

Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Orgánica y
Química Física



*Estudio de moléculas con potenciales
aplicaciones en la obtención de electrodos
modificados y óptica no lineal utilizando
la técnica LB*

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias

Sección Químicas por

SANTIAGO MARTIN SOLANS

ZARAGOZA, MARZO DE 2005

M^a CARMEN LOPEZ MONTANYA y **PILAR CEA MINGUEZA**, Profesoras
Titulares de Química Física del Departamento de Química Orgánica-Química Física de
la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza

CERTIFICAN:

Que la presente memoria experimental titulada: **“Estudio de moléculas con potenciales aplicaciones en la obtención de electrodos modificados y óptica no lineal utilizando la técnica LB”** ha sido realizada bajo nuestra dirección, por el licenciado en Químicas **D. Santiago Martín Soláns** en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica-Química Física, Área de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, por lo que, hallándose concluida, autorizamos su presentación a fin de que pueda ser juzgada por el tribunal correspondiente.

Y, para que así conste, extendemos y firmamos la presente
Certificación en Zaragoza a **22 de Marzo de 2005**.

Fdo.: M^a Carmen López Montanya

Fdo.: Pilar Cea Mingueza

Índice

<i>Introducción</i>	I
<i>Capítulo I: La técnica de Langmuir-Blodgett</i>	1
<i>I.1. Antecedentes históricos</i>	3
<i>I.2. Métodos de preparación y estudio de las monocapas de Langmuir</i>	7
I.2.1. Moléculas utilizadas en la técnica de Langmuir-Blodgett y métodos alternativos	7
I.2.2. Isotermas presión superficial-área por molécula (π -A)	9
I.2.3. Isotermas potencial superficial-área por molécula (ΔV -A)	16
I.2.4. Monocapas ionizadas	17
I.2.5. Monocapas mixtas	20
<i>I.3. Películas de Langmuir-Blodgett</i>	23
I.3.1. Mecanismos de transferencia	23
I.3.2. Influencia de diferentes factores en el proceso de transferencia	28
<i>I.4. Caracterización de las monocapas de Langmuir y las películas LB</i>	29
I.4.1. Potencial de superficie	31
I.4.2. Microscopia de ángulo Brewster (BAM)	33
I.4.3. Espectroscopia de reflexión	34
I.4.3.1. Polarización de una banda de absorción	36
I.4.3.2. Factor de orientación en la interfase aire-agua	37
I.4.3.3. Definición de la fuerza del oscilador aparente en la interfase aire-agua	38
I.4.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)	39
I.4.5. Voltametría cíclica (VC)	42
<i>I.5. Bibliografía</i>	46

Capítulo II: Aplicaciones de las películas LB	55
II.1. Electrodos modificados químicamente (EMQ)	60
II.1.1. Tipos de sustratos	64
II.1.2. Clasificación de los EMQ en función de la interacción sustrato-recubrimiento	65
II.1.3. Métodos usados en la fabricación de un EMQ	67
II.1.4. Viológenos y TCNQ: su posible uso como EMQ	70
II.1.4.1. Viológenos	70
II.1.4.2. TCNQ	75
II.1.4.3. Viológeno/TCNQ	79
II.2. Óptica no lineal (ONL)	81
II.2.1. Derivados del estilbena	84
II.3. Bibliografía	86
Capítulo III: Parte experimental	103
III.1. El laboratorio	105
III.2. Formación y caracterización de monocapas en la interfase aire-agua	107
III.2.1. Las cubas de Langmuir	107
III.2.2. Isotermas presión superficial-área por molécula (π -A)	109
III.2.3. Potencial superficial (ΔV)	111
III.2.4. Espectroscopia de reflexión	112
III.2.5. Microscopia de ángulo Brewster (mini-BAM)	113
III.3. Formación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett	115
III.3.1. Transferencia de la monocapa sobre diferentes sustratos sólidos	115
III.3.2. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible	116
III.3.3. Espectroscopia de infrarrojo	117
III.3.4. Microscopia electrónica de barrido	117
III.3.5. Microscopia de fuerza atómica	118
III.3.6. Electroquímica: Voltametría cíclica (VC)	118
III.4. Productos químicos	120
III.5. Bibliografía	121

Capítulo IV: Estudio de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett formadas por un viológeno y una sal de TCNQ	123
IV.1. Introducción	125
IV.2. Películas híbridas viológeno/TCNQ	129
IV.2.1. Presentación de las moléculas	129
IV.2.2. Películas de Langmuir de viológeno sobre una subfase acuosa de LiTCNQ	131
IV.2.2.1. Isotermas presión superficial-área por molécula (π -A)	132
IV.2.2.2. Isotermas potencial superficial-área por molécula (ΔV -A)	141
IV.2.2.3. Espectroscopia de reflexión	143
IV.2.2.4. Microscopia de ángulo Brewster (mini-BAM)	163
IV.2.3. Películas híbridas LB viológeno/TCNQ	168
IV.2.3.1. Espectroscopia ultravioleta-visible	169
IV.2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo	174
IV.2.3.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	177
IV.2.3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)	182
IV.2.3.5. Voltametría cíclica (VC)	187
IV.3. Películas híbridas viológeno/TCNQ_{mix}: influencia del contraión	203
IV.3.1. Monocapas de viológeno sobre una subfase acuosa de TCNQ _{mix}	204
IV.3.1.1. Isotermas presión superficial-área por molécula (π -A)	205
IV.3.1.2. Isotermas potencial superficial-área por molécula (ΔV -A)	208
IV.3.1.3. Espectroscopia de reflexión	209
IV.3.1.4. Microscopia de ángulo Brewster (mini-BAM)	216
IV.3.2. Películas híbridas LB incorporando viológeno y TCNQ _{mix}	218
IV.3.2.1. Espectroscopia ultravioleta-visible	219
IV.3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo	221
IV.3.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	223
IV.3.2.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)	226
IV.3.2.5. Voltametría cíclica (VC)	229
IV.4. Recapitulación	246
IV.5. Bibliografía	249

Capítulo V: Estudio de monocapas y películas LB mixtas	
DOCANS/BA	257
V.1. Introducción	259
V.2. Monocapas y películas LB mixtas DOCANS/BA	261
V.2.1. Presentación de la molécula	261
V.2.2. Monocapas de DOCANS y monocapas mixtas DOCANS/BA	263
V.2.2.1. Isotermas presión superficial-área por molécula (π -A)	263
V.2.2.2. Microscopia de ángulo Brewster (mini-BAM)	266
V.2.3. Películas mixtas LB DOCANS/BA	271
V.2.3.1. Espectroscopia ultravioleta-visible	272
V.2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo	276
V.2.3.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	279
V.2.3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)	282
V.3. Recapitulación	288
V.4. Bibliografía	292
Conclusiones	297

Introducción

Ante el primer folio en blanco de esta memoria no puedo menos que recordar la primera vez que me asignaron un tema, una técnica, y el resultado... una tesis doctoral.

Esos puntos suspensivos son más de cuatro años de trabajo durante los cuales el tema se fue desarrollando, las técnicas ampliando y los objetivos cumpliendo. Las páginas de esta memoria llevan implícitas las horas dedicadas, las dudas que te atenazan, y las resoluciones tomadas. Si hoy fuera ayer, estas páginas serían, mejores o no, distintas, como diferente tendrá que ser, a partir de hoy, mi actividad investigadora. Esta memoria me abre la puerta, pero yo tengo que atravesarla, y en estos momentos, ilusionado, expectante, tan solo puedo entrever el futuro complejo de un investigador.

La posibilidad de organizar, ensamblar y construir edificios moleculares con distintas propiedades que más pronto o más tarde van a tener, o ya tienen, una aplicación tecnológica revolucionaria, fue un aliciente más para comenzar con entusiasmo este tema de investigación.

La línea de investigación en la que se engloba el trabajo presentado en esta memoria fue iniciada por nuestro grupo hace unos diez años a raíz de la estancia de la Dra. M^a Carmen López, directora de esta Tesis, en la École Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux. Ella y la Dra. Pilar Cea, mi otra directora de tesis dirigidas y alentadas por el Dr. Félix Royo, adquirieron los conocimientos y desarrollaron el equipamiento inicial necesario para construir monocapas de Langmuir y películas LB. Desde estos primeros pasos, sucesivos profesores y

becarios hemos realizado estancias en distintas universidades y centros de investigación con el propósito de añadir nuevos conocimientos, aprender nuevas técnicas y observar el trabajo realizado en estos lugares. Yo mismo, he realizado dos estancias en el Max-Planck-Institut de Göttingen, Alemania, bajo la tutela del Prof. Dr. Dietmar Möbius y he establecido contacto con otros doctorandos que trabajan sobre este tema.

En esta tesis se presenta un estudio de monocapas ionizadas de una biperidina disustituida (viológeno) en la interfase aire-agua y, mediante la apropiada modificación de la subfase con la introducción de un anión orgánico, la preparación de películas híbridas de Langmuir-Blodgett conteniendo tanto el dicatión electroactivo (viológeno) como aniones orgánicos (iones de tetracianoquinodimetano o TCNQ). Ambas sustancias han sido ampliamente estudiadas por separado en la preparación de sólidos bidimensionales debido a sus interesantes propiedades ópticas, electroquímicas y conductoras que pueden verse potenciadas al disponer estos materiales en forma de películas ultradelgadas. Antes de mi incorporación al grupo Platón, algunos miembros de este equipo habían hecho ya alguna incursión en el estudio de películas LB de viológenos y el Dr. Carlos Lafuente durante su estancia en Bordeaux coincidió con colaboradores de la Dra Ballester, que trabaja en la síntesis y ordenación en capas finas de derivados del TCNQ. Todo ello nos llevó a la interesante idea de ¿qué pasa si mezclamos el viológeno y el TCNQ? ¿cómo se modificará el comportamiento electroquímico del viológeno? ¿y las propiedades del TCNQ?. Buceando en la bibliografía nos percatamos de que en los años setenta y ochenta varios grupos de investigadores habían estudiado sales y complejos de tetracianoquinodimetanuro de biperidilo obteniendo compuestos con interesantes propiedades. A pesar de ello, las investigaciones de estas sales en películas de Langmuir-Blodgett eran escasísimas,

habiendo localizado únicamente un escueto artículo del año 1996 sobre un complejo de viológeno-TCNQ dispersado sobre una subfase acuosa que formaba monocapas de Langmuir. A la vista de todo ello decidimos encaminar mi tesis doctoral al estudio de monocapas de Langmuir de un viológeno sobre subfases conteniendo TCNQ y su transferencia sobre sustratos sólidos, con vistas a sus posibles aplicaciones. El viológeno empleado es un compuesto suministrado por la casa Aldrich, que además de tener la ventaja de ser comercial, reúne los requisitos necesarios para formar, a priori, auténticas monocapas de Langmuir. Entre las metas que nos marcamos al comienzo de este trabajo se incluyen una serie de objetivos específicos como son:

- Analizar el comportamiento de monocapas de viológeno sobre subfases de distinta concentración conteniendo sales de TCNQ.
- Buscar las mejores condiciones (concentración y volumen de la disolución a dispersar, condiciones de dispersión, concentración de la subfase, velocidad de compresión, etc.) para la obtención de monocapas homogéneas y estables.
- A partir de los datos proporcionados por las distintas técnicas de caracterización utilizadas, obtener información útil desde el punto de vista teórico para la comprensión de fenómenos superficiales. Con ello, haremos nuestra pequeña aportación para poder controlar el proceso de ordenamiento de las moléculas estudiando qué factores condicionan la arquitectura final de las películas.
- Transferir las monocapas de Langmuir sobre sustratos sólidos de modo que se deposite sobre éstos no sólo la molécula superficialmente activa, viológeno, sino también los aniones de TCNQ necesarios para mantener la electroneutralidad del sistema, formando así películas híbridas.

- Determinar el grado de orden y arquitectura de estas películas y analizar sus propiedades electroquímicas con vistas a sus posibles aplicaciones, quizás en la modificación de electrodos modificados. Atendiendo a estas propiedades veremos qué efecto tiene la inserción del TCNQ en las películas LB del viológeno y las ventajas y/o inconvenientes que ésta puede tener en función de la aplicación deseada. Desde el punto de vista químico-físico esperamos que este trabajo pueda aportar nuevos datos que ayuden a interpretar mejor el comportamiento electroquímico de los viológenos organizados en películas LB.

Una vez completado este estudio decidimos emprender camino hacia un nuevo proyecto, con miras hacia el futuro, que es el empleo de la técnica LB para el ensamblaje de materiales que pueden tener aplicaciones en óptica no lineal. La técnica LB resulta especialmente atractiva a químicos, físicos, e ingenieros moleculares que trabajan en el campo de la óptica no lineal dado que, por una parte, permite la obtención de películas no centrosimétricas (condición necesaria para la generación de segundos armónicos) y, por otra parte, da lugar a estructuras moleculares con una mayor densidad y una orientación de los cromóforos más favorable en comparación con otros métodos. Los objetivos primordiales de este estudio son:

- Iniciarnos en la preparación de películas de Langmuir de materiales apropiados para óptica no lineal teniendo en cuenta que la mayor parte de estos compuestos (estilbenos, azobencenos, materiales poliméricos, ...) son bastante problemáticos a la hora de preparar auténticas monocapas debido a su fuerte tendencia a asociarse formando microcristales en lugar de películas de espesor molecular.

- Transferir esas monocapas sobre sustratos sólidos determinando el tipo y la relación de transferencia, analizando como el proceso de ordenamiento de estos materiales puede condicionar la arquitectura de las películas que, en el caso de óptica no lineal, será determinante en sus propiedades macroscópicas.
- Humildemente pretendemos que esta tesis doctoral abra el camino, en nuestro laboratorio, a trabajos mucho más amplios con materiales aptos para ONL.

Además de estos objetivos específicos, a lo largo de estos años, hemos intentado alcanzar otras metas de carácter más genérico que, por un lado, han contribuido a ampliar mi formación como químico y, por el otro, constituyen una aportación de la que yo mismo y otros miembros del grupo nos podremos beneficiar en nuestra investigación futura. Me refiero a la puesta en marcha de nuevos equipos como el mini-BAM o el espectrofotómetro de reflexión, así como la ampliación del número de técnicas de caracterización empleadas (potencial superficial y AFM).

Esta memoria se ha estructurado en seis capítulos:

En el **capítulo I** se ha realizado una revisión de la técnica de Langmuir-Blodgett, así como de los fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización utilizadas por vez primera en nuestro grupo de investigación. Asimismo, se consignan diversos libros y artículos que permiten profundizar en aquellos aspectos que pudieran ser de interés y que, por quedar fuera de los objetivos de esta memoria, no han sido tratados con la suficiente profundidad.

En el **capítulo II** se procede a una revisión de dos de las posibles aplicaciones de las películas LB obtenidas en el trabajo aquí presentado: la preparación de electrodos

modificados químicamente y óptica no lineal. Se ha considerado interesante la inclusión de este capítulo dado que en la parte experimental de este trabajo se pretende potenciar las propiedades quimicofísicas de las películas LB obtenidas con vistas a su posible aplicación dentro de estos dos campos.

En el **capítulo III** se describen los dispositivos experimentales utilizados para la elaboración de esta memoria.

En el **capítulo IV** se detalla el estudio y caracterización de un viológeno en monocapas y en películas LB utilizando subfases que contienen sales de TCNQ. Las películas LB obtenidas pueden tener aplicaciones prácticas como electrodos modificados químicamente y como conductores orgánicos por lo que también se han analizado sus propiedades electroquímicas mediante voltametría cíclica.

El **capítulo V** muestra el estudio y caracterización de un derivado del estilbena en monocapas y en películas LB en vistas a potenciar su posible aplicación en óptica no lineal.

Finalmente, se presentan las **conclusiones** más relevantes obtenidas en función de los objetivos fijados.

Capítulo I:

La técnica de Langmuir-Blodgett

*“Un camino de mil millas
comienza con un paso”*

Benjamin Franklin

La técnica de Langmuir-Blodgett

I.1. Antecedentes históricos

La posibilidad de manipular y ordenar la materia molécula a molécula ha supuesto una auténtica revolución científica y tecnológica en las últimas dos décadas y el nacimiento de dos nuevas disciplinas, la “nanociencia” y la “nanotecnología”. La técnica de Langmuir-Blodgett se incluye dentro de los modernos y sofisticados métodos que permiten esa manipulación molécula a molécula y el interés de químicos, físicos, ingenieros, farmacéuticos, biólogos y médicos por sus potenciales aplicaciones en áreas tan diversas como la síntesis, el análisis, la obtención de conductores y superconductores, elaboración de sensores moleculares y biosensores, electrodos modificados, preparación de “chips”, inteligencia artificial, almacenes de memoria, dispositivos electroluminiscentes, diseño de pequeños robots capaces de viajar en la sangre de forma inteligente transportando medicamentos, simulación de membranas biológicas, y un largo etcétera, ha supuesto un crecimiento espectacular del número de trabajos y estudios publicados que hacen uso de esta técnica. Sin embargo, aunque este sea un tema de rabiosa actualidad, sus orígenes no son tan recientes y lo cierto es que el estudio de fenómenos relacionados con la formación de películas ultradelgadas sobre la superficie de un líquido se remonta a la antigüedad. Por ello vamos a comenzar este capítulo dando un muy breve paseo por la historia, subrayando los acontecimientos más relevantes que han dado lugar a lo que hoy se conoce como técnica de Langmuir-Blodgett. Una completa e interesante

recesión histórica de este tema puede encontrarse en el discurso de ingreso, como académico de número en la Real Academia de Farmacia, del Excmo. Sr. D. José Miñones Trillo¹.

De acuerdo con Tabor,² la referencia escrita más antigua de que se tiene noticia acerca de la extensión del aceite sobre agua figura en el código de Hammurabi (siglo XVIII antes de Cristo). En aquella época los babilonios derramaban aceite sobre el agua para predecir el futuro, adivinar el éxito de las batallas o profetizar el curso de las enfermedades, práctica que también fue adoptada por los griegos.

Por otro lado, el efecto que tiene el aceite sobre el mar embravecido, amortiguando y calmando las olas, ya fue observado por los antiguos marineros y descrito por Plutarco, Aristóteles y Plinio, aunque no fue analizado desde un punto de vista científico; hubo que esperar hasta finales del siglo XVIII para la primera interpretación con base científica de este fenómeno, debida a Benjamin Franklin³. Éste, después de observar durante un viaje la calma que produjo en el oleaje el aceite derramado por un barco, quiso comprobar por sí mismo tan sorprendente efecto, esparciendo sobre un lago de la ciudad de Londres una cucharadita de aceite. Observó que el aceite derramado producía una calma instantánea en toda una superficie de varias yardas cuadradas. En 1774 expuso estos hechos ante la Royal Society y emitió su teoría al respecto, según la cual el aceite lubrica la superficie del agua de tal manera que el viento es incapaz de provocar la formación de un fuerte oleaje tal y como sucede con una superficie limpia.

Estos estudios estimularon a otros científicos a investigar de manera más profunda en este nuevo campo. Tal fue el caso de John Shields^{4, 5} y Aitken⁶ quienes realizaron un exhaustivo análisis del efecto calmante del aceite sobre el agua, o Lord Rayleigh quien publicó varios artículos⁷⁻¹¹ relacionados con los fenómenos superficiales y entre los que podemos destacar la reducción de la tensión superficial

del agua cuando en ella se ha dispersado una película superficial de aceite. A pesar de que Rayleigh estaba convencido de que la película de aceite derramada sobre el agua se extendía hasta poseer el espesor de una sola molécula no encontró ningún método adecuado para realizar tal medida. Fue Agnes Pockels quien, a finales del siglo XIX, ideó un sencillo instrumento con el que obtuvo las primeras isotermas presión-área, tan conocidas hoy en día en la investigación de monocapas^{12, 13}. Este dispositivo, que más tarde constituiría el modelo de la moderna balanza de Langmuir, constaba de una lámina delgada dispuesta transversalmente sobre los bordes de una cubeta rectangular que podía deslizarse sobre la superficie del agua variando de esta forma el área ocupada por la monocapa y, así, obtener medidas cuantitativas. A medida que la película se comprimía, Pockels determinaba la tensión superficial usando un botón a modo de balanza de Nöuy. Rayleigh reconoció la importancia de los resultados obtenidos por Pockels y éstos fueron publicados por recomendación suya en *Nature*¹⁴.

A partir de entonces, la investigación llevada a cabo en el campo de las monocapas aumentó considerablemente, aun a pesar de que muchos autores eran reacios a aceptar el carácter monomolecular de las mismas. En este sentido, cabe destacar las aportaciones de Devaux,¹⁵ quien confirmó los resultados obtenidos por Rayleigh y demostró que las películas se comportaban a veces como sólidos y a veces como fluidos, y de Hardy,¹⁶ quien comprobó que las moléculas sin grupos funcionales polares no se extienden sobre la superficie del agua. Pero el paso definitivo en el desarrollo de la técnica LB fue dado por Irving Langmuir, merecedor del Premio Nobel de Química en 1932 por su trabajo dentro de la Química de Superficies¹⁷. Langmuir confirmó¹⁸ que las películas de moléculas anfifílicas esparcidas sobre superficies acuosas, **películas de Langmuir**, poseían el espesor de una capa monomolecular y que las moléculas se orientaban en la superficie acuosa

con el grupo polar en la misma y las cadenas no polares dirigidas casi verticalmente fuera de la superficie. Además, sus experiencias evidenciaron la existencia de fuerzas de corto alcance y permitieron establecer las bases para saber qué moléculas forman buenas monocapas y cuáles no.

Otro hecho fundamental para el desarrollo de esta técnica fue la publicación en 1935 de un trabajo de Katharine Blodgett, quien trabajaba con Langmuir, donde se describía la transferencia de monocapas de ácidos grasos desde la superficie acuosa a soportes sólidos¹⁹ dando lugar a las denominadas **películas de Langmuir-Blodgett**.

La década de los 30 y hasta el término de la Segunda Guerra Mundial fue una época muy productiva en la investigación sobre las monocapas, siendo muy numerosos los trabajos publicados y los investigadores que centraron sus estudios en esta técnica, entre los que podemos citar a Harkins, Rideal, Schulman, Adam, Devaux, Dervichian, y Frumkin. Sin embargo, la postguerra fue una época dura, que supuso dejar de lado muchas investigaciones en química básica y no es hasta mediados de los años sesenta cuando se retoma el interés por las películas de Langmuir y de Langmuir-Blodgett gracias a Hans Kuhn²⁰, quien sintetiza y utiliza moléculas especialmente concebidas para construir edificios moleculares organizados y activos, centrando sus estudios fundamentalmente en el aspecto de transferencia de energía. Pero es en los ochenta cuando se produce el auténtico despegue de esta técnica debido fundamentalmente a tres razones:

1.- Los significativos avances en las estrategias de síntesis tanto de materiales orgánicos como inorgánicos^{20,21}.

2.- El acceso generalizado por parte de los científicos a las modernas técnicas de análisis y caracterización, así como las mejoras en la sensibilidad de los microscopios y espectrofotómetros²²⁻²⁷.

3.- El reconocimiento por parte de la comunidad científica de las posibles aplicaciones científicas, industriales y tecnológicas de las películas ultradelgadas²⁸⁻³¹.

