nm ($\Pi \rightarrow \Pi^*$ permitida) y otra a 274 nm ($\Pi \rightarrow \Pi^*$ prohibida). **La absorbancia se incrementa al depositar dos capas (n = 2), sin embargo para un depósito de cinco capas (n = 5), la absorbancia decrece**, con lo que se deduce que los depósitos multicapas para las nanopartículas (L+DT)-N son inestables para un depósito mayor a dos capas. La inestabilidad la atribuimos al tamaño de los núcleos de oro (2.1 nm), al auto-ensamblado de las nanopartículas y traslape de bloques durante la formación de las películas de Langmuir.

Conclusiones

Cristales Líquidos tipo banana

- Fue posible incorporar ambos cristales líquidos tipo banana PFB y ABLC en películas de Langmuir con una cobertura completa y homogénea de la superficie acuosa, mostrando excelente reversibilidad bajo ciclos sucesivos de compresión-expansión.
- Para la molécula simétrica PFB se formaron dos fases condensadas, correspondientes a dos arreglos compactos y homogéneos, donde para la primera fase la conformación más probable de la molécula en la interfase aire-agua indica que los anillos fenílicos tienden a estar planos con respecto a la superficie acuosa y las cadenas alifáticas de forma vertical hacia la fase aire, mientras que para la fase más compacta los anillos fenílicos enlazados a los grupos amino tienden a estar inclinados sobre la superficie acuosa. Para la molécula asimétrica ABLC sólo se formó una fase condensada, con una conformación molecular semejante a la segunda fase condensada de PFB.
- Fue posible fabricar películas LB mono y multicapa homogéneas tipo Z sobre sustratos de vidrio con un crecimiento lineal y regular para un número moderado de capas, hasta $n = 20$ para PFB, mientras que para ABLC sólo para un número limitado de capas, $n = 5$ la asimetría de la molécula, con una razón de transferencia cercana a la unidad en ambos casos.
- Las películas LB mostraron ocurrencia de señales de SHG confirmando la obtención de sistemas moleculares orientados no centrosimétricos, que producen capas LB polares con el eje polar apuntando casi perpendicularmente hacia fuera del plano del sustrato, sólo para el número de capas depositadas satisfactoriamente.
- Probamos que es posible obtener estructuras multicapas no centrosimétricas con los cristales líquidos tipo banana empleando la técnica de Langmuir-Blodgett para un número moderado de capas con moléculas simétricas, mientras que para moléculas asimétricas existen severas dificultades para un empaquetamiento óptimo, sin embargo los resultados obtenidos nos dan la pauta para mejorar estas estructuras en función de las condiciones de preparación de las películas LB.

Nanopartículas de oro funcionalizadas con dendrones

- A pesar del tamaño de los núcleos de oro (2.1 nm) de las nanopartículas (L+DT)-N y de su estructura no anfifílica probamos la viabilidad de fabricar películas de Langmuir y Langmuir Blodgett.
- La subfase acuosa favoreció el auto-ensamblado de las nanopartículas (L+DT)-N actuando como lubricante, sin embargo se forman bloques que no permiten una cobertura completa de la superficie acuosa.
- Los bloques auto-ensamblados se conservaron dejando huecos sobre los sustratos, por consecuencia no fue posible obtener depósitos LB satisfactorios.

Apéndice I

I.1 Óptica No Lineal (ONL)

El interés en la óptica no lineal (ONL) ha crecido continuamente desde que este fenómeno emergió y abarca estudios fundamentales de la interacción de la luz con la materia así como el desarrollo de nuevos materiales y aplicaciones. Este campo es interdisciplinario, involucrando a la física, ciencia de materiales, química, matemáticas e ingeniería. Además, con el progreso hecho en esta área, los materiales orgánicos para óptica no lineal serán la clave de la futura tecnología fotónica.

Los procesos fotónicos involucran el uso de fotones en vez de electrones para llevar a cabo las mismas funciones pero a una velocidad mucho más rápida y de una manera más fácil y limpia. Dichos procesos además ofrecen nuevas aplicaciones que no son convenientes para sistemas electrónicos. En realidad, dichos procesos representan la tecnología del siglo XXI. La habilidad de manipular la luz tiene un enorme alcance para aplicaciones tecnológicas y estas incluyen procesamiento óptico, láseres, filtros ópticos y grabado óptico.

El origen de estas nuevas propiedades y posibilidades yace en el medio en el cual la luz y la materia interactúan recíprocamente la una con la otra. En los llamados **materiales ópticos no lineales** esta interacción ocurre de tal manera que tan pronto como el campo electromagnético de un láser interactúa con las cargas eléctricas del material, ocurren cambios dramáticos en las propiedades de propagación de la luz incidente y esto modifica las propiedades como son la frecuencia, fase y polarización. La **óptica no lineal (ONL)** puede entonces ser considerada como el **estudio de la interacción de la luz láser con la materia** [81,82,92]. Las aplicaciones de los materiales ópticos no lineales varían desde modulación de señales ópticas para sensores, imágenes o microfabricación. Sin embargo,

con la finalidad de controlar la luz de una manera apropiada para aplicaciones específicas, se necesitan materiales apropiados que permitan la modulación o combinación de fotones para dar respuestas precisas y rápidas. El progreso en el campo de la óptica no lineal en términos de la fotónica se alcanza a través de la investigación interdisciplinaria.

Los procesos ópticos no lineales de interés tecnológico resultan de las interacciones del campo electromagnético de un láser con ciertos materiales, pero para saber por qué y cómo surgen estos efectos se debe considerar una aproximación cualitativa de las situaciones tanto a nivel microscópico (atómico o molecular) como macroscópico. A nivel microscópico el campo eléctrico de la luz (\mathbf{E}) estimula las cargas atómicas o moleculares y esto da lugar a una fuerza F ($F = q\mathbf{E}$). Esta fuerza inducida, la cual es dependiente del tiempo, conduce a la polarización de la densidad electrónica de los átomos o moléculas, la que a su vez crea momentos dipolares inducidos (μ), aún en los casos donde un momento dipolar permanente no estaba presente. Para campos eléctricos de baja intensidad, esta **polarización microscópica** es proporcional al campo aplicado. En otras palabras, la frecuencia de ambos, el campo eléctrico y la polarización será la misma y en fase. Esto se expresa por la ecuación (A.1) donde $\alpha_{ij}(\omega)$ es un tensor de la polarización lineal a una frecuencia ω .

$$\text{Polarización} = \mu(\omega) = \alpha_{ij}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega) \quad (\text{A.1})$$

Si se considera al material como un todo más que como una molécula aislada, la **polarización macroscópica** (P) de este material puede expresarse por la ecuación (A.2), donde χ_{ij} es conocido como la *susceptibilidad lineal del material*.

$$P(\omega) = \chi_{ij}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega) \quad (\text{A.2})$$

Todos los materiales que muestran este tipo de respuesta con la luz son llamados **materiales ópticos lineales**. El movimiento de carga conduce a la reemisión de radiación sin modificar la frecuencia de la luz incidente. Sin embargo, la polarización inducida causa

cambios en la velocidad de la luz incidente, generando fenómenos ópticos relacionados con variaciones en los índices de refracción, como es la refracción o birrefringencia.

Cuando **radiación muy intensa**, es decir un **láser**, interactúa con una molécula o un material, las densidades electrónicas son polarizadas de tal manera que la polarización eléctrica inducida genera **propiedades** muy inusuales y atractivas que son **ópticamente no lineales** debido a que dependen del movimiento asimétrico de la densidad electrónica. En este caso ambas **polarizaciones microscópica y macroscópica** pueden representarse por las ecuaciones (A.3) y (A.4) respectivamente

$$\mu = \mu_0 + \alpha_{ij} \cdot \mathbf{E} + \beta_{ijk} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \gamma_{ijkl} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots \quad (\text{A.3})$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \chi_{ij}^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \alpha_{ij} \cdot \mathbf{E} + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots \quad (\text{A.4})$$

donde μ_0 es el *momento dipolar original*, α_{ij} es la *polarizabilidad lineal* y β y γ son llamadas *hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden*. A nivel macroscópico, \mathbf{P}_0 es la *polarización original del material* y $\chi^{(n)}$ son las *susceptibilidades ópticas no lineales de orden n*, las cuales son todas tensores de orden n+1. Por esta razón estos materiales son llamados *materiales ópticos no lineales (materiales ONL)*. Términos mayores al primer orden, como $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ que son las *susceptibilidades ópticas no lineales de segundo y tercer orden respectivamente*, son responsables de los efectos ONL. Algunos efectos representativos no lineales de segundo orden son: generación del segundo armónico (doblamiento de frecuencia), generación de suma de frecuencias (Figura A.1), rectificación óptica, y efecto electro-óptico ó efecto Pockels. También hay efectos interesantes de tercer orden y estos incluyen generación del tercer armónico (THG), conjugación de fase óptica y limitamiento óptico.

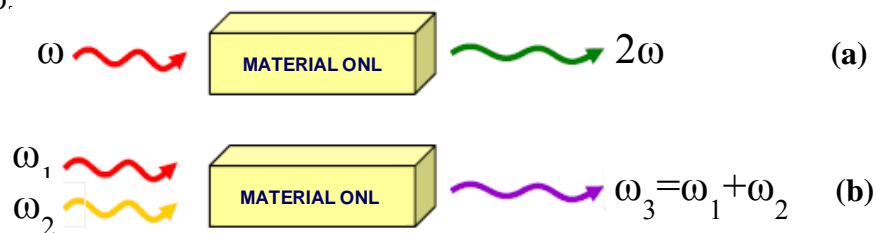


Figura A.1 Representación esquemática de efectos ópticos no lineales de segundo orden. a) Generación del segundo armónico (SHG) y b) Generación de suma de frecuencias.

Es sabido que la polarización no lineal es más significativa a niveles microscópico y macroscópico al aplicar campos electromagnéticos más intensos. Por esta razón sólo pocos efectos ópticos no lineales fueron observados previamente al desarrollo del láser. De hecho, todos los materiales pueden exhibir este tipo de respuestas ópticas no lineales pero su aplicabilidad depende de la magnitud de las respuestas, las cuales están gobernadas por los coeficientes moleculares (β y γ), o del material ($\chi^{(n)}$), respectivamente.

I.1.1 Generación del segundo armónico (SHG)

El fenómeno ONL de generación del segundo armónico (SHG por sus siglas en inglés) consiste en la creación de una onda electromagnética con dos veces la frecuencia de la onda original incidente, por lo que también se le conoce como doblamiento de frecuencia (Figura 4.1a).

El valor de la susceptibilidad de segundo orden del material, $\chi^{(2)}$, dependerá del valor de la hiperpolarizabilidad molecular, de la cantidad de unidades ópticamente activas y de las operaciones de simetría permitidas por el arreglo macroscópico de los cromóforos. Generalmente los coeficientes ONL se miden por la técnica de “Franjas de Maker”, método relativo que consiste en obtener los coeficientes ONL a partir del segundo armónico generado de una muestra y de una referencia de un cristal de susceptibilidad conocida, generalmente cuarzo.

La susceptibilidad óptica se puede expresar como: $\chi^{(2)}_{ijk}(-\omega_3; \omega_2, \omega_1)$ e indica que cada componente cartesiana i, j, k de los campos interactuantes está asociado con una componente de frecuencia (donde $\omega_3 = \omega_2 \pm \omega_1$). La susceptibilidad de segundo orden es un tensor de tercer rango, compuesto de 27 elementos tensoriales (compuesto de 8 términos cada uno) que transforma la acción de los dos vectores de campo eléctrico en uno de polarización. Para el caso de SHG donde $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ y $\omega_3 = 2\omega$, los 27 elementos tensoriales del tensor $\chi^{(2)}_{ijk}$, se reducen a 18. Para moléculas orgánicas orientadas, esos 18 elementos se simplifican a dos: $\chi^{(2)}_{31}$ (susceptibilidad no lineal que posee una relación perpendicular con el eje Z) y $\chi^{(2)}_{33}$ (susceptibilidad no lineal que tiene una relación paralela con el eje Z).

I.1.2 Materiales para Óptica No Lineal

El campo de la óptica no lineal tiene ahora cincuenta años de existir, tomando en cuenta la primera observación de SHG por Franken y Col. en 1961. La investigación en ONL ha estado principalmente enfocada en los efectos de segundo y tercer orden, los cuales son de utilidad para diferentes aplicaciones, y para lo cual son necesarios diferentes requerimientos estructurales [81,82,92].

Las respuestas ONL de segundo orden (SHG) fueron primero descritas para sales inorgánicas como son fosfato dihidrogenado de potasio (KH_2PO_4 ó KDP), borato de bario β ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ó BBO), o niobato de litio (LiNbO_3), las que son alternativas para semiconductores y aún representan grandes retos, especialmente en la forma de estructuras confinadas por crecimiento epitaxial (GaAs, GaSb). Ambos tipos de materiales se han estudiado ampliamente y tienen varias aplicaciones. Sin embargo, en las últimas décadas un gran esfuerzo se ha enfocado a los materiales orgánicos y esta área ha abierto nuevas posibilidades y retos en este campo [93]. El material ideal para aplicaciones en dispositivos ONL debe tener cierta combinación de propiedades fisicoquímicas, lo cual muchas veces es difícil de alcanzar: valores apropiados para parámetros dados, alto umbral de daño, alta resistencia mecánica y estabilidad térmica, respuesta rápida, procesabilidad, facilidad de fabricación y transparencia óptica. Comparados con los materiales ONL inorgánicos, los materiales orgánicos pueden cubrir varios de estos requerimientos y además, han atraído el interés de los investigadores debido a que ofrecen amplias posibilidades en términos de diseño y bajos costos.

Con la finalidad de desarrollar materiales orgánicos para efectos ONL de segundo orden, debe planearse un diseño molecular apropiado. A este respecto, una de las estrategias más exitosas y ampliamente usadas involucra estructuras altamente polarizables en las cuales un cambio asimétrico en la densidad electrónica debe producirse por luz. La aproximación más cercana para proveer altos valores de β a través de estructuras químicas involucra la incorporación de un grupo donador de electrones (D) y otro aceptor de electrones (A)

conectados por un sistema π . La *p*-nitroanilina puede considerarse como un modelo (Figura A.2).

El valor β total es la suma de dos contribuciones, β_{add} resulta de las interacciones entre los sustituyentes y la estructura conjugada y β_{CT} surge de la contribución de la transferencia de carga donador-aceptor. La última contribución es la más importante. Estas partes ONL son llamadas cromóforos-ONL, este tipo de estructura sigue siendo ampliamente estudiada para mejorar la respuesta ONL además para tener un mejor entendimiento de la relación estructura-actividad [82,92].

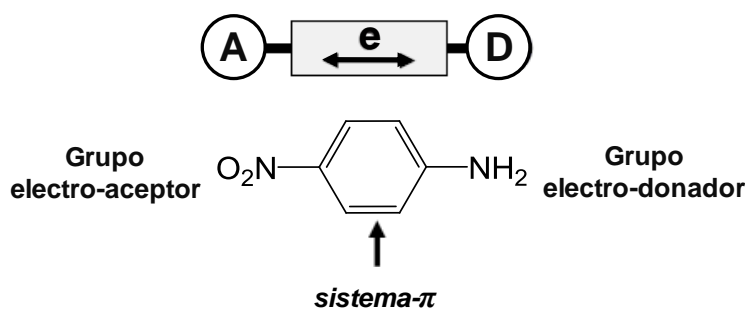


Figura A.2 Estructura típica molecular para materiales ópticos no lineales de segundo orden.

Las aplicaciones basadas en efectos de ONL requieren de materiales más que de moléculas. Por lo que, a pesar de que el progreso a nivel molecular ha ofrecido buenos puntos de partida, se debe aplicar un gran esfuerzo para proveer materiales que permitan a estas moléculas ser procesadas de una manera apropiada para aplicaciones. En el caso de los efectos de segundo orden, un problema serio surge a nivel macroscópico, ya que las moléculas con sólo valores grandes de β no son suficientes. De acuerdo a la ecuación (A.4), los fenómenos ópticos no lineales de segundo orden sólo ocurren cuando $\chi^{(2)}$ tiene un valor diferente de cero, por lo tanto la disposición molecular dentro del material debe ser **no-centrosimétrica**. Estas limitaciones junto con el procesamiento, estabilidad térmica y química de los materiales, han tenido una mayor influencia en los avances y estrategias en lo referente al diseño de materiales. Se han desarrollado diferentes alternativas para el logro de un ordenamiento no-centrosimétrico y alineación de los cromóforos- ONL [82,94].

Los cristales sencillos están dentro de los materiales más atractivos debido a sus típicas no-linealidades macroscópicas grandes, alta densidad de empaquetamiento, estabilidad orientacional y fotoquímica de largo alcance y su calidad óptica. Los cristales inorgánicos simples actualmente son usados en una variedad de aplicaciones fotónicas ONL y de una manera similar, se espera que los cristales orgánicos se usen en la industria. No obstante, considerando que la mayoría de las moléculas orgánicas no quirales cristalizan centrosimétricamente, muchos cromóforos ONL que son activos a nivel molecular no muestran alguna actividad óptica no lineal. Por lo que, **la orientación no centrosimétrica en masa** es uno de los aspectos más importantes a considerar.

El incremento del interés en películas delgadas en electrónica, óptica no lineal y nuevas tecnologías relacionadas ha centrado su interés en desarrollar materiales orgánicos con un espesor de película fácilmente controlable y micro- o nanoestructuras altamente ordenadas [95-97]. En esta área la **técnica de Langmuir-Blodgett** es uno de los medios más exitosos para obtener películas con un empaquetamiento compacto uniformemente orientado y espesor controlado. Como resultado, la técnica de Langmuir-Blodgett ha sido identificada como una técnica apropiada para preparar materiales **no-centrosimétricos** que dan parámetros ONL grandes. Estructuras D- π -A se han incorporado dentro de diseños que combinan las características hidrofóbico-hidrofílico que permiten la preparación de este tipo de películas [81].

I.1.3 Método de las Franjas de Maker

Uno de los métodos más usados para la determinación de los valores de los coeficientes no lineales de segundo orden es el método de las *Franjas de Maker* o Huellas de Maker (Maker y col. 1962 [98]). Es un método relativo en donde la potencia del segundo armónico en una muestra puede usarse para obtener el valor de una susceptibilidad no lineal $\chi_{ijk}^{(2)}$ al comparar con la susceptibilidad $\chi_{ijk}^{(2)}$ ya conocida de un cristal de referencia. Este método consiste en registrar la variación (patrón de *franjas*) de la intensidad de una señal p-polarizada del segundo armónico, la cual se genera al rotar una película orientada,

depositada sobre un sustrato y montada verticalmente a la dirección del láser incidente polarizado $-p$ ó $-s$ (paralelo o perpendicular al eje de rotación Z de la película, respectivamente). Las *franjas* son gráficas de intensidad de SHG a frecuencia 2ω contra el ángulo de incidencia (ver Figura A.3)) que se comparan con las de un cristal de referencia, generalmente cuarzo ($d_{11}=1.1\times 10^{-9}$ esu, ó 0.4 pm/V) y se resuelve la ecuación de polarización de segundo armónico para obtener los coeficientes ONL: d_{31} , el cual puede medirse directamente del experimento en el que se hace incidir luz s -polarizada, y d_{33} , que puede medirse de luz fundamental p -polarizada (polarización en el plano de incidencia). El parámetro d es conocido como coeficiente de segundo orden y es el que se mide experimentalmente, la relación con la susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$ es: $d_{ij} = \frac{1}{2}\chi^{(2)}$. La intensidad del segundo armónico será cero para $\theta = 0$ y 90° y alcanzará un máximo alrededor de 45° . Cada coeficiente (d_{33} , d_{31}) dependerá del número de moléculas ópticamente activas, de la hiperpolarizabilidad molecular β y del promedio de la orientación de los cromóforos en la película.