Hoy en día la técnica LB es considerada como uno de los métodos más importantes en la construcción de edificios moleculares organizados con propiedades específicas y únicas, propias de sistemas bidimensionales, y con aplicaciones en muchas y diversas áreas^{28, 31-34} que pueden incluir el control de la evaporación de fluidos^{35, 36}, simulación de membranas biológicas³⁷⁻³⁹, óptica no lineal^{31, 40, 41}, dispositivos piezo⁴² y piroeléctricos⁴³, dispositivos electrónicos⁴⁴, LED y OLED⁴⁵, conductores y semiconductores orgánicos⁴⁶, electrodos modificados^{33, 47-50}, estudios de catálisis³⁷, sensores^{32, 51}, células fotovoltaicas⁵², dispositivos electrocrómicos⁵³, etc.

1.2. Métodos de preparación y estudio de las monocapas de Langmuir

1.2.1. Moléculas utilizadas en la técnica de Langmuir-Blodgett y métodos alternativos

Las moléculas que forman monocapas en la interfase aire-agua deben poseer una estructura anfifílica, es decir, con una parte hidrofóbica, generalmente constituida por una o varias cadenas alifáticas que asegure la insolubilidad de las moléculas en el agua, y otra hidrofílica, constituida por grupos funcionales que permite su anclaje en la superficie acuosa y, por consiguiente, la formación de monocapas estables en la interfase aire-agua^{18, 30, 54, 55}. La atracción agua-grupo polar

no es el único factor que hay que tener en cuenta en la estabilidad de una monocapa, sino que también hay que considerar las interacciones entre las moléculas²⁸.

Los ácidos grasos, debido a su estructura sencilla y a la facilidad para obtenerlos con un alto grado de pureza, fueron en un principio objeto de estudio y hay un gran número de los artículos publicados sobre el tema^{30, 56-59}. Sin embargo, dado el interés que despertó esta técnica y la necesidad de poder utilizar otro tipo de moléculas se sustituyó el grupo carboxílico por otros grupos polares tales como alcoholes⁶⁰, ésteres⁶¹, aminas^{62, 63}, amidas⁶⁴, nitrilos⁶⁵, etc.; se introdujeron dobles y triples enlaces^{66, 67} o anillos aromáticos en las cadenas hidrocarbonadas^{68, 69}, porfirinas^{70, 71}, ftalocianinas^{72, 73} o se modificaron las cadenas hidrocarbonadas incluyendo cadenas fluorocarbonadas^{74, 75} (son ligeramente más hidrofóbicas, mucho más rígidas y tienen un área mayor que las cadenas hidrocarbonadas por lo que pueden dar lugar a monocapas con propiedades diferentes), etc. Asimismo, fue necesario desarrollar métodos que permitiesen utilizar moléculas que, aunque no tuviesen la estructura general, parte polar y parte apolar, pudiesen dar lugar a la formación de monocapas estables en la interfase aire-agua. Estos métodos son⁷⁶:

- Compresión y expansión. Materiales que son ligeramente solubles en agua tras sucesivas compresiones y expansiones alcanzan la situación de equilibrio²⁸.

- Método de la dilución y la orientación de flujo. Materiales que presentan fuertes fuerzas cohesivas entre las moléculas no forman una verdadera monocapa ya que una simple compresión da lugar a la formación de agregados. En este caso es importante aislar cada molécula para evitar la agregación. Usando la técnica de la dilución algunos autores han logrado obtener monocapas ordenadas en la interfase aire-agua⁷⁷⁻⁷⁹ debido a que la dilución dificulta la agregación de las moléculas.

El método de la orientación de flujo fue propuesto por primera vez por Yamada y Shimoyama⁸⁰ y consiste en aumentar el área superficial por medio del movimiento

de una barrera. Este movimiento induce a las moléculas a que se alineen en la dirección del mismo⁸¹.

- Uso de la co-dispersión: monocapas mixtas. Cuando moléculas completamente hidrofóbicas se mezclan con un material anfifílico capaz de formar monocapas ordenadas y estables, tal combinación puede dar lugar a la obtención de verdaderas monocapas en la interfase aire-agua, ampliándose de esta forma el número de moléculas que pueden ser utilizadas por esta técnica⁸²⁻⁸⁶.

- Adsorción de materiales orgánicos o inorgánicos desde la subfase. Este método se utiliza cuando se quiere incorporar una molécula soluble o parcialmente soluble a la película LB. Consiste en disolver la molécula de interés en la subfase acuosa y dispersar una molécula anfifílica de forma que la molécula soluble pueda adsorberse por medio de interacciones dipolo-dipolo y/o interacciones de transferencia de carga y/o fuerzas electrostáticas sobre la monocapa formada en la interfase aire-agua⁸⁷⁻⁹².

- Uso de recubrimientos para nanopartículas. Las monocapas de nanopartículas pueden prepararse gracias a la adición de un recubrimiento anfifílico apropiado que permita a las nanopartículas permanecer en la superficie acuosa⁹³⁻⁹⁵.

Una amplia revisión de los diferentes tipos de sustancias estudiadas tanto en monocapas de Langmuir como en películas LB puede encontrarse en los libros de Roberts²⁸, Ulman³¹ y Tredgold⁹⁶.

I.2.2. Isotermas presión superficial-área por molécula (π -A)

Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta en la utilización de la técnica de Langmuir-Blodgett es la limpieza de todos los elementos implicados, esto es, la cuba y sus distintos dispositivos, la subfase, el ambiente que la rodea, etc. En cuanto al protocolo de limpieza a seguir, no existe un criterio unificado y son varios

los métodos utilizados dependiendo del tipo de sustancias empleadas y del investigador que lo lleva a cabo⁹⁷⁻¹⁰⁰. Independientemente del protocolo de limpieza empleado, se deben tener en cuenta los siguientes puntos: las sustancias o productos químicos utilizados deben ser de gran pureza, un ambiente inerte, ausencia de vibraciones, la calidad de la subfase empleada, y la limpieza adecuada de todo el material utilizado.

El primer paso en la secuencia de fabricación de una película de Langmuir es la preparación de una disolución orgánica de concentración perfectamente conocida de la molécula a estudiar. Para ello es necesario utilizar un disolvente o mezcla de disolventes que sea volátil e inmiscible en agua, que posea suficiente capacidad de disolución y que sea inerte, esto es, que no reaccione ni con la molécula a estudiar ni con la subfase. A su vez, el agua sobre la que se extiende la monocapa debe de ser lo más pura posible.

Una vez preparada dicha disolución, la deposición de un volumen perfectamente conocido de la misma sobre la superficie acuosa se realiza por medio de una jeringuilla o una micropipeta, depositando la disolución gota a gota lo más cerca posible de la superficie acuosa para lograr que permanezca sobre ella y evitar, de este modo, que las gotas vayan al fondo de la cuba (figura I.1.a).

Depositada la última gota de la disolución se debe esperar un tiempo razonable (entre 10 y 15 minutos) para facilitar que el disolvente se evapore completamente. En estas circunstancias, es de esperar que la disposición de las moléculas en la superficie acuosa sea aquella en la que su situación energética resulte más favorable.

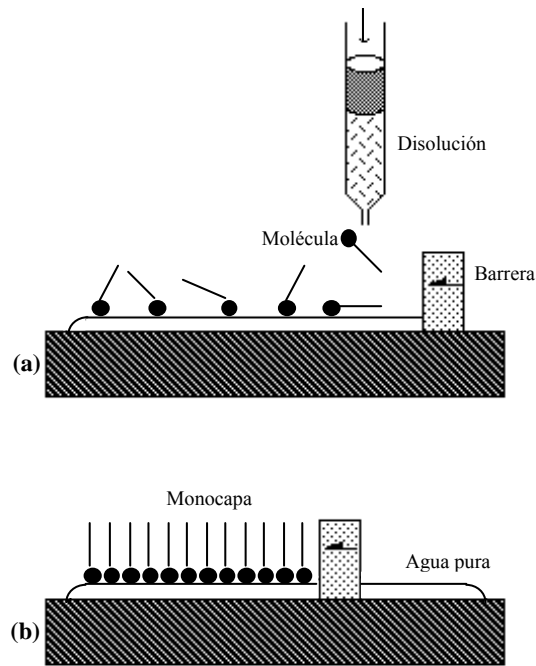


Figura I.1. (a) Proceso de dispersión; (b) proceso de compresión.

Transcurrido dicho tiempo, se pone en movimiento la barrera. La monocapa se comprime reduciendo el área superficial disponible para las moléculas y aumentando la densidad superficial de las mismas, por lo que éstas se encontrarán progresivamente más juntas apareciendo interacciones moleculares entre ellas (figura I.1.b).

En estas circunstancias el sistema posee una tensión superficial, γ , menor que la que tendría una superficie acuosa limpia (en ausencia de monocapa), γ_0 . A lo largo del proceso de compresión, durante el cual permanece constante la temperatura, la tensión superficial va disminuyendo. La presión superficial, π , se define como:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (I.1)$$

Para llevar a cabo la medida de la presión superficial se puede utilizar: el método de la lámina de Wilhelmy¹⁰¹ o el método de Langmuir (también conocido como método de la barrera flotante)¹⁸. En este trabajo se ha utilizado el método de Wilhelmy que comentaremos más adelante, en el Capítulo III.

Al representar la presión superficial frente al área por molécula se obtiene la denominada **isoterma de compresión** que nos da información acerca de la estabilidad de la monocapa en la interfase aire-agua, así como de la organización de las moléculas en la monocapa y las interacciones entre ellas. Estas curvas son comparables a las isothermas presión-volumen de un gas.

Las isothermas presión superficial-área de compuestos anfifílicos muestran regiones bien diferenciadas que corresponden a las distintas ordenaciones de las moléculas en la monocapa, así como regiones en las que coexisten dos fases³⁰, tal y como se indica en la figura I.2. A continuación se realiza una breve descripción de las distintas fases que puede tener una isoterma de compresión:

- **Fase Gaseosa.** Las moléculas se encuentran muy separadas unas de otras siendo totalmente despreciables las interacciones entre ellas. Esta fase se caracteriza experimentalmente por tener una presión superficial que tiende asintóticamente a cero cuando el área disponible para las moléculas se incrementa, y por tener un potencial superficial constante. En esta situación las moléculas disponen de un área mucho mayor que sus dimensiones, de ahí que la presión superficial sea muy baja. De este modo, la interpretación teórica de esta región de la isoterma se realiza a través del modelo de la teoría de los gases en tres dimensiones, adaptado a dos dimensiones e ignorando la subfase líquida, por lo que se dice que la monocapa se encuentra en fase gas.

- **Transición gas-líquido expandido.** A medida que el área por molécula se reduce, aparece en la isoterma un plato (región de presión superficial constante) que corresponde a la transición de gas a líquido, esto es, hay una coexistencia de dos fases.

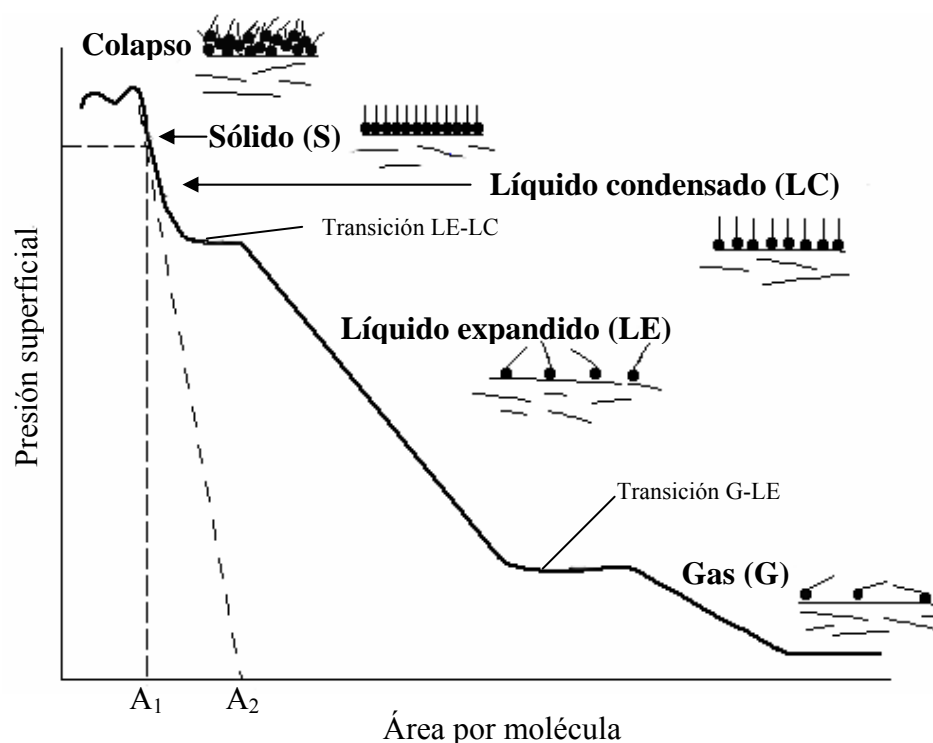


Figura I.2. Aspecto general de una isoterma de compresión (π -A) donde se han aplicado los dos posibles criterios que existen para el cálculo del área por molécula. El valor A_1 representa el área por molécula a una presión dada y el valor A_2 el área por molécula que resulta al extrapolar la recta tangente, en el punto de la isoterma correspondiente a la presión a la que se quiere calcular el área, hasta la presión cero. Los valores obtenidos con uno y otro criterio pueden llegar a diferir considerablemente.

- **Fase líquido expandido.** Al finalizar el plato se alcanza una fase fluida bastante compresible, en la que las moléculas experimentan ya apreciables fuerzas atractivas, formando la llamada fase líquida expandida (LE). Se considera que esta fase es una situación intermedia entre la fase gaseosa, donde las moléculas se encuentran alejadas unas de otras con las cadenas hidrocarbonadas cerca de la superficie acuosa, y la fase condensada donde las cadenas hidrocarbonadas están todas orientadas perpendicularmente a la superficie según el modelo propuesto por Mittelman y Palmer¹⁰².

- **Transición fase líquido expandido-líquido condensado.** Nuevamente, esta transición de fase se caracteriza por la aparición de un plato en la isoterma a presiones relativamente bajas. Se manifiesta a temperaturas altas y cuando la

molécula posee cadenas hidrocarbonadas cortas, desapareciendo a bajas temperaturas y al aumentar la longitud de la cadena¹⁰³. La naturaleza de esta transición ha sido objeto de polémica ya que ha sido descrita unas veces como transición de primer orden^{104, 105} y otras como transición de segundo orden^{30, 106}.

- **Fase líquido condensado.** En esta fase las interacciones atractivas entre las cadenas alquílicas comienzan a ser importantes, induciendo un apilamiento compacto entre ellas y existiendo un orden orientacional de larga distancia. En esta fase la compresibilidad de la isoterma es relativamente baja.

- **Fase sólida.** Un nuevo cambio de pendiente en la isoterma indica la fase sólida. En esta fase, las moléculas alcanzan un alto grado de ordenación con las cadenas hidrófobas formando un empaquetamiento compacto ya que existen fuertes interacciones entre ellas. Se caracterizan por una alta densidad y una muy baja compresibilidad.

- **Colapso.** El colapso de la monocapa se produce cuando se alcanzan valores de área por molécula muy pequeños, menores al área física real mínima que ocupa la molécula. En este punto es donde comienza a producirse la formación de multicapas, figura I.3, siendo la presión de colapso la máxima a la que una monocapa puede ser comprimida sin que se rompa^{28, 107-109}.

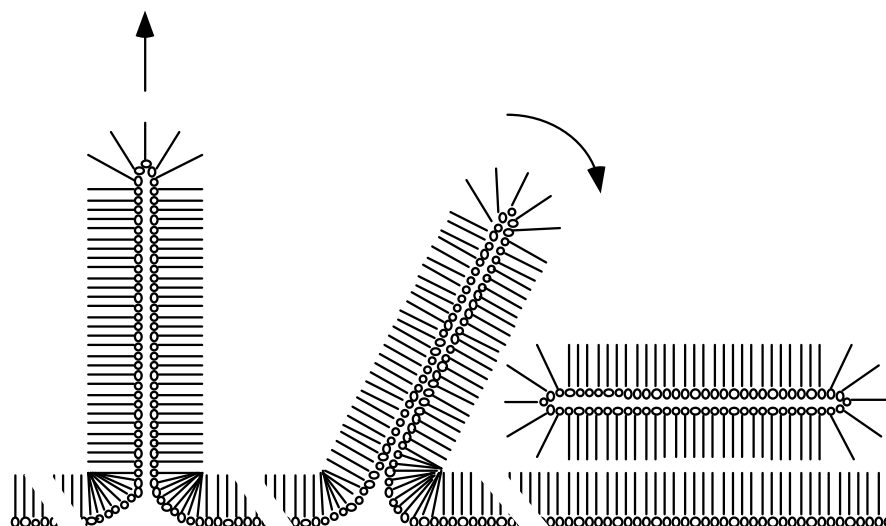


Figura I.3. Colapso de una monocapa. Se produce la formación de multicapas más o menos ordenadas.

Esta clasificación es general y no todas las isothermas de compresión muestran todas las fases indicadas ya que la forma de la isoterma, las fases que se observen y la estabilidad de la monocapa dependen mucho del sistema estudiado y de las condiciones experimentales bajo las cuales se realiza la isoterma, esto es, temperatura^{30, 110}, pH de la subfase acuosa⁵⁶, existencia de iones, naturaleza y concentración de los mismos¹¹¹⁻¹¹³, velocidad de la barrera durante la compresión³⁰, etc. Por tanto, todos estos factores deben indicarse claramente para una correcta interpretación de la isoterma π -A.

De la isoterma presión superficial-área por molécula se obtienen dos parámetros muy importantes, por un lado, el valor del área por molécula y por otro, el valor máximo que puede alcanzar la presión superficial antes de que la película pierda su carácter monomolecular, es decir, lo que hemos denominado con anterioridad colapso. Para calcular el valor del área por molécula existen dos criterios: i) tomar directamente sobre la gráfica el área por molécula a una determinada presión y ii) extrapolar a presión cero la recta tangente a la isoterma a la presión considerada (ver figura I.2). El primer criterio da un valor para el área por molécula real, el que

verdaderamente ocupa la molécula en la monocapa a esa presión, mientras que el obtenido por el otro se interpreta como el área de la molécula en la región de máximo empaquetamiento y en ausencia de interacciones. Ambos criterios se han utilizado ampliamente. Cuando la isoterma en esa región no es muy vertical los valores obtenidos para el área por molécula por ambos criterios pueden diferir considerablemente (del orden de un 20% o más) por tanto, a la hora de interpretar estos valores habrá que tener en cuenta el criterio utilizado.

I.2.3. Isotermas potencial superficial-área por molécula (ΔV -A)

Una información complementaria que puede obtenerse durante la compresión de la monocapa en la interfase aire-agua es la isoterma potencial superficial-área.

El potencial superficial de la monocapa (ΔV) es la diferencia entre el potencial de la interfase aire-agua cubierta con la monocapa y el de la interfase limpia y surge como consecuencia de los momentos dipolares que poseen las moléculas que constituyen la monocapa, por cambios de orientación de las moléculas en la interfase aire-agua, y por la aparición de la doble capa iónica entre los grupos polares de la monocapa y los iones de la subfase electrolítica. De este modo, el valor del potencial superficial nos permite detectar posibles cambios de orientación de las moléculas durante la compresión, determinar si la monocapa es o no homogénea y conocer la existencia de reacciones químicas o procesos de difusión o de adsorción.

Una descripción más detallada de los diferentes métodos utilizados para determinar el potencial superficial se realiza en el apartado correspondiente a la caracterización de las monocapas en la interfase aire-agua, sección I.4.1 de esta memoria.

I.2.4. Monocapas ionizadas

Una monocapa ionizada se forma cuando se dispersa una molécula anfifílica capaz de ionizarse sobre la superficie acuosa.

Las propiedades de estas monocapas están gobernadas no sólo por un balance entre las fuerzas intermoleculares que tienen lugar en la película, al igual que sucede en las monocapas neutras, sino también por las fuerzas existentes entre la subfase y las moléculas que constituyen la monocapa. Cuando las moléculas que forman la monocapa poseen carga, dos factores fundamentales afectan a este balance. En primer lugar, la aparición de una fuerza adicional correspondiente a la repulsión o atracción electrostática que opera tanto en la película como entre ésta y la subfase y, en segundo lugar, la existencia de contraiones necesarios para mantener la electroneutralidad del sistema. La presencia de estos contraiones y la monocapa insoluble cargada dan lugar a la formación de una doble capa iónica en la superficie (figura I.4). Estos factores están interrelacionados y la combinación de ambos es responsable tanto de la forma de la isoterma como de la estabilidad de la monocapa.

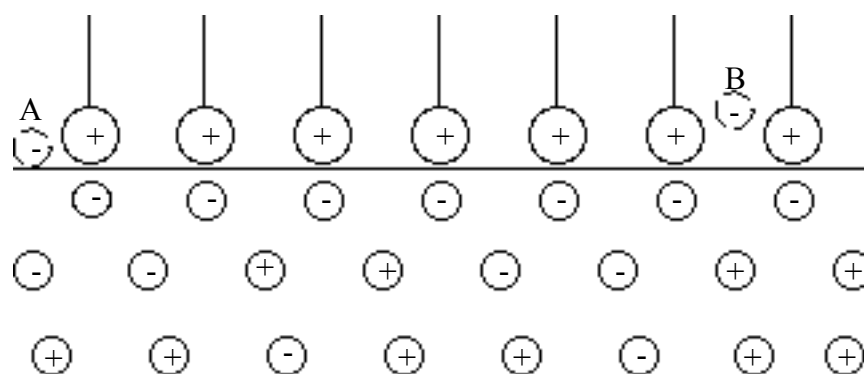


Figura I.4. Una monocapa cargada da lugar a la formación de una doble capa iónica en la superficie. Además, los contraiones pueden penetrar en la monocapa (posición A) o alcanzar posiciones por encima (posición B).

Muchas de las sustancias usadas en la formación de monocapas ionizadas son electrolitos débiles que pueden estar ionizados o no dependiendo del entorno en el que se encuentren. Por lo tanto, es posible comparar las propiedades de las

monocapas ionizadas y no ionizadas. Como ejemplo pueden ser citados los trabajos llevados a cabo con aminas de cadena larga^{28,114}.

Otro aspecto a tener en cuenta a la hora de trabajar con monocapas ionizadas es que éstas pueden ser apreciablemente más solubles que las correspondientes monocapas neutras, lo que puede dar lugar a serios errores de interpretación debido a la disolución de la monocapa durante la realización de las medidas. Davies¹¹⁵ mostró que la solubilidad de las monocapas ionizadas podría estar correlacionada con el potencial en la superficie y sugirió que para evitar dicha disolución las cadenas hidrocarbonadas deberían tener por lo menos 24 átomos de carbono.

La fuerza iónica afecta a las propiedades de la doble capa iónica y dado que los iones polivalentes poseen un mayor efecto que los univalentes, habrá que tener un especial cuidado a la hora de realizar experimentos en los que se forme una monocapa ionizada.