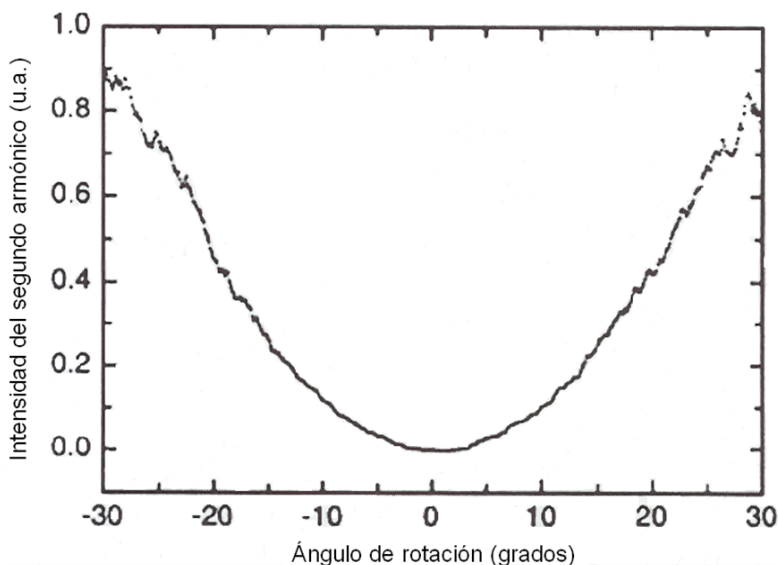


Figura A.3 Curva típica obtenida por la técnica de Franjas de Maker.

I.1.4 Ecuaciones utilizadas para el cálculo de las propiedades ONL

Haciendo la aproximación a moléculas tipo vara o cilíndricas para los mesógenos tipo banana, en general, para películas LB los coeficientes ONL cuadráticos $\chi_{31}^{(2)}$ y $\chi_{33}^{(2)}$

(notación contraída de indexación tensorial) dominan los procesos ONL de SHG, y después de considerar la condición de simetría de Kleinman, la cual requiere que las frecuencias involucradas en los experimentos SHG estén lejos de las resonancias, los componentes tensoriales correspondientes de la susceptibilidad de segundo orden se pueden evaluar aproximadamente usando mediciones básicas de SHG dependientes del ángulo.

Bajo estas consideraciones, el coeficiente ONL macroscópico efectivo promedio $\chi_{eff}^{(2)}$ se puede estimar de una manera simple, comparando directamente las señales SHG de la muestra con aquellas obtenidas a partir de una muestra de referencia bajo condiciones similares (en este caso un cristal acuñado de cuarzo- α). Una ecuación simple permite obtener una estimación relativa para la susceptibilidad óptica no lineal efectiva $\chi_{eff}^{(2)}$ de la muestra estudiada, comparando directamente la dependencia de la intensidad cuadrática entre la señal SHG del cristal de referencia y la observada para la muestra bajo consideración. La Ec. (A.5) representa esta dependencia cuadrática para las películas LB desarrolladas:

$$I_{2\omega}^{Película-LB} \propto I_{\omega}^2 (l_c^{Película-LB} \chi_{eff}^{(2)-Película-LB})^2 \text{sen}^2 \left[\frac{\pi l^{Película-LB}}{2l_c^{Película-LB}} \right], \quad (A.5)$$

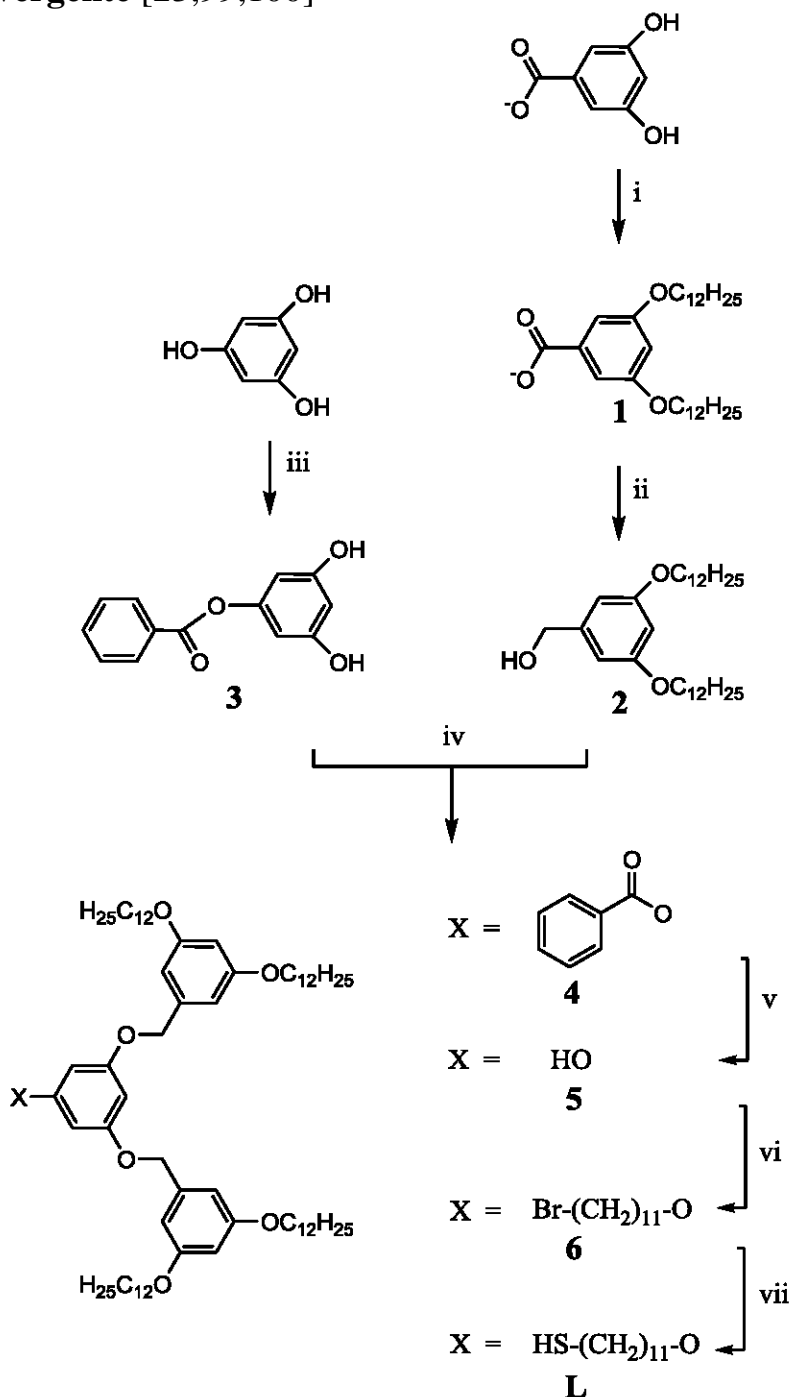
Donde $l_c^{Película-LB}$ representa la longitud de coherencia de la muestra de película LB y $l^{Película-LB}$ es el espesor de la muestra LB. Se debe notar que para el presente caso, el espesor de la muestra es mucho más pequeño que la longitud de coherencia intrínseca de los especímenes (en el rango de unos cuantos micrones), bajo este límite ($l^{Película-LB} \ll l_c^{Película-LB}$), la relación entre la intensidad de SHG generada y la intensidad de la onda fundamental se puede expresar como: $I_{2\omega}^{Película-LB} \propto I_{\omega}^2 \left[(\pi/2) l^{Película-LB} \chi_{eff}^{(2)-Película-LB} \right]^2$. Esta sigue la calibración ONL usando el cristal de referencia, la cual puede aplicarse razonablemente para alguna geometría de polarización seleccionada:

$$\chi_{eff}^{(2)-LB_{p-p,s-p}} \propto \chi_{11}^{(2)-Cuarzo} \left(\frac{2l_c^{Cuarzo}}{\pi l^{Película-LB}} \right) \left[\frac{I_{2\omega}^{LB}}{I_{2\omega}^{\chi_{11}^{(2)-Cuarzo}}} \right]^{1/2}, \quad (A.6)$$

aquí, l_c^{Cuarzo} es la longitud de coherencia del cristal de cuarzo de referencia ($\approx 22 \mu\text{m}$), $I_{2\omega}^{\chi_{11}^{(2)Cuarzo}}$ y $I_{2\omega}^{LB}$ son las intensidades SHG máximas observadas al máximo de las Franjas de Maker para el cristal de referencia y la muestra LB, respectivamente. En este caso, modelando la muestra como una estructura de tres capas Aire→Película-LB→Sustrato, se pueden obtener, después de probar simultáneamente las señales $I_{2\omega}^{P-P}$ y $I_{2\omega}^{S-P}$, como función de los coeficientes correspondientes $\chi_{eff}^{(2)P-P,S-P}$, y el ángulo incidente efectivo de la onda fundamental [22], los coeficientes ONL $\chi_{31}^{(2)}$ y $\chi_{33}^{(2)}$ para la muestra seleccionada.

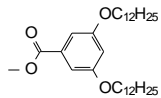
Apéndice II

II.1 Procedimiento para la síntesis de los dendrones L tipo Percec por el método convergente [23,99,100]



Esquema A.1. Ruta Sintética para la preparación de L. Condiciones: i) 1-bromododecano, K_2CO_3 , DMF, 100%; ii) $LiAlH_4$ 1M en THF, THF, 98%; iii) Cloruro de benzoílo, piridina, THF, 25%; iv) DIAD, PPh_3 , THF, 58%; v) KOH, THF, EtOH, 77%; vi) 1-bromoundecanol, DIAD, PPh_3 , THF, 53%; vii) HMDT, TBAF 1M en THF, THF, 91%.

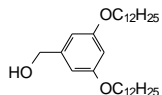
Disolventes y materiales de partida: Todos fueron comprados de Acros, Alfa Aesar y Aldrich, y se utilizaron sin purificación previa a menos que se indique.



Preparación de 1:

Una mezcla de 3,5-dihidroxibenzoato de metilo (11.00 g, 65.42 mmol) y K_2CO_3 anhidro (36.20 g, 261.92 mmol) en 100 mL de DMF (dimetilformamida) se calentó hasta 60°C y se adicionó a una solución de 1-bromododecano (35.88 g, 142.83 mmol) en 50 mL de DMF. La mezcla de reacción se calentó a reflujo a 80°C por 18 h y se evaporó a sequedad. El sólido café resultante se disolvió en 400 mL de CH_2Cl_2/H_2O 1:1. Se recolectó la fase orgánica y la fase acuosa se lavó con CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). Se juntaron las fases orgánicas, se lavó con agua (2 x 500 mL), y se secó con $MgSO_4$ anhidro, se filtró y finalmente se evaporó a sequedad. El residuo sólido se recrystalizó dos veces en acetona, se filtró y se lavó con acetona fría (500 mL). El producto se secó por 24 h a vacío y se obtuvieron 33.02 g (65.42 mmol, 100%) de **1**, como un sólido blanco.

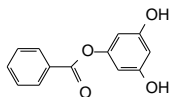
1H RMN (300 MHz) in $CDCl_3$: 0.88 (6H, t, J = 6.6 Hz) ; 1.27 (36H, m) ; 1.78 (4H, m) ; 3.90 (3H, s) ; 3.97 (4H, t, J = 6.5 Hz) ; 6.64 (1H, t, J = 2.3 Hz) ; 7.16 (2H, d, J = 2.3 Hz).



Preparación de 2:

A una solución de **1** (25.00 g, 49.53 mmol) en 140 mL de THF (tetrahidrofurano) seco se adicionó una solución de $LiAlH_4$ (hidruro de litio y aluminio) (50.00 mL, 1M en THF) gota a gota a 0°C y bajo atmósfera de argón. La mezcla de reacción se agitó a 25°C por 24 h. El exceso de $LiAlH_4$ se eliminó con $MeOH$ (45 mL). Se removió el disolvente y el residuo se purificó en una columna cromatográfica de sílica gel (CH_2Cl_2 /ciclohexano 75:25). El producto se secó por 24 h a vacío y se obtuvieron 23.14 g (48.54 mmol, 98%) de **2**, como un sólido blanco.

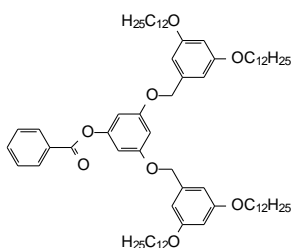
^1H RMN (300 MHz) in CDCl_3 (cloroformo deuterado) : 0,87 (6H, t, $J = 6.7$ Hz) ; 1.27 (36H, m) ; 1.63 (1H, t, $J = 6.0$ Hz) ; 1.77 (4H, m) ; 3.94 (4H, t, $J = 6.5$ Hz) ; 4.62 (2H, d, $J = 6.0$ Hz) ; 6.38 (1H, t, $J = 2.3$ Hz) ; 6.51 (2H, d, $J = 2.3$ Hz).



Preparación de 3:

A una solución de ploroglucinol anhidro (7.81 g, 61.93 mmol) en THF anhidro y bajo atmósfera de argón, se adicionó piridina (10 mL, 123.00 mmol) y una solución de cloruro de benzoílo (7.2 mL, 62.00 mmol) en 50 mL de THF anhidro gota a gota por 2 h. la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 48 h. El disolvente fue removido y el residuo se disolvió en CHCl_3 (500 mL) y se lavó consecutivamente con HCl 2M (1 x 50 mL), H_2O (2 x 50 mL) y solución concentrada de NaCl (1 x 50 mL). La fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro, se filtró y se concentró. El producto crudo se purificó en una columna cromatográfica de sílica gel (CHCl_3 /acetato de etilo, 75:25) y se recristalizó en CHCl_3 para dar, después de secar a vacío por 24 h (3.56 g 815.48 mmol, 25%) de **3**, como un sólido blanco cristalino.

^1H RMN (300 MHz) en d_6 -acetona : 6.24 (2H, d, $J = 1.6$ Hz) ; 6.27 (1H, t, $J = 1.6$ Hz) ; 7.52 (2H, t, $J = 7.6$ Hz) ; 7.63-7.67 (1H, m) ; 8.10 (2H, d, $J = 8.0$ Hz) ; 8.48 (2H, s).

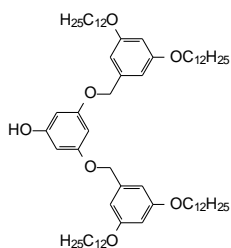


Preparación de 4:

A una solución de **3** (1.69 g, 7.34 mmol), **2** (7.00 g, 14.68 mmol) y trifenilfosfina (3.86 g, 14.72 mmol) en 50 mL de THF anhidro a 0°C bajo atmósfera de argón se agregó gota a gota DIAD (diisopropilazodicarboxilato) (2.97 g, 14.69 mmol), La mezcla de reacción se agitó a 0°C por 1 h y después a temperatura ambiente por 12 h. El disolvente se removió y el residuo se purificó en una columna cromatográfica de sílica gel (CH_2Cl_2 /ciclohexano,

1:1), el producto se secó a vacío por 24 h para dar 4.89 g (4.26 mmol, 58%) de **4**, como un sólido blanco.

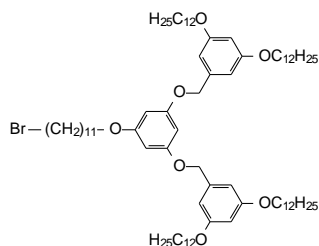
^1H RMN (300 MHz) in CDCl_3 : 0.90 (12H, t, $J = 6.8$ Hz) ; 1.20-1.50 (72H, m) ; 1.70-1.90 (8H, m) ; 3.95 (8H, t, $J = 6.6$ Hz) ; 4.96 (4H, s) ; 6.42 (2H, t, $J = 2.40$ Hz) ; 6.50-6.58 (7H, m) ; 7.50-7.55 (2H, m) ; 7.62-7.68 (1H, m) ; 8.19-8.22 (2H, m). ^{13}C RMN (75 MHz) in CDCl_3 : 14.06 (C_{prim}) 22.71 ; 26.09 ; 29.29 ; 29.37 ; 29.43 ; 29.61 ; 29.63 ; 29.66 ; 29.69 ; 31.94 ; 68.10 ; 70.36 (C_{sec}) 99.98 ; 100.98 ; 101.49 ; 105.74 ; 128.56 ; 130.21 ; 133.60 (C_{tert}) 129.55 ; 138.67 ; 152.45 ; 160.37 ; 160.56 ; 164.96 (C_{quat}). MALDI-TOF : $[\text{M}]^+ = 1147.85$.



Preparación de **5**:

A una solución de **4** (5.04 g, 4.83 mmol) en 100 mL de THF se adicionó 100 mL de etanol y una solución de KOH (4.00 g, 71.29 mmol) en 2 mL de agua. La mezcla de reacción se agitó a 60°C por 24 h. Posteriormente la solución se acidificó con HCl (37%) a $\text{pH}=1$. El disolvente se removió y el residuo se disolvió en CH_2Cl_2 (200 mL) y se lavó con agua (2 x 200 mL). La fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro, se filtró y se concentró. El residuo se purificó en una columna cromatográfica de sílica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ciclohexano}$, 1:1) y el producto se secó por 24 h a vacío para dar 3.87 g de **5**, (3.88 mmol, 77%), como un sólido blanco.

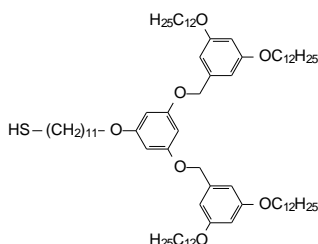
^1H RMN (300 MHz) in CDCl_3 : 0.90 (12H, t, $J = 7.0$ Hz) ; 1.20-1.59 (72H, m) ; 1.70-1.90 (8H, m) ; 3.94 (8H, t, $J = 6.6$ Hz) ; 4.90 (4H, s) ; 5.23 (1H, s) ; 6.09 (2H, d, $J = 2.2$ Hz) ; 6.23 (1H, t, $J = 2.2$ Hz) ; 6.42 (2H, t, $J = 2.2$ Hz) ; 6.55 (4H, d, $J = 2.2$ Hz). ^{13}C RMN (75 MHz) in CDCl_3 : 14.12 (C_{prim}) 22.70 ; 26.07 ; 29.28 ; 29.37 ; 29.42 ; 29.60 ; 29.63 ; 29.65 ; 29.69 ; 31.93 ; 68.11 ; 70.15 (C_{sec}) 94.96 ; 95.35 ; 100.92 ; 105.72 (C_{tert}) 138.96 ; 157.28 ; 160.51 ; 160.78 (C_{quat}). MALDI-TOF : $[\text{M}]^+ = 1043.85$.



Preparación de 6:

A una solución de **5** (3.54 g, 3.39 mmol), 1-bromo-1-undecanotiol (0.85 g, 3.38 mmol) y trifenilfosfina (1.23 g, 4.69 mmol) en 100 mL de THF anhidro enfriado a menos de 0°C y bajo atmósfera de argón, se adicionó DIAD (diisopropilazodicarboxilato) (0.69 g, 3.41 mmol) gota a gota. La mezcla de reacción se agitó a 0°C por 1h y después a temperatura ambiente por 12 h. El disolvente se removió y el residuo se purificó en una columna cromatográfica con silica gel (CH₂Cl₂/ciclohexano, 1:1). El producto se secó a vacío durante 24 h para dar 2.30 g (1.80 mmol, 53%) de **6**, como un sólido blanco.

¹H RMN (300 MHz) in CDCl₃ : 0.89 (12H, t, J = 7.0 Hz) ; 1.20-1.50 (88H, m) ; 1.70-1.90 (12H, m) ; 3.41 (2H, t, J = 6.8 Hz) ; 3.89-3.97 (10H, m) ; 4.93 (4H, s) ; 6.18 (2H, d, J = 2.0 Hz) ; 6.24 (1H, t, J = 2.0 Hz) ; 6.41 (2H, t, J = 2.0 Hz) ; 6.56 (4H, d, J = 2.0 Hz). ¹³C RMN (75 MHz) in CDCl₃ : 14.13 (C_{prim}) 22.71 ; 26.06 ; 28.19 ; 28.78 ; 29.22 ; 29.29 ; 29.37 ; 29.43 ; 29.48 ; 29.53 ; 29.61 ; 29.63 ; 29.66 ; 29.69 ; 31.94 ; 32.86 ; 33.96 ; 68.08 ; 70.15 (C_{sec}) 94.44 ; 94.57 ; 100.82 ; 105.79 (C_{tert}) 139.03 ; 160.52 ; 160.64 ; 160.97 (C_{quat}). MALDI-TOF: [M]⁺ = 1277.98.



Preparación de L:

A una solución de **6** (2.01 g, 1.57 mmol) en 10 mL de THF seco a -10°C y bajo atmósfera de argón se adicionó HMDT (hexametildisiltiano) (0.34 g, 1.91 mmol). Después de exactamente 5 min, se adicionó TBAF (fluoruro de tetra-*n*-butilamonio) (1.73 mL solución

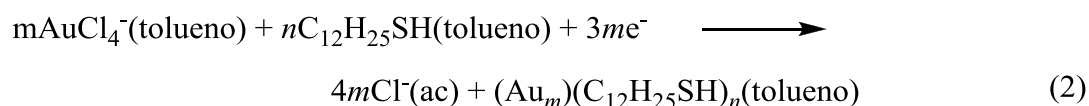
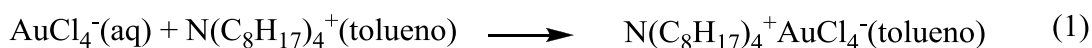
1M en THF, 1.73 mmol). La mezcla de reacción se agitó a la misma temperatura por 30 min y después a temperatura ambiente por 30 min más. Posteriormente, se adicionaron 100 mL de CH₂Cl₂ y la solución se lavó con una solución saturada de NH₄Cl (1 x 50 mL). La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró. El residuo se purificó en una columna cromatográfica de sílica gel (CH₂Cl₂/ciclohexano, 1:1). El producto se secó durante 24 h a vacío para dar 1.76 g (1.43 mmol, 91%) de **L**, como un sólido blanco.

¹H RMN (300 MHz) in CDCl₃ : 0.89 (12H, t, J = 6.8 Hz) ; 1.20-1.50 (88H, m) ; 1.62 (1H, t, J = 7.0 Hz) ; 1.70-1.85 (10H, m) ; 2.53 (2H, q, J = 7.0 Hz) ; 3.89-3.97 (10H, m) ; 4.93 (4H, s) ; 6.18 (2H, d, J = 2.2 Hz) ; 6.24 (1H, t, J = 2.2 Hz) ; 6.41 (2H, t, J = 2.2 Hz) ; 6.56 (4H, d, J = 2.2 Hz). ¹³C RMN (75 MHz) in CDCl₃ : 14.13 (C_{prim}) 22.70 ; 24.65 ; 26.06 ; 28.40 ; 29.09 ; 29.29 ; 29.39 ; 29.42 ; 29.51 ; 29.53 ; 29.55 ; 29.61 ; 29.63 ; 29.66 ; 29.69 ; 31.94 ; 34.07 ; 68.07 ; 70.14 (C_{sec}) 94.44 ; 94.57 ; 100.82 ; 105.79 (C_{tert}) 139.03 ; 160.52 ; 160.64 ; 160.97 (C_{quat}). MALDI-TOF : [M]⁺ = 1230.06.

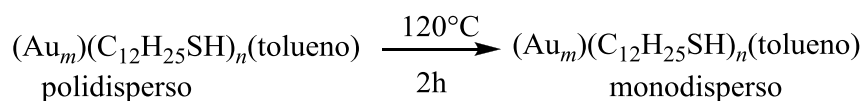
II.2 Procedimiento para la síntesis de las nanopartículas DT-N y (L+DT)-N

Ruta sintética:

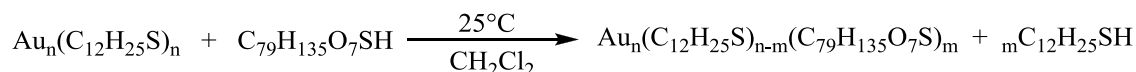
Síntesis de DT-N

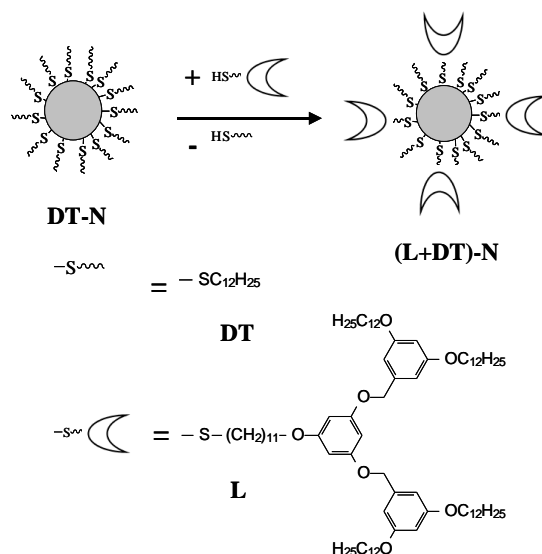


Obtención de DT-N monodisperso



Injerto de dendrones para obtener (L+DT)-N





Preparación de DT-N por el método de Brust-Schiffrin [58,101] y Digestive Ripening

[102,103]: A una solución vigorosamente agitada de 1.50 g de bromuro de tetraoctilamonio (2.5 equiv, 2.74 mmol) en 80 mL de tolueno se adicionó 0.31 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ácido cloroáurico) 99.99% (1 equiv, 1.09 mmol) en 25 mL de agua desionizada. La solución acuosa amarilla de HAuCl_4 rápidamente se aclaró y la fase de tolueno se volvió naranja-café conforme el AuCl_4^- (ion tetracloroaurato) se transfería dentro de ésta. La fase orgánica se aisló, se adicionaron 1000 μL (4.0 equiv, 4.12 mmol) de dodecanotiol, y la solución resultante se agitó por 10 min a temperatura ambiente, y la solución naranja-café se volvió incolora dentro de 5 min. Ajustando la temperatura de la solución a -5°C para la etapa de reducción, la solución de reacción se agitó vigorosamente y se adicionó 0.38 g de NaBH_4 (borohidruro de sodio) (10 equiv, 10.04 mmol) en 25 mL de agua desionizada durante un periodo de 15 min. La ahora fase orgánica muy oscura se agitó a la temperatura de reducción por 30 min y después a temperatura ambiente por al menos 3 h. La fase orgánica se recolectó, y se removió el disolvente. El producto color negro se suspendió en 30 mL de etanol, brevemente se agitó con ultrasonido para asegurar una disolución completa de productos secundarios, se recolectó en un embudo Büchner, y se lavó con al menos 80 mL de etanol y 150 mL de acetona. El producto color negro se disolvió en 150 mL de tolueno y se dejó bajo reflujo por dos horas para homogeneizar el tamaño de las partículas. Después de evaporar el tolueno, el producto se suspendió en 30 mL de etanol, se agitó con ultrasonido brevemente, se recolectó en un embudo Büchner, y se lavó con al menos 80 mL

de etanol y 150 mL de acetona. Las partículas **DT-N**, como un sólido vítreo negro (300 mg) se secaron durante 24 h a vacío. (El espectro NMR ^1H de **DT-N** (Figura A.5) indica que las partículas están libres de dodecanotiol no injertado).

Preparación de (L+DT)-N: A una solución de nanopartículas **DT-N** (0.11 g) en 5 mL de CH_2Cl_2 se adicionó un exceso de **L** (0.28 g, 0.23 mmol). La solución de reacción se agitó a temperatura ambiente por 24 h. El disolvente se removió y el producto crudo, un aceite café, se purificó sucesivamente con cinco precipitaciones selectivas y centrifugaciones (5000 rpm, 20 min) en una mezcla de tolueno/EtOH 1:1 (40 mL). Las partículas **(L+DT)-N**, como un aceite negro viscoso (150 mg) se secaron durante 24 h a vacío. (El espectro RMN ^1H de **(L+DT)-N** (Figura A.6) indica que las partículas están libres de dodecanotiol no injertado y ligandos **L** (Figura A.4)).

II.3 Caracterización

RMN

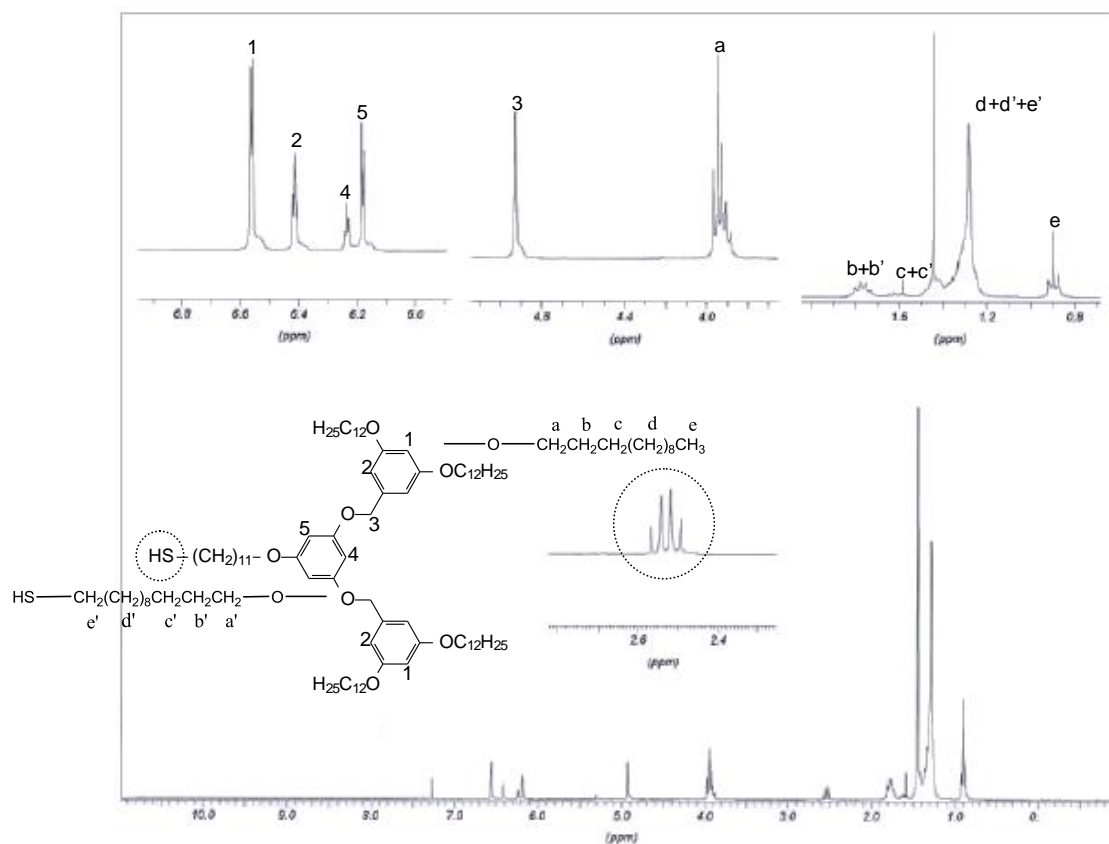


Figura A.4 Espectro NMR ^1H de **L** en CDCl_3

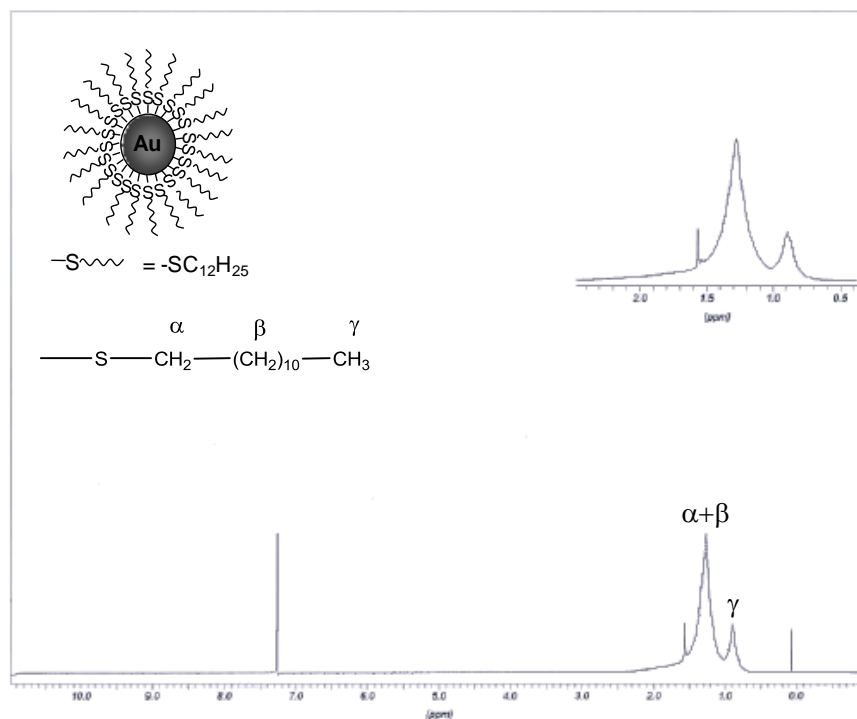


Figura A.5 Espectro RMN ^1H de DT-N en CDCl_3

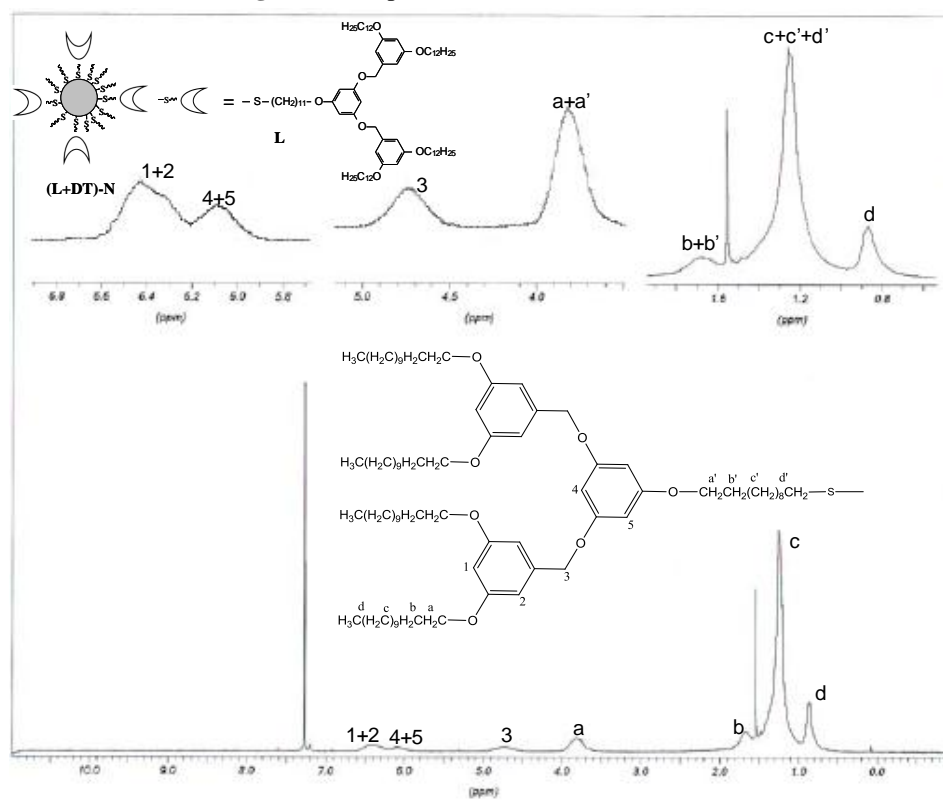


Figura A.6 Espectro RMN ^1H de (L+DT)-N en CDCl_3

Microscopía Electrónica

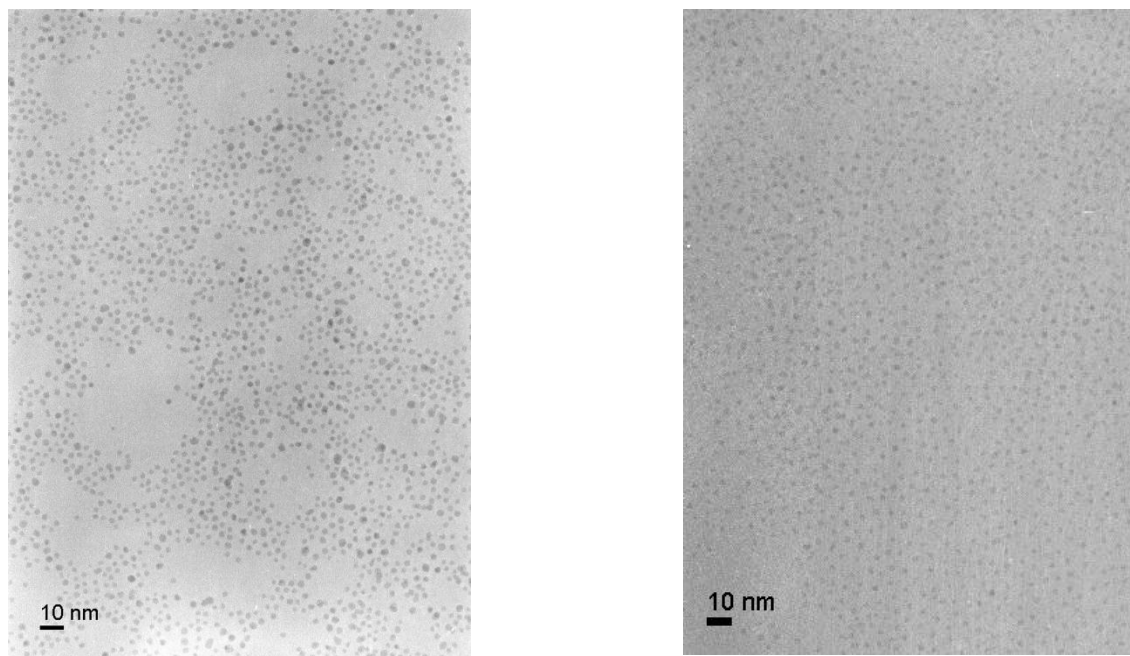


Figura A.7 Imágenes TEM de DT-N (izquierda) y (L+DT)-N (derecha) en rejillas de cobre recubiertas de carbono.