Diferentes autores han interpretado cuantitativamente las propiedades de las monocapas ionizadas a través del potencial originado como consecuencia de la formación de la doble capa iónica. Así, Schulman y Hughes¹¹⁶ sugieren que el potencial de superficie viene dado por la expresión

$$\Delta V = \frac{\mu_{\perp} n}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} + \psi = \frac{\mu_{\perp} n}{\varepsilon} + \psi \quad (I.2)$$

donde el primer término corresponde al momento dipolar de superficie para una monocapa neutra, siendo n el número de iones por unidad de superficie, μ_{\perp} la componente normal del momento dipolar por molécula, ε_0 la permitividad dieléctrica del vacío, ε_r la permitividad dieléctrica (para el agua $\varepsilon_r=80$) y ε la permitividad dieléctrica del medio; y ψ representa la diferencia de potencial (debida a la doble capa iónica) entre la superficie y el seno de la subfase acuosa. Cassie y Palmer¹¹⁷

fueron los primeros en calcular el término ψ basándose en la distribución de iones en la subfase líquida a la vez que usaron una integración aproximada de la ecuación de Poisson-Boltzmann para tratar el comportamiento de la solubilidad de las monocapas ionizadas. Crisp¹¹⁸ aplicó similares argumentos y señaló las limitaciones de los diferentes tipos de distribuciones iónicas que podrían ser introducidas para calcular el valor de ψ .

El hecho de que los contraiones sean atraídos por una superficie de carga opuesta o repelidos por una de la misma carga es de considerable importancia a la hora de estudiar las propiedades de una monocapa ionizada. Así, la concentración de un ión univalente en la superficie viene dada por la expresión:

$$c_+^s = c_+ \exp(-e\psi/kT) \quad (\text{I.3.a})$$

y

$$c_-^s = c_- \exp(-e\psi/kT) \quad (\text{I.3.b})$$

donde c^s es la concentración en la superficie, c la concentración en el seno de la solución acuosa, bien del catión o del anión, k la constante de Boltzmann, y e la carga del electrón. El valor de ψ puede estimarse a partir del modelo de Gouy:

$$\psi = \frac{2kT}{e} \operatorname{senh}^{-1} \left[\frac{e\alpha}{A(8\epsilon kTc)^{1/2}} \right] \quad (\text{I.4})$$

donde c es la concentración de iones en el seno de la disolución, α el grado de disociación del tensoactivo, A el área por molécula y ϵ la permitividad dieléctrica del medio. Una importante aplicación de las ecuaciones I.3 es el cálculo del pH en la proximidad de la superficie. Si tenemos en cuenta que $\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+}$, a partir de la ecuación I.3.a llegamos a:

$$pH_s = pH_b + (e\psi/2.3kT) \quad (I.5)$$

donde pH_s es el pH en la superficie y pH_b , en el seno de la subfase.

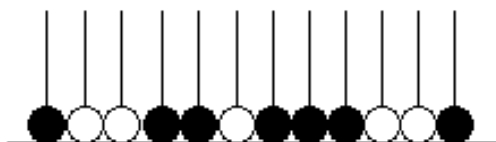
I.2.5. Monocapas mixtas

Cuando moléculas completamente hidrofóbicas se mezclan con moléculas anfifílicas que sean capaces de formar monocapas ordenadas y estables, tal mezcla puede dar lugar a buenas monocapas en la interfase aire-agua. Estas monocapas mixtas pueden formarse de diferentes maneras. Una de ellas consiste en añadir un componente soluble a la subfase acuosa de forma que dicho componente es adsorbido sobre una matriz anfifílica seleccionada. Otro método es el conocido como coesparcimiento en el que se dispersan simultáneamente los componentes que darán lugar a la monocapa mixta, mezclados en un disolvente apropiado.

Hay que decir que el método del coesparcimiento puede dar lugar a diferentes tipos de monocapas en función de la miscibilidad de los componentes, esto es, monocapas mixtas totalmente miscibles, parcialmente miscibles, o totalmente inmiscibles (figura I.5).



a) Componentes totalmente miscibles.



b) Componentes parcialmente miscibles.



c) Componentes totalmente inmiscibles.
Separación completa.

Figura I.5. Distribuciones moleculares en la monocapa según el grado de miscibilidad.

Cuando los integrantes de la monocapa son totalmente inmiscibles, ésta estará formada por las monocapas de los componentes que la forman en equilibrio. Por lo tanto, las propiedades de la monocapa serán una combinación de las que presentan las monocapas de los componentes puros. Éste es el caso del área ocupada por la monocapa mixta, que será la suma de las áreas de las monocapas puras; lo mismo ocurre con el potencial de superficie o con otras propiedades. Por esta razón el área de una monocapa en la que sus componentes son totalmente inmiscibles obedece a la ecuación:

$$A_{12} = x_1 A_1 + x_2 A_2 \quad (I.6)$$

donde A_{12} es el área molecular promedio en la monocapa mixta, x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes en la mezcla de partida, y A_1 y A_2 son las áreas moleculares de los componentes puros a la misma presión superficial.

Debe señalarse que esta ecuación es válida siempre que cada molécula posea un entorno idéntico al que tendría en su monocapa pura.

Cuando las moléculas son totalmente miscibles en la monocapa y no existen entre ellas interacciones mayores o menores que en las monocapas de los

componentes puros, el área por molécula en la monocapa mixta también cumple la ecuación I.6.

Por lo tanto, el área por molécula de la monocapa mixta sólo nos aporta información para diferenciar una monocapa totalmente miscible o totalmente inmisible de una parcialmente miscible.

Para discernir una monocapa totalmente inmisible de una totalmente miscible, se puede recurrir a la regla de las fases desarrollada por Crisp¹¹⁸.

Para un sistema en el que las variables son la tensión superficial, la temperatura y la presión externa la regla de las fases puede expresarse de la siguiente forma,

$$F = C^B + C^S - P^B - q + 3 \quad (I.7)$$

donde F es el número de grados de libertad, C^B y C^S son el número total de componentes en el seno de las fases 3D y en la superficie respectivamente, P^B el número total de fases de los sistemas 3D, y q el número de fases en la superficie en equilibrio.

Para una monocapa formada por dos componentes, $C^B = 2$, $C^S = 2$, y $P^B = 2$ por lo tanto, la regla de las fases propuesta por Crisp queda de la siguiente forma

$$F = 5 - q$$

(I.8)

y si hay solamente una fase en la superficie, esto es, tenemos una monocapa totalmente miscible, habrá cuatro grados de libertad ($F = 4$); la temperatura, la presión externa, la presión superficial, y la variable independiente composición de la monocapa mixta. Por otro lado, si los dos componentes son totalmente inmiscibles, hay dos fases en la superficie y por lo tanto, tres grados de libertad ($F = 3$). En este caso, la composición de la monocapa está fijada. Cuando la superficie colapsa,

aparece una nueva fase y por lo tanto, se pierde un grado de libertad y la presión de colapso queda fijada.

La determinación de dicha presión de colapso nos permitirá diferenciar una monocapa totalmente inmiscible de una totalmente miscible simplemente obteniendo el valor de dicha presión de colapso. Cuando los componentes que forman la monocapa mixta sean totalmente miscibles, la presión de colapso de dicha monocapa estará comprendida entre las presiones de colapso de las monocapas de los componentes puros, mientras que si los componentes son totalmente inmiscibles, en este caso la presión de colapso de la monocapa mixta será igual a la presión de colapso del componente puro que posea un menor valor de la misma.

1.3. Películas de Langmuir-Blodgett

En los siguientes apartados se describen distintas técnicas de transferencia de las monocapas sobre sustratos sólidos, así como los factores que influyen en el tipo y calidad de la deposición.

1.3.1. Mecanismos de transferencia

La transferencia de la monocapa se lleva a cabo normalmente cuando ésta se encuentra en una fase condensada, ya sea en fase sólida o en fase líquido condensado, y a una presión de transferencia algo inferior a la presión de colapso a fin de evitar problemas derivados del propio colapso y de la rigidez de la monocapa. Además, dicha presión debe mantenerse constante a lo largo de todo el proceso, para lo que será necesario desplazar convenientemente la barrera móvil que comprime la monocapa. El valor idóneo de la presión de transferencia depende de la naturaleza de

la monocapa, por lo tanto, las condiciones óptimas deben establecerse empíricamente.

Para llevar a cabo dicha transferencia se utilizan generalmente dos métodos; el de deposición vertical introducido por Blodgett¹⁹ en 1935 y el método de Schaefer o de deposición horizontal desarrollado por él y Langmuir¹¹⁹ en 1938.

Método de deposición vertical. Este método es el más convencional y consiste en colocar un soporte sólido perpendicular a la superficie acuosa que contiene la monocapa a transferir. Mediante la emersión y/o inmersión de dicho soporte, la monocapa se va depositando sobre el mismo tal y como se indica en la figura I.6. Para que la deposición tenga éxito es aconsejable que la velocidad de desplazamiento del soporte sea lenta, del orden de unos milímetros por minuto.

Dependiendo del carácter que posea el sustrato sólido, hidrofílico o hidrofóbico, o de que éste se encuentre sumergido en la subfase acuosa o fuera de la misma, así como de la propia naturaleza de la monocapa y del tipo de moléculas que la constituyen, la transferencia será diferente. Existen tres tipos de transferencia, X, Y, y Z. En el caso de la transferencia de tipo Y (figura I.7) si el sustrato es hidrofílico y se encuentra sumergido (antes de llevar a cabo la dispersión de la monocapa), la primera monocapa se transfiere cuando el sustrato emerge de la subfase, ya que los grupos hidrofílicos interaccionarán con la superficie del sustrato recubriéndola y transformándolo en hidrofóbico, por lo que una nueva transferencia podrá producirse en la siguiente inmersión. Asimismo, si el sustrato es hidrofóbico, la primera monocapa se transferirá durante la inmersión debido a que las cadenas hidrofóbicas interaccionarán con el sustrato también hidrofóbico. Esta transferencia produce la transformación de dicho sustrato en hidrofílico ya que el exterior queda recubierto por las cabezas polares, por lo que durante la emersión se puede transferir una segunda capa, y así sucesivamente. Este tipo de transferencia conduce a películas LB

muy estables en las cuales el ordenamiento es centrosimétrico, estableciéndose interacciones cabeza-cabeza y cola-cola en las sucesivas capas.

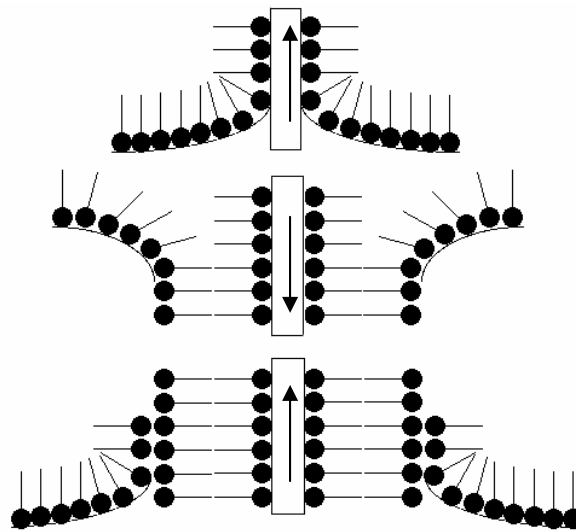


Figura I.6. Método de deposición vertical.

En la deposición de tipo X la monocapa sólo se transfiere durante la inmersión del sustrato existiendo, de este modo, únicamente interacciones cabeza-cola y en la de tipo Z, la monocapa se transfiere solamente durante la emersión del sustrato y únicamente hay interacciones cola-cabeza. Ambas deposiciones dan lugar a películas LB no-centrosimétricas y de menor estabilidad que las obtenidas por medio de la deposición de tipo Y.

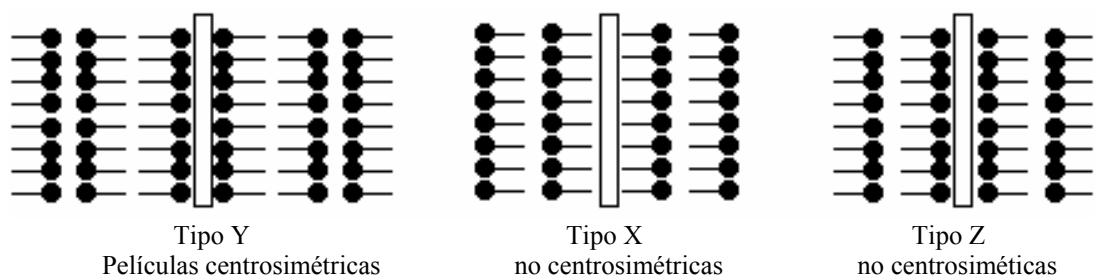


Figura I.7. Tipos de transferencias en películas LB.

Es en este punto donde es necesario introducir el concepto de relación de transferencia, τ , que viene definido como

$$\tau = \frac{A_l}{A_s}$$

(I.9)

donde A_s es el área del sustrato cubierto por la monocapa, y A_l la disminución del área ocupada por la monocapa en la interfase aire-agua a presión constante.

En una deposición completa la relación de transferencia es igual a 1, tal y como observaron Honig y col.¹²⁰. No obstante, en la práctica hay desviaciones de este valor siendo posible obtener relaciones de transferencia menores para sucesivas deposiciones. También es posible obtener un tipo de transferencia para la primera capa y distinto para las sucesivas,¹²¹ o una relación de transferencia diferente para la inmersión y para la emersión lo que daría lugar a transferencias mixtas, como por ejemplo de tipo X-Y^{122, 123}. Para éstas Honig¹²⁰ definió un nuevo parámetro, ϕ , que evalúa la contribución de los diferentes tipos de deposición en la película

$$\phi = \frac{\tau_l^u}{\tau_l^d} \quad (I.10)$$

donde τ_l^u y τ_l^d son las relaciones de transferencia obtenidas en la emersión e inmersión, respectivamente. De esta manera, en una transferencia de tipo Y puro, $\phi=1$; para una transferencia de tipo X puro, $\phi=0$; para una transferencia de tipo Z, $\phi=\infty$. Finalmente, debe indicarse que una transferencia de tipo X, Y, o Z no tiene por qué dar lugar a una película LB del mismo tipo, ya que pueden producirse reorganizaciones moleculares posteriores dentro de la misma¹²⁴.

Método de deposición horizontal o de Schaefer. Este método consiste en apoyar un soporte sólido paralelamente a la superficie acuosa en la que se ha formado la monocapa. Posteriormente, se levanta el sustrato separándose de la

superficie acuosa y quedando transferida la monocapa sobre el mismo, figura I.8.

Este método es muy útil para transferir monocapas muy rígidas.

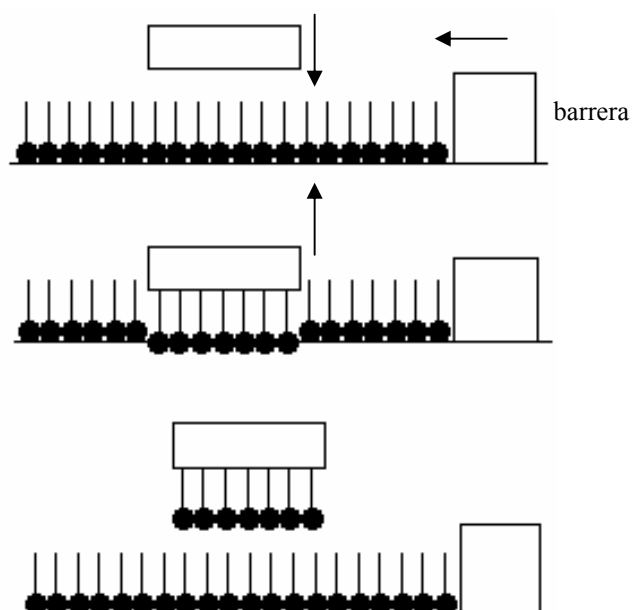


Figura I.8. Método de deposición horizontal o de Schaefer.

Además de los dos métodos expuestos, en la bibliografía se pueden encontrar otros métodos de transferencia³⁰ en los que la interacción existente entre la subfase, la monocapa y el sustrato sólido cambia con respecto a los anteriores. Así, se encuentra el método de contacto de Schulmann¹²⁵ y el de Kossi y Leblanc¹²⁶, quienes han publicado una técnica que combina la de deposición vertical con la de contacto para la fabricación de membranas.

I.3.2. Influencia de diferentes factores en el proceso de transferencia

Entre los numerosos factores que influyen en la formación de la monocapa y en la transferencia cabe destacar los siguientes:

Subfase. La calidad y propiedades físicas de la subfase influyen en la formación de la monocapa. Así, la temperatura, la pureza del agua, la presencia de iones y el pH^{120, 127-129} tienen que estar perfectamente controlados.

Monocapa. Para que tenga lugar una buena transferencia es necesario que la monocapa formada sea lo más homogénea posible, que posea una gran estabilidad¹³⁰ y unos valores óptimos de viscosidad y compresibilidad.

Presión superficial. Si la presión a la que se transfiere es baja, la relación de transferencia será inferior a la unidad. Si la monocapa es muy rígida será muy difícil llevar a cabo dicha transferencia. Por ello es muy importante seleccionar adecuadamente la presión superficial a la que se va a realizar la transferencia de la monocapa.

Sustrato. La naturaleza y el carácter (hidrofilico o hidrofóbico) del sustrato influyen en la calidad de las películas LB. Especialmente en la primera monocapa, que se transfiere directamente sobre él y se produce una interacción entre las moléculas y la superficie del sustrato. Por lo tanto, la transferencia sólo tendrá lugar si las moléculas tienen una mayor afinidad por el sustrato que por la subfase. Además, esta primera monocapa condicionará la deposición de las siguientes.

El sustrato debe carecer de imperfecciones en su superficie a fin de obtener una deposición uniforme y regular. Es posible evitar los defectos que pudiese tener el sustrato mediante la transferencia previa de una o de varias monocapas de un ácido graso antes de llevar a cabo la deposición de las moléculas objeto de estudio³⁰.

Ángulo de contacto. El ángulo de contacto está directamente relacionado con el ángulo de penetración y la tensión superficial, ya que se forma un menisco en la zona de unión de las tres fases. En la zona del menisco la monocapa puede ser

diferente a la formada en el resto de la superficie acuosa³¹, esto es, pueden tener lugar colapsos locales a presiones superficiales más bajas que la de la monocapa^{131, 132}. Por lo tanto, el estado de la monocapa puede ser diferente en estas dos regiones por lo que no se puede suponer que se conserve la misma estructura de la monocapa al transferirla al sustrato.

Velocidad de inmersión. La velocidad a la que el sustrato penetra en la subfase acuosa influye considerablemente en el proceso de transferencia. Para muchas moléculas existe una velocidad crítica por encima de la cual no se produce dicha transferencia.

1.4. Caracterización de las monocapas de Langmuir y las películas LB

El número de técnicas usadas para la caracterización tanto de las monocapas formadas en la interfase aire-agua como de las películas LB es amplísimo. Desde el año 1977 la revista *Analytical Chemistry* publica bienalmente un artículo de revisión sobre las técnicas de caracterización de superficies. A través de estas recopilaciones se puede seguir la espectacular evolución en los últimos 27 años de estas técnicas. En la tabla I.1 se recogen algunas de las técnicas más utilizadas para dicha caracterización así como la información obtenida a partir de ellas.

Tabla I.1. Caracterización de monocapas de Langmuir y películas LB e información obtenida

TIPO DE DETERMINACIÓN O CARACTERIZACIÓN	INFORMACIÓN OBTENIDA
--------------------------------------------	----------------------

Isoterma de compresión π -A	Área por molécula, presión de colapso y estado de la monocapa
Potencial superficial	Orientación de los grupos polares y existencia de dipolos superficiales
Viscosidad superficial	Cambios de viscosidad
Elipsometría	Espesor e índice de refracción de la monocapa y orientación molecular
Difracción de rayos X	Espaciado y estructura de la película LB
Reflexión en la interfase aire-agua	Orientación molecular y formación de agregados
Difracción de neutrones	Estructura de la película LB
Microscopia de fluorescencia	Estructura de la monocapa y estudio de las fases
Microscopia de ángulo Brewster (BAM)	Morfología de la monocapa y estudio de las fases
Microscopia óptica	Estudio del tamaño, forma y orientación de dominios
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	Morfología de la película LB y presencia de dominios y defectos
Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	Morfología de la película LB y presencia de dominios y defectos
Microscopia de efecto túnel (STM)	Estructura y morfología de la película LB con resolución atómica
Microscopia de fuerza atómica (AFM)	Estructura y morfología de la película LB con resolución atómica
Espectroscopia infrarroja (IR) con transformada de Fourier en combinación con la reflexión total atenuada (ATR)	Orientación de las cadenas alifáticas y de los grupos funcionales, así como procesos de polimerización en las películas LB
Espectroscopia Raman	Orientación de las moléculas en la película LB
Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis)	Estructura de la película LB, procesos de polimerización y formación de agregados
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Análisis de la composición superficial y estructura.
Espectroscopia de masas de ión secundario (SIMS)	Análisis y composición superficial.
Espectroscopia Auger (AES)	Análisis y composición superficial.

De todas ellas, sólo se llevará a cabo una descripción de aquellas que se han utilizado en este trabajo y no se habían empleado anteriormente por nuestro grupo.

I.4.1. Potencial de superficie

La interfase aire-agua se encuentra polarizada como consecuencia de la orientación espontánea de las moléculas de agua en sus proximidades. Esta polarización produce un potencial superficial en dicha interfase que puede ser modificado por la presencia de una monocapa insoluble. Por tanto, es posible medir el cambio en el potencial superficial (ΔV) que se produce entre la interfase aire-agua limpia y cuando existe una monocapa insoluble sobre la misma. Este cambio no debe atribuirse solamente a la presencia de la monocapa, sino que depende también de la reorientación de los dipolos del agua y de la adsorción específica de los iones. Por lo que esta diferencia de potencial dependerá de tres factores fundamentalmente: la concentración de las moléculas que forman la monocapa, la contribución de los dipolos permanentes que poseen las moléculas dentro de la monocapa, y el potencial eléctrico, ψ , o potencial de la doble capa en el caso de que las especies que forman la monocapa posean carga eléctrica.

El valor del potencial superficial puede expresarse en términos del momento dipolar superficial, μ ,

$$\mu = (\varepsilon \cdot \Delta V / n) \quad (\text{I.11})$$

donde n es el número de moléculas por unidad de área en la monocapa, y ε la permitividad dieléctrica del medio. Por tanto, es posible estimar el momento dipolar superficial, μ , y, en consecuencia, la orientación de las moléculas en la interfase a través de la medida del potencial superficial y conociendo el área que ocupa una molécula. Así, si el valor de μ apenas varía al comprimir la monocapa puede suponerse que el ángulo de inclinación de los dipolos de las moléculas se mantiene constante en relación a la superficie acuosa durante la compresión. Por el contrario, si la inclinación de los dipolos varía, μ se modificará.

De este modo, el valor de μ es un buen indicador para detectar posibles cambios de orientación de las moléculas durante la compresión. A su vez, una medida directa

del potencial de superficie permite observar la heterogeneidad de la monocapa como consecuencia de la aparición de fluctuaciones erráticas del mismo, o detectar alteraciones en la monocapa debidas a la existencia de reacciones químicas o procesos de difusión o de adsorción¹³³⁻¹³⁶.