Espectroscopía UV-Vis

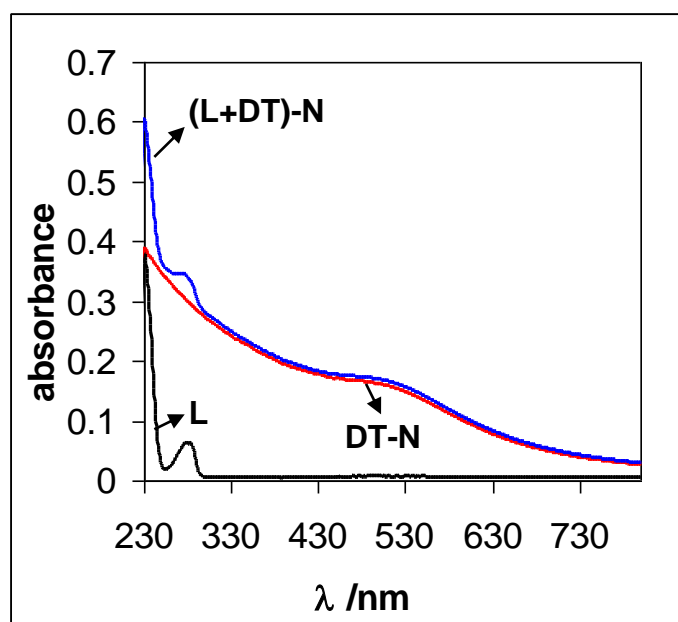


Figura A.8 Superposición de los espectros UV-Vis de L, DT-N y (L+DT)-N en CH_2Cl_2

Artículos Publicados

Thin Solid Films 516 (2008) 1740–1753



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tfs



Incorporation in Langmuir and Langmuir–Blodgett films of symmetric fluorine substituted bent-core liquid crystals: Morphological and optical properties

P. García-Vázquez^a, O.G. Morales-Saavedra^{b,*}, G. Pezl^c, J. Guadalupe Bañuelos^b, M.J. Carroón-Castro^{a,b}^a Instituto de Física Nuclear, UN-IPN, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, Ciudad de México, A.P. 70548, C.P. 06800, Coyoacán, C.E. Benavente, México, D.F., México^b Lab. of Nonlinear Optics, Centre for Optics Applied and Research Technology, UNAM-UNAM, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-185, C.E. DUSA, Coyoacán, C.E. Benavente, México, D.F., México^c Institut für Physikalisches Chemie, Martin Luther University, Halle-Wittenberg, Am Hain 11, D-06120 Halle, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 December 2007

Received in revised form 25 August 2008

Accepted 7 October 2008

Available online 17 October 2008

Keywords:

Langmuir–Blodgett films

Nonlinear optics

Liquid crystals

SFG

Bent-core molecules

ABSTRACT

Multilayer mono- and multilayer films of a symmetric fluorine substituted bent-core liquid crystalline (LC) compound were synthesized and studied. These were prepared by the Langmuir and Langmuir–Blodgett (LB) techniques. Langmuir films were characterized by surface pressure isotherms and Brewster angle microscopy. Blodgett LB-films deposited onto amorphous glass substrates were characterized by diatomic-vibrational spectroscopy, the optical second harmonic generation technique and atomic force microscopy (AFM). Results show optimal non-centrosymmetric Z-type LB-film deposition for moderate number of layers (6–10); therefore, an optimal volume of the Z-type structure occurs, giving rise to a decrease of the nonlinear optical (NLO) properties. AFM, NLO and linear optical measurements suggest a uniform molecular coverage on the glass substrate and anisotropic orientational distribution, where, according to NLO-measurement data, the LC-bent-shaped molecules are preferably aligned toward the dipping direction with the net molecular polarizations perpendicular to the substrate layer. This observation led us to implement a simplified model based on the macroscopic multi-layer approximation. In order to estimate the significant NLO-coefficient components.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The recently discovered banana-shaped mesogens [1], represent a rich subfield of the mesogenic liquid crystals, because these molecules adopt a compact packing arrangement, that restricts rotational freedom and promotes their organization into different types of liquid crystalline phases, conventionally called phases B₁, B₂, B₃, B₄, etc. Most of these phases have smectic structure with a net polarization in each layer, which could give rise to actual symmetries with interesting electro-optical (EO) and other physical properties, such as ferroelectricity, making these materials potentially suitable for relevant technological applications in organic devices [2,3]. Usually, organic functional materials have been processed in the form of films serving as active layers in devices; thus studies concerning the film growth mechanism, the molecular ordering, and the overall film morphology are of prime importance for device design [4]. One of the most fit sample preparation techniques for this purpose is the Langmuir–Blodgett (LB) technique. This technique, which involves the formation of a monolayer film on the water surface with subsequent transfer onto

a solid substrate is a viable route to produce active thin films with controllable thickness and architecture, which may be applied in molecule-based electrical and optical devices. Most importantly, the LB-technique is a powerful tool to investigate several optical and molecular ordering properties at the fundamental level, particularly in molecular monolayer systems.

Some research groups have demonstrated that it is possible to produce stable monolayer arrangements of two-dimensional banana-shaped mesogens and they have studied the dielectric, ferroelectric and antiferroelectric properties, the anisotropy as well as the orientational distribution of the corresponding molecular structures by surface second-harmonic generation (SHG), where the monolayer is transferred onto a glass substrate using the LB-technique [5–12]. Despite these efforts, there still exists a huge need of experimental data in order to better understand the alignment properties of these kinds of compounds in LB-systems; this is a difficult task due to the complexity of these mesogens and the number of imaginable configurations they can achieve in such situations. Thus, several experimental techniques should be implemented in order to better precise the molecular organization within the films, which is still more complicated for multilayer arrangements.

The main scope of this work is, taking advantage of the LB-technique, to produce Langmuir monolayers and non-centrosymmetric Z-type LB multilayer arrangements from symmetric fluorine

* Corresponding author. Morales-Saavedra can be contacted at Tel.: +52 56 56 22 90 (office), fax: +52 56 56 22 86 (E. Carroón-Castro), fax: +52 56 56 22 46 (M.J. Carroón-Castro), fax: +52 56 22 47 07.

E-mail addresses: omorales@comcast.net (O.G. Morales-Saavedra), pba@comcast.net (M.J. Carroón-Castro).

substituted bent-shaped liquid crystalline (LC) compounds, deposited onto glass substrates. Hence, ordered materials from bent-core molecules could be tested as active media for quadratic $\chi^{(2)}$ NLO-effects. Concretely, the studied compound, which is a derivative of the homologue bent-core LC series: -13-phenylenebis[4-(4-n-alkoxy-phenylamino)methyl]benzoates)-, present a symmetric molecular architecture with lateral fluorine substituents. This kind of compound and similar structures with lateral fluorine substituents were synthesized and firstly characterized by the group of Prof. G. Reelz and Prof. W. Weisfogel from the Institut für Physikalische Chemie (at the Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Germany) [13,14], and by the group of Prof. G. Heppke (at the Technical University of Berlin, Germany) [15,16]. With a particular compound of this family, we performed both the Langmuir film deposition and the subsequent mono- and multi-layer LB-deposition onto glass substrates. The corresponding film inspections were carried out via surface pressure isotherms combined with compression–expansion cycles (hysteresis) and Brewster angle microscopy (BAM); the LB-film was also characterized according to atomic force microscopy (AFM), UV-Vis spectroscopy and the SHC-technique, calibrated via the Maker fringes method; the NLO-measurements were carried out in order to achieve some insight into the molecular orientational distribution, but most importantly to provide experimental evidence of the possibility of fabrication of multilayer non-centrosymmetric structures with these kinds of materials, suitable for quadratic NLO-effects.

2. Materials and experimental methods

2.1. Biphenylene bent-core molecule structure

The studied liquid-crystalline compound is compound Nr. 9 [13], and was provided by the Halle-group (Germany) [13,14]. The chemical formula of this compound is 1,1'-3-phenylene bis[4-(4-n-alkoxy-3-fluoro-phenylamino)methyl]benzoate and is schematically represented in Fig. 1. This compound was named here B13, due to its polar nature (Bipolar-Homocore-Benzoate) and to the constituting Phenyl, Fluorine and Benzoate units.

The studied compound exhibits a thermotropic behavior and several monotropic phases take place for this particular mesogen, including crystalline (Cr), B4–Sm-C* and Sm-K phases [13]. Furthermore, the presence of two equal electron-donor and electron-acceptor systems linked together such as bis-dipolar molecules makes this compound an interesting candidate due to its two-dimensional charge transfer nature. In fact, on a molecular level the structure of these bent-shaped compounds shows a clear non-centrosymmetric density distribution of the conjugated π -electron system, forming dipoles along the two molecular wings, resulting in a permanent molecular dipole moment. Taking the twofold symmetry axis, these properties give rise to a polar order in such compounds which is in principle, equivalent to a non-centrosymmetric arrangement: a fully necessary condition for the occurrence of quadratic NLO-effects. Specifically, these properties are due to the presence of the Fluorine atom and the carbonyl- and urea-groups on the molecular wings producing a net polarization along the symmetry axis of the molecular bent direction (like an arrow in a bow). Recent studies have proven

that such systems lead to the observation of important optical nonlinearities since the nonresonating components along the conjugation length of the two benzylideneamine wings produce large molecular hyperpolarizability [51,70].

A geometry optimization of this structure was performed with the Spartan 04[®] (V10.0) molecular modeling package, in order to estimate the conformation adopted by this molecule in the water-air interface, corresponding to the molecular area given by the surface-pressure molecular area isotherms (see below).

2.2. Langmuir and LB film preparation and characterization

The experiments of surface-pressure isotherms and deposition of LB-films were performed at 25 °C. The spreading solution was prepared in HPLC grade chloroform (from Aldrich) at a specific concentration of 1 mg ml⁻¹. Ultra-pure water ASTM type 1 (Milli-Q system, 0.3 M Ω cm and Simplicity DS, both from Millipore) was used for the subphase [70]. Monolayer studies were carried out with a KSV 5000 trough system 3 (KSV, Finland). A suitable amount of spreading solution was slowly spread on the water surface by a microspreader (PC-III01), after spreading, a monolayer was maintained for 10 min at room conditions for solvent evaporation, thereafter it was systematically compressed with a barrier speed of 70 mm min⁻¹. The surface pressure measurements were performed via the Wilhelms method. The stability of the monolayers was studied by repetitive compression–expansion processes (hysteresis-loops) as long as the collapse pressure was not exceeded.

The uniformity of prepared Langmuir films was monitored by BAM via MinBAM Plus from Nanofilm Technology GmbH (Germany). The BAM system was equipped with a 10 mW laser source working at $\lambda=640$ nm, with variable incidence angles adjusted within the 52–54° interval. During these experiments, high resolution images were directly acquired from the in-built CCD-camera of this system. This device is connected to a NIM4 trough (Model: 6222D, UK) to produce the monolayers.

LB-film depositions were performed onto Teflon-coated glass substrate slides of 75 × 25 × 1 mm³. The glass slides were treated successively with a sulphochromic mixture solution, ultra-pure water, then ethanol (Aldrich, reagent grade) and finally chloroform (Aldrich, reagent grade) and stored in clean-dry conditions before deposition. 2-type multilayer structures with $n=1, 5, 10, 30$ and 40 layers were prepared by the vertical deposition method (extraction process only) at a target pressure in the range of 10–15 mN m⁻¹ and a dipping speed of 10 mm min⁻¹, waiting 30 min between successive dipping cycles in order to evaporate the trapped subphase. The first deposit was aged for 24 h for drying. UV-Vis spectra of glass slides covered with Langmuir monolayers were obtained with a CaryWin UVB 160-Scan-Solaron spectrophotometer with double light using a glass slide without Langmuir monolayer as a reference.

The surface morphology of selected deposited LB-films was analyzed by AFM (Park AutoProbe CP equipment), where the acquisition of images was performed in non-contact mode with a rectangular cantilever (Olympus) with a typical force constant of 31 N m⁻¹ and resonant frequency of 40 kHz, which specify the mechanical characteristics implemented in the AFM measurements.

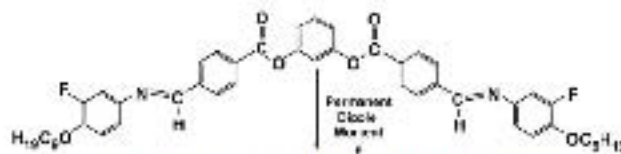


Fig. 1. Molecular structure of the biphenylene bent-core shaped compound.

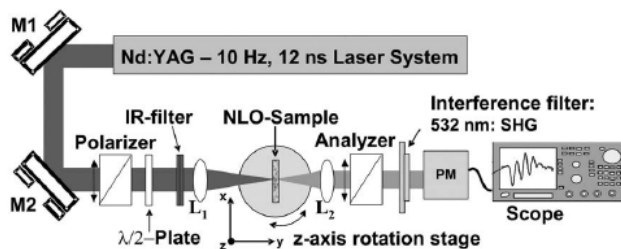


Fig. 2. Experimental set-up implemented for SHG-measurements in banana-shaped based LB-films.

2.3. Nonlinear optical measurements

Mono- and multi-layer non-centrosymmetric Z-type LB-film samples of the bent-core compound ($n=1, 5, 10, 20$ and 40) deposited onto glass substrates were studied as active media for quadratic $\chi^{(2)}$ -nonlinear optical effects such as SHG. The SHG experimental device is shown schematically in Fig. 2, where a commercial Q-switched Nd:YAG Laser system (Surelite II from Continuum, $\lambda_{\omega}=1064$ nm, repetition rate of 10 Hz and a pulse width of $\tau=22$ ns) was implemented to provide the fundamental wave. Typical pulse energies of $50 \mu\text{J}$ were filtered in order to irradiate the samples by means of a $f=50$ mm focusing lens, thus peak irradiances on the order of 20 GW cm^{-2} were achieved at the focal spot on the sample. This value was slightly below the energy damage threshold supported by the samples under strong focused beam irradiation. The polarization of the fundamental beam (S or P polarizing geometry) was selected by means of an IR-coated Glan-Laser polarizer and a $\lambda/2$ -Quartz-retarder. A second polarizer was used as analyzer allowing the characterization of the SHG-signals. The second harmonic waves (at $\lambda_{2\omega}=532$ nm) were detected by a sensitive photomultiplier

tube (HAMAMATSU R-928) behind interferential optical filters (centered at 532 ± 5 nm) while the sample was slowly rotated around the z-axis within the -45° to 45° interval. The SHG-device was calibrated by means of a Y-cut α -quartz crystal, wedged along the d_{11} -direction ($d_{11}=0.64 \text{ pm V}^{-1}=0.5 \chi_{11}^{(2)}$), which is commonly used as a NLO-reference standard via the Maker-Fringes method [20–24]. All the NLO-measurements were performed at room conditions.

3. Experimental results

3.1. Langmuir monolayer surface

Fig. 3 shows the representative isotherm for compound PFB and the respective hysteresis loops upon successive compression–expansion cycles, where surface pressure measurements versus mean molecular area are shown. This method allows the description of the molecular arrangement at the air–water interface of the mesogen. The observed areas correspond well to the calculated areas obtained based on the geometries optimized in Spartan 04[®] (see Fig. 4). It is suggested from this model, that the mechanical LB-deposition of such molecular film onto solid glass substrates would produce polar LB-layers with the polar axis pointing nearly perpendicularly outwards from the substrate plane. In fact, as shown in Fig. 4, the most probable conformation of the molecule at the air–water interface for the Langmuir monolayer indicates that the carbonyl groups tend to be inside the water due to their hydrophilic-group character, forming hydrogen bonds with water molecules. On the other hand the phenyl rings tend to be flat with respect to the water surface and the aliphatic chains tend to be as far as possible from the water surface because of their hydrophobic character [25].

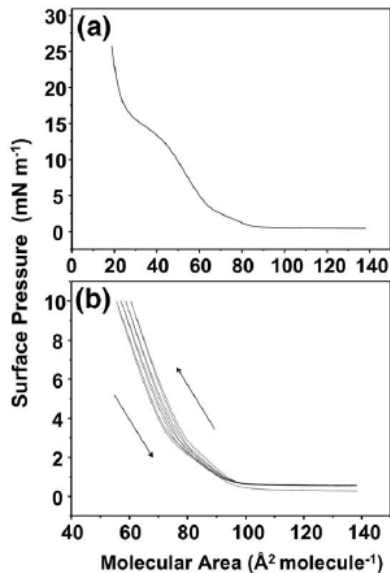


Fig. 3. a) Surface pressure-molecular area isotherm, b) hysteresis cycles of Compound PFB.

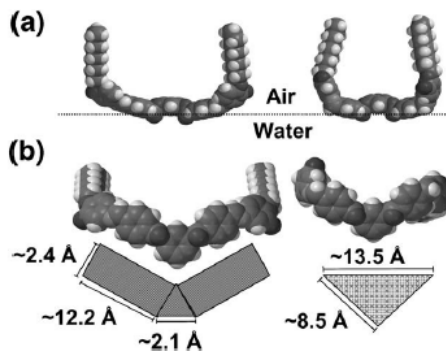


Fig. 4. a) Molecular modeling performed with Spartan 04[®] of PFB at the air–water interface, and b) bottom view of the molecule where the areas of the two condensed phases observed in the isotherm-curve were approximately calculated.

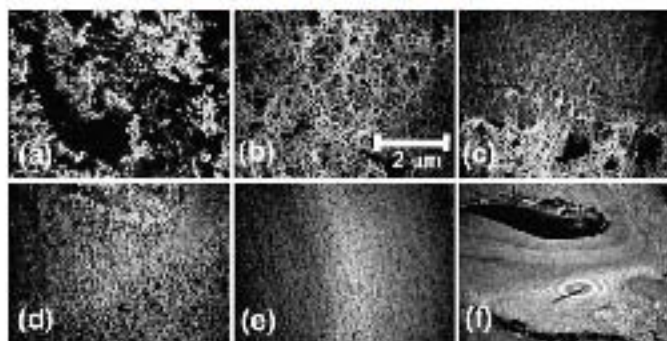


Fig. 5. AFM images of the multilayer structures for compound 9B recorded at different relative pressures: (a) 0.1 mbar; (b) 0.5 mbar; (c) 1 mbar; (d) 5 mbar; (e) 10 mbar; (f) 50 mbar.

Fig. 5a–f shows a sequence of AFM-micrographs recorded at different pressures which are useful to determine optimal pressure and area conditions for LB-film deposition.

3.2. LB-film deposition

The long-chain molecules (ordered at optimal conditions) (as shown in Fig. 5a) on to solid glass substrates and the subsequent multilayer depositions, performed with a transfer ratio close to unity (ranging from 0.7 to 1.0) for a gradual increment of transfer pressure, were carefully monitored according to UV–Vis spectroscopy. As shown in Fig. 5a–b, the absorption spectra and the absorbance dependence with the number of layers are reported. According to this figure, the NLO wavelength (at 352 nm) is quite far from the absorption peak ($\lambda_{max} = 285$ nm); thus, non-resonant experimental conditions for NLO measurements are guaranteed.

3.3. AFM-morphology

The variations in the microscopic morphology and roughness of the LB films were examined by AFM as shown in Fig. 7, where 2D micrographs are exhibited in order to provide a small surface inspection (1 × 1 μm) of the nano-structural arrays, topological structure, roughness, periodicity and film quality of the deposited layers.

3.4. NLO properties

Due to experimental limitations, conventional angle-dependent NLO measurements were performed in both the P-InP-Out and S-InP-Out laser beam polarization geometries only; these measurements were carried out for increasing number of deposited layers n in order to verify non-centrosymmetric γ -type ordering (for 1, 5, 10, 20 and 40). As expected, negligible NLO-signals were measured for the amorphous glass substrates and the $n=1$ intensity of the n -layers were found to be about 50–60% stronger for the P-InP-Out implemented geometries in comparison to the S-InP-Out ones. As shown in Fig. 8a–c, the Maker fringe patterns of the symmetric fluorene substituted benzene based mono- and multi-layer LB-structures, essentially exhibit a major contribution of two tensorial coefficients, namely: $\chi_{311}^{(2)}$ and $\chi_{322}^{(2)}$ which makes evident the anisotropy of these structures. With the aim of performing an approximated estimation of the most significant NLO-coefficients, we related these coefficients, in his simplified case, to the n -molecular polarization axis, where the polar 2D-benzene compound may play the “role” of a rodlike structure with the main NLO-direction assigned, in this case, to the short molecular axis corresponding to the polar direction; $\chi_{311}^{(2)}$ -component, see Discussion section).

Particularly, Fig. 8a shows the maximal NLO-intensity generated by the studied samples, where the SHG-signals were measured at incidence angles within the 37–42° interval, implementing both P-InP-Out and S-InP-Out polarization geometries for each mono/multilayer sample. At such angles, maximal fundamental excitations were achieved producing highest SHG-signals in these polar molecules at optimal phase-matching conditions. This is due to the particular alignment achieved by the fluorene-molecules under the special γ -type LB-orientation. Fig. 8b shows the $\sqrt{I_{SHG}}$ plot vs. n in order to explore any linear dependence between these parameters, as is expected for quasi-perfectly aligned LB-systems. In this sense, the dashed lines represent the expected n^2 -dependence. Fig. 8c exhibits the representative angle-dependent SHG-

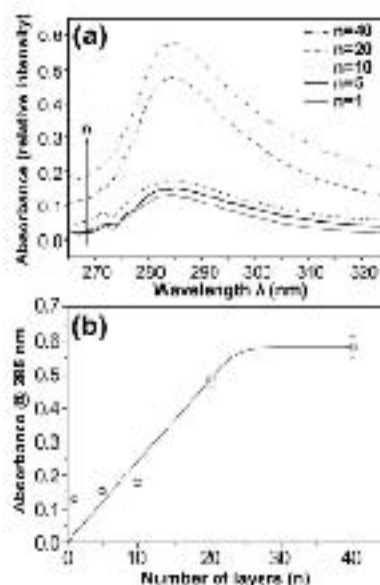


Fig. 6. (a) Absorption spectra of 2-layer LB film for compound 9B ($n=1, 5, 10, 20$ and 40 layers). (b) Absorbance intensity at $\lambda_{exc} = 352$ nm as a function of the number of layers.

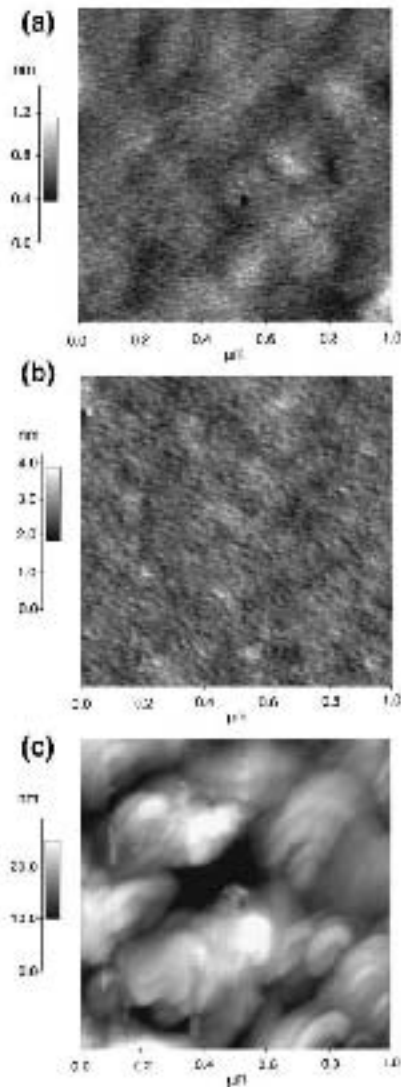


Fig. 3. AFM-photographs obtained by AFM showing the surface morphology of thin films deposited on boron nitride (BN) substrate: (a) ten monolayers (ten stacked LiCoO₂ crystals), (b) a multilayer ($n=10$) boron-nitride based Li-sample, (c) a multilayer ($n=400$) boron-nitride based Li-sample, respectively.

signals measured for the $n=10$ layer structure (normalized SHG-response of our particular implemented geometry).

This data allowed us, under reasonable assumptions, to approximately estimate the $\chi_{11}^{(2)}$ and $\chi_{12}^{(2)}$ independent, tensorial components for the effective one-pole-axis bent-core based LB films, assuming the adjusted and simplified rodlike analysis. By continuously monitoring the SHG-response from the mono- and multi-layer structures, we

confirmed that neither fundamental wave induced damage nor molecular disruption occurred in the LB-structures. In general, the average NLO effective macroscopic coefficient $\chi_{eff}^{(2)}$ of a given material can be estimated in a simple way by directly comparing the SHG-signals of the sample with those obtained from a reference sample under similar conditions (in this case the wedged α -quartz crystal). A simple equation allowed us to provide a relative estimation for the $\chi_{eff}^{(2)}$ -effective nonlinear optical susceptibility of the studied sample, by directly comparing the quadratic intensity dependence between the SHG signal of the reference crystal and that observed for the sample

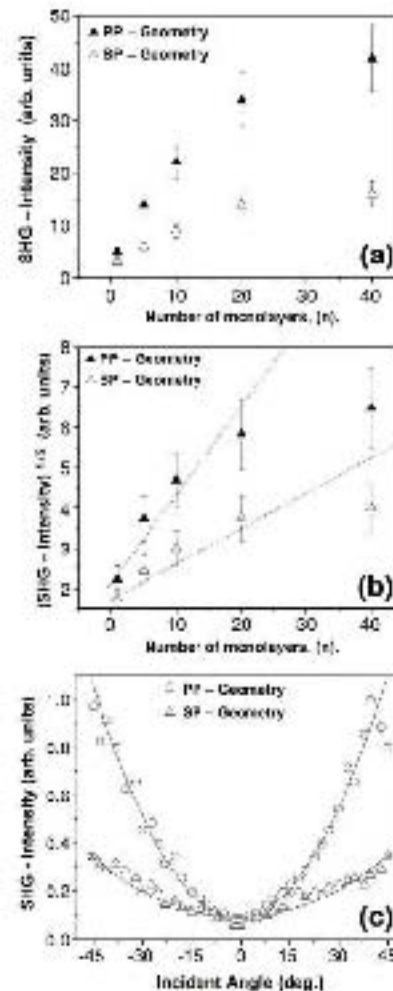


Fig. 4. (a) Dependence of the SHG-signal with increasing number of deposited LB-layers. All measurements were performed at incident angles and an optical phase-matching condition for the type-I and -II (by uniaxial birefringence) χ square crystals. The SHG-intensity is a function of the deposited layers, the expected χ^2 -dependence is shown by the dashed lines. (b) Dependence on angle for the case of the SHG-intensity for the $n=10$ sample (solid line), theoretical fitting.

under consideration. Eq. (1) represents this quadratic dependence for the developed LB-film:

$$I_{\text{SAC}}^{(1)} \propto I_0^2 \left(\frac{4\pi - 4\pi n_{\text{ref}}^2 \cos^2 \theta_{\text{inc}}}{\lambda_{\text{ref}}^2} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{2\pi d \sin \theta_{\text{inc}}}{\lambda_{\text{ref}}} \right) \quad (1)$$

where $\lambda_{\text{ref}}^{(1)}$ represents the coherence length of the LB-film sample and $d^{(1)}$ is the LB-sample thickness. Note that for the present case, the molecular sample thickness is much smaller than the intrinsic coherence length of the specimens (in the range of a few microns), under this limit ($\lambda_{\text{ref}}^{(1)} \approx \lambda_{\text{ref}}^{(2)}$), the relation between the generated SAC intensity and the intensity of the fundamental wave may be expressed as: $I_{\text{SAC}}^{(1)} \propto I_0^2 \left[(n_{\text{ref}}^2)^2 \cos^2 \theta_{\text{inc}} \right]$. This follows the NLO-calculation using the reference crystal, which can be reasonably applied for any arbitrary polarizing geometry:

$$I_{\text{SAC}}^{(1)} \propto \alpha_{\text{NLO}}^2 \left(\frac{\partial^2 \chi_{\text{eff}}}{\partial E^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \chi_{\text{ref}}}{\partial E^2} \right)^{-1} \quad (2)$$

here, $\chi_{\text{ref}}^{(2)}$ is the coherence length of the reference crystal ($\approx 22 \mu\text{m}$), $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ and $\chi_{\text{ref}}^{(2)}$ are the SHG intensities at maximum of the Maker-Ringles observed for the reference crystal and the LB sample, respectively. In this case, modeling our sample as a three-layer structure (Airy-LB-film-substrate), we obtained, after small angle fitting the $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ and $\chi_{\text{ref}}^{(2)}$ signals as a function of the corresponding $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ coefficients, and the effective incident angle of the fundamental wave (22), the NLO-coefficients for the $n=10$ layer sample, namely: $\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \chi_{\text{eff}}^{(2)0} = 1.6 \text{ pm}^2 \text{ V}^{-1}$ and $\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \chi_{\text{eff}}^{(2)0} = 0.1 \text{ pm}^2 \text{ V}^{-1}$. The random fit in the error-bars (see Fig. 3c), neglecting any correction for the linear field factors, provided the values of the assumed main tangential components $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ of the LB-multilayer sample implementing a least square minimization procedure.

On the other hand, the single LB monolayer gives the opportunity to analyze several physical properties at the microscopic level such as the molecular layer polarizability (area χ^2), or the corresponding averaged polar orientation parameter (λ), and subsequently an effective (or apparent) polar molecular orientation angle θ_{eff} with respect to the substrate normal. Indeed, under our particular random optimization, the λ parameter is defined through the $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ ($\chi_{\text{eff}}^{(2)0}$) ratio for the 10-layer case of the best-fit case compared [18]. We take advantage of this possibility in order to evaluate the λ parameter which gives, in this simplified case, a direct estimation of the polar molecular alignment within the LB-system. In the case where isotropic polarizability orientation distribution about the normal axis of the film is assumed (condition easily verified from the negligible SHG-signals measured at normal incidence on the film, see Fig. 3c), then in a random estimate of the molecules within the monolayer plane, the λ parameter is maximum with respect to incident angle, if this condition is nearly achieved by the (110) film geometry when the fundamental beam electric field inside the film becomes practically parallel to the polar axis at a given and adequate non-normal fundamental angle of incidence. Thus, according to references [18,20], the averaged polar orientation parameter is defined by: $\lambda = \frac{\chi_{\text{eff}}^{(2)0}}{\chi_{\text{eff}}^{(2)}} \approx \cos^2 \theta_{\text{eff}}$. According to our particular polar molecule approximation, where full bipolar orientation $\chi_{\text{eff}}^{(2)} \rightarrow \chi_{\text{eff}}^{(2)0}$, we know for the 10-polar molecules that the polar axis orientation of the LB-structure ($n=10$) is roughly given by $\lambda_{\text{best-fit}} = 0.03$ ($\theta_{\text{eff}} = 30^\circ$) for the selected multilayer film.

4. Discussion

As shown in the representative isotherm of compound PFB (see Fig. 3a) from 128 to 85 $\text{Å}^2 \text{ molecule}^{-1}$, the interactions between the molecules are either poor, like in a gaseous phase, and the surface

pressure remains almost zero. At 85 $\text{Å}^2 \text{ molecule}^{-1}$ the surface pressure slowly begins to increase, from 0.5 mN m^{-1} up to 1.5 mN m^{-1} (85 $\text{Å}^2 \text{ molecule}^{-1}$), from this point on, two condensed phases appear, corresponding to two different molecular orientations or molecular rearrangements at the air-water interface. The first one is indicated by a pronounced change in the slope of the curve, namely from 1.5 mN m^{-1} to 13.5 mN m^{-1} ; the second one is indicated by the corresponding change from 13 mN m^{-1} to 25 mN m^{-1} , which is closer to the region of collapse, between these two regions, there occurs a phase transition of the molecules where a compact and homogeneous arrangement of the Langmuir film can be found. The molecular area extrapolated to zero surface pressure are 71 and 35 Å^2 , respectively. These areas correspond well to the calculated areas based on the geometries optimized in Spartan 04² (see Fig. 4). The extrapolation of the first slope (1–71 Å^2) to zero surface pressure corresponds to the configuration of the molecule where the phenyl rings are at an angle with respect to the water surface and the aliphatic chains are in a vertical position; in the second slope extrapolated to zero surface pressure (1–35 Å^2), the phenyl rings bonded to the amino groups tend to be tilted above the water surface because the area available for the same number of molecules is reduced with the compression of the monolayer. On the other hand, the Langmuir films obtained for compressed and decompressed conditions undergo compression-expansion cycles as long as the collapse pressure was not exceeded, which is evidenced by the shape of the hysteresis loops (Fig. 3b), where no irregularities during the compression-expansion cycles are observable. An almost constant decrease of the molecular area ($\sim 2 \text{Å}^2$) between the cycles was clearly observed; this may be due to a partial destruction of the monolayer (collapse or partial loss of material within the subphase), or to a moderate reorganization of the film structure.

As shown in Fig. 5a–f and according to the discussions above, IRR observations recorded at different pressures reveal poor quality of the film obtained in the gas phase regions at low pressures (0 mN m^{-1}). In this case, the film consists of domains of different shape and size (see Fig. 5a), upon decreasing the surface area the domains start to fuse and form a network ($\sim 2 \text{ mN m}^{-1}$, see Fig. 5b–c) that becomes more compact and homogeneous at surface pressures from 5 mN m^{-1} to 10 mN m^{-1} (see Fig. 5d–e). At a surface pressure of $\sim 10 \text{ mN m}^{-1}$ (Fig. 5e), the water surface was completely covered by the Langmuir film and no more fluorescent holes could be observed. Under optimized conditions for mono- and multilayer deposition on glass substrates, the roughness values of the compact packed LB film is probably due to different tilt angles of the molecules with respect to the water surface. Finally at 25 mN m^{-1} , the collapse and breakup of the film was clearly observed (see Fig. 3f). According to Fig. 6a, a broad absorption spectrum with a maximum around 285 nm characteristic of aromatic groups can be observed for all deposited mono- and multi-layer LB-samples. Most importantly, the absorbance increases nearly linearly with increasing number of deposited layers which confirms a linear and regular growth of the multilayer LB systems (at least until $n=20$), indicating homogeneous and increasing material accumulation after each deposition cycle (see Fig. 6b). Nevertheless, for LB-depositions with $n \geq 10$, a structural collapse can be identified leading to a strong variation of the absorbance. This is confirmed, as explained later on this work via IRR-measurements.

According to IRR-measures, in the case of deposited multilayer LB-films ($n=7$), the nanometric molecules aggregate to generate a grain like structure in the range of 2 to 5 nm (measured from amplified high-quality digitalized images), showing a homogeneous and nearly monomodal grain size distribution at large micrometric length-scale which agrees with the molecule dimensions of the best-fit case compounds [1,12] (see Fig. 7a). This arrangement shows the lowest root mean square (rms) roughness (1.15 Å) and intergrain porosity. For increasing LB-layer depositions ($n=15$), a clear change in the film morphology can be observed: the agglomerates tend to grow

forming granular structures in the range of 10 to 20 nm. These arrangements show an increased roughness (2.40 Å) and inter-grain porosity, but a reasonably homogeneous and unimodal grain size distribution can still be observed at the same microscopic length-scale (see Fig. 7b). Finally, in the case of excessive number of deposited layers ($n=40$, see Fig. 7c), the formation of randomly oriented granular structures with lengths ranging from 60 to 100 nm takes place. These flattened systems formed by greater number of grains grow randomly forming very inhomogeneous arrangements with highest roughness (38.9 Å); however, although the multilayer LB-film deposition on the substrate surface is still uniform, the microscopic inter-grain space and porosity are substantially increased leading to a substantial decrease of the LB-film quality, since several imperfections and dispersed particles can be identified on the film surface. It is also possible that the observed disorder promotes a flat molecular orientation in the upper layers.

Regarding the NLO-properties, the LB-deposition technique has been commonly implemented as a practical alternative to polar spin-coated organic films in order to create oriented non-centrosymmetric molecular systems of push-pull NLO-chromophores. This condition, as has been proven by the occurrence of measurable SHG-signals in our experiments, was satisfactorily achieved by the 2-4-ppp-amine and multi-layer LB-systems as required for quadratic NLO-effects [20,21,28,29]. According to original experimental studies concerning SHG in organic LB-structures [30,31], the Z-type LB-samples may exhibit a quadratic relation between the observed SHG-intensity and the number of layers deposited on the glass substrate. In fact, in the most general case, the nonlinear susceptibility of the system can be expressed as a sum of contributions from the substrate surface $\chi_{ijk}^{(2)}$ and from the deposited multilayers $\chi_{ijk}^{(2)}$ nonlinear susceptibilities respectively. That is: $\chi_{ijk}^{(2)} = [\chi_{ijk}^{(2)} + \chi_{ijk}^{(2)}] \epsilon_0$, for perfectly aligned LB-multilayers, $\chi_{ijk}^{(2)}$ is proportional to the number of deposited layers n and as result a quadratic dependence according to $I_{SHG} \propto n^2$ should be observable as a linear increase in a $\sqrt{I_{SHG}}$ plot vs. n [20–22,28,32]. However, as shown in Fig. 8a–b, this approximation is not fully satisfied for our studied bent-core based LB-arrangements, instead, only a moderate increase of the SHG-response with the number of layers can be observed and a linear approximation is maintained up to $n=10$ –20 layers; only afterwards, a strong saturation of the SHG response occurs as the number of layers is further increased in full agreement with the absorption measurements at 385 nm. In fact, an important divergence from the expected linear dependence is evident for $n>20$ layers. In general the experimental data may deviate from this approach for excessive multilayer depositions where the system may drastically turn into a mechanically unstable configuration. Up to date, only a few studies of monolayer bent-core based LB-systems have been reported in the literature [8,18,32]. Indeed, the implementation of multilayer LB-systems with the fascinating bent-core “banana” compounds seems to be a challenging task of current interest, since a collapse of an excessive number of deposited layers seems to occur for this kind of compounds, as it is shown in this work. On the other hand, according to several reports, the structural properties of the implemented molecular systems may also play an important role in the stability of LB-multilayer arrangements [2,21,28,29]. This is, in fact, the case for the implemented bent-core compounds bearing two significantly long OC_6H_5 , alkyloxy and chalcogen molecules. According to this fact and the geometrical modeling performed for the compound-water interface, the assumption of a loose molecular ordering with the central hydrophilic benzene core in contact with the glass substrate and the respective net polarization and molecular wings perpendicularly aligned in the substrate plane, is well supported. Hence, we argue that the alignment and mechanical stability of the LB-films drastically drops for increasing molecular multilayer depositions, partially due to the excessive length of the two alkyloxy end chains, which, under the assumed configuration, the presence of long units, contributes to an unstable structural config-

uration for an excessive number of deposited layers. In this case, the polar groups of the upper layers cannot compensate the molecular dipole-dipole interactions as the interaction with the substrate loses its influence; as a result, disorder in the upper layers considerably increases in comparison to the lower ones, and the SHG-response is drastically diminished [28,33]. These arguments were supported by the sensitive NLO-SHG-experiments performed according to our simplified procedure, indeed, as shown in Fig. 8b, and according to the polar nature of these molecules and Fig. 4, it is very possible that the first $n=1$ –10 deposited layers optimally accomplish the Z-type architecture with an in-plane perpendicular close molecular orientation. According to Zhu et al. [9], disorder of the upper layers may be visualized in many configurations, even for banana-molecules keeping both core and end groups quite flat on the surface. Such configurations depend on molecular packing and density producing herringbone patterns with the two end-groups lying flat on the base-steps of cure (for dense configurations) or forming layered structures with alternating polarity for coarsive in-layer molecules (for less dense configurations). In both cases, a decrement of the quadratic NLO-properties is expected due to the cross-cancellation of the SHG-response. Besides, a full correlation between the NLO-response and the absorption spectra of the LB-films (see Fig. 8a–b), can be detected: for $n=1$, 5, and 10 layers, both absorption- and SHG-responses increase linearly; whereas from $n=20$ layers on, the divergence from this ideal condition is remarkably distinguished. The AFM results agree well with the linear- and NLO-optical measurements, since the increasing disorder observed in the sections of excessive multilayer systems, provokes a decrease in the SHG and linear absorption due to the randomly oriented molecular layers and loss of symmetry, respectively.