La medida del potencial de superficie en la interfase aire-agua puede realizarse por dos métodos diferentes:

Método del electrodo ionizante. Se mide la diferencia de potencial entre dos electrodos, uno situado en la subfase acuosa y el otro en el aire. Éste se hace conductor ionizándolo previamente, para ello el electrodo debe estar colocado a unos pocos milímetros sobre la superficie acuosa, ioniza el aire y es posible medir dicha diferencia de potencial por medio de un amplificador de elevada impedancia¹³⁷⁻¹⁴¹.

Método de la placa vibratoria. Se basa en medir la corriente alterna, por medio de un detector, generada por el cambio de capacidad provocado en un condensador como consecuencia de la diferencia de potencial existente entre dos superficies¹⁴²⁻¹⁴⁴. Una de estas superficies se encuentra vibrando fuera de la interfase, puede moverse en relación a la otra y actúa como la placa superior de dicho condensador y la otra se encuentra sumergida en la subfase y hace de placa inferior. Una vez que el detector percibe la corriente alterna, genera una corriente continua que carga el condensador hasta que el voltaje de compensación iguala a la diferencia de potencial existente en la interfase. En este método el electrodo situado fuera de la subfase acuosa tiene que estar muy próximo a la interfase.

Kuhn y col.¹⁴⁵ introdujeron algunas mejoras a este método, de modo que el acoplamiento de este sistema de medida de potencial superficial a una balanza de Langmuir permite registrar de forma simultánea la isoterma presión superficial-área (π -A) y la isoterma potencial superficial-área (ΔV -A).

I.4.2. Microscopia de ángulo Brewster (BAM)

Cuando un haz de luz no polarizada incide con un ángulo i desde un medio con índice de refracción, n_1 , sobre un medio de mayor índice de refracción, n_2 , se produce el fenómeno de polarización por reflexión (figura I.9.a), esto es, una parte del haz de luz no polarizada es refractado a través del medio de mayor índice de refracción, mientras que la otra parte es reflejado y polarizado. La microscopia de ángulo Brewster se basa en este fenómeno. Cuando incide un haz de luz polarizada sobre la interfase aire-agua con un ángulo de incidencia, i , igual al ángulo Brewster (el ángulo Brewster cumple que $\text{tg } i = n_2/n_1$, en el caso de la interfase aire-agua $i = 53.1^\circ$) no se produce reflexión y toda la luz es transmitida. Ahora bien, si sobre la interfase aire-agua se dispersa una monocapa el índice de refracción de la subfase acuosa se ve modificado por la presencia de la monocapa. Por tanto, si se mantiene el ángulo de incidencia original ya no se cumplirá la condición de ángulo Brewster por lo que una pequeña parte del haz de luz incidente será reflejado (figura I.9.b). Si, a continuación, este haz reflejado es recogido por un detector y analizado será posible obtener valiosa información acerca de la morfología de la monocapa^{146, 147}.

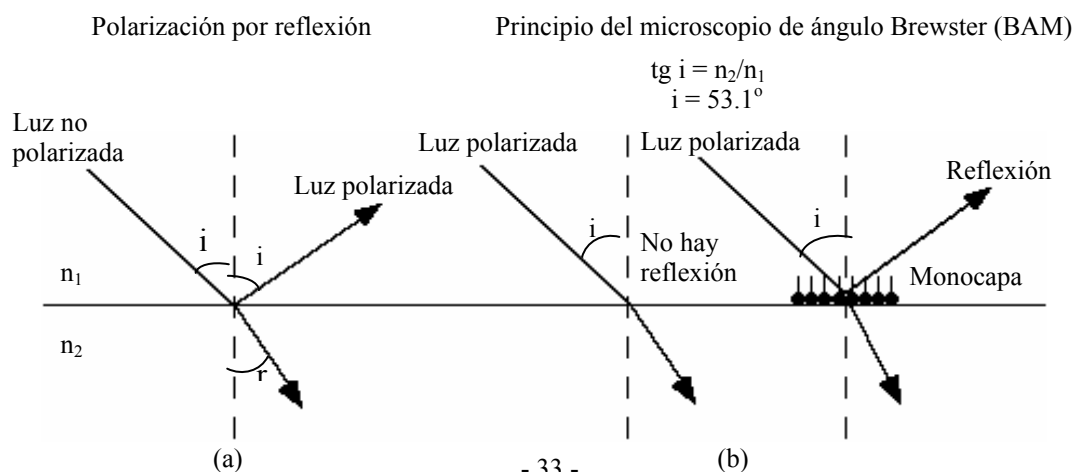


Figura I.9. Microscopia de ángulo Brewster (BAM).

Figura I.9. Microscopia de ángulo Brewster (BAM).

I.4.3. Espectroscopia de reflexión

Cuando un haz de luz no polarizada incide perpendicularmente sobre una superficie acuosa (figura I.10) parte de esta luz es reflejada. Denominamos R_S y $R_{D,S}$ a las intensidades de la radiación reflejada en ausencia y en presencia de monocapa, respectivamente. Cuando la reflexión y la absorción son pequeñas, se cumple aproximadamente que¹⁴⁸

$$R_{D,S} = R_S + A_D \sqrt{R_S} + R_D \quad (\text{I.12})$$

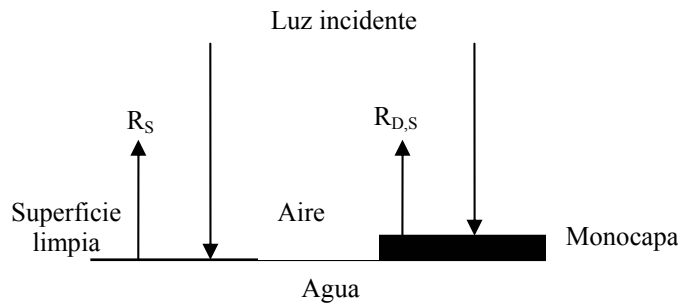


Figura I.10. Luz reflejada por la monocapa formada en la interfase aire-agua y en ausencia de ésta al incidir luz no polarizada.

donde R_D y A_D son la reflexión y la absorción propias de la monocapa, respectivamente. Además, en el máximo de absorción $R_D = \frac{1}{4} A_D \cdot A_{D,o}$ donde $A_{D,o}$ es idéntico a $A_{D,max}$ observado en el caso de una banda homogénea¹⁴⁷ (entendiendo por banda homogénea que no existan diferentes dominios en la monocapa que estén siendo analizados simultáneamente). Por tanto, podemos expresar el incremento de la reflexión entre una subfase limpia y en presencia de la monocapa como

$$(R_{D,S} - R_S) = \Delta R = A_D \sqrt{R_S} + \frac{1}{4} A_D \cdot A_{D,o} \quad (\text{I.13})$$

Si despreciamos el segundo término de la derecha en la ecuación I.13 debido a que la absorción de la monocapa es muy pequeña nos queda que

$$(R_{D,S} - R_S) = \Delta R = A_D \sqrt{R_S}$$

(I.14)

esto es, existe una dependencia lineal del incremento de la reflexión con respecto a la densidad de cromóforos en la interfase a la vez que el espectro de reflexión posee la misma forma que un espectro de absorción. A partir de la relación entre absorción y absorbancia se llega a:

$$\Delta R = 2.303 \Gamma \varepsilon 10^3 f_o \sqrt{R_S}$$

(I.15)

donde Γ es la concentración superficial en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, ε la absorptividad molar dada en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y f_o un factor numérico que tiene en cuenta que la absorción de radiación por parte de las moléculas es distinta dependiendo de si se encuentran en disolución o en la interfase aire-agua (orientación del vector momento dipolar)⁹². Su definición e interpretación se realizará en el apartado I.4.3.2.

La espectroscopia de reflexión en la superficie acuosa permite determinar la presencia y orientación de las moléculas en la interfase aire-agua durante los distintos estadios de la isoterma de compresión. En los siguientes apartados se detallan los fundamentos teóricos en los que se apoyan esos cálculos.

I.4.3.1. Polarización de una banda de absorción

Según Kunh y col.¹⁴⁹ la intensidad de una banda de absorción electrónica se define en términos de la denominada fuerza del oscilador, f . Dicha fuerza es una

magnitud adimensional que relaciona la absorción total de una transición espectroscópica con la absorción del oscilador clásico equivalente y se puede calcular a partir de la integración de la correspondiente banda de absorción, esto es,

$$f = \frac{4\varepsilon_0 2.303 m_e c_o}{N_A e^2} \int_{banda} \varepsilon d\nu = 1.44 \times 10^{-19} \int_{banda} \varepsilon d\nu \quad (I.16)$$

donde ε es la absorptividad molar, ε_0 la permitividad en el vacío, m_e y e la masa y carga del electrón respectivamente, c_o la velocidad de la luz en el vacío, ν la frecuencia, y N_A el número de Avogadro.

Los valores de f serán, por lo tanto, del orden de la unidad para transiciones permitidas por las reglas de selección espectroscópicas, y mucho menores que la unidad cuando dichas transiciones incumplan alguna de estas reglas de selección.

Teniendo en cuenta que el vector momento dipolar de transición se define como

$$\vec{M} = e \int \psi_i \vec{r} \psi_j d\tau = M_x \vec{i} + M_y \vec{j} + M_z \vec{k} \quad (I.17)$$

donde ψ_i y ψ_j son las funciones de onda de los estados inicial y final de la transición. Para moléculas lineales, con estados excitados no degenerados, sólo una de las componentes del vector dipolo de transición es diferente de cero. Por lo tanto, únicamente la componente de \vec{M} que oscile en la misma dirección que el campo eléctrico de la radiación dará lugar a absorción molecular, debido a que la absorción de radiación depende de la orientación relativa entre la radiación incidente y el dipolo de transición. Por tanto, si sus vectores son perpendiculares no se producirá la correspondiente absorción.

Este fenómeno, es el que provoca que las películas superficiales sean ópticamente activas y puedan polarizar la luz incidente.

I.4.3.2. Factor de orientación en la interfase aire-agua

A través de un desarrollo matemático¹⁵⁰ o de una manera intuitiva, que exponemos a continuación, puede obtenerse el factor de orientación. Para ello se supone una molécula lineal con una sola componente diferente de cero para su dipolo de transición. A su vez, la orientación de las moléculas en disolución es al azar. Estadísticamente esta distribución al azar es equivalente a considerar que dichas moléculas se encuentran alineadas por igual a lo largo de los ejes de coordenadas, por lo que solamente en dos de las direcciones posibles tendrá lugar la absorción de radiación cuando ésta incida a lo largo de un eje determinado, esto es, la absorción deberá ser proporcional a un factor $2/3$. Por el contrario, cuando las moléculas se encuentran en la interfase aire-agua con el dipolo de transición orientado paralelamente a la misma todas son capaces de absorber radiación lo que implica que, en esta situación, la absorción debe ser proporcional a un factor igual a 1. Por lo tanto, dado que el factor de orientación se define como el cociente entre estos dos valores, se tiene que

$$f_o = \frac{1}{2/3} = \frac{3}{2}$$

(I.18)

Por último debemos decir que este factor de orientación indica que la absorción de radiación por parte de las moléculas (a igualdad de densidad molecular) es 1.5 veces mayor cuando éstas se encuentran en la interfase aire-agua con su vector momento dipolar paralelo a la superficie acuosa que cuando están en disolución. Teniendo en cuenta el caso más general de que el vector momento dipolar de las moléculas de la monocapa forme un ángulo θ con la luz incidente¹⁵⁰ se llega a:

$$f_0 = \frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta \quad (\text{I.19})$$

lo que nos permite obtener información acerca de la orientación de los dipolos en la interfase aire-agua.

I.4.3.3. Definición de la fuerza del oscilador aparente en la interfase aire-agua

Si se tiene en cuenta que $\Gamma = 10^{14} / N_A A$; donde A es el área por molécula, en nm^2 , podrá escribirse la ecuación I.15 como:

$$\Delta R = 2.303 \Gamma \varepsilon 10^3 f_o \sqrt{R_s} = \frac{2.303 f_o \varepsilon 10^{17}}{N_A A} \sqrt{R_s} \quad (\text{I.20})$$

La reflexión suele expresarse en forma normalizada, por lo que podremos definir dicha reflexión normalizada a partir de la ecuación anterior como:

$$\Delta R_{norm} = \Delta R \times A = \frac{2.303 f_o \varepsilon 10^{17}}{N_A} \sqrt{R_s} = 5.545 \times 10^{-8} f_o \varepsilon \quad (\text{I.21})$$

para lo cual se ha tenido en cuenta que $R_s^{1/2} = \frac{n_w - 1}{n_w + 1} = 0.145$, siendo n_w el índice de refracción del agua. Por tanto, una combinación de la ecuación I.21 y la ecuación I.16 nos permite determinar el valor de la fuerza del oscilador a través de la integración de la banda de reflexión normalizada:

$$f = \frac{1.44 \times 10^{-19}}{5.545 \times 10^{-8} f_o} \int_{banda} \Delta R_{norm} d\nu = \frac{2.6 \times 10^{-12}}{f_o} \int_{banda} \Delta R_{norm} d\nu \quad (\text{I.22})$$

Dado que el factor de orientación, f_o , es una magnitud desconocida a priori, vamos a definir la fuerza del oscilador como

$$f_{ap} = f \times f_o = 2.6 \times 10^{-12} \int_{banda} \Delta R_{norm} d\nu \quad (\text{I.23})$$

donde el factor $2.6 \cdot 10^{-12}$ tiene unidades de $\text{nm}^{-2} \cdot \text{s}$. A partir de los datos experimentales de ΔR_{norm} frente a ν se puede obtener el valor de f_{ap} . Calculando la fuerza del oscilador, f , para esa sustancia en disolución podremos calcular el factor de orientación, f_o , y, por lo tanto, la orientación de las moléculas en la interfase aire-

agua. Evidentemente, hemos de descartar la pérdida de moléculas hacia la subfase acuosa para poder realizar con éxito estas determinaciones.

I.4.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM, acrónimo del inglés Atómic Force Microscope) fue inventado en 1986 por G. Binnig, C. F. Quate y C. Gerber¹⁵¹. Junto con el microscopio de efecto túnel (STM) es el método que proporciona la mejor forma de visualizar imágenes a nivel atómico.

El microscopio de fuerza atómica crea imágenes de la superficie a partir de las fuerzas de atracción y de repulsión que existen entre dos cuerpos, la punta del microscopio y la muestra objeto de estudio. En la figura I.11 se muestra un sencillo esquema del funcionamiento de un AFM.

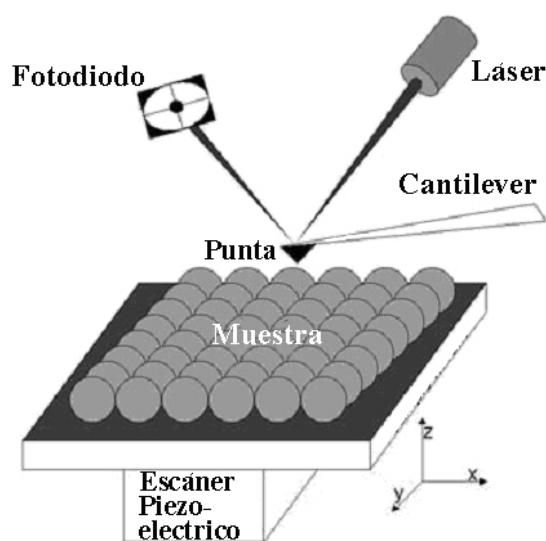


Figura I.11. Esquema de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica.

El sistema consta de una pequeña punta o sonda muy fina, que interacciona con la superficie de la muestra, situada en el extremo de una lámina flexible o “cantilever”. La punta efectúa un barrido sobre toda la superficie y es desplazada verticalmente por fuerzas atómicas. Estas fuerzas pueden ser atractivas o repulsivas dependiendo de la distancia que existe entre la punta y la muestra (figura I.12).

Simultáneamente, la punta está enfocada con un rayo láser, y la fuerza que se establece entre la punta y la muestra se puede medir siguiendo la curvatura o deflexión del “cantilever” a través de la oscilación del rayo láser, que se refleja en un fotodiodo. De este modo se puede conocer la posición exacta de la punta en todo momento. Después, un software adecuado permite obtener un gráfico de la superficie.

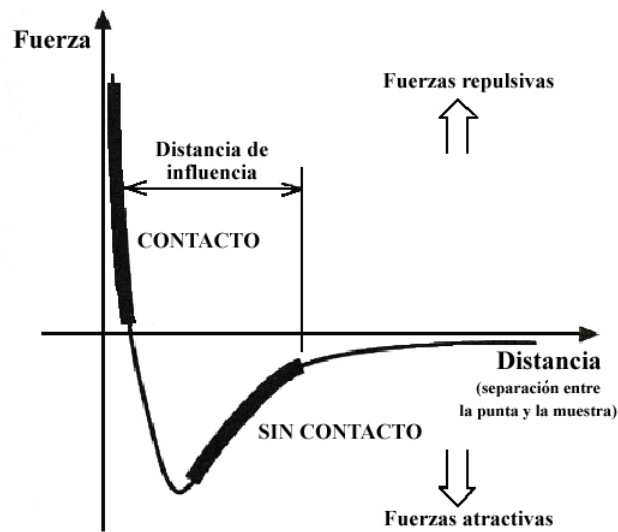


Figura I.12. Fuerza entre la punta del AFM y la muestra vs. distancia de separación entre ambas.

La resolución de la imagen depende del tamaño de la punta de la sonda. Las más corrientes están fabricadas con silicio o nitruro de silicio, Si_3N_4 . Su anchura puede oscilar, aunque los valores más frecuentes se suelen situar entre 25 y 500 nm. La forma de la punta también es variable, las más resistentes son las piramidales. La figura I.13 muestra una fotografía de una punta de AFM con forma piramidal clásica y su disposición en el extremo del “cantilever”.

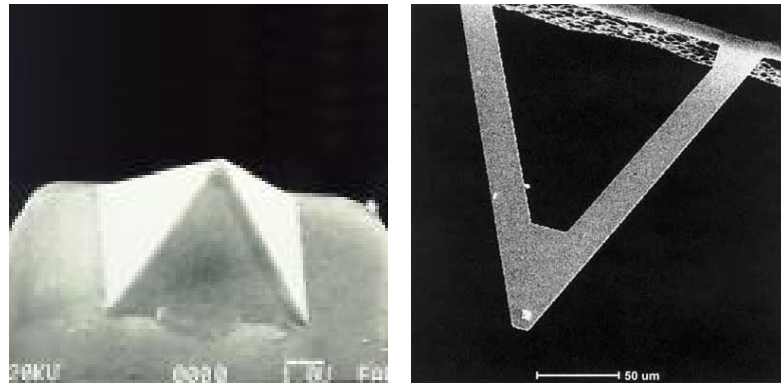


Figura I.13. Punta del AFM y detalle de su colocación sobre el extremo del “cantilever”.

En AFM existen tres modos de medida¹⁵²:

Por contacto. La sonda examina la muestra rozando la superficie, figura I.12, y la fuerza que se ejerce es repulsiva (del orden de 10^{-9} N). Esta fuerza se mantiene constante utilizando un material piezoeléctrico que empuja el “cantilever”. Cuando la fuerza varía, un mecanismo de retroalimentación (compensatorio) la regenera aplicando un potencial sobre el material piezoeléctrico que acerca o aleja la punta de la superficie de la muestra. Ese potencial se traduce en una medida de la altura y aporta los rasgos de la superficie de la muestra.

Sin contacto. Cuando las muestras son blandas la punta puede rayarlas o deteriorarlas. Esto se puede evitar impidiendo el contacto directo entre la punta y la superficie a estudiar, figura I.12. En este modo la sonda pasa a unos 50-150 nm sobre la superficie de la muestra. Las fuerzas atractivas de van der Waals actúan entre la punta y la muestra. El “cantilever” se hace vibrar cerca de su frecuencia de resonancia y se detecta el cambio en la amplitud de la oscilación al cambiar la distancia sonda-muestra. Las fuerzas son más débiles que las que aparecen por el modo de contacto.

“Tapping”, golpeteo o método dinámico. Combina las ventajas de los dos métodos anteriores. La sonda se hace oscilar, igual que en el método anterior pero con una amplitud algo mayor, de este modo la sonda toca la superficie de la muestra

en cada oscilación. Así, la amplitud de la oscilación se ve reducida o aumentada dependiendo de que la punta se halle en una cima o un pozo de la superficie.

Entre las ventajas del AFM podemos subrayar que proporciona imágenes tridimensionales de la superficie con resolución atómica, que prácticamente no requiere preparación de la muestra y que se puede trabajar en condiciones ambientales.

I.4.5. Voltametría cíclica (VC)

A continuación se van a describir los fundamentos de la voltametría cíclica. Esta es una de las técnicas electroquímicas más versátiles utilizadas en este momento y que nos ha permitido la determinación de las propiedades electroquímicas de las películas LB presentadas en esta memoria.

La voltametría cíclica es un método simple y directo para medir el potencial formal de una semireacción cuando las formas oxidada y reducida son estables durante el tiempo requerido para obtener el voltamperograma (curva intensidad-potencial).

Consiste en variar linealmente el potencial de un electrodo de trabajo estacionario desde un potencial donde la oxidación o la reducción de la especie estudiada tiene lugar. Una vez superada la región de potenciales en la que se efectúa el intercambio electrónico, la dirección del barrido lineal de potenciales se invierte de forma que en el entorno del electrodo tenga lugar el proceso electroquímico inverso al antes mencionado. La velocidad del barrido anódico y catódico es normalmente la misma de tal forma que la variación del potencial con el tiempo es un triángulo isósceles (figura I.14.a). La representación gráfica de la intensidad frente al potencial se muestra en la figura I.14.b. Además, esta técnica permite

realizar un ciclo o varios ciclos sucesivos en función de la reacción en cuestión y de la información requerida^{153, 154}.

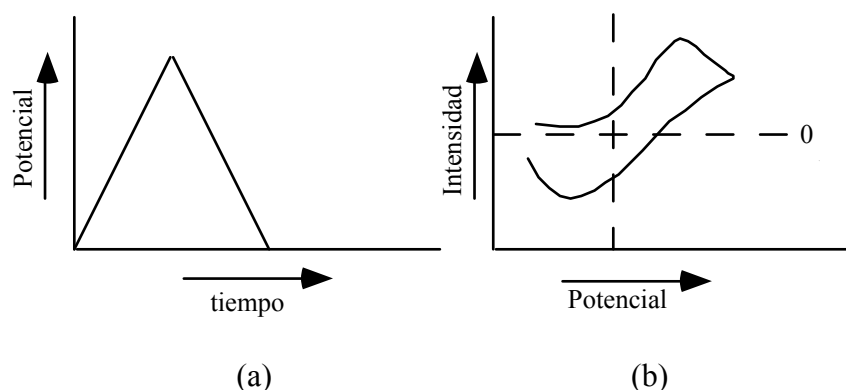


Figura I.14. Voltametría cíclica. (a) Variación lineal del potencial con el tiempo. (b) Curva intensidad vs. potencial obtenida para un proceso redox sencillo.