Concerning the simplified analysis, in general, for LB-films constituted by rodlike molecules the $\chi_{ijk}^{(2)}$ and $\chi_{ijk}^{(2)}$ NLO-quadratic coefficients [contracted tensorial index notation] dominates the NLO-SHG-process. Since no significant SHG-signals were detected for other polarizing geometries (namely the P-In/P-Out and S-In/P-Out configurations), and after considering Kleinman's symmetry condition which requires that the involved frequencies in S-K-experiments are far from resonances (see Fig. 6a), the corresponding tensorial components of the second-order susceptibility were approximately evaluated using linear angle dependent S-K-measurements. As mentioned, we have considered here for a straightforward analysis, the simplified axial C_{2v} symmetry approximation accepted for this kind of compounds under ferroelectric polar arrangements (including LB-monolayers and prepared LB-film cells [8–14]), taking into account the one-dimensional monomeric unit approximation and the nearly rodlike shape of these molecules [5,12]. In the special case of bent-core compounds, the dipole moment is perpendicular to the long molecular axis, as shown in Fig. 1. Thus, according to the Maker-fringe method, angle dependent SHG-measurements were performed for mono- and multilayer LB-structures implementing both significant P-In/P-Out and S-In/P-Out laser beam polarization geometries as explained before, the estimated NLO-coefficients are in good agreement with those reported in the literature for bent-shaped compounds composed of several benzene rings [1,18,34–41].

5. Conclusions

We have demonstrated that it is possible to make stable multilayer LB-films from a typical symmetric fluorine substituted bent-core compound, for at least a moderate number of deposited layers ($n=20$). This work is interesting from a fundamental perspective, since the molecular ordering of the complex bent-core compounds may, in principle, be studied in more detail in such discrete structures. The optimal conditions for multilayer LB-deposition were exhibited via conventional BAM- and surface pressure-molecular area isotherm-measurements.

The implemented bent-core PFB-compound has two fluorine atoms symmetrically located at the outer side of the extreme benzene rings. The *ortho* end groups themselves are hydrophilic and tend to form hydrogen bonds with water molecules in the Langmuir film. The phenyl rings tend to be flat with respect to the water surface and the hydrocarbon end chains are hydrophobic, thus, it is reasonable that the center core of molecules prefer to be in contact with the water surface, while the end chains are more willing to leave it. In this case, the permanent molecular polarization points in a perpendicular-close configuration with respect to the water surface. According to these facts and the performed geometrical modeling, after deposition of LB-films on glass substrates, the assumption of a layer molecular ordering with the central hydrophilic benzene core in contact with the glass substrate, and the respective net polarization perpendicular to the substrate plane, is in fact well supported. This was actually sensibly measured by NLO-NK measurements, where, due to experimental limitations and to the observed increasing disorder in the upper LB layers, it was difficult to perform optimal SHG analysis as a function of the polarizer azimuth of the incident fundamental beam. For these reasons, we presented a simplified SHG-analysis based on the coherent assumption of the homogeneous polar alignment, in the perpendicular-close configuration, for $n=10$ layers; indeed, the performed $E(0)E(0)$ and $S(0)E(0)$ polarizing angle dependent SHG measurements allowed us to roughly estimate the average polar orientation and main NLO tensor coefficients of the system. This was possible since the NRO-technique is a very susceptible tool for studying the polar arrangement of molecular layers, and the bent-core compounds exhibit, due to an inherent 3D-geometrical structure and 1D-highly polar configuration, a single media which allows molecular ordering inspections by indirectly monitoring their respective polar axis, as has been previously proven by scanning NLO-NK-microscopy [18,41]. So far, only bent-core based monolayer LB-films have been investigated according to the NRO-technique; in this work we have proven that it is possible to develop multilayer Z-type LB-films with predictable quadratic NLO-response for a moderate number of deposited layers, where the film structure exhibits a homogeneous and adequate architecture. Absorption spectroscopy and morphology AFM-measurements demonstrated a homogeneous increase of material deposition and agree well overall with the NRO-measurements.

Present studies concerning the aggregation conditions and the optimization of the molecular concentration within the precursor solvent-dimorphous Langmuir-film system are carried out in order, in order to improve the multilayer ordering and consequently the NLO-response of the deposited ($n=10$) LB-layers with several bent-core compounds. Additionally, a more detailed NRO-analysis will be necessary in order to finely tune the NLO-coefficients; this will be performed in future works according to the theory developed in Ref. [9] for two-dimensional bis-dipolar molecules.

Acknowledgments

The authors wish to thank to C. J. Roman-Moreno (ICAT-UNAM) for valuable technical assistance and laser maintenance, to Martín Cruz Villalafra for technical assistance (ICN-UNAM), and to Dr. Neil Bruce (CADET-UNAM) for English revision of the manuscript. Financial support from SIP-UNAM 97 and KAPW-UNAM-

UNAM (México) through project grants U-49546F and IN115803 is also gratefully acknowledged. O. G. Morales-Saavedra acknowledges financial support from the DAAD academic organization (Germany).

References

- [1] J. W. Lee, S. G. Park, *Water-soluble poly(urea)s* 11 (1999) 203.
- [2] F. Tang, Y. Wang, G. Wang, H. Wang, L. Wang, D. Yan, *J. Phys. Chem. B* 108(24) (2004) 12221.
- [3] A. Jishi, D. Kikuchi, I. Sawada, L.C. Chien, G. Hoppert, *Int. J. Opt. Opt. Opt.* 29 (2002) 277.
- [4] A. Jishi, D. Kikuchi, *Opt. Mater. Phys. Opt.* 7(2) (2003) 107107.
- [5] F. Kishida, K. Park, H. Tamoto, T. Mori, J. Watanabe, *Langmuir* 14 (1998) 6256.
- [6] M.H. Binnig, A.R. Gerson, W. Lenz, S.F. Fain, J.G. Yeh, G. Feltz, *Adv. Phys. Opt. Phys.* 37 (1999) 24912.
- [7] J. Arizumi, M.H. Binnig, *J. Mater. Chem.* 10 (1999) 2081.
- [8] W. Kikuchi, K.R. Asanaka, H. Nakase, M. Shimizu, M.F. Costa, M.A. Avila, R. Hoshino, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 1793.
- [9] L. Zhu, J. Wang, V.J. Bohn, L.D. Cojocaru, S.K. Tripathy, *J. Phys. Chem. A* 110(18) (2006) 5532.
- [10] A. Hesse, *J. Mater. Res. Soc.* 10(1) (1999) 199.
- [11] S. Wang, H. Wang, *J. Phys. Chem. B* (1999) 4500.
- [12] J. Wang, S. Jia, A. Jishi, W. Wang, K.E. Matyjaszewski, *J. Phys. Chem. B* 104(1) (2000) 396.
- [13] A. Kuroki, S. Ishida, T. Fuchi, H. Sakai, *Water-soluble Phys. Rev. E* 71(2) (2005) 021201.
- [14] W. Kikuchi, C. Wang, H. Tamoto, M. Watanabe, *J. Opt. Opt. Opt.* 31 (2004) 433.
- [15] J. Garduño-Ruano, R. Sánchez, *Science Knowledge* 34 (2006) 204.
- [16] A. Jishi, D. Kikuchi, I. Sawada, G. Hoppert, *Phys. Rev. Lett.* 85(2001) 4115.
- [17] H. Nambu, T. Watanabe, S. Miyata, *Adv. Mater.* 7 (1995) 754.
- [18] O.G. Morales-Saavedra, A. Jishi, G. Hoppert, H. Jochim, *J. Nonlinear Opt. Opt. Phys.* 13(2006) 38.
- [19] American society for testing and materials, ASTM Standard D1152-2006 "Standard for Raman Water", ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
- [20] D.M. French, D.L. Williams, *NLO Effects in Materials and Polymers*, Wiley, New York, 1991.
- [21] H.S. Nalwa, S. Miyata (Eds.), *Nonlinear Optics of Organic Molecules*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 2007.
- [22] F. Sipe, *Ph. Thesis (Ph.D.)*, Depende Nonlinear Effects in Waveguiding Nonlinear Optics, Gordon and Breach, Yverdon, Switzerland, 1996.
- [23] N.R. Marder, J.R. Serrano, G.H. Sato, *Materials for nonlinear optics: chemical perspective*, ACS Symposium series 455, American Chemical Society, Washington, DC, 1991.
- [24] K.W. Bowd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 1992, pp. 65–67.
- [25] R. H. J. Wang, H.K. Mao, H. Lu, *Langmuir* 21 (2005) 5483.
- [26] A. Jishi, D. Kikuchi, T. Fuchi, F. de Groot, O. Morita, M. Watanabe, *Opt. Commun.* 247 (2005) 212.
- [27] A. Jishi, T. Fuchi, Y. Li, G. Li, T. Fuchi, A. Kikuchi, K. M. H. Kikuchi, T. Hoshino, H. Mitsu, M.H. Binnig, M. Ruckelshaus, *Langmuir* 21 (2005) 8103.
- [28] S. Schneider, M. Zschalig, H. Hentschel, H. Hentschel, H. Hentschel, *J. Appl. Phys.* 84(16) (1998) 8200.
- [29] G. Roberts, *Langmuir-Blog*, <http://www.langmuir-blog.com>, 2009.
- [30] V.L. Bonch-Bruyevich, *J. Appl. Phys.* 42(1) (1975) 819.
- [31] G. Michal, A. Jishi, G. Hoppert, *J. Appl. Phys.* 86(1) (1999) 161.
- [32] E. Rivera, M.D. García-Carrón, L. Rodríguez, G. Ostilla, S. Domínguez, O.G. Morales-Saavedra, *Dye Pigm.* 74(2) (2007) 205.
- [33] L. Bonch-Bruyevich, *J. Appl. Phys.* 46(1) (1975) 125.
- [34] M. Mariani, A. Bertoni, A. Watanabe, *J. Appl. Phys.* 86(1) (1999) 81.
- [35] O.G. Morales-Saavedra, M. Jank, S. Krah, G. Hoppert, *Met. Opt. Opt. Opt.* 413 (2004) 607.
- [36] S. Jishi, Ch. Subramaniam, T. Jishi, I. Sawada, G. Hoppert, O. Morales-Saavedra, *MRS Bull.* 28(1) (1999) 10107.
- [37] H. G. Oelberg, G. Li, Wang, *J. Appl. Phys.* 86(1) (1999) 10107.
- [38] O.G. Morales-Saavedra, Ph.D. Thesis, Depende Nonlinear Effects in Waveguiding Nonlinear Optics, Gordon and Breach, Yverdon, Switzerland, 1996.
- [39] M. Jank, S. Krah, G. Hoppert, *J. Appl. Phys.* 86(1) (1999) 10107.
- [40] J. Garduño-Ruano, R. Sánchez, C.L. Feltz, *J. Appl. Phys.* 86(1) (1999) 10107.
- [41] H. Tamoto, Y. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45(2A) (2006) 327.

DOI: 10.1002/adma.200701252

Dendronized Ferromagnetic Gold Nanoparticles Self-Organized in a Thermotropic Cubic Phase^{***}By Bertrand Donnio, Patricia Garcia-Vázquez, Jean-Louis Gallani, Daniel Guillon, and Emmanuel Terazzi[†]*This paper is dedicated to Marc Drillon, on the occasion of his 60th birthday.*

The much talked about “nanotechnology revolution” shall probably not occur without the price emergence of reliable self-assembling techniques. It is quite clear today that in spite of incredible progress, top-down technologies and lithographic techniques are getting close to the end of their evolutionary course. With the promise of lower cost and high throughput, self-assembling techniques stand unrivaled, the mere existence of Nature’s billions of self-assembled living creatures being an obvious proof of their ultimate efficiency. Moreover, as space is no longer a problem in nanoscale devices, such systems can have an inherent potentially high redundancy making them much less sensitive to damage or fabrication errors than the present ones.

In the current literature on nanodevices, the term nanoparticles (NPs) can actually convey many different meanings. In terms of size, first, since the “nanoworld” spans several orders of magnitude, and in terms of their utility, second, as the function may be that of a single particle (e.g., quantum dots) or one brought about by the periodic structuring of spaces via the self-organization of hundreds of particles (e.g., metamaterials). In any case, be it for facilitating their study or for building up a functional device, NPs have to undergo a kind of initial assembling, usually onto a substrate. While larger particles can rather readily self-assemble, provided the size distribution is narrow, smaller particles must often need some help, usually in the form of an added surfactant, inert or mesogenic. Beautiful examples of such self-assembled arrays have been given by Sheshadri et al. who achieved the fabrica-

tion of more than 15 different binary superlattices with self-concentrating metallic and magnetic NPs coarsely packed in domains of up to 10 μm wide.^[1] The attachment of mesogenic groups to the NPs introduces some anisotropy to the interparticular interactions, promoting therefore their organization on surfaces, and attempts along this line have also been reported.^[2] Another approach, called templated self-assembling, makes use of substrates lithographically patterned with, for example, micrometric-sized grooves into which NPs self-assemble. Depending on the commensurability (or lack thereof) between the width of the grooves and the NPs’ size, various organization patterns spontaneously occur.^[3]

Going to the 3D world, liquid crystals are the archetypal of self-organizing nano-objects. The rules governing the appearance and stability domain of the various phases are now well understood; the fluid nature of their mesophases make these materials intrinsically defect tolerant; it is therefore very tempting to use the same physics to cause NPs to self-organize. The recent discovery that gold NPs can show ferromagnetic at room temperature^[4] could open new perspectives in the domain of the magnetic storage of information, provided one becomes able to rationally control the organization of these tiny magnetic bits. Along this line of thought, we considered first modifying gold NPs in order to make them mesomorphic. Only two cases of functionalized gold NPs showing liquid crystallinity have been reported. Cseh and Mehl^[5] identified the formation of a nematic phase for water -3 and 4 °C thanks to side-on hexamethylene groups grafted to the NPs whereas Kanayama et al.^[6] did not attempt to characterize their mesophase: it was probably also nematic because of the mesogen structure and because there was latent heat associated with the transition. One might be tempted to say that in both cases the nematic phase survived the incorporation of the gold NPs. This is confirmed by the relatively small transition enthalpy (ΔH_{tr}) reported by Cseh, meaning that the degree of order is rather low, even for a nematic phase. Another alternative approach was developed by Kumar et al.^[7] and Qian et al.^[8] they simply incorporated gold NPs into liquid crystalline phases and observed the persistence of a mesophase up to rather high NP contents.

In contrast, our strategy has been based on a holistic approach, none of the constitutive parts being mesomorphic but

[*] Dr. E. Terazzi, Dr. B. Donnio, P. Garcia-Vázquez, Dr. J.-L. Gallani, Dr. D. Guillon
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
IPCMS/CMOS
Littéraire Louis Pasteur (UMR 7504)
23 rue du Loin, F-67037, Strasbourg Cedex 2 (France)
E-mail: emmanuel.terazzi@ipcms.u-strasbg.fr

[**] E.T. thanks the Swiss National Science Foundation for financial support and J.-B. Flory for discussions. P.G.-V. the National Council of Science and Technology for financial support (01/01/01), and D.G. thank the CNRS-JUL (UMR7504) and the National Agency for Research (ANR-05NANO047) for funding. All the authors thank S. Petit for TEM measurements, D. Langer for IGA measurements, A. Demuy for SQUID measurements, and finally Dr. B. Huisman for construction and helpful discussions. Supporting Information available online from Wiley InterScience or from the author.

their bonding as one molecule being so. We report in this communication the synthesis and characterization of what we believe is the first example of dendrimer functionalized gold NPs able to self-assemble either as a thermotropic cubic mesophase in the bulk or as a 2D hexagonal lattice on surfaces. There is therefore a control of the positional order. In addition, the system displays an unconventional ferromagnetic behavior between 1 K and 400 K in the bulk.

We first synthesized gold NPs (Ns) with an average diameter of 21 Å and a narrow size distribution ($\sigma=5$ Å) following a typical well-known procedure.²¹ This size range was selected as to make the particles compatible with the length of the second generation dendron (L) intended to be grafted onto the metallic surface of the NPs and to favor the induction of mesophases. The surface of the gold particles was first stabilized by dithiobenzoic dithiols (DTs) in order to screen the interparticle attractive forces which would otherwise lead to massive aggregation. Transmission electron microscopy (TEM) observations (Fig. S4, Supporting Information) showed that, in a first approximation (see the discussion below), the particles had an overall spherical shape, although their actual forms were polyhedral nanocrystals,^{22,23} and that the size distribution was almost monomodal. In the bulk, the DT coated NPs (DT-Ns) are stable at room temperature and decompose at high temperatures (Fig. S6, Supporting Information) without showing any liquid crystalline properties (Table 1).

Table 1. Temperatures, enthalpy and entropy changes of the phase transition for DT-N and (L+DT)-N. (a) solid-liquid; (b) nematic liquid (N) to smectic phase; (c) decomposition.

Compound [a]	Transition	T [°C]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
DT-N	L → N ^(b)	240	–	–
(L+DT)-N	L → N ^(b)	–122	102	462
	L → N ^(c) [d]	12–20	–	–
	L → N ^(c) [e]	100	–	–

[a] the values are given as being: [b] first order transition; [c] second order transition; [d] determined by using DSC; [e] determined by using DSC.

To make the DT-N particles compatible with the requirements of mesomorphic order, the partial substitution of the DT surface by the dendritic system L bearing a fluid function was carried out, yielding the partially substituted (L+DT)-N particles (Fig. 1).

Dendrimer L is not mesomorphic for each part of its structure is meant to play a precise role. The dithiyl spacer brings a dendritic structure to the periphery of the DT-N particles. The rigid aromatic dendritic part is designed to adopt a cone-like conformation and will favor interactions between the particles and stabilize the mesophase. The four aliphatic chains at the periphery of the dendrimer will ensure the fluidity of the system through the large increase of entropy that they bring.

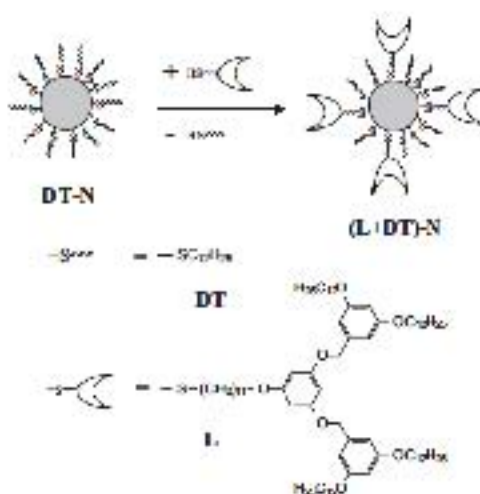


Figure 1. (a) Schematic representation of the transposition of the dendritic structure onto the surface of the gold particles. (b) Chemical structure of the carbon protecting groups.

The combination of the hard gold cluster with the soft fluid structure of the dendrons was expected to induce the formation of large unimolar-type objects, (L+DT)-N, amenable for micellar-like cubic thermotropic mesomorphism.^{11,12}

After the substitution, TEM experiments (observations on a carbon coated copper grid) showed that the diameter of the core of the particles remained unchanged (21 \pm 5 Å) (Fig. S1, Supporting Information), which was also confirmed by the unchanged plasmon UV-vis band after substitution (Fig. S5, Supporting Information). A typical size distribution of the DT-N and (L+DT)-N particles is given in Figure 2, illustrating the nicely peaked character of the distribution.²⁴

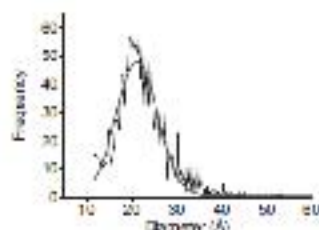


Figure 2. Size distribution of the (DT+L)-N and DT-N particles (determined by TEM) (width at 21 Å and mean at 21 Å).

The ¹H NMR spectrum of (L+DT)-N (Fig. S3, Supporting Information) confirmed that the particles were free of unattached DTs or dendrimers L. The comparison of the ¹H NMR

spectrum of (L-DT)-N with the ^1H NMR spectrum of L (Fig. S1, Supporting Information) shows a broadening of the signals characteristic of the grafting to a high molecular weight compound. The typical disappearance of the (346.5–) signal at $\delta = 2.52$ ppm, present in the free ligand L, confirms the substitution.¹¹ The degree of substitution was then determined^{24,25} from the normalized integration difference between that of a para-deuteron ^1H signal and that of a mixed deuterated/undeadutered ^1H signal; this gave a 41.56 ratio. The elemental analysis found for the substituted particles was in fairly good agreement with the calculated one (Table S1, Supporting Information). The average molecular weight of (L-DT)-N was estimated to be $M_w = 151\,585$ g mol $^{-1}$ (see the discussion below for more details on this important point). The superposition of the three L, DT-N, and (L-DT)-N UV-vis spectra (Fig. S5, Supporting Information) confirms that the dendrons L were indeed attached to the particles. Thermogravimetric measurements of (L-DT)-N (Fig. S7, Supporting Information) combined with polarized optical-light microscopy (POM) observations showed that (L-DT)-N was stable in the 25–340 °C temperature range, on the measurement timescale. The differential scanning calorimetry (DSC) trace reproducibly showed a single broad endothermic first-order transition centered at 122 °C on heating and 165 °C on cooling, which we ascribe to the melting of (L-DT)-N (see Fig. S8, Supporting Information and the discussion below). The DSC trace of DT-N was featureless and the compound decomposed thermally at around 200 °C without melting. DT-N is solid at all temperatures.

At temperatures between –10 and 80 °C (L-DT)-N particles only possess liquidlike order, as small-angle X-ray scattering (SAXS) experiments only showed a broad peak corresponding to some short range particle organization with an average distance of about 45 Å (Table S2 and Fig. S10, Supporting Information). For comparison purposes, let us mention here that, for DT-N particles, the diffraction images indicate a rather poor solid-state organization throughout the temperature range. For (L-DT)-N though, at higher temperatures, (30 to 120 °C) up to four sharp and intense reflections (Figs. S9–10 and Tables S3, Supporting Information) were detected in the low angle range, for which the reciprocal spacings were in the ratios $\sqrt{1}$, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, indicative of supermolecular organization on a cubic lattice ($d^2 = a^2/p^2$, $d^2 = a^2/q^2$, and $d^2 = a^2/r^2$). This is consistent with POM observations as no striking feature could be observed at these temperatures but only the formation of large black (optically isotropic) viscous masses. Moreover, the occurrence of such a cubic mesophase was to be expected given the previously mentioned spherical shape of (L-DT)-N. A broad diffraction peak centered at 4.5 Å, due to the molten alkyl chains, was present over the whole temperature range (–10 to 150 °C). Last, a set of intense and fine reflections at wide angles, assigned to the gold metallic reticular planes of the particles (Fig. S9, Supporting Information) were also observed. Note that the molecules started to decompose after long exposure to X-rays (several hours) if the temperature was higher than 120 °C.

The magnetic behavior of (L-DT)-N was investigated by measuring its moment M with a SQUID magnetometer. The ferromagnetic nature of the sample was already obvious in the raw data, prior to any processing. Diamagnetic corrections were nevertheless applied to the measurements; the correction factor was simply taken as the slope of the curve $M(H)$ at the highest field values ($H = 5000$ Oe = 1.0×10^6 (4 π) A m $^{-1}$). At this field value, the uncorrected measured value is $M = 1.45 \times 10^{-4}$ emu whereas the value corrected for the diamagnetism is $M = 205 \times 10^{-4}$ emu. The same sample gave reproducible results during the whole course of the measurements (that is, over two weeks).

The first thing that needs to be discussed is our determination of the molecular composition. It is tempting to assume that the gold NPs are spherical, but this is a rather crude approximation (which could even be misleading; see Tables S3 and S4, Supporting Information). Metallic NPs are known to grow as polyhedrons,^{26,27} a real set of particles is therefore not composed of identical spheres but of various polyhedral clusters. TEM observations only give a 2D projection of the cluster and, given the resolution (1 Å at the best), what is measured is only the diameter of the triangular sphere of the polyhedron, yielding volume values that can be wrong by as much as 20% (see Table S4, Supporting Information). We have indexed a great number of polyhedrons and determined the number of gold atoms included in their volume (Table S3, Supporting Information). Considering only the most likely polyhedrons, an average value (Table S4, Supporting Information) of 256 gold atoms was determined; this value was then used as a starting point to determine the average surface coverage: particle formula and molecular weight: $\text{Au}_{256}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2)_2\text{S}_{16}$, $M_w = 151\,585$ g mol $^{-1}$, with a 41.56 dendron/dodecanethiol ratio. With this mode, the 97 thiol groups are arranged in a very compact manner at the surface of the particles ($A_{\text{thiol}} = S_{\text{particle}}/N_{\text{thiol}}$) with $A_{\text{thiol}} = 181\,105$ Å 2 . This value is low compared to the 21.4 Å 2 usually seen for alkythiols self-assembled on gold surfaces but larger than what has been reported for DTs on silver NPs using a spherical approximation for the shape of the particles¹⁰ still, one has to keep in mind that the “usual” value for the cross section of an alkyl chain comes from the studies of films on flat surfaces whereas here, the fact that the chains can also be grafted on the edges between the flat faces of the polyhedron introduces a bias to the calculation; there is actually more room, as if the surface of the particle were larger.

Let us now move in the phase diagram of (L-DT)-N. There is no surprise in the value of the melting point at negative temperatures and its hysteresis behavior. What is more surprising is the evolution of an isotropic liquid into an ordered cubic phase at 70–80 °C upon heating, the transition being fully reversible, except for some hysteresis in the transition temperature. This type of behavior termed “inverse melting” or “inverse freezing” has been observed in polymers, sulfidic compounds, high temperature superconductors, proteins, artificial films, liquid crystals, and metallic alloys.²⁸ Different kinds of phase transitions are included in this phenomenon, in particular, the solidification, that is, the appearance of an or-

dental phase from an isotropic liquid upon heating. In the field of liquid crystals, it is more precisely called the “re-entrance of the isotropic phase” and has been experimentally observed and theoretically explained.¹⁸ As a final comment on this subject we would like to point out that the slope of the DSC trace at this transition could simply mean that it is strongly second order (Fig. S8, Supporting Information). Our failing to more precisely give the transition temperature (251.896) comes from the fact that we detected it through the appearance of X-ray reflections, and this can only be done when a sizeable amount of material has already transitioned.

The third point to be discussed is the determination of the structure of the high temperature ordered phase. The four (hkl) reflections (values measured at 120 °C on cooling are considered in the discussion) can be indexed as $(hkl) = (100)$, (110) , (111) , and (200) of a primitive (P) cubic lattice ($a = 44.05$ Å and $V = 85,475$ Å³), as $(hkl) = (110)$, (200) , (211) , and (220) of a body centered (I) cubic lattice ($a = 62.2$ Å and $V = 241,760$ Å³), or as $(hkl) = (100)$, (200) , (220) , and (300) of a face centered (F) cubic cell ($a = 88.0$ Å and $V = 681,800$ Å³), for the latter both the (111) and (311) reflections are missing. Determining the exact space group with just these crystallographic data would be challenging, but we fortunately can cross-check it with other information and data. The detailed analysis is given in the Supporting Information, the conclusion being that the space group which is the most likely is $Im\bar{3}m$ (No. 229²²). In such a case, the molecule consists of the 3D packing of a single type of pseudospherical decorated NPs, one located at the corners and one at the centre of the cubic cell. The broad scattering, measured by using SAXS, corresponding to the molten organic coating, indicates the presence of a continuum between the isolated gold clusters. The structure of this cubic phase can thus be described by the space-filling polyhedron geometrical model.^{19–21} For the $Im\bar{3}m$ cubic space group, the Wigner-Seitz (or Voronoi) cell is the truncated octahedron, a semiregular Archimedean tridodecahedron formed by eight hexagonal and six square edge faces (Fig. 3).

These polyhedrons (not to be confused with the polyhedrons that form the gold cores) are arranged in such a way that a complete filling of the space is achieved, with one in the corner of the cubic cell, and one at the center. In these idealized structures, the centre of gravity of the polyhedron is occupied by the gold polyhedral nucleus, embedded in the molten dendritic chain continuum, the interface between each supermolecule being represented by the polyhedral surface (Fig. 3). Consequently, the $(L-101)$ N molecules have a diameter of 62.2 Å if one defines the diameter as the distance between opposite square faces, which implies a value of 26.7 Å for the thickness of the organic coating layer (see Section S1, Supporting Information).

As can be seen in Figure 4, $(L-101)$ -N molecules self-assemble quite nicely on the TEM grid. The samples were simply prepared by drop casting with a dilute solution in dichloromethane. Even though not perfect, the arrangement is good enough for two orders of peaks to be seen on the Fourier transform of the photograph.

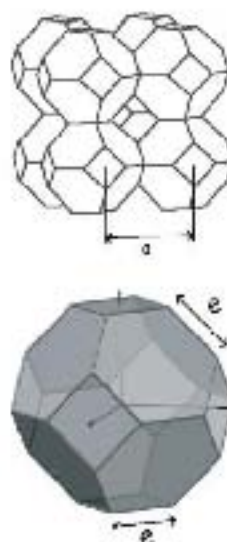


Figure 3. (top) Schematic representation of cubic lattice structure composed of truncated octahedrons. (bottom) The truncated octahedron, a semiregular Archimedean tridodecahedron, with $a = 2\sqrt{2}e$, $S = 12(e^2 + 8)e^2$, $V = 4/3(e^2 + 2e^2)$ face parameters of polyhedron edge.

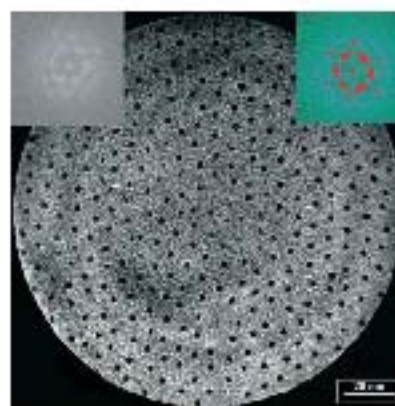


Figure 4. TEM micrograph image of $(L-101)$ N drop cast on a carbon coated microgrid. The upper left inset is the fast Fourier transform (FFT) of this image. The upper right inset is the 1D fast Fourier transform for better clarity.

The mean distance between first neighbors was found to be 76.113 Å, the mean distance between second neighbors being 137.132 Å. The distance of 16 Å between the metallic cores of the $(L-101)$ N molecules matches quite nicely the est.

mitted molecule diameter.¹³ A spontaneous regular organization of thiol-coated gold NPs on a substrate has already been reported,¹² the particles were nevertheless much larger (60 Å), and hence more regular. Our thiol-coated DTN molecules did not show such good quality ordering, as can be seen in Figure 5. The emergence of a short distance order can nevertheless be seen on the Fourier transform of the picture.

Finally, Figure 6 summarizes the most important results of the magnetic measurements; a more detailed analysis will be published elsewhere. The sample was found to be ferromagnetic at all temperatures, with open hysteresis cycles and an almost constant saturation moment. At 300 K, the saturation moment was $0.45 \mu_B$ (Boltz magnetic $9.27 \times 10^{21} \text{ A m}^2$) per particle, which makes it roughly $5.0 \times 10^{-4} \mu_B$ per functional group (alkylthiol or dendron) attached to the gold nanoparticle. These values compare well with values reported by another group for similar systems.¹⁴ The coercive field shows almost no variation between 1.8 K (120 Oe) and 380 K (120 Oe); the remanent magnetization varies from $0.27 \mu_B$ at 1.8 K to $0.14 \mu_B$ at 380 K. At the present time, the exact origin of these magnetic properties is still debated, some theoretical papers predicting that gold alone could become ferromagnetic below a certain cluster size, others claiming that the covalent grafting of thiols at the gold surface induces magnetism.

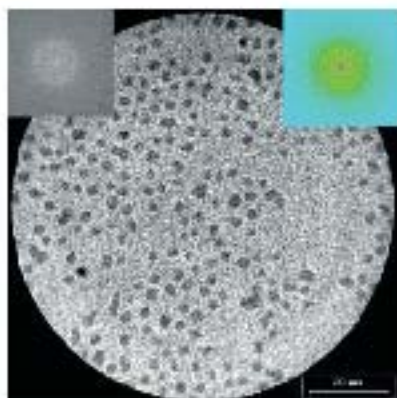


Figure 5. TEM micrograph image of DTN deposited on a surface-coated substrate. The upper left inset is the (1) of the image. The upper right inset is the FFT after digital processing for better clarity.

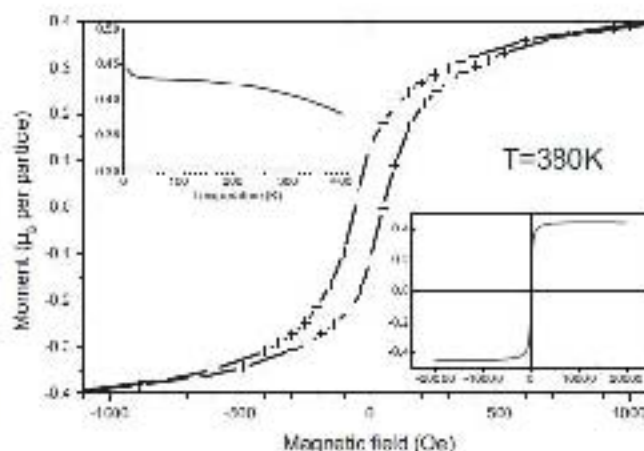


Figure 6. Magnetization versus field at 380 K, in the ordered phase (main graph), at low field values. Notice the open hysteresis cycle with a coercive field of ca. 10 Oe, and a remanent magnetization of ca. 0.14 μ_B per particle. The inset plot is the temperature dependence of the saturation moment as a function of temperature (ranging, between 0 and 400 K). The moment is almost constant throughout the whole temperature range. The inset inset is the full hysteresis cycle showing the saturation of the magnetization at high field values.

For the first time, we have reported the synthesis and characterization of dendrimer-coated gold NPs able to self-assemble on surfaces and in the bulk, with 2D and 3D positional order, respectively. These results open interesting perspectives in both the fields of dendrimers¹⁵ and metal-organic.¹⁶ The fact that these molecules are ferromagnetic between 1.8 and 400 K certainly opens up perspectives in the field of information storage. One might indeed be tempted to consider these new molecules as a room-temperature equivalent of the well-studied single-molecule magnets.¹⁷ Many questions raised by the present study now need to be addressed: Is it possible to increase the magnetic moment? What is the influence of the ordered phase on the magnetic properties? Are there intermolecular magnetic interactions? Amongst the numerous developments and studies that can be thought of it would also certainly be interesting to evaluate 2D assemblies of (L-DT)N in terms of magnetotransport.

Received: May 23, 2006
Revised: July 17, 2006

- [1] (a) P. V. Sherchakov, D. V. Talaga, N. A. Anisim, S. O'Brien, C. R. Murray, *Nature* **2004**, *430*, 45; (b) P. V. Sherchakov, D. V. Talaga, C. R. Murray, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2621.
- [2] (a) J. H. Y. Kw, A. H. Y. J. Kim, S. Y. Kim, *Chem. Commun.* **2005**, 300; (b) M. Yamada, T. Sato, M. Miyake, *Chem. Commun.* **2005**, 2265.
- [3] J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. T. Smith, D. L. Thornau, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2605.