Hay que tener en cuenta que la naturaleza del proceso de transferencia de carga que tiene lugar en el electrodo puede complicar el uso de la voltametría cíclica como herramienta de caracterización. Por ejemplo, si la reacción que tiene lugar en el electrodo es irreversible no podrá aplicarse la ecuación de Nernst. Por otro lado, la presencia de iones cargados o de dipolos de disolvente en el electrodo provoca que éstos se orienten y distribuyan sobre el mismo en respuesta a su potencial dando lugar a un campo eléctrico. Cuando estas especies iónicas no son descargadas por el electrodo se genera en la interfase disolución-electrodo una carga eléctrica neta exactamente igual a la carga del electrodo pero de signo contrario, que produce un almacenamiento de carga en respuesta a la variación de potencial aplicada durante el experimento. Este almacenamiento de carga da como resultado las llamadas corrientes no-faradaicas que afectan al proceso de transferencia de carga. Por último, los reactivos o productos del proceso de transferencia de carga (corriente faradaica) pueden ser adsorbidos sobre el electrodo produciendo cambios tanto en la forma como en la posición del voltamperograma debido a que las especies adsorbidas son termodinámicamente diferentes a las especies libres⁴⁷. Por lo tanto, la posible

presencia de alguno de estos fenómenos habrá de ser tomada en cuenta a la hora de realizar una correcta interpretación de un voltamperograma.

La realización de un experimento de voltametría cíclica requiere disponer de un potencióstato, una célula electroquímica con tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar) y una disolución que contenga el electrolito soporte adecuado.

El potencióstato es el dispositivo que aplica el potencial deseado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Este potencial se varía linealmente con el tiempo y es el que provoca que tenga lugar el intercambio electrónico en las especies electroquímicas que forman el par redox.

La célula electroquímica es un recipiente cerrado en el que se dispone el analito (en la superficie del electrodo o en la disolución), los electrodos y el electrolito.

El electrodo de trabajo es aquel en el que se produce el proceso electroquímico objeto de estudio. La naturaleza del electrodo depende de las características del experimento a realizar pudiendo ser de oro, platino, grafito, óxido de indio-estaño (ITO), etc.

El electrodo de referencia es el que mantiene prácticamente constante su potencial a lo largo de todo el experimento y frente al cual se puede medir el potencial del electrodo de trabajo. Los más utilizados son el de Ag/AgCl y el de calomelanos.

Por último, el electrodo auxiliar proporciona la corriente requerida para que tenga lugar la reacción electroquímica en la superficie del electrodo de trabajo, esto es, es la fuente o sumidero de electrones. Normalmente están contruidos por un material inerte como puede ser el platino.

La existencia de un flujo neto de corriente en el electrodo de referencia perjudica su estabilidad debido a que puede polarizarse. Puede eliminarse esta densidad de corriente o reducirse al mínimo haciendo que la intensidad de corriente

del electrodo de referencia sea muy pequeña, aumentando el área del electrodo de referencia, o si es posible ambas simultáneamente. En el caso del electrodo auxiliar es imposible hacer la intensidad de corriente pequeña, ya que ésta es necesariamente igual a la intensidad de corriente que fluye a través del electrodo de trabajo, por lo que es necesario hacer la superficie del electrodo auxiliar mucho mayor que la del electrodo de trabajo.

En lo referente a la disolución electrolítica, primeramente habrá que decidir que disolvente utilizar. El agua es el más empleado dada la posibilidad de obtenerla con un alto grado de pureza, la capacidad que tiene de disolver una gran cantidad de sustancias electroquímicas, su escasa degradación con el tiempo o por su exposición al aire y porque presenta un aceptable rango de potenciales en los que es estable. En ocasiones, debido al carácter prático del agua o a la insolubilidad del analito es necesario recurrir a los disolventes orgánicos. El número de disolventes orgánicos a utilizar es amplio (acetonitrilo, N,N-dimetilformamida (DMF), diclorometano, etc) y la elección de uno u otro dependerá de las condiciones experimentales bajo las cuales se lleva a cabo el proceso y de sus propiedades.

En cuanto al electrolito soporte, éste es el responsable del transporte iónico, de mantener constante la fuerza iónica del medio y de eliminar el efecto de la corriente de migración, debida al movimiento de los iones, causada por la diferencia de potencial existente entre el electrodo de trabajo y el de referencia. En disoluciones acuosas, los electrolitos soporte más utilizados son las sales iónicas inorgánicas como el cloruro potásico, el nitrato potásico o el perclorato potásico o sódico. La elección de uno u otro dependerá de las condiciones del experimento a realizar. En cambio, cuando las disoluciones no sean acuosas se utilizan generalmente sales de amonio cuaternarias con sustituyentes alifáticos.

I.5. Bibliografía

- 1 Miñones, J. *Discurso de ingreso en la Real Academia de Farmacia*, **1995**.
- 2 Tabor, D. J. *Colloid Interf. Sci.* 75, 240, **1980**.
- 3 Franklin, B. *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 64, 445, **1774**.
- 4 Shields, J. *British Patent*, 3490, **1879**.
- 5 Shields, J. *British Patent*, 1112, **1882**.
- 6 Aitken, J. *Proc. Roy. Soc. Edinburg* 12, 56, **1882-4**.
- 7 Rayleigh, L. *Proc. Roy. Soc. London* 47, 281, **1890**.
- 8 Rayleigh, L. *Proc. Roy. Soc. London* 47, 364, **1890**.
- 9 Rayleigh, L. *Proc. Roy. Soc. London* 13, 85, **1890**.
- 10 Rayleigh, L. *Proc. Roy. Soc. London* 48, 127, **1890**.
- 11 Rayleigh, L. *Philos Mag* 30, 386, **1890**.
- 12 Pockels, A. *Nature* 46, 418, **1892**.
- 13 Pockels, A. *Nature* 48, 152, **1893**.
- 14 Pockels, A. *Nature* 43, 437, **1891**.
- 15 Devaux, H. *Smithsonian Inst., Ann. Rept.* 261, **1913**.
- 16 Hardy, W. B. *Proc. Roy. Soc. London A* 86, 261, **1912**.
- 17 Langmuir, I. *The Collected Works of Irving Langmuir*. Pergamon Press, London, 1-12, **1961**.
- 18 Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* 39, 1848, **1917**.
- 19 Blodgett, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1007, **1935**.
- 20 Kuhn, H. *J. Chem. Phys.* 53, 101, **1970**.
- 21 Ozin, G. A. *Adv. Mater.* 4, 612, **1992**.
- 22 McGuire, G. E.; Swanson, M. L.; Parikh, N. R.; Simko, S.; Weiss, P. S.; Derris, J. H.; Nemanich, R. J.; Chopra, D. R.; Chourasia, A. R. *Anal. Chem.* 67, 199R, **1995**.

-
- 23 Török, S. B.; Van Grieken, R. E. *Anal. Chem.* 64, 180R, **1992**.
- 24 Hargis, L. G.; Howell, J. A. *Anal. Chem.* 64, 66R, **1992**.
- 25 Putzig, C. L.; Leugers, M. A.; McKelvy, M. L.; Mitchell, G. E.; Nyquist, R. A.; Papenfuss, R. R.; Yurga, L. *Anal. Chem.* 65, 270R, **1992**.
- 26 Turner, N. H.; Schreifels, J. A. *Anal. Chem.* 64, 302R, **1992**.
- 27 Hubbard, A. T. *Surface Imaging and Visualization*. CRC Press, Inc., **1995**.
- 28 Roberts, G. *Langmuir-Blodgett Films*. New York, Plenum Press, **1990**.
- 29 Petty, M. C. *Langmuir-Blodgett films: an introduction*. Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
- 30 Gaines, G. L. *Insoluble monolayers at liquid-gas interface*. Interscience, Wiley & Sons, New York, **1966**.
- 31 Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press, Inc., San Diego, **1991**.
- 32 Roberts, G. G.; Holcroft, B.; Barraud, A.; Richard, J. *Thin Solid Films* 160, 53, **1988**.
- 33 *Techniques of Chemistry, Molecular Design of Electrode Surfaces*. Editor: Murray, R. W.; Wiley & Sons, **1992**.
- 34 Tieke, B. *Adv. Mater.* 3, 532, **1991**.
- 35 Hedestrand, G. *J. Phys. Chem.* 28, 1244, **1924**.
- 36 LaMer, V. K. *Retardation of Evaporation by Monolayers*. Academic Press, New York, **1962**.
- 37 Birdi, K. S. *Lipid and biopolymer monolayers at liquid interfaces*. Plenum Press, New York, **1989**.
- 38 Gabrielli, G. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 34, 31, **1991**.
- 39 Fendler, J. H. *Membrane-Mimetic Approach to Advanced Materials*. Springer-Verlag, Berlin, **1994**.

- 40 Aktsipetrov, O. A.; Akhmediev, N. N.; Baranova, I. M.; Mishina, E. D.; Novak, V. R. *Sov. Tech. Phys. Lett.* 11, 249, **1985**.
- 41 Girling, I. R.; Cade, N. A.; Kolinski, P. V.; Jones, R. J.; Peterson, I. R.; Ahmad, M. M.; Neal, D. B.; Petty, M. C.; Roberts, G. G.; Feast, W. J. *J. Opt. Soc. Am. B.* 4, 950, **1987**.
- 42 Biddle, M. B.; Rickert, S. E. *Ferroelectrics* 76, 133, **1987**.
- 43 Blinov, L.; Mikhnev, L. V.; Yudin, S. G. *Phys. Chem. Mech. Surfaces* 3, 2919, **1985**.
- 44 Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Nature* 334, 771, **1995**.
- 45 Arias-Marin, E.; Arnault, J. C.; Maillou, T.; Guillon, J.; Le Moigne, J.; Geffroy, B.; Lorin, A.; Nunz, J. M.; Rosilio, A. *MSR Proceedings. Fall Meeting*, BB1.8, **1999**.
- 46 Vandevyver, M. *Thin Solid Films* 210/211, 240, **1992**.
- 47 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley & Sons, New York, **2001**.
- 48 Pesek, J. J.; Matyska, M. T.; Abuelafiya, R. R., The Proceedings of the 6th International Symposium on Chemically Modified Surfaces held in San Jose, California on 19-21 June 1995. The Royal Society of Chemistry., **1996**.
- 49 Bard, A. J. *Integrated Chemical Systems: A Chemical Approach to Nanotechnology*. Wiley Interscience, **1994**.
- 50 Goldenberg, L. M. *J. Electroanal. Chem.* 379, 3, **1994**.
- 51 Schumann, W.; Heyn, S. P.; Gaub, H. E. *Adv. Mater.* 3, 388, **1991**.
- 52 Petty, M. C.; Roberts, G. G. *Electron Lett.* 15, 335, **1979**.
- 53 Yamamoto, H.; Sugiyama, T.; Tannaka, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, L305, **1985**.

-
- 54 Adam, N. K., *The Physics and Chemistry of Surfaces*. Oxford University Press. Third Edition, **1941**.
- 55 Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley & Sons, New York, **1997**.
- 56 McFate, C.; Ward, D.; Olmsted, J. I. *Langmuir* 9, 1036, **1993**.
- 57 Stallberg-Stenhagen, S.; Stenhagen, E. *Nature* 155, 239, **1945**.
- 58 Lin, B.; Shih, M. C.; Bohanon, T. M.; Ice, G. E.; Dutta, P. *Phys. Rev. Lett.* 65, 191, **1990**.
- 59 Moore, B. G.; Knobler, C. M.; Akamatsu, S.; Rondelez, F. *J. Phys. Chem.* 94, 4588, **1990**.
- 60 Barton, S. W.; Thomas, B. N.; Flom, E. B.; Rice, S. A.; Lin, B.; Peng, J. B.; Ketterson, J. B.; Dutta, P. *J. Chem. Phys.* 89, 2257, **1988**.
- 61 Adam, N. K.; Danielli, J. F.; Harding, J. B. *Proc. Roy. Soc. London A* 147, 491, **1934**.
- 62 Petrov, J. G.; Kuhn, H.; Möbius, D. *J. Colloid Interf. Sci.* 73, 66, **1979**.
- 63 Gaines, G. L. *J. Nature* 298, 544, **1982**.
- 64 Miyashita, T.; Suwa, T. *Langmuir* 10, 3387, **1994**.
- 65 Adam, N. K. *J. Colloid Interf. Sci.* 43, 511, **1924**.
- 66 Adam, N. K.; Dyer, J. W. W. *Proc. Roy. Soc. London A* 106, 694, **1924**.
- 67 Stenhagen, E. *Trans. Faraday Soc.* 36, 597, **1940**.
- 68 Adam, N. K. *Proc. Roy. Soc. London* 119, 628, **1928**.
- 69 Heeseman, J. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2166, **1980**.
- 70 Alexander, A. E. *J. Chem. Soc.* 1813., **1937**.
- 71 Azumi, R.; Matsumoto, M.; Kawabata, Y.; Kuroda, S.; Sugi, M.; King, L. G.; Crossley, M. J. *J. Phys. Chem.* 97, 12862, **1993**.

- 72 Barker, S.; Petty, M. C.; Roberts, G. G.; Twigg, M. V. *Thin Solid Films* 99, 53, **1983**.
- 73 Gobernado-Mitre, I.; Aroca, R.; DeSaja, J. A. *Chem. Mater.* 7, 118, **1995**.
- 74 Bennett, M.; Zisman, W. A. *J. Phys. Chem.* 67, 115, **1963**.
- 75 Mijata, S.; Nakahara, H. *Proceedings of the Second International Conference on Langmuir-Blodgett Films. Schenectady, New York; U. S. A., 1985*.
- 76 Cea, P.; Martín, S.; Lafuente, C.; López, M. C.; Royo, F. M. *Current Topics in Colloids and Surface Science* 6, 1, **2003**.
- 77 Kaji, H.; Shimoyama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 1396, **2001**.
- 78 Matsuura, T.; Komatsu, T.; Hatta, E.; Shimiyama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 1821, **2000**.
- 79 Matsuura, T.; Nishimura, A.; Shimoyama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 3557, **2000**.
- 80 Yamoda, S.; Shimoyama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, **1996**.
- 81 Schwartz, D. K.; Knobler, C. M.; Bruinsma, R. *Phys. Rev. Lett.* 73, 2841, **1994**.
- 82 Pincus, M.; Windreich, S.; Miller, I. R. *Biochem. Biophys. Acta.* 311, 317, **1973**.
- 83 Schoeler, U.; Tews, K. H.; Kuhn, H. *J. Chem. Phys.* 61, 5009, **1974**.
- 84 Schreiber, H. *Farbstoff-Aggregate in monomolekularen Cd-Arachidatschichten und Photo-EMK dieser Mischschichten. Inaugurd Tesis Doctoral, Universidad de Marburg, 1968*.
- 85 Cea, P.; Morand, J. P.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *Langmuir.* 12, 1541, **1996**.
- 86 Imae, T.; Aoki, K. *Langmuir* 14, 5, **1998**.
- 87 Samha, H.; Dearmond, M. K. *Langmuir* 10, 4157, **1994**.

-
- 88 Mingotaud, C.; Lafuente, C.; Amiell, J.; Delhaes, P. *Langmuir* 15, 289, **1999**.
- 89 Cea, P.; Martín, S.; Lafuente, C.; López, M. C.; Royo, F. M. *Synth. Met.* 128, 7, **2002**.
- 90 Cea, P.; Artigas, H.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *J. Colloid Interf. Sci.* 243, 156, **2001**.
- 91 Prieto, I.; Pedrosa, J. M.; Martín-Romero, M. T.; Möbius, D.; Camacho, L. *J. Phys. Chem. B* 43, 9966, **2000**.
- 92 Martín, M. J.; Prieto, I.; Camacho, L.; Möbius, D. *Langmuir* 12, 6554, **1996**.
- 93 Kotov, N. A.; Meldrum, F. X.; Fendler, J. H. *J. Phys. Chem.* 98, 8827, **1994**.
- 94 Meldrum, F. X.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H. *J. Phys. Chem.* 98, 4506, **1994**.
- 95 Meldrum, F. X.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H. *Chem. Mater.* 7, 1112, **1995**.
- 96 Tredgold, R. H. *Order in thin organic films*. University Press, Cambridge, **1994**.
- 97 Charles, M. W. *J. Appl. Phys.* 42, 3329, **1971**.
- 98 Nathoo, M. H. *Thin Solid Films* 16, 215, **1973**.
- 99 Langmuir, I.; Schaefer, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* 59, 2400, **1937**.
- 100 Mingins, J.; Owens, N. F. *Thin Solid Films* 152, 9, **1987**.
- 101 Wilhelmy, L. *Ann. Phys.* 119, 177, **1863**.
- 102 Mittelman, R.; Palmer, R. C. *Trans. Faraday Soc.* 38, 506, **1942**.
- 103 Knobler, C. M. *Advances in Chemical Physics*. Editores : Prigogine, I; Rice, S. A.; Vol 77, **1990**.
- 104 Cadenhead, D. A.; Müller-Landau, F.; Kellner, B. M. *Ordering in two dimensions*. Elsevier North Holland Publication, **1980**.
- 105 Pallas, N. R.; Pethica, B. *Langmuir* 1, 509, **1985**.
- 106 Albrecht, O.; Grulerand, H.; Sackmann, E. *J. Colloid Interf. Sci.* 79, 2, **1981**.
- 107 Smith, R. D.; Berg, J. C. *J. Colloid Interf. Sci.* 74, 273, **1980**.

- 108 De Keyser, P.; Joos, P. *J. Phys. Chem.* 88, 274, **1984**.
- 109 Ries, H. E. J.; Kimbal, W. A. *J. Phys. Chem.* 59, 94, **1955**.
- 110 Lo Nostro, P.; Gabrielli, G. *Langmuir* 9, 3132, **1993**.
- 111 Cea, P.; Lafuente, C.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *Langmuir* 12, 5881, **1996**.
- 112 DeArmond, M. K.; Samha, H.; Dvorak, O. *Langmuir* 10, 343, **1994**.
- 113 Dei, L.; Casnati, A.; Nostro, P. L.; Baglioni, P. *Langmuir* 11, 1268, **1995**.
- 114 Adam, N. K. *Proc. Roy. Soc. London A* 126, 526, **1930**.
- 115 Davies, J. T. *Proc. Roy. Soc. London A* 208, 224, **1951**.
- 116 Schulman, J. H.; Hughes, A. H. *Proc. Roy. Soc. London A* 138, 430, **1932**.
- 117 Cassie, A. B. D.; Palmer, R. C. *Trans. Faraday Soc.* 37, 156, **1941**.
- 118 Crisp, D. J. *Surf. Chem. Suppl.* 17, **1949**.
- 119 Langmuir, I.; Shaefer, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1007, **1938**.
- 120 Honig, E. P.; Hangst, J. H. T.; Engelsen, D. D. *J. Colloid Interf. Sci.* 45, 92, **1973**.
- 121 Cea, P.; Lafuente, C.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *Langmuir* 14, 7306, **1998**.
- 122 Ehlert, R. C. *J. Colloid Interf. Sci.* 20, 387, **1965**.
- 123 Holley, C.; Bernstein, S. *Phys. Rev.* 49, 403, **1936**.
- 124 Ohta, N.; Matsunami, S.; Okazaki, S.; Yamazaki, I. *Langmuir* 10, 3909, **1994**.
- 125 Schulmann, J. H.; Waterhouse, R. B.; Spink, J. A. *Kolloid Z.* 146, **1956**.
- 126 Kossi, C. N.; Leblanc, R. M. *J. Colloid Interf. Sci.* 80, 426, **1981**.
- 127 Ellis, J. W.; Pauley, J. L. *J. Colloid Sci.* 19, 755, **1964**.
- 128 Goranson, R. W.; Zisman, W. A. *J. Chem. Phys.* 7, 492, **1939**.
- 129 Binks, B. P. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 34, 343, **1991**.

-
- 130 Ahuja, R. C.; Caruso, P.-L.; Möbius, D. *Thin Solid Films* 242, 195, **1994**.
- 131 Riegler, J. E. *Rev. Sci. Instrum.* 59, 2220, **1988**.
- 132 Riegler, J. E.; LeGrange, J. D. *Phys. Rev. Lett.* 61, 2492, **1988**.
- 133 Ahuja, R. C.; Caruso, P.-L.; Möbius, D.; Wildburg, G.; Ringsdorf, H.; Philp, D.; Preece, J. A.; Stoddart, J. F. *Langmuir* 9, 1553, **1993**.
- 134 Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena*. Academic Press, New York, **1963**.
- 135 Vogel, V.; Möbius, D. *Thin Solid Films* 159, 73, **1988**.
- 136 Oliveira Jr., O. N.; Taylor, D. M.; Morgan, H. *Thin Solid Films* 210/211, 76, **1992**.
- 137 Guyot, J. *Ann. Physique* 2, 506, **1924**.
- 138 Frumkin, A. N. *Z. Physik. Chem.* 116, 485, **1925**.
- 139 Schulman, J. H.; Rideal, E. K. *Proc. Roy. Soc. London A* 130, 259, **1931**.
- 140 Adam, N. K.; Harding, J. B. *Proc. Roy. Soc. London A* 138, 411, **1932**.
- 141 Harkins, W. D.; Fischer, E. K. *J. Chem. Phys.* 1, 852, **1933**.
- 142 Yamis, H. G.; Zisman, W. A. *J. Chem. Phys.* 1, 656, **1933**.
- 143 Porter, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1883, **1937**.
- 144 Cockbain, E. G.; Day, K. J.; McMullen, A. I. *Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity I*, 56, **1957**.
- 145 Kuhn, H.; Möbius, D.; Bücher, H. *Physical Methods of Chemistry*. Wiley & Sons, New York, **1972**.
- 146 Hönig, D.; Möbius, D. *J. Phys. Chem.* 95, 4590, **1991**.
- 147 Möbius, D. *J. Colloid Interf. Sci.* 3, 137, **1998**.
- 148 Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* 79, 3701, **1983**.
- 149 Czikkely, V.; Försterling, H. D.; Kuhn, H. *Chem. Phys. Lett.* 6, 207, **1970**.

- 150 Pedrosa, J. M. *Organización molecular en Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett: propiedades electroquímicas y aplicación a la detección de dióxido de nitrógeno*. Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, **2002**.
- 151 Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930, **1986**.
- 152 Wilson, M.; Kannangara, K.; Smith, G.; Simmons, M.; Raguse, B. *Nonotechnology: basic science and emerging technologies*. Chapman & Hall/CRC, **2002**.
- 153 Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, **1994**.
- 154 Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *J. Chem. Education* 60, 702, **1983**.

Capítulo II:

Aplicaciones de las películas LB

*“Con orden y tiempo se encuentra
el secreto de hacerlo todo, y
hacerlo bien”*

Pitágoras

Aplicaciones de las películas LB

Las películas LB constituyen un tema de gran interés en la actualidad dado el amplio abanico de aplicaciones científicas, tecnológicas y estudios teóricos que origina esta técnica. En este capítulo se va a dar una breve visión de la preparación de *electrodos modificados químicamente* y de *óptica no lineal* puesto que las moléculas estudiadas en este trabajo tienen aplicaciones en estos campos. A continuación se citan brevemente otros posibles usos de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett:

Control de la evaporación de fluidos. Una de las primeras aplicaciones prácticas de las monocapas insolubles fue la posibilidad de reducir la pérdida de agua en los pantanos por evaporación, especialmente en regiones muy áridas^{1, 2}. Para ello se debe utilizar una sustancia que sea inerte y que no afecte a la vida acuática o a los seres vivos que utilicen esa agua (normalmente alcoholes de cadena larga). Además, la dispersión debe ser un proceso rápido y sencillo y la propia sustancia tiene que poder autodispersarse en el caso de que la monocapa formada sobre la superficie acuosa colapse por causa de agentes atmosféricos como el viento o la lluvia. Aunque la monocapa formada reduce el contenido en oxígeno del agua subyacente desde un 90%, que es lo normal, hasta un 80% de saturación como consecuencia de una menor agitación en la superficie, esto no tiene efectos perjudiciales para la vida bajo la superficie³.

Simulación de membranas biológicas. Desde un punto de vista biomédico el transporte de iones a través de membranas biológicas es un tema muy importante ya que posee un control fundamental en funciones celulares tales como la secreción de la glándula tiroides⁴, el control de insulina en sangre⁵, la fusión celular⁶ o la mitogénesis⁷. De este modo, se pueden construir monocapas en la interfase aire-agua que imiten a las membranas biológicas y realizar un estudio de los fenómenos que tienen lugar a través de ella^{8,9}.

Estudios teóricos. La propuesta de ecuaciones de estado para monocapas insolubles y el tratamiento teórico de las mismas ha sido ampliamente abordado desde los orígenes de esta técnica. Así, podemos destacar los trabajos realizados por Gaines¹⁰, Adam¹¹, Harkins¹², Pagano¹³, Popielawski¹⁴ y Kuhn¹⁵.

Polímeros altamente organizados. La técnica LB se ha utilizado para aumentar o facilitar el grado de organización de sistemas poliméricos ya que éstos constituyen una alternativa a los metales y semiconductores¹⁶.

Sistemas dispersos. Los sistemas dispersos tales como suspensiones, disoluciones coloidales y emulsiones se caracterizan por poseer grandes interfases en pequeños volúmenes. Como consecuencia de ello, la formación y estabilidad de estos sistemas depende principalmente de la naturaleza y propiedades de la interfase. Si las gotas de un líquido se dispersan en el interior de otro en el que es inmisible, cuando chocan las gotas coalescen, disminuyen la energía libre del sistema como consecuencia de la disminución del área interfacial. Para reducir la velocidad de coalescencia es necesario adicionar al sistema un tercer componente: un surfactante o tensoactivo, cuyo objetivo es proporcionar una barrera de energía a la coalescencia, de magnitud tal que ésta no se lleve a cabo cuando chocan las gotas. La magnitud de esta barrera de energía puede estimarse a partir de las isothermas π -A

de las monocapas¹⁷, que permite conocer el módulo de compresión superficial, con cuyo valor se puede calcular la energía libre crítica para la coalescencia.

Catálisis. En la catálisis heterogénea, el catalizador es un sólido con una gran superficie llevándose a cabo la reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. Con frecuencia, la elección del catalizador se ha realizado por procedimientos de ensayo y error, aunque es de esperar que la aplicación de la Química de Superficies al conocimiento de la superficie de los sólidos permita estudiar la catálisis con un enfoque más teórico. Así, las monocapas pueden aplicarse al estudio de reacciones catalizadas por sólidos.

Materiales piroeléctricos. Los dispositivos piroeléctricos responden a la velocidad de cambio de la temperatura, más que al cambio en sí de esta magnitud, por lo que tienen aplicación potencial en técnicas infrarrojas. La respuesta de un sistema de esta naturaleza es aproximadamente proporcional al inverso del espesor de la película piroeléctrica. Una velocidad de modulación de 25 Hz requiere un espesor de 0.5 μm . Puesto que las propiedades piroeléctricas de los materiales inorgánicos desaparecen a este orden de espesor, las películas LB podrían ser los materiales alternativos adecuados^{18, 19}.

Electroluminiscencia. Otra aplicación de las películas LB es la de actuar como capas activas en sistemas electroluminiscentes. Las primeras noticias de la emisión de luz a partir de películas LB se refieren a compuestos aromáticos, antraceno o derivados del antraceno con cadenas hidrocarbonadas cortas, depositados en forma de multicapas, que exhiben una fuerte electroluminiscencia azul que decae con el tiempo^{20, 21}. Posteriormente se han construido dispositivos electroluminiscentes a base de un diodo metal-aislante orgánico-semiconductor (MIS) que incorpora una película LB^{22, 23}.

II.1. Electrodos modificados químicamente (EMQ)

Tradicionalmente, las aplicaciones más importantes de los métodos electroquímicos eran el análisis de muestras y la síntesis orgánica e inorgánica, siendo la superficie del electrodo en sí misma una poderosa herramienta para estos fines, de forma que controlando el potencial electródico podía usarse dicha superficie como una fuente o sumidero de electrones. Además, el paso de electrones desde la superficie electródica a la disolución, o viceversa, podía determinarse con gran exactitud a través de la medida de la corriente. Sin embargo, en los electrodos tienen lugar una serie de fenómenos específicos que reducen su aplicabilidad a la analítica y a la síntesis. Entre los más importantes cabe destacar la precipitación o adsorción de una especie no deseada en la superficie del electrodo o la cinética lenta de reacciones electroquímicas de algunas especies que requieren la aplicación de un sobrepotencial a fin de obtener la reacción deseada.

Estos fenómenos normalmente eran controlados manipulando, en la medida de lo posible, químicamente la superficie del electrodo. Hasta la mitad de los años setenta, el repertorio de electrodos disponibles para tales fines (la química electroanalítica) estaba reducido a materiales como el carbono, oro, mercurio y platino. Fue a partir de estos años cuando surge el concepto de electrodo modificado químicamente (EMQ) como posible solución al deseo frustrado de poseer un control absoluto sobre la naturaleza química de la superficie del electrodo. Para ello se esperaba que un ataque deliberado con un reactivo químico a dicha superficie produjese en la misma un cambio de sus propiedades químicas pasando a ser éstas las del reactivo atacante. Se obtuvo la respuesta esperada por lo que, si el reactivo elegido era el apropiado, es decir, poseía las propiedades químicas, físicas y/o ópticas deseadas, era factible introducirlas en la superficie del electrodo. Esto supuso tener un control sobre la naturaleza química de la superficie del electrodo ya que

eran numerosos los reactivos a utilizar y los métodos disponibles para alterar dicha superficie. Por tanto, podemos decir que un **electrodo modificado químicamente** es un electrodo formado por un soporte conductor o semiconductor recubierto con una película de un modificador químico, ya sea en monocapa o multicapa, iónico o polimérico, que mediante una reacción faradaica (transferencia electrónica), o una diferencia de potencial interfacial (sin transferencia electrónica), presenta las propiedades químicas, electroquímicas y/o ópticas de la película.

Desde entonces, la ingeniosa idea de modificar molecularmente la superficie de un electrodo ha atraído con éxito la atención de muchos investigadores de modo que los electrodos modificados químicamente han abarcado una gran variedad de aplicaciones. De entre ellas, la primera que llamó la atención fue la capacidad que tiene un EMQ de actuar como catalizador, esto es, *la electrocatálisis*.

Es sabido que, a menudo, la cinética de la reacción de un analito sobre la superficie desnuda de un electrodo es lenta por lo que la oxidación o la reducción ocurren a un potencial mucho más positivo o negativo, respectivamente, que el esperado termodinámicamente. Una forma de disminuir este sobrepotencial es acelerando la reacción deseada con ayuda de un mediador catalítico inmovilizado sobre la superficie del electrodo (figura II.1). Por ejemplo, la especie oxidada del mediador catalítico es rápidamente reducida por el electrodo que, a su vez, reacciona con la especie que se encuentra en disolución (S) reduciéndola (P) y regenerando la especie oxidada del mediador catalítico.

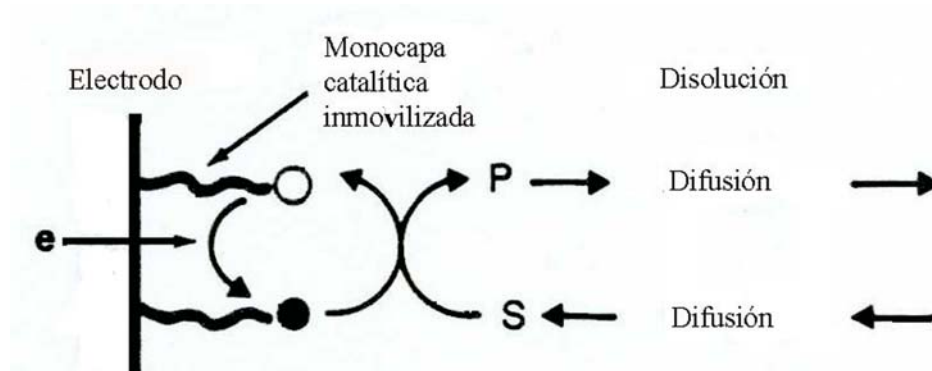


Figura II.1. Electrocatalisis mediada por una monocapa catalítica inmovilizada.

El EMQ puede estar formado por una monocapa o por una multicapa. Cuando el número de capas es lo suficientemente elevado y la reacción tiene lugar en la parte más externa de la película depositada en el sustrato²⁴, la propagación de la carga en el interior de la película podrá representarse por un coeficiente de difusión de transporte que englobe todas las posibles contribuciones al transporte, esto es, el autointercambio de electrones, la difusión de contraiones, la migración, la aparición de pares iónicos, etc. Sin embargo, si la película es parcialmente permeable a la entrada ya sea de la especie oxidada, de la reducida o de ambas, la reacción electroquímica puede tener lugar en el interior de la película²⁵, tal y como se refleja en la figura II.2.

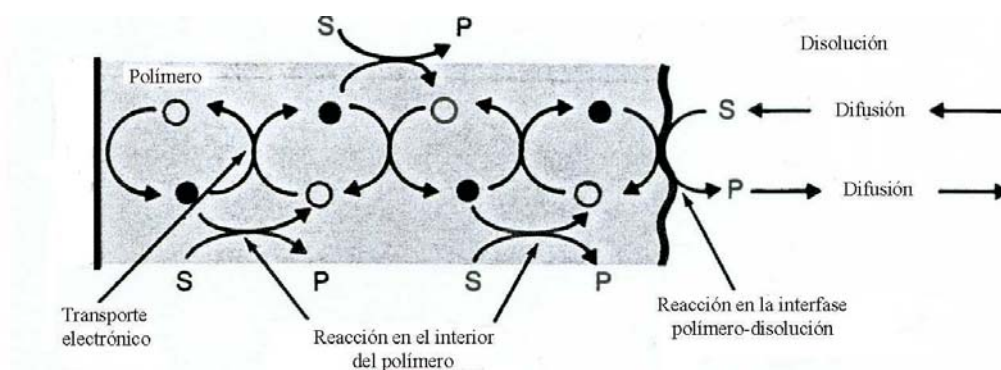


Figura II.2. Electrocatalisis mediada por una película polimérica parcialmente permeable.

En la electrocatalisis producida por una película polimérica pueden darse los siguientes fenómenos: (a) *la preconcentración*, donde un analito procedente de la disolución penetra en el interior de la película que forma el electrodo modificado químicamente siendo después reducido u oxidado;²⁶ (b) *la permeabilidad selectiva de la membrana*, que evita la penetración de sustancias no deseadas en el interior de la película que podrían paralizar el proceso catalítico²⁷; o (c) *la eliminación electroquímica de productos*, que permite expulsar sustancias fuera de la película²⁸. La figura II.3 muestra un esquema de estos procesos.

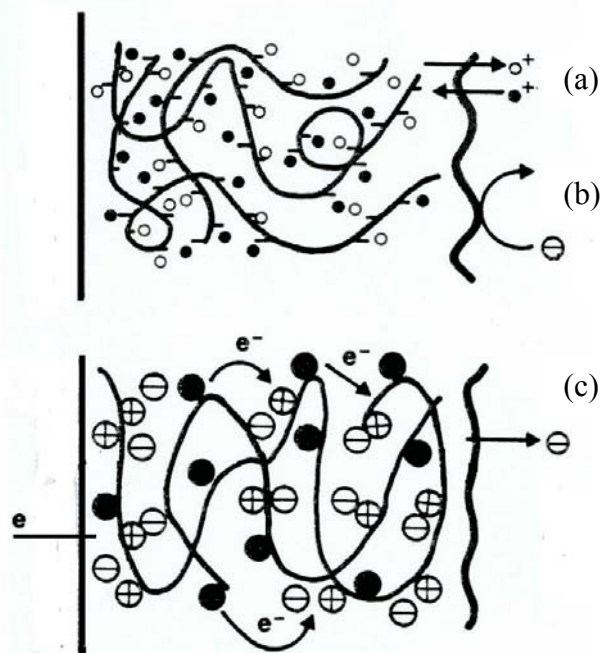


Figura II.3. Fenómenos que ocurren en la electrocatalisis mediada por una película polimérica (a) preconcentración de un catión electroactivo en el interior de la película polimérica; (b) la película polimérica actúa como una membrana para evitar el paso de aniones presentes en la disolución; (c) eliminación electroquímica, se expulsa fuera de la película la especie reducida.

Aparte de las aplicaciones dedicadas a la electrocatalisis o la electrosíntesis, que centraron la atención de los investigadores durante los primeros años de desarrollo de los EMQ, hoy en día estos sistemas han sido aplicados en áreas muy dispares. Así, electrodos cubiertos con un material que pueda cambiar de color por reducción u oxidación pueden ser usados en dispositivos electrocromáticos²⁹ y películas superficiales emisoras de luz que pueden servir para la construcción de diodos³⁰. A su vez, pueden ser empleados como protectores de la corrosión o del ataque químico, como electrodos de referencia, en dispositivos electrónicos^{31, 32}, en la fabricación de músculos artificiales³³, o como sensores de gases³⁴.

Realizada una breve descripción de los electrodos modificados químicamente tanto en lo referente a su origen como a las principales aplicaciones poniendo especial atención en la electrocatalisis, se llevará a cabo una clasificación de los mismos dependiendo de los materiales y métodos utilizados para su obtención.

II.1.1. Tipos de sustratos

Los sustratos usados para este fin son muy diversos: grafito, un metal, un semiconductor, un polímero conductor, o un metal orgánico. Hay una serie de características que es deseable que posea el material que se utiliza como soporte en un EMQ. El sustrato debe mostrar una elevada conductividad eléctrica, una buena resistencia a la corrosión y al ataque químico, una alta estabilidad, tiene que ser mecánicamente estable y su superficie debe permanecer inalterada con el tiempo durante su uso como electrodo.

En lo que a metales se refiere, el platino y el oro son usados frecuentemente debido a que son inertes y químicamente estables. Sin embargo, antes de ser modificada la superficie del metal, ésta tiene que ser sometida a un tratamiento de pulido previo^{35, 36}. Por otro lado, es posible utilizar otro tipo de materiales como metales depositados por medio de la evaporación al vacío sobre otros soportes tales como vidrio o mica.

El grafito se utiliza en forma de grafito pirolítico, carbón negro, carbón vítreo o cristalino, o grafito en polvo³⁷ aunque, al igual que en los metales, es necesario llevar a cabo un tratamiento previo antes de ser modificado o usado como electrodo.

Respecto a los semiconductores los que más se utilizan en EMQ son el SnO₂ y el In₂O₃ (o mezclas de éstos, conocidos como indium tin oxide, ITO).

Por último, los polímeros conductores tales como el polipirrol o la polianilina y los metales orgánicos, como puede ser el complejo de transferencia de carga tetratrafalvaleno-tetracianoquinodimetano (TTF-TCNQ), también pueden ser usados como soportes. Estos soportes tienen la ventaja de poseer alguna de las características de un par mediador, además de ser simples conductores inertes, lo que ha hecho que sean usados ampliamente como sustratos en electrodos enzimáticos.

II.1.2. Clasificación de los EMQ en función de la interacción sustrato-recubrimiento

Tras la breve descripción acerca de los distintos materiales usados como sustratos se llevará a cabo una clasificación de los EMQ en función de la interacción sustrato-recubrimiento:

Quimiadsorción. La película química está fuerte e irreversiblemente adsorbida sobre la superficie electródica. Este tipo de interacción entre el sustrato y el material deseado da lugar a la formación de monocapas, característica del fenómeno de quimiadsorción. En la adsorción operan fuerzas de la misma clase que las que intervienen en la formación de los compuestos químicos.

Ejemplo de quimiadsorción son los compuestos que contienen azufre los cuales son fuertemente retenidos sobre mercurio, oro y otras superficies metálicas³⁸ debido a que las interacciones metal-azufre son muy fuertes. Además, es posible también la adsorción de algunos iones (SCN^- o CN^-) desde la disolución, o la de compuestos orgánicos, especialmente la de aquellos que posean anillos aromáticos, dobles enlaces, o largas cadenas alifáticas, sobre carbón o sobre metales³⁹.

Enlace covalente. Este procedimiento requiere la unión del componente deseado a la superficie del electrodo por medio de un enlace covalente. En general, es necesario tratar previamente la superficie del electrodo. Este tipo de unión da lugar tanto a monocapas como a multicapas en la superficie del sustrato.

El tipo de reactivo utilizado con mayor frecuencia como puente molecular es un grupo organosilano⁴⁰⁻⁴², aunque también se pueden utilizar derivados halogenados.

Recubrimiento por medio de una película polimérica. La película polimérica, tanto si es conductora como si no lo es, se puede enlazar a la superficie electródica por alguna combinación entre la quimiadsorción y la baja solubilidad de

la molécula que está en contacto con el sustrato, o por medio de anclajes físicos en los poros del electrodo. La película polimérica puede ser orgánica, organometálica o inorgánica y puede contener el modificador químico deseado, o éste puede añadirse al polímero en un segundo paso. Da lugar a recubrimientos de varias capas monomoleculares⁴³.

Composite: El modificador químico es mezclado con el material que va a formar la matriz del electrodo, al igual que en un mediador de transferencia electrónica. La matriz normalmente está formada por partículas de carbono procedentes de un electrodo de pasta de carbono, aunque alternativamente películas de Langmuir-Blodgett, zeolitas o arcillas pueden usarse como el soporte para el modificador^{44, 45}.

Deposición a bajo potencial: Ciertos iones metálicos^{46, 47} pueden depositarse sobre superficies de otros metales, a un potencial inferior al de su proceso redox habitual, gracias a la formación de fases condensadas bidimensionales (2D) altamente compactas y homogéneas. Estas superficies modificadas poseen una gran capacidad catalítica. No obstante, este método no es exclusivo de iones metálicos y se han utilizado gran cantidad de compuestos orgánicos con diferentes estructuras en uno o varios de sus estados de oxidación^{48, 49}.

II.1.3. Métodos usados en la fabricación de un EMQ

En este apartado se citan los métodos utilizados en la fabricación de un EMQ.

La superficie de un electrodo puede modificarse con una gran variedad de sustancias, tales como materiales orgánicos, inorgánicos, biológicos o por combinaciones de algunos de ellos. Además, dependiendo del tipo de material utilizado el método de preparación del EMQ será distinto.

Los métodos más utilizados en la preparación de un EMQ a partir de una disolución conteniendo el componente orgánico de interés son:

“Cast” (evaporación del disolvente): Unas gotas de la disolución se depositan sobre la superficie del sustrato y se espera hasta que el disolvente se ha evaporado completamente.

“Spin Coating” (recubrimiento sobre sustrato giratorio): El sustrato es situado en una plataforma horizontal que puede rotar a gran velocidad. Posteriormente la disolución se deposita sobre el mismo y el giro del sustrato facilita la evaporación del disolvente.

“Dip coating” (recubrimiento por inmersión): El sustrato se introduce en una disolución que contiene el material y a continuación se extrae lentamente permitiendo la evaporación del disolvente y la deposición del soluto que actuará de modificador del electrodo.

Electrodeposición: La película se obtiene ya sea por oxidación o por reducción del material orgánico disuelto en un disolvente en el cual el producto obtenido es insoluble⁵⁰.

Autoensamblaje (SAM): El sustrato se introduce en una disolución que contiene el material hasta que las moléculas son espontáneamente quimiadsorbidas en lugares específicos de la superficie del electrodo formando una monocapa⁴³. El tipo de moléculas utilizado para modificar la superficie de un sustrato es amplísimo⁵¹⁻⁵⁴.

Técnica de Langmuir-Blodgett (LB): La técnica LB es una de las más sofisticadas a la hora de preparar un EMQ y su descripción ha sido desarrollada en el capítulo I de esta memoria. Posee la ventaja de que permite obtener películas con un elevado orden interno y con el número de capas deseadas, esto es, de un espesor determinado. Existe un gran número de moléculas que han sido utilizadas para la

preparación de electrodos modificados químicamente mediante esta técnica, tanto anfífilas, semianfífilas, como no anfífilas. Entre ellas se pueden citar: éteres en corona conteniendo grupos azo^{55, 56}, complejos de metales pesados⁵⁷, cromoionóforos⁵⁸, politiofenos^{59, 60}, polianilinas^{61, 62}, azocompuestos⁶³⁻⁶⁵, derivados de ferroceno⁶⁶⁻⁶⁸, derivados de la quinona^{69, 70}, porfirinas^{71, 72}, ftalocianinas⁷³⁻⁷⁵, polímeros conjugados⁷⁶⁻⁸⁰, etc.

Las técnicas de preparación de EMQ conteniendo polímeros incluyen: i) la deposición del material polimérico por alguno de los métodos descritos anteriormente o ii) la **polimerización** de una película de monómero mediante las técnicas de polimerización tradicionales como son *térmica*, *electroquímica*, *por plasma*, o *fotoquímica*. Un análisis más detallado de estos métodos de preparación de un EMQ escapa a nuestros objetivos. Una revisión muy completa de estos métodos de preparación puede encontrarse en el libro de A. J. Bard⁸¹.

Cuando el material utilizado para modificar la superficie del electrodo es inorgánico, el recubrimiento que se obtiene posee, por lo general, una estructura muy bien definida y es térmica y químicamente muy estable. Dentro de las sustancias inorgánicas las más utilizadas son los óxidos metálicos, las arcillas, las zeolitas, y las hexacianinas de metales de transición.

Los métodos utilizados en la preparación de este tipo de películas son muy variados y dependen del tipo de sustancia utilizada, siendo los más importantes la *introducción del sustrato en una disolución que contiene el modificante deseado*, la *evaporación al vacío*, o *por oxidación anódica* y la *deposición a partir de una disolución coloidal*⁸¹.

Cuando el material utilizado es biológico el EMQ se prepara por la inmovilización en el sustrato de la especie sensible biológicamente (una enzima, anticuerpo, ADN, etc.) donde puede interactuar con un analito produciendo

durante el proceso una señal electroquímica detectable. Entre los métodos utilizados para inmovilizar la especie biológica se encuentran *la retención en un gel, la encapsulación, la adsorción, o el enlace covalente*⁸²⁻⁹³.

Además de los electrodos modificados descritos en los apartados anteriores es posible utilizar estructuras más complejas para modificar la superficie electródica⁹⁴. Típicos ejemplos incluyen películas múltiples de diferentes polímeros (estructuras bicapa), películas metálicas formadas sobre una capa polimérica (estructura sándwich), múltiples sustratos conductores bajo una película polimérica (electrodo “array”), películas alternadas de un conductor iónico y otro electrónico (capas bioconductoras), y capas poliméricas incorporando metales porosos o un soporte en forma de rejilla (estructuras ión-puerta). Hay numerosos artículos en los cuales se describen con detalle estos métodos⁹⁵⁻¹⁰¹.

II.1.4. Viológenos y TCNQ: su posible uso como EMQ

Dado que buena parte del trabajo presentado en esta memoria se centra en la preparación de películas LB formadas por un viológeno y tetracianoquinodimetano (TCNQ) que podrían tener aplicaciones como electrodos modificados químicamente, se presenta, a continuación, una recesión bibliográfica de las características más interesantes de estas moléculas.

II.1.4.1. Viológenos

Los viológenos se forman por la dicuaternización de una 4,4'-bipiridina para formar la sal 1,1'-disustituida-4,4'bipiridilo (figura II.4).

El anión necesario para formar esta sal no tiene que ser necesariamente monoatómico, monomérico o monovalente sino que puede ser poliatómico e incluso el sustituyente puede tener una carga negativa para dar una molécula zwitteriónica¹⁰². Muchas de las propiedades de los viológenos dependen del anión, por lo que a la hora de analizar las propiedades quimicofísicas de un viológeno y determinar sus posibles aplicaciones se debe tener muy presente cuál es ese anión.

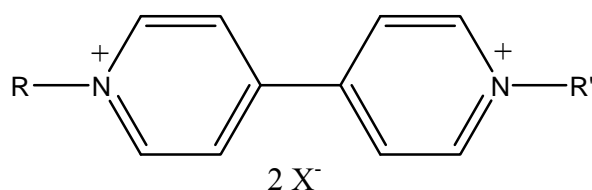


Figura II.4. Estructura de la sal 1,1'-disustituida-4,4'bipiridilo.

El nombre común de viológeno con el que se conoce a estos compuestos se debe a Michaelis^{103, 104} quien observó el color violeta formado en la reducción monoeléctrica del 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo para formar el catión radical correspondiente.

Los viológenos son materiales especialmente atractivos para la preparación de electrodos modificados químicamente debido a sus **tres estados de oxidación** y al hecho de que sus **reacciones de transferencia electrónica sean reversibles** (especialmente la primera) en la mayoría de los disolventes, lo que hace que los viológenos puedan ser sometidos a sucesivos procesos de reducción y oxidación entre los dos estados sin que las especies electroactivas se descompongan o se degraden.



Además, los viológenos poseen uno de los potenciales reversibles electródicos más bajos de las parejas orgánicas redox¹⁰⁵ (lo que permite su uso en aplicaciones electrocromáticas o como mediadores) y sus valores apenas dependen del pH (especialmente el proceso II.1), excepto cuando los sustituyentes en el átomo de N puedan participar en el equilibrio ácido-base y/o cuando la especie neutra obtenida en la reacción II.2 actúe como amina y pueda protonarse a valores de pH relativamente bajos. Asimismo, hay que tener en cuenta que ***una de las causas que más afecta al valor del potencial electródico de los distintos procesos redox es el contraión***¹⁰⁶⁻¹⁰⁹.

De los tres estados de oxidación, la especie más estable es el dicatión bipyridilo. Las sales del dicatión son normalmente sólidas a temperatura ambiente, e incoloras, aunque si existe una transferencia de carga (TC) entre el dicatión y el contraión pueden ser coloreadas. Su estructura más estable cuando no hay TC es la de dos anillos no coplanares, mientras que en el caso contrario tienden a ser planares y centrosimétricos¹¹⁰⁻¹¹³.

Otro posible estado de oxidación de estos compuestos es el del radical catiónico (figura II.5), formado por la reducción monoelectrónica del respectivo dicatión o bien por la oxidación monoelectrónica de la especie neutra.

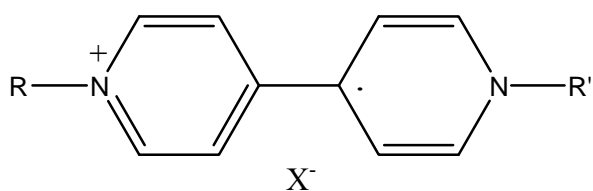


Figura II.5. Estructura de la sal del radical catiónico.

A diferencia del dicatión, en el radical catiónico es necesaria una configuración plana para estabilizar esta especie. Además, reacciona muy rápidamente con el oxígeno¹¹⁴ y el valor de su coeficiente de absorptividad molar depende considerablemente del disolvente¹¹⁵. La estabilidad de esta especie se atribuye al

electrón radical deslocalizado a lo largo del sistema π que posee el compuesto y a que los sustituyentes soportan algo de la carga. Poseen un color intenso debido a la transferencia de carga que se establece entre el anión y el catión.

Esta especie existe en su forma monomérica en disolución orgánica a temperatura ambiente sin embargo, en agua el radical catiónico forma la especie dímera por el solapamiento de dos orbitales π de los anillos bipyridílicos¹¹⁶.

Finalmente, el otro estado de oxidación del viológeno es el estado neutro (figura II.6). Se forma por la reducción monoelectrónica del respectivo radical catiónico o por la doble reducción del dicatión. Estos derivados son agentes muy reductores¹¹⁷, coloreados¹⁰³ y químicamente muy reactivos¹¹⁸.

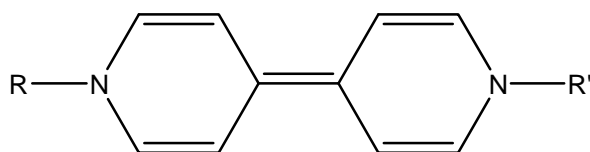


Figura II.6. Estructura de la especie neutra.

Otras características de los viológenos son:

La dimerización del radical catiónico. Esta dimerización ha sido propuesta como un equilibrio monómero-dímero¹¹⁶ y los cambios asociados a la misma pueden determinarse por medio de la espectroscopia UV-vis ya que las bandas del monómero disminuyen de intensidad y aparecen nuevas bandas asociadas a la forma dímera a otra longitud de onda¹¹⁹⁻¹²¹. La dimerización no tiene lugar en disoluciones de disolventes polares orgánicos a temperatura ambiente debido, probablemente, a que el radical catiónico existe como un par iónico en vez de como una especie completamente disociada^{122, 123}. Para que tenga lugar la dimerización los dos radicales catiónicos tienen que estar dispuestos con una geometría cara a cara en una estructura tipo sándwich y unidos por el solapamiento de los dos orbitales π que poseen ambas moléculas para formar el enlace π - π' ^{116, 124}. Podría pensarse que esta

especie tendría que ser inestable debido a la repulsión culómbica causada por la proximidad de dos cargas positivas sin embargo, la energía de formación del dímero es mayor que la producida por esta inestabilidad.

La asociación y formación de complejos de transferencia de carga. La transferencia de carga es uno de los fenómenos quimicofísicos más característicos de los viológenos ya que éstos son excelentes aceptores de electrones. Por lo tanto, la interacción de un derivado del viológeno y un dador (ya sea inorgánico¹²⁵⁻¹²⁷ u orgánico¹²⁸⁻¹³⁰) dará lugar a la formación de complejos de transferencia de carga.

Existe una mayor asociación iónica de los viológenos en disoluciones acuosas¹⁰⁸ que en disoluciones orgánicas¹³¹ debido a que el valor del coeficiente de difusión para estas disoluciones es menor¹³².

La reacción de comproporciónación entre el dicatión y la especie neutra:



esta reacción puede tener lugar tanto en disolución como en fase sólida y el estado de transición posee dos formas redox unidas cara a cara en una configuración tipo sándwich.

La adsorción. La adsorción de viológenos en distintas superficies electrónicas ha sido ampliamente estudiada^{105, 132-138} y depende tanto del estado de oxidación como del sustituyente que posee el viológeno.

Expuestas las características más interesantes de los viológenos, podemos concluir diciendo que sus propiedades quimicofísicas están muy influenciadas, además de por el contraión, por el estado de oxidación que presenta, por el tipo de sustituyente que poseen los átomos de N y por la presencia de aniones o donores en la disolución. Por lo que, un análisis riguroso del comportamiento de un viológeno requerirá tener en cuenta todas estas consideraciones.

Desde finales de los años 80 son varios los grupos de investigadores que han estudiado viológenos en películas LB entre los que podemos citar los grupos de Bard^{137, 139, 140}, Buttry¹⁴¹⁻¹⁴³ o Cotton^{144, 145}, entre otros. En estos trabajos se ha estudiado, principalmente, como influyen en las propiedades electroquímicas de los viológenos:

- El tipo de sustituyentes en los átomos de N de la bipyridina, así como el número y longitud de la cadena hidrocarbonada^{132, 137, 139, 140, 143, 146, 147}.
- El entorno químico en el que se encuentra el viológeno^{139, 143, 144, 148-153}.
- La composición de la subfase^{137, 139, 140, 144, 147, 151}.
- El electrolito presente en los procesos electroquímicos^{144, 151, 154, 155}.
- La preparación de películas LB mixtas de un viológeno con diferentes tipos de moléculas: ácidos grasos^{137, 140}, fosfolípidos^{155, 156}, porfirinas^{157, 158}, hidrogenasas¹⁵⁹, etc.

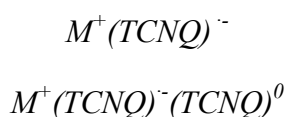
A lo largo de estos años algunos de los resultados publicados pudieran parecer incluso contradictorios. Así, en algunos trabajos se describe el desdoblamiento del primer pico de reducción del dicatión bipyridilo¹³⁹, mientras que este fenómeno no ha sido observado en otros casos¹⁴⁴ donde las condiciones experimentales eran aparentemente las mismas o muy similares. En un principio, este desdoblamiento del primer pico de reducción se atribuyó a la existencia de dos conformaciones diferentes de los viológenos en las películas LB^{139, 140}, aunque después del estudio realizado por Tokuda y col.^{149, 160} (en el que se demuestra la existencia, en sistemas ordenados, de interacciones entre radicales catiónicos para formar el correspondiente dímero) todas las publicaciones sobre el tema^{137, 140, 147, 151, 154-156, 159} han atribuido el desdoblamiento a la presencia simultánea de dos procesos: $2V^{2+} + 2e^{-} \rightarrow 2V^{+}$ y $2V^{2+} + 2e^{-} \rightarrow V_2^{2+}$.

La formación de dímeros en sistemas ordenados puede verse limitada, según estos estudios, si se aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada del sustituyente^{137, 143, 147}, y/o si se introducen dos cadenas hidrocarbonadas en los átomos de N de la biperidina^{139, 140}, y/o si el entorno en el que se encuentra el viológeno es más hidrofóbico^{148, 150, 151}, y/o si se mezcla el viológeno con otras moléculas^{137, 156, 159} (preparación de películas LB mixtas).

II.1.4.2. TCNQ

Tras el descubrimiento de la conductividad del complejo de transferencia de carga tetratrafalvaleno-tetracianoquinodimetano (TTF-TCNQ)¹⁶¹ tanto estas moléculas como sus derivados fueron ampliamente utilizados en el desarrollo de los conductores orgánicos dado su carácter donador y aceptor¹⁶²⁻¹⁶⁵. Tal fue la importancia adquirida por estos compuestos, dadas las interesantes propiedades eléctricas y magnéticas que poseen, que no tardaron en ampliarse sus campos de aplicación. Así, no es difícil encontrar estudios donde se utiliza el TCNQ, en electrodos y biosensores¹⁶⁶⁻¹⁶⁹, en estructuras MIM (metal-aislante-metal)¹⁷⁰, como sensores potenciométricos¹⁷¹, o en dispositivos electrocrómicos¹⁷².

El tetracianoquinodimetano da lugar a la formación de dos tipos de sales dependiendo de su estado de valencia, siendo ambas bastante estables al aire¹⁶²:



Estas sales son buenos conductores electrónicos, es decir, existe un transporte de electrones y para ello es necesario que se ponga en juego el orbital de más alta energía ocupado del donador (HOMO) y el orbital libre de más baja energía del aceptor (LUMO). Este movimiento se ve favorecido cuando el estado de valencia del

TCNQ en la sal es mixto ya que produce una disminución de las repulsiones coulombianas entre los electrones de conducción.

Las moléculas constituyentes de estas sales pueden aproximarse en la dirección perpendicular a su plano molecular, originando un empaquetamiento en esta dirección con una pequeña separación molecular que permite una fuerte interacción entre los orbitales moleculares π , obteniéndose de este modo una banda de conducción, cuya consecuencia más inmediata es una fuerte deslocalización electrónica en la dirección de dichos apilamientos (el orbital molecular de más alta energía está o semiocupado o una cuarta parte ocupado dependiendo de la sal formada), responsable de la fuerte anisotropía eléctrica y magnética de estos materiales, que también depende del catión^{164, 165}. Estos complejos en estado sólido son totalmente diamagnéticos o en su caso exhiben un débil paramagnetismo, mientras que en disolución normalmente se produce la disociación en los correspondientes radicales iónicos por lo que es posible que la disolución exhiba cierto paramagnetismo¹⁷³.

Si nos referimos a las sales simples, esto es, aquellas que poseen una estequiometría 1:1, éstas pueden clasificarse en dos clases: materiales de *clase I* caracterizados por una conductividad eléctrica baja ($\sigma(300\text{ K}) \sim 10^{-3}\text{-}10^{-5}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), aunque isotrópica. Buenos ejemplos de este tipo son las sales de TCNQ alcalinas (KTCNQ o LiTCNQ) y también algunas sales con cationes orgánicos; y materiales de *clase II* que presentan conductividades a temperatura ambiente de $\sim 10^{-2}\text{-}10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Su conductividad muestra una dependencia exponencial con la temperatura característica de semiconductores intrínsecos, y una marcada anisotropía, diferenciada en varios órdenes de magnitud en los tres ejes principales del cristal^{174, 175}. Ejemplos de estos materiales son las sales con cationes de TTF o sus derivados. Finalmente, cuando la estequiometría no es 1:1 las sales formadas se denominan

materiales de *clase III* y se caracterizan por tener una conductividad eléctrica altamente anisotrópica, poseyendo a temperatura ambiente valores entre $5 \cdot 10^{-2}$ y $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ en la dirección del eje principal del cristal y variando ésta exponencialmente con la temperatura. Ejemplos de este tipo son la sal Cs_2TCNQ_3 , la Ad-TCNQ_2 (Ad=acridinium) o la $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-})_3\text{-NH(TCNQ)}_2$.

En lo que respecta a su solubilidad, las sales MTCNQ son muy poco solubles en agua, excepto la sal de LiTCNQ que es ligeramente soluble en agua o etanol a temperatura ambiente. En disolventes orgánicos tales como acetona, acetonitrilo o alcohol las sales simples del radical $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ forman disoluciones de color verdoso como consecuencia de la absorción de la especie monomérica¹⁷⁶.

En cuanto a las propiedades electroquímicas del TCNQ, éstas dependen de la naturaleza del soporte electrolítico y de la solubilidad de las sales formadas por el anión radical $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ con los iones presentes. Por un lado, existe la posibilidad de que se formen pares iónicos entre el TCNQ y los cationes procedentes del electrolito^{177, 178} y por otro lado, la velocidad de las reacciones de transferencia electrónica se ve muy influenciada por el tipo de electrolito utilizado^{179, 180}.

En disolventes apróticos, como es el acetonitrilo, la reducción del TCNQ se produce en dos pasos monoelectrónicos distintos, esto es,



En el primer paso se forma el radical aniónico, y a un potencial mucho más negativo y tras otra transferencia electrónica tiene lugar la formación de un dianión. Ambas reacciones son muy rápidas^{181, 182} y dan productos estables en ausencia de oxígeno¹⁸³, excepto cuando el dianión y la especie neutra interaccionan para formar dos radicales aniónicos:



Además, en este tipo de disolventes también es posible que tenga lugar la formación de un dímero dianiónico TCNQ_2^{2-} ¹⁸⁴, aunque es poco probable.

En disoluciones acuosas el comportamiento electroquímico del TCNQ es parecido con la salvedad que la formación del dímero dianiónico es más factible¹⁸⁴.

Así, la reducción del TCNQ tiene lugar de la siguiente forma:



Por otro lado, la reducción del TCNQ también puede dar lugar a la formación de la especie TCNQH_2 según la reacción¹⁸⁵,



Dada la importancia del TCNQ y sus derivados en el desarrollo de los conductores orgánicos, y que la técnica LB potencia las propiedades quimicofísicas de las estructuras moleculares obtenidas, el número de trabajos en los que se han estudiado estos compuestos por medio de esta técnica para la obtención de películas con propiedades conductoras o semiconductoras es considerable. En algunos casos fue necesario dopar la película LB con yodo¹⁸⁶⁻¹⁸⁹, obteniéndose unos valores de conductividad de $0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; mientras que en otros casos no fue necesario dicho dopaje¹⁹⁰. Asimismo, se ha estudiado la conductividad de películas LB formadas por complejos de transferencia de carga de derivados del TCNQ. Estas películas muestran unos valores de conductividad comparables a los obtenidos para películas dopadas con yodo¹⁹¹⁻¹⁹³ e incluso mayores a ésta^{194, 195}, debido a que el TCNQ está presente en el complejo de TC en un estado de valencia mixto. Por supuesto, importantes han sido los estudios acerca del complejo de transferencia de carga TTF-TCNQ^{191, 196-198} y sus derivados^{199, 200} en películas LB conductoras así como las mezclas de estos complejos con otros compuestos²⁰¹.

Por otro lado, dado que la preparación de una película LB requiere la formación de una monocapa en la interfase aire-agua, es necesario evitar que se produzcan reacciones indeseadas (oxidaciones o reducciones de los compuestos de TCNQ) en la interfase que modifiquen las propiedades quimicofísicas de la monocapa. Por ello, muchos trabajos se han centrado en estudiar los factores (composición de la subfase, temperatura, potencial de Gouy-Chapman, etc.) que pueden originar estas reacciones, así como la manera de evitarlas²⁰²⁻²⁰⁵.

Hoy en día, prácticamente todas las investigaciones relacionadas con el estudio de alguno de los derivados de TCNQ o del propio TCNQ organizados en películas LB sigue centrándose en el desarrollo de nuevos complejos de transferencia de carga²⁰⁶⁻²⁰⁹ y en sus posibles aplicaciones como conductores o semiconductores orgánicos²¹⁰⁻²¹².

II.1.4.3. Viológeno/TCNQ

El viológeno es una molécula que interacciona con numerosas especies para formar complejos de transferencia de carga^{125-127, 129, 213-215} y el TCNQ es un buen donador orgánico por lo que, la transferencia electrónica desde el TCNQ⁻ al V²⁺ en estado sólido será completa según la reacción¹³²:



La alta conductividad observada en sales de viológeno/TCNQ se debe a la presencia de la especie V⁺ junto a la especie V²⁺ lo que da lugar a un estado de valencia mixta en el estado sólido.

Se han publicado estudios relativos a complejos bipyridílicos con TCNQ en 3D. En estos estudios se han considerado viológenos tanto simétricos^{216, 217} como asimétricos²¹⁷ que incluyen, entre otros, sustituyentes con un grupo metil²¹⁸, etil¹¹¹, propil²¹⁹ o bencil²²⁰ con vistas a sus posibles aplicaciones dentro del campo de la

electrónica molecular. Dentro de esta línea de investigación es de destacar el trabajo realizado por Rembaum y col.²²¹ quienes estudiaron como varía la conductividad del complejo de transferencia de carga viológeno/TCNQ en estado sólido al modificar la proporción entre la especie neutra (TCNQ⁰) y el anión radical (TCNQ⁻).

Sin embargo, aun a pesar de las propiedades quimicofísicas de ambos compuestos y las ventajas de la técnica LB, pocos son los estudios realizados sobre los complejos viológeno/TCNQ en películas LB. Cabe mencionar el trabajo realizado por Shin y col.²²² en el que se caracterizan las películas LB formadas por la sal N-octadecilviológeno-TCNQ₂²⁻ con vistas a su posible aplicación como conductores orgánicos, ya que la conductividad de éstas es mayor que la obtenida en otros complejos de TCNQ formados con otras moléculas que no sean un derivado del viológeno. Otros trabajos en los que se utilizan viológenos y TCNQ son los realizados por Cho y col.^{167, 223, 224} y por Choi y col.²²⁵⁻²³⁰ pero, hay que matizar que en estos trabajos no tiene lugar la formación de un complejo viológeno/TCNQ sino que se preparan películas LB heterogéneas, esto es, se deposita sobre el sustrato una capa de TCNQ (aceptor de electrones), sobre ésta una de viológeno (transportador de electrones) y finalmente, una capa de una molécula biológica a fin de estudiar el mecanismo de transferencia electrónica, propiedades y características del fotodiodo molecular formado.

II.2. Óptica no lineal (ONL)

La acción de un campo eléctrico sobre la materia provoca desplazamientos de la nube electrónica de los átomos que componen el material, lo que da lugar a la inducción de dipolos, independientemente de los que existen en la molécula. Cuando el campo eléctrico aplicado es de baja intensidad el momento dipolar es la suma del

momento dipolar intrínseco de la molécula (μ_0) y el del dipolo inducido (μ_{ind}). El dipolo inducido posee un valor directamente proporcional al campo (E) por lo que,

$$\mu(\omega) = \mu_0 + \mu_{\text{ind}} = \mu_0 + \alpha \cdot E \quad (\text{II.12})$$

donde ω hace referencia a la frecuencia del campo eléctrico.

Sin embargo, cuando la intensidad del campo eléctrico es elevada, el dipolo inducido deja de ser proporcional al campo, esto es,

$$\mu(\omega) = \mu_0 + \mu_{\text{ind}} = \mu_0 + \alpha \cdot E + \beta \cdot EE + \gamma \cdot EEE + \dots \quad (\text{II.13})$$

donde μ y E están relacionadas por las magnitudes tensoriales α , β , γ ,... que son las polarizabilidades de primer, segundo y tercer orden, respectivamente. Hay que tener en cuenta que dado que el vector campo eléctrico posee tres componentes (E_x , E_y y E_z) cada una de éstas puede contribuir a la polarización en cada una de las tres direcciones del sistema molecular. De este modo, si consideramos el primer término $\alpha \cdot E$, α posee nueve elementos (α_{xx} , α_{xy} ,... α_{zz}). El mismo argumento se usa para el resto de las magnitudes tensoriales.

Este comportamiento a nivel molecular se extiende a la polarización del material a nivel macroscópico, según

$$P(\omega) = P_0 + \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot EE + \chi^{(3)} \cdot EEE + \dots \quad (\text{II.14})$$

donde P_0 es la polarización permanente del material y, en este caso, el parámetro que relaciona la polarización con el campo eléctrico aplicado es la susceptibilidad lineal del material. $\chi^{(n)}$ son los coeficientes de susceptibilidad, o susceptibilidades de primer, segundo, tercer,... orden.

Los materiales que se comportan según la relación II.13 y II.14 son materiales con propiedades en óptica no lineal que dan lugar a fenómenos de segundo orden (cuando $\chi^{(2)} \neq 0$) como la generación de segundo armónico (SHG), amplificación

paramétrica, rectificación óptica (OR), efecto electroóptico o efecto Pockels, y de tercer orden (cuando $\chi^{(3)} \neq 0$) como la generación del tercer armónico (THG), o el efecto electroóptico Kerr. Los materiales que poseen $\chi^{(1)} \neq 0$ y los demás cero, tales como los polidiacetilenos, han sido muy utilizados en la preparación de guías de onda.

Los primeros materiales ópticos no lineales de segundo orden usados en SHG fueron cristales inorgánicos tales como niobato de litio (LiNbO_3) o dihidrogenosfato de potasio (KH_2PO_4), que aunque encontraron aplicación en tecnologías láser, se han visto limitados debido a sus inconvenientes: elevada absorción, respuesta lenta, o dificultad de procesado en la forma requerida. Los materiales orgánicos ofrecen ventajas frente a los inorgánicos ya que poseen elevadas susceptibilidades, una respuesta rápida, resistencia al deterioro por acción del láser, coste relativamente bajo, facilidad de procesado, y sobre todo una gran versatilidad en cuanto a posibilidades de diseño molecular lo que permite obtener estructuras en función de las necesidades a fin de conseguir determinados efectos no lineales.

La optimización del comportamiento óptico no lineal de segundo orden en materiales orgánicos depende de dos factores:

i) Diseño de elementos moleculares activos para maximizar la hiperpolarizabilidad β .

ii) Organización de estos elementos en la estructura de tal forma que la interacción del campo con el material sea lo más eficiente posible.

Para obtener valores favorables de β , la estructura molecular debe tener un dipolo con densidad electrónica deslocalizada. Esto se consigue incorporando sustituyentes dadores y aceptores separados por conjugación (anillos aromáticos, enlaces π) que sirven para el transporte de electrones entre el dador y el aceptor permitiendo la deslocalización de las cargas.

Asimismo, dado que es imprescindible que estos materiales posean una ordenación no centrosimétrica a fin de poder generar fenómenos de segundo orden, será necesaria la utilización de técnicas que sean capaces de obtener organizaciones moleculares asimétricas. Una de las utilizadas es la **técnica LB** ya que además de posibilitar la formación de organizaciones no centrosimétricas, las películas LB poseen una mayor densidad y una mejor orientación de los cromóforos respecto a las organizaciones obtenidas por otros métodos.

Existe un gran número de moléculas orgánicas con propiedades de óptica no lineal ensambladas en películas ultradelgadas mediante la técnica LB: *azobencenos*²³¹⁻²³⁷, *merocianinas*²³⁸⁻²⁴², *hemicianinas*²⁴³⁻²⁴⁸, *hidrazonas*²⁴⁹, *sistemas organometálicos*²⁵⁰, *polisiloxanos*^{251, 252}, *poliéteres*²⁵³, *polimetacrilatos*²⁵⁴, etc.

Dado que la parte de este trabajo dedicada a óptica no lineal se centra en el estudio de un derivado del estilbena, se mostrará a continuación una breve descripción de estas moléculas.

II.2.1. Derivados del estilbena

En la figura II.7 se muestra la estructura del estilbena. Para este tipo de estructura es posible una configuración *trans* o *cis*, siendo las dos estables.

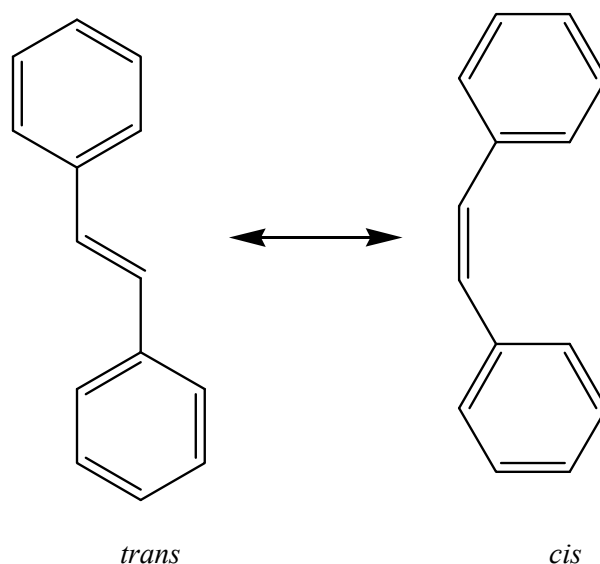


Figura II.7. Estructura del estilbena.

El cromóforo estilbena puede ser convenientemente sustituido con grupos dadores, aceptores o ambos. De este modo, cuando un donador de electrones D se acopla a un aceptor de electrones A a través de un sistema conjugado π , en este caso el cromóforo estilbena, tiene lugar una transferencia de carga interna en una única dirección (de D a A). A este fenómeno se le conoce como *efecto push-pull* y es muy usado en aplicaciones de ONL de segundo orden debido a la alta hiperpolarizabilidad que origina²⁵⁵⁻²⁵⁷.

La mayoría de los trabajos realizados con estos derivados se centran en el estudio de las propiedades de ONL y, más concretamente, en la generación de segundos armónicos²⁵⁷⁻²⁶⁴. Sin embargo, a pesar de que estos compuestos son óptimos para su utilización en aplicaciones de ONL y que la técnica LB potencia las propiedades ópticas de las estructuras moleculares obtenidas no son muchos los estudios realizados con estos compuestos y esta técnica. Entre los trabajos publicados es de destacar el realizado por Furman y col.²⁶⁵ en el que se estudia el fenómeno de agregación de una serie de derivados del estilbena en la interfase aire-agua en función de la posición del cromóforo estilbena en la cadena alquílica, el de

Kaji y Shimoyama²⁶⁶ en el que se obtienen monocapas estables del derivado 4-dimetilamino-4'-nitroestilbena usando el método de la orientación de flujo y la técnica de la dilución y su posterior transferencia a distintos sustratos para determinar la estructura y orientación del cromóforo, o el de Le Breton y col.^{267, 268} donde se realiza la caracterización de derivados del estilbena con vistas a sus posibles aplicaciones dentro de la óptica y la electrónica. Asimismo, se han realizado estudios de diferentes derivados de este cromóforo para observar en qué condiciones las películas LB exhiben propiedades de óptica no lineal y qué factores influyen en las mismas^{245, 269-276}.

II.3. Bibliografía

- 1 Hedestrand, G. *J. Phys. Chem.* 28, 1244, **1924**.
- 2 LaMer, V. K. *Retardation of Evaporation by Monolayer* Academic Press, New York., **1962**.
- 3 Deo, A. V.; Kulkarni, S. B.; Gharpurey, M. K.; Biswas, A. B. *Nature* 191, 378, **1961**.
- 4 Foreman, J. C.; Mongar, J. L.; Gomperts, B. D. *Nature* 245, 249, **1973**.
- 5 Grinstein, S.; Erlj, D. J. *Membrane Biol.* 29, 313, **1976**.
- 6 Ahkong, Q. F.; Tampion, W.; Lucy, J. A. *Nature* 256, 208, **1975**.
- 7 Luckasen, J. R.; White, J. G.; Kersey, J. H. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 71, 5088, **1974**.
- 8 Tieke, B. *Adv. Mater.* 3, 532, **1991**.
- 9 Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press, Inc., San Diego, **1991**.
- 10 Gaines, G. L. *Insoluble monolayers at liquid-gas interface*. Interscience, Wiley & Sons, New York, **1966**.
- 11 Adam, N. K. *The Physics and Chemistry of Surfaces*. University Press, Oxford, Third Edition, **1941**.
- 12 Harkins, W. D. *The Physical Chemistry of Surfaces*. Interscience, New York, **1952**.
- 13 Pagano, R. E.; Gershfeld, N. L. *J. Phys. Chem.* 76, 1238, **1972**.
- 14 Popielawski, J.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* 88, 1279, **1988**.
- 15 Kuhn, H. *J. Chem. Phys.* 53, 101, **1970**.
- 16 Rosner, R. B.; Bubner, M. F. *Chem. Mater.* 6, 581, **1994**.
- 17 Mac Ritchie, F. *Nature* 215, 1159, **1967**.
- 18 Baker, S.; Roberts, G. G.; Petty, M. C. *Proc. IEEE Part I* 130, 260, **1983**.

-
- 19 Pulfrey, D. L. *IEEE Trans. Electron Devices* 25, 1308, **1978**.
- 20 Roberts, G. G.; Mc Ginnity, M.; Barlow, W. A.; Vincett, P. S. *Thin Solid Films* 68, 223, **1980**.
- 21 Vincett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R. A.; Roberts, G. G. *Thin Solid Films* 94, 171, **1982**.
- 22 Batey, J.; Petty, M. C.; Roberts, G. G., *Insulating Films on Semiconductors*. North-Holland, Amsterdam, **1983**.
- 23 Hua, Y. L.; Petty, M. C.; Roberts, G. G.; Ahmad, M. M.; Yates, A. M.; Williams, J. O. *J. Lumin.* 40, 861, **1988**.
- 24 Leidner, C. R.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 1606, **1984**.
- 25 Anson, F. C.; Ohsaka, T. S., J. -M. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 4883, **1983**.
- 26 Oyama, N.; Anson, F. C. *J. Electrochem. Soc.* 127, 247, **1980**.
- 27 Nagy, G.; Gerhardt, G. A.; Oke, A. F.; Rice, M. E.; Adams, R. N.; Moore, R. B.; N., Szentirmay, M. N.; Martin, C. R. *J. Electroanal. Chem.* 188, 85, **1985**.
- 28 Zinger, B.; Miller, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6861, **1984**.
- 29 Mortimer, R. J. *Electrochim. Acta* 44, 2971, **1999**.
- 30 Novak, P.; Müller, K.; Santhanam, K. S. V.; Haas, O. *Chem. Rev.* 97, 207, **1997**.
- 31 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, New York, **2001**.
- 32 Bloor, D. *Nature* 335, 115, **1988**.
- 33 Jager, E. W.; Smela, E.; Inganäs, O. *Sens. Act. B* 56, 73, **1999**.
- 34 Arnold, M. A. *Anal. Chem.* 64, 1015A, **1992**.
- 35 Zurawski, D.; Rice, L.; Hourani, M.; Wieckowski, A. *J. Electroanal. Chem.* 230, 221, **1986**.

- 36 Clavilier, J. J. *Electroanal. Chem.* 107, 211, **1980**.
- 37 McCreery, R. L. *Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, **1991**.
- 38 Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 4481, **1983**.
- 39 Brown, A. P.; Anson, F. C. *Anal. Chem.* 49, 1589, **1977**.
- 40 Wrigton, M. S. *Science* 231, 32, **1986**.
- 41 Bard, A. J.; Rudzinski, W. E. *Electrochemistry at Modified Electrode Surfaces. Preparative Chemistry Using Supported Reagents*. Editor: Laszlo, P.; San Diego, **1987**.
- 42 Murray, R. *Chemically Modified Electrodes. Electroanalytical Chemistry*. Editor: Bard, A. J.; New York, **1984**.
- 43 Allara, D. L. *Biosens. Bioelectron.* 10, 771, **1995**.
- 44 Shukla, A.; Kumar, A. *Separation and purification technology* 41, 83, **2005**.
- 45 Talbot, J. B. *Plating and Surface Finishing* 91(10), 60, **2004**.
- 46 Plieth, W.; Lorenz, W. J.; Staikov, G. *J. Sol. State Chemistry* 8(12), 941, **2004**.
- 47 Ragoisha, G. A.; Bondarenko, A. S. *Surf. Sci.* 566, 315, **2004**.
- 48 Stamenkovic, V.; Arenz, M.; Blizanac, B. B.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *J. New Materials Electrochem Systems* 7(2), 125, **2004**.
- 49 Hsiu, S. I.; Sun, I. W. *J. Appl. Electrochem.* 34, 1057, **2004**.
- 50 Merz, A.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3222, **1978**.
- 51 Finklea, H. O.; Avery, S.; Lynch, M.; Furtusch, T. G. *Langmuir* 3, 409, **1987**.
- 52 Chailapakul, O.; Crooks, R. M. *Langmuir* 9, 884, **1993**.
- 53 Steinberg, S.; Rubinstein, I. *Langmuir* 8, 1183, **1992**.
- 54 Zhang, X.; Shen, J. *Adv. Mater.* 13, 1139, **1999**.

-
- 55 Zawisza, I.; Bilewicz, R.; Luboch, E.; Biernat, J. F. *Thin Solid Films* 348, 173, **1999**.
- 56 Zawisza, I.; Bilewicz, R.; Moncelli, M. R.; Guidelli, R. *J. Electroanal. Chem.* 509, 31, **2001**.
- 57 Santos, J. P.; Zaniquelli, M. E. D.; Batalini, C.; De Giovani, W. F. *J. Phys. Chem. B* 105, 1780, **2001**.
- 58 Li, F.Y.; Jin, L.P.; Huang, Y. Y.; Huang, C. H.; Zheng, J.; Guo, J. Q. *J. Mat. Chem.* 11, 1783, **2001**.
- 59 Barancok, D.; Cirak, J.; Tomcik, P.; Gmucova, K. *Bioelectrochemistry* 55, 153, **2002**.
- 60 Udum, Y. A.; Pekmez, K.; Yildiz, A. *Synth. Met.* 142, 7, **2004**.
- 61 Prasad, K. R.; Kogak, K.; Miura, N. *Chem. Mater.* 16, 1845, **2004**.
- 62 Goldenberg, L. M.; Petty, M. C.; Monkman, A. P. *J. Electrochem. Soc.* 141, 1573, **1994**.
- 63 Xia, W. S.; Huang, C. H.; Ye, X. Z.; Luo, C. P.; Gan, L. B.; Liu, Z. F. *J. Phys. Chem.* 100, 2244, **1996**.
- 64 Kondo, T.; Kanai, T.; Uosaki, K. *Langmuir* 17, 6317, **2001**.
- 65 Dos Santos, D. S.; Mendonca, C. R.; Balogh, D. T.; Dhanabalan, A.; Giacometti, J. A.; Zilio, S. C.; Oliveira Jr., O. N. *Polymer* 43, 4385, **2002**.
- 66 Bilewicz, R.; Majda, M. *Langmuir* 7, 2794, **1991**.
- 67 Forrow, N. J.; Walters, S. J. *Biosens. Bioelectron.* 19, 763, **2004**.
- 68 Ferreyra, N.; Coche-Guerente, L.; Labbe, P. *Electrochim. Acta* 49, 477, **2004**.
- 69 Bilewicz, R.; Samaguchi, T.; Chamberlain II, R. V.; Majda, M. *Langmuir* 11, 2256, **1995**.
- 70 Penner, R. M.; Heben, M. J.; Longin, T. L.; Lewis, N. S. *Science* 250, 1118, **1990**.

- 71 Martin, M. T.; Möbius, D. *Thin Solid Films* 284/285, 663, **1996**.
- 72 Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. *Phthalocyanines. Properties and applications*. VCH Publishers, New York, **1989**.
- 73 Petty, M. C.; Lovett, D. R.; O'Connor, J. N.; Silver, J. *Thin Solid Films* 179, 387, **1989**.
- 74 Aroca, R.; Johnson, E. *Langmuir* 8, 3137, **1992**.
- 75 Rodríguez-Méndez, M. L.; Aroca, R.; DeSaja, J. A. *Chem. Mater.* 5, 933, **1993**.
- 76 Brinkhuis, R. H. G.; Schouten, A. J. *Macromolecules* 24, 1487, **1991**.
- 77 Barraud, A.; Rosilio, C.; Ruaudel-Teixier, A. *Thin Solid Films* 68, 91, **1980**.
- 78 Van Esch, J. H.; Nolte, R. J. M.; Ringsdorf, H.; Wildburg, G. *Langmuir* 10, 1955, **1994**.
- 79 Banderjje, A.; Lando, J. B. *Thin Solid Films* 68, 67, **1980**.
- 80 Granito, C.; Wilde, J. N.; Petty, M. C.; Houghton, S.; Iredale, P. J. *Thin Solid Films* 284/285, 98, **1996**.
- 81 Bard, A. J. *Integrated Chemical Systems: A Chemical Approach to Nanotechnology*. Wiley Interscience, **1994**.
- 82 Gemborys, H. A.; Shaw, B. R. *J. Electroanal. Chem.* 208, 95, **1986**.
- 83 Li, Z.; Mallouk, T. E. *J. Phys. Chem.* 91, 643, **1987**.
- 84 Hall, E. A. H., *Biosensors* New York, **1991**.
- 85 Rechniz, G. A. *Anal. Chem.* 54, 1194A, **1982**.
- 86 Rechniz, G. A. *Science* 214, 287, **1981**.
- 87 Meyerhoff, M. E.; Fraticelli, Y. M. *Anal. Chem.* 54, 27, **1982**.
- 88 Stoecker, P. W.; Yacynych, A. M. *Selective Electrode Rev.* 12, 137, **1990**.
- 89 Campanella, L.; Tomassetti, M. *Bulletin of Electrochemistry* 8(5), 229, **1992**.
- 90 Mascini, M.; Guilbault, G. G. *Biosensors* 2, 147, **1986**.

-
- 91 Rebeck, J. J. *Science* 235, 1478, **1987**.
- 92 Lehn, J.-M. *Science* 227, 849, **1985**.
- 93 Cram, D. J. *Science* 219, 1177, **1983**.
- 94 Chidsey, C. E. D.; Murray, R. *Science* 231, 25, **1986**.
- 95 DeWulf, D. W.; Bard, A. J. *J. Electrochem. Soc.* 135, 1977, **1988**.
- 96 Pickup, P. G.; Murray, R. W. *J. Electrochem. Soc.* 131, 833, **1984**.
- 97 Pickevich, P.; Murray, R. W. *J. Electrochem. Soc.* 164, 39, **1984**.
- 98 Kittlesen, G. P.; White, H. S.; Wrigton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 7389, **1984**.
- 99 Kittlesen, G. P.; White, H. S.; Wrigton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 7373, **1985**.
- 100 Burgmayer, P.; Murray, R. W. *J. Electroanal. Chem.* 147, 339, **1983**.
- 101 Henning, T. P.; White, H. S.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 3937, **1981**.
- 102 Kamagawa, H.; Suzuki, T. *J. Chem. Soc.* 525, **1985**.
- 103 Michaelis, L.; Hill, E. S. *J. Gen. Physiol.* 16, 859, **1933**.
- 104 Michaelis, L. *Chem. Rev.* 16, 243, **1935**.
- 105 Bird, C. L.; Kuhn, A. T. *Chem. Soc. Rev.* 10, 49, **1981**.
- 106 Van Dam, H. T.; Ponjee, J. J. *J. Electrochem. Soc.* 121, 1555, **1974**.
- 107 Jasinski, R. J. *J. Electrochem. Soc.* 124, 637, **1977**.
- 108 Monk, P. M. S.; Hodgkinson, N. M. *Electrochim. Acta* 43, 245, **1998**.
- 109 Rosseinsky, M. J.; Monk, P. M. S.; Hann, R. A. *Electrochim. Acta* 35, 1113, **1990**.
- 110 Ashwell, G. J.; Wallwork, S. C. *Acta Cryst.* 35B, 1648, **1979**.
- 111 Ashwell, G. J.; Eley, D. D.; Wallwork, S. C.; Willis, M. R. *Proc. Roy. Soc. London A* 343, 461, **1975**.
- 112 Sundareson, T.; Wallwork, S. C. *Acta Cryst.* 28B, 2474, **1972**.

- 113 Ashwell, G. J.; Allen, J. G.; Cross, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1787, **1983**.
- 114 Lavey, G.; Emmertson, T. W. *J. Phys. Chem.* 87, 829, **1983**.
- 115 Watanabe, H.; Honda, K. *J. Phys. Chem.* 82, 2617, **1982**.
- 116 Kosower, E.; Cotter, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5524, **1964**.
- 117 Heyrovsky, M. *J. Chem. Soc.* 82, 585, **1986**.
- 118 Matsue, T.; Kato, T.; Akiba, U.; Osa, T. *Chem. Lett.*, 1825, **1985**.
- 119 Hawkrigde, F. M.; Stargardt, J. F. *Anal. Chim. Acta* 146, 1, **1983**.
- 120 Müller, F.; Mayhew, S. G. *Biochem. Soc. Trans* 10, 176, **1982**.
- 121 Perkampus, H.-H. *UV-vis Spectroscopy and its Applications*. Springer Verlag, Berlin, **1992**.
- 122 Evans, J. C.; Nouri-Sorkhabi, M. H.; Clark, D. W. *Tetrahedron* 38, 2581, **1982**.
- 123 Evans, J. C.; Evans, A. G.; Nouri-Sorkhabi, M. H.; Obaid, A. Y.; Rowlands, C. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 315, **1985**.
- 124 Evans, A. G.; Evans, J. C.; Baker, M. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1787, **1977**.
- 125 Nakahara, A.; Wang, J. H. *J. Phys. Chem.* 67, 496, **1963**.
- 126 Murthy, A. S. N.; Bhardwaj, A. P. *Spectrochim. Acta* 38B, 207, **1982**.
- 127 Bertolletti, S. G.; Cosa, J. J.; Gsponer, H. E.; Previtali, C. M. *Can. J. Chem.* 65, 2425, **1987**.
- 128 Bersier, P. M.; Bersier, J.; Klingert, B. *Electroanalysis* 3, 443, **1991**.
- 129 Satoh, H.; Tokuda, K.; Ohsaka, T. *Chem. Lett.*, 51, **1996**.
- 130 Yoon, K. B.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1128, **1989**.
- 131 Nolan, J. E.; Plambeck, J. A. *J. Electroanal. Chem.* 294, 1, **1990**.

-
- 132 Monk, P. M. S. *The viologens. Physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4'-bipyridine*. Wiley, Chichester, **1998**.
- 133 Enea, O. *Electrochim. Acta* 30, 13, **1985**.
- 134 Enea, O. *Electrochim. Acta* 31, 789, **1986**.
- 135 Crouigneau, P.; Enea, O.; Beden, B. *J. Electroanal. Chem.* 218, 307, **1987**.
- 136 Crouigneau, P.; Beden, B.; Braun, A. M.; Enea, O. *J. Electroanal. Chem.* 234, 329, **1987**.
- 137 Obeng, Y. S.; Founta, A.; Bard, A. J. *New J. Chem.* 16, 121, **1992**.
- 138 Kobayashi, K.; Fujisaki, F.; Yoshima, T.; Nik, K. *Bull. Chem. Soc. Japan* 59, 3715, **1986**.
- 139 Lee, C.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* 239, 441, **1988**.
- 140 Lee, C. W.; Bard, A. J. *Chem. Phys. Letters* 170, 57, **1990**.
- 141 De Long, H. C.; Buttry, D. A. *Langmuir* 6, 1319, **1990**.
- 142 De Long, H. C.; Buttry, D. A. *Langmuir* 8, 2491, **1992**.
- 143 Tang, X.; Schneider, T. W.; Walker, J. W.; Buttry, D. A. *Langmuir* 12, 5921, **1996**.
- 144 Ye, S.; Kim, J. H.; Uphaus, R. A.; Cotton, T. M.; Lu, T.; Dong, S. *Thin Solid Films