- [14] A. Harada, H. Goto, M. A. Garcia, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 087201 and references therein.
- [15] a) I. Goh, G. H. Min, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1575; b) N. Kawano, G. Tokumoto, A. Kanazawa, Y. Izuka, *Chem. Commun.* **2006**, 2966.
- [16] S. Kawai, S. K. Tok, Y. Ishikawa, *Adv. Opt. Tech. Opt.* **2005**, *03*, 291.
- [17] H. Qi, A. Lipp, P. A. Hoyer, T. Högner, *J. Amer. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1200.
- [18] a) M. J. Thompson, J. E. Wilson, C. J. Phang, J. P. Harris, R. W. Vahedi, K. K. Clark, J. L. Landon, S. J. Green, J. J. Bouch, M. H. Wainil, D. L. Goff, M. D. Foster, R. D. Owen, R. W. Martin, *Liquidat* **1998**, *10*, 17; b) X. M. Liu, C. M. Swanson, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 10; c) R. L. S. Fernald, S. L. Soane, C. M. Swanson, S. J. Edwards, *Liquidat* **2002**, *14*, 701; d) S. L. V. Fernald, S. J. Soane, C. M. Swanson, S. J. Edwards, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 10; e) M. Sano, M. Watanabe, D. Kobayashi, J. Yoshida, R. Whitten, *Chem. Commun.* **1998**, 100.
- [19] Y. Yamamoto, H. Han, *Acc. Adv. Mater. Sci.* **2006**, *12*, 22.
- [20] a) J. A. Gonzalez-Morales, *Mater. Sci. Eng. Commun.* **1999**, *1*, 17; b) K. Chama, L. S. Baril, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 40; c) A. S. Bertoni, L. A. Curcio, *Chem. Phys. Chem.* **2000**, *1*, 1046.
- [21] a) B. Thorelli, D. Gatteschi, *Adv. Polym. Sci.* **1980**, *30*, 1; b) S. Fano, S. Barabang, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1095.
- [22] The TEM image can be deconvoluted as shown in Figure 5.
- [23] a) M. Sano, M. Watanabe, D. Kobayashi, J. J. Challa, R. Whitten, *Chem. Commun.* **1998**, 100; b) C. Barua, N. Chou, R. Harshbarger, M. A. H. Flynn, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1175.
- [24] M. C. Daniel, D. Avny, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 795.
- [25] a) A. LaParola, J. Ruiz, D. Avny, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 150; b) M. C. Daniel, M. L. J. Haro, S. Naito, J. C. Blau, D. Avny, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 207; c) B. V. Loh, E. C. Chou, J. B. Hall, W. M. Gilbert, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 508.
- [26] B. A. Krasov, S. Nielsen, J. Cornwell, D. Pizzoccheri, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6374 and references therein.
- [27] A. Uchida, L. Isaacs, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 10720, and references therein.
- [28] A theoretical paper predicts a crystalline isotropic phase under an electric field for a system of dipolar molecules, forming only linear (rod-like) rodlike states (A. E. Tazi, A. G. Vasilev, D. Stoyanov, *Soft. Matter* **2006**, *2*, 205). Our assumption is that the fluctuations in the rod-like states are small, a nearly spherical state and a more probable one. This prediction is particularly meaningful in our system because of the anisotropic dielectric constant and the dipolar moment. For a system made of polar spherical molecules could turn the possibility of the formation of rodlike structures.
- [29] a) G. Hama, A. Zana, *Soft Matter* **2005**, *1*, 16; b) L. van der Vort, *Colloid Polym. Sci.* **2005**, *283*, 200; c) <http://www.polymer-hub.com/abstract/2007/>.
- [30] a) D. Watanabe, S. Endo, *PNAS*, *USA* **1994**, *91*, 107; b) D. Watanabe, *The Solid State Physics Series*, Taylor & Francis, London, 1996; c) T. Aida, S. Watanabe, *The Physics of Fluids*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2000; d) T. T. Naylor, N. Ribeiro, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *78*, 101; e) I. Berg, B. Holmberg, C. Donkers, D. Goffin, B. Derriche, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6760.
- [31] There is an absorption between the two-rod situation and a rod structure in the TD spectrum and those measured in the bulk ($\approx 2.2 \times 10^{21}$ and $\approx 5.2 \times 10^{21}$ Å³). In the limit for all-rod chains are not uniaxially oriented but rather are in the high temperature cubic phase the interparticle distance is smaller than the rod length.
- [32] T. P. Nguyen, N. M. Liu, T. T. Nguyen, T. I. Corbett, T. A. Wilton, H. M. Lager, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 205.
- [33] E. Uchida, M. A. Garcia, E. Prasadakha, Ph.D. M. McNamee, D. Akimura, J. M. de la Fuente, J. Percec, A. Harada, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 177703.
- [34] C. R. Neikema, C. V. Moorehead, F. Vogli, *Resonance and Nonlinear Concepts, Spectroscopy and Applications*, 2073, Weinheim, 2004.
- [35] R. Durrant, D. Goffin, H. Douchaine, M. W. Stone, in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds. J. A. McCleverty, T. J. Meyers, Vol. 5, Elsevier, Oxford, UK, 2003, pp. 227-227).
- [36] D. Goshichi, R. Sano, *Japan Chem. Soc. Lett.* **1983**, 67, 50.
- [37] International Union for Crystallography (IUCr), *Acta Cryst.* **1992**, *48*, 901.

Bibliografia

- [1] G. Peltz, S. Diele and W. Weissflog, *Adv. Mater.*, 1999, 11, 707.
- [2] a) Y. Kinoshita, B. Park, H. Takezoe, T. Niori, J. Watanabe, *Langmuir* 1998, 14, 6256.
 b) L.M. Blinov, A.R. Geivandov, V.V. Lazarev, S.P. Palto, S.G. Yuding, G. Pelz, W. Weissflog, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 241913. c) G.J. Ashwell, M.A. Amiri, *J. Mater. Chem.*, 2002, 10, 2181. d) J.W. Baldwin, R.R. Amaresh, I.R. Peterson, W.J. Shumate, M.P. Cava, M.A. Amiri, R. Hamilton, G.J. Ashwell, R.M. Metzger, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106/47, 12158. e) L. Zou, J. Wang, V.J. Beleva, E.E. Kooijman, S.V. Primak, J. Risse, W. Weissflog, A. Jákli, E.K. Mann, *Langmuir*, 2004, 20, 2772. f) S. Henon, J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, 1991, 62, 936. g) D. Hönig, D.J. Möbius, *Phys. Chem.*, 1991, 95, 4590. h) J. Wang, L. Zou, A. Jákli, W. Weissflog, E.K. Mann, *Langmuir*, 2006, 22, 3198.
- [3] García-Vázquez, P., Morales-Saavedra, O. G., Pelzl, G. and Carreón-Castro, M. P., *Thin Solid Films*, 2009, 517, 1770.
- [4] a) J.R. Heath, Ch.M. Knobler and D.V. Leff, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 189. b) S. Huang, G. Tsutsui, H. Sakaue, S. Shingubara, and T. Takahagi, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2001, 19(1), 115. c) S. Huang, K. Minami, H. Sakaue, S. Shingubara, and T. Takahagi, *Langmuir* 2004, 20, 2274. d) S. Huang, G. Tsutsui, H. Sakaue, S. Shingubara, and T. Takahagi, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2001, 19(6), 2045. e) B. Lin, D.G. Schultz, X.M. Lin, D. Li, J. Gebhardt, M. Meron, P.J. Viccaro, *Thin Solid Films* 2007, 515, 5669. f) J.P. Bourgoin, Ch. Kergueris, E. Lefèvre, S. Palacin, *Thin Solid Films* 1998, 327, 515. g) X. Y. Chen, J. R. Li and L. Jiang, *Nanotechnology*, 2000, 11, 108. h) K. Ohno, K. Koh, Y. Tsujii, and T. Fukuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 2751. i) K.L. Genson, J. Holzmueller, Ch. Jiang, J. Xu, J.D. Gibson, E.R. Zubarev, and V. V. Tsukruk, *Langmuir* 2006, 22, 7011.
- [5] H.W. Kroto, J.R. Health, S.C. O'Brian, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature*, 1985, 318, 6042.
- [6] S. Iijima, *Nature*, 199, 56, 1354.
- [7] K.J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, U.S.A., 2001.
- [8] R.H.J. Hannink and A.J. Hill, *Nanostructure control of materials*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, 2006.
- [9] M.J. Schulz, A.D. Kelkar, and M.J. Sundaresan, *Nanoengineering of Structural, Functional, and Smart Materials*, Taylor & Francis, U.S.A., 2006.
- [10] a) I.W. Hamley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 1692. b) R.A.L. Jones, *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, 2002, c) R.A.L. Jones, *Faraday Discuss*, 2009, 143, 9.
- [11] J. C. Huie *Smart Mater. Struct.*, 2003, 12, 264-271.
- [12] R. Waser, *Nanoelectronics and Information Technology. Advanced Electronic Materials and Novel Devices*, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Germany 2005.
- [13] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self Assembly*, Academic Press, Inc, U.S.A, 1991.
- [14] M. Rosoff, *Nano-Surface Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., U.S.A., 2002.
- [15] A. Ulman *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self Assembly*, Academic Press, Inc., U.S.A., 1991.
- [16] P. Dynarowicz-Łątka, A. Dhanabalan, O. Oliveira Jr., *Advances In Colloid and Interface Science*, 2001, 91, 221-293.
- [17] D. Myers, *Surfaces, Interfaces and Colloids, Principles and Applications*, Wiley-VCH, U.S.A., 1999.
- [18] K. Kolasinski, *Surface Science, Foundations of Catalysis and Nanoscience*, John Wiley & Sons, LTD, England, 2002.
- [19] A.W. Adamson and A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley, New York, 1997.

- [20] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, U.S.A., 1990.
- [21] D. Bertrand, S. Buathong, I. Bury and D. Guillon, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 1495.
- [22] P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, Great Britain, 1997.
- [23] I. Bury, Thèse: *Conception et synthèse de dendrimères séquencés de type Janus – Etude de leur organisation supramoléculaire*, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, 2004.
- [24] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 1485.
- [25] M. Hird and K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1998, 323, 1.
- [26] C. Tschierske, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, 2001, 97, 191.
- [27] R.A. Reddy and C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 907.
- [28] H. Takezoe, K. Kishikawa and E. Gorecka, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 2412.
- [29] H.-T. Nguyen, C. Destrade and J. Malthête, *Adv. Mater.*, 1997, 9, 375.
- [30] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 2161.
- [31] M. Lee and Y.-S. Yoo, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 2161.
- [32] C.T. Imrie, *Struct. Bonding*, 1999, 95, 149.
- [33] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1231.
- [34] J. Etxebarria and M. Blanca Ros, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 2919.
- [35] D. M. Walba, *Top. Stereochem.*, 2003, 24, 457; b) M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. De la Fuente and C. L. Folcia, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 5093; R. Amaranatha Reddy and C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 907; H. Takezoe and Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, 45, 597; G. Pelzl and W. Weissflog, *Thermotropic Liquid Crystals. Recent Advances*, ed. A. Ramamoorthy, Springer, The Netherlands, 2007; A. Jákli, C. Bailey and J. Harden, *Thermotropic Liquid Crystals. Recent Advances*, ed. A. Ramamoorthy, Springer, The Netherlands, 2007.
- [36] M. Nakata, D. R. Link, F. Araoka, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe, *Liq. Cryst.*, 2001, 28, 1301.
- [37] A. Jakli, S. Rauch, D. Lotzsch and G. Heppke, *Phys. Rev. E*, 1998, 57, 6737.
- [38] a) L. Zou, J. Wang, V. J. Beleva, E. E. Kooijman, S. V. Primak, J. Risse, W. Weissflog, A. Jákli and E. K. Mann, *Langmuir*, 2004, 20, 2772; b) A. R. Geivandov, S. P. Alto, S. G. Yudin, L. M. Blinov, G. Pelzl and W. Weissflog, *Ferroelectrics*, 2006, 344, 3.
- [39] A. Jákli, L. C. Chien, D. Krüerke, H. Sawade and G. Heppke, *Liq. Cryst.*, 2002, 29, 377.
- [40] A. Jákli, *Liq. Cryst. Today*, 2002, 11, 1.
- [41] F. Kentischer, R. Macdonald, P. Warnik and G. Heppke, *Liq. Cryst.*, 1998, 25, 341.
- [42] S.-W. Choi, Y. Kinoshita, B. Park, H. Takezoe, T. Niori and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37, 3408.
- [43] R. Macdonald, F. Kentischer, P. Warnick and G. Heppke, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81, 4408.
- [44] H. Kitzerow and C. Bahr, *Chirality in Liquid Crystals* Springer, New York, 2001; A. D. Ford, S. M. Morris and H. J. Coles, *Mater. Today*, 2006, 36, 7; S. J. Woltman, G. D. Jay and G. P. Crawford, *Liquid Crystals. Frontiers in Biomedical Applications* World Scientific, New Kersey, 2007.
- [45] F. Araoka, Y. Takanishi, H. Takezoe, A. Kim, B. Park and J. W. Wu, *J. Opt. Soc. Am. B*, 2003, 20, 314; E. Gorecka, M. Cepic, J. Mieczkowski, M. Nakata, H. Takezoe and B. Zeks, *Phys. Rev. E*, 2003, 67, 061704; J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, N. Gimeno and M. B. Ros, *Phys. Rev. E*, 2003, 68, 011707; M. Nakata, Y. Takanishi, J. Watanabe and H. Takezoe, *Phys. Rev. E*, 2003, 68, 041710; F. Araoka, N. Y. Ha, Y. Kinoshita, B. Park, J. W. Wu and H. Takezoe, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94, 137801; C. V. Yelamaggad, I. S. Shashikala, G. Liao, D. S. Shankar Rao, S. K. Prasad, Q. Li and A. Jákli, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 6100.
- [46] H. Kikiuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kahiya, *Nat. Mater.*, 2002, 1, 64; W. Cao, A. Minoz, P. Palffy-Muholay and B. Taheri, *Nat. Mater.*, 2002, 1, 111; P.

- Palfy-Muholay, W. Cao, M. Moreira, B. Taheri and A. Muñoz, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 2006, 364, 2747.
- [47] N. A. Kotov, *Nanoparticles Assemblies and Superstructures*, Taylor & Francis, U.S.A., 2006.
- [48] M.C. Daniel and D. Astruc., *Chem Rev.*, 2004, 104, 293.
- [49] G. Schmid, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 1709.
- [50] G. Schmid, L.F. Chi, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 515.
- [51] D. Bethell, M. Brust, D.J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 409, 137.
- [52] M. Brust, C.J. Kiley, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2002, 202, 175.
- [53] E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C.B. Murray, *Nature* 2006, 439, 55; E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, C.B. Murray, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 3620.
- [54] I. In, Y.-W. Jun, Y.J. Kim, S.Y. Kim, *Chem. Commun.* 2005, 800; M. Yamada, Z. Shen, M. Miyake, *Chem. Commun.* 2006, 2569.
- [55] J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* 2006, 18, 2505.
- [56] A. Hernando, P. Crespo, M. A. García, *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96, 057 206.
- [57] A.M. Jackson, J.W. Myerson and F. Stellacci, *Nature Materials*, 2004, 3, 330.
- [58] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 801.
- [59] A.C. Templaton, M.P. Wuelfing and R.W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 27.
- [60] A.P. Alivisatos, *Science*, 1996, 271, 933.
- [61] M.C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 293.
- [62] M. E. García, L. A. Baker, R. M. Crooks, *Anal. Chem.*, 1999, 71, 256.
- [63] K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, and K. Torigoe, *Langmuir*, 1998, 14, 3157.
- [64] L. Balogh, D.A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 7355.
- [65] Y.A. Wang, J.J. Li, H. Y. Chen, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 2293.
- [66] W. H. Guo, J. J. Li, Y.A. Wang and G. X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 3901.
- [67] S. Nakao, K. Torigoe, K. Kon-No, T. Yonezawa, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 12097.
- [68] M. K. Kim, Y. M. Jeon, W. S. Jeon, H. J. Kim, S. G. Hong, C. G. Park, and K. Kim, *Chem. Commun.*, 2001, 667.
- [69] R. Y. Wang, J. Yang, Z. P. Zheng, M. D. Carducci, J. Jiao, S. Seraphin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40, 549.
- [70] V. Chechik, R. M. Crooks, *Langmuir* 1999, 15, 6364-6369.
- [71] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 293-346.
- [72] H. Takezoe, Y. Takanishi, *Jap. J. Appl. Phys.*, 2006, 45, 597.
- [73] H. S. Nalwa, T. Watanabe, S. Miyata, *Adv. Mater.*, 1995, 7, 754.
- [74] O. G. Morales-Saavedra, A. Jákli, G. Heppke, H. J. Eichler, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 2006, 15, 287.
- [75] M. W. Schröder, G. Pelz, U. Donemann, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, 2004, 31, 633.
- [76] B. Donnio, P. García-Vázquez, J.L. Gallani, D. Guillon, and E. Terazzi, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 3534.
- [77] B. Donnio, D. Guillon, *Adv. Polym. Sci.*, 2006, 45, 201.
- [78] N. Duff., J. Wang., E. K. Mann, D. J. Lacks, *Langmuir*, 2006, 22, 9085.
- [79] A. Leray, D. Rouède, C. Odin, Y. Le grand, O. Mongin, M. Blanchard-Desce, *Opt. Commun.*, 2005, 213, 247.
- [80] Leray, A., Leroy, L., Le Grand, Y., Odin, C., Renault, A., Vié, V., Rouède, D., Mallegol, T., Mongin, O., Werts, M. H. W., Blanchard-Desce, M., *Langmuir*, 2004, 20, 8165.
- [81] P. N. Prasad, D. J. Williams. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. Wiley Interscience, New York, 1991.
- [82] H. S. Nalwa, S. Miyata. *Nonlinear optics of Organic Molecules and polymers*. (CRC Press, Boca Raton Florida, 1997).
- [83] S. Schrader, V. Zauls, B. Dietzel, C. Fluerau, D. Prescher, J. Reiche, H. Motschmann, L. Brehmer, *Mater. Sci. Eng.*, 1999, C 8/9, 527.

- [84] S.G. Davis, M.E.C Polywka, T. Richardson, G.G. Roberts, Br. Patent. No. 8717566, 1988.
- [85] G. Decher, B. Tieke, G. Bosshard, P. Gunter, *Ferroelectrics*, 1989, 91, 193.
- [86] E. Rivera, M.D.P. Carreón-Castro, L. Rodríguez, G. Cedillo, S. Fomine, O.G. Morales-Saavedra, *J. Dyes Pigment.*, 2007, 74/2, 396.
- [87] Y. Tang, Y.Wang, G.Wang, H.Wang, L.Wang, D. Yan, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108/34, 12921.
- [88] I. Robinson, J.-R. Sambles, N.A. Cade, *Thin Solid Films*, 1989, 178, 125.
- [89] O.G. Morales-Saavedra, M. Bulat, S. Rauch, G. Heppke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004 413, 607.
- [90] J. Ortega, N. Pereda, C.L. Folcia, J. Etxebarra, M.B. Ros, *Phys. Rev.*, 2000, E 63, 011702.
- [91] a) K. Ohno, K. Koh, Y. Tsujii, and T. Fukuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 2751.
b) K.L. Genson, J. Holzmueller, Ch. Jiang, J. Xu, J.D. Gibson, E.R. Zubarev, and V. V. Tsukruk, *Langmuir* 2006, 22, 7011.
- [92] Corn R.M., Higgins D.A., *Chem. Rev.* 1994, 94, 107.
- [93] S. R. Marder, *Chem. Commun.*, 2006, 131–134.
- [94] S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.*, 1993, 5, 804.
- [95] T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 155.
- [96] R. Dorn, D. Baumns, P. Kersten, R. Regener, *Adv. Mater.*, 1992, 4, 460.
- [97] A. N. Rashid, C. Erny, P. Günter, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 2024.
- [98] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, 1962, 8, 21.
- [99] I. Bury, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 8396.
- [100] S. V. Aathimanikandan, B. S. Sandanaraj, C. G. Arges, C. J. Bardeen, S. Thayumanavan, *Org. Lett.k*, 2005, 7, 2809.
- [101] M. C. Daniel, M. C. J. Ruiz, S. Nlate, J. C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 2617.
- [102] X. M. Lin, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde, *Journal of Nanoparticle Research*, 2000, 2, 157.
- [103] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde, *Langmuir*, 2002, 18, 7515.
- [104] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 1992.
- [105] F. Kajzar, J. D. Swalen (Eds.), *Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics*, Gordon and Breach Publishers, San Jose, 1996.
- [106] S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky, *Materials for nonlinear optics, chemical perspectives*, ACS Symposium series 455, American Chemical Society, Washington, D. C., 1991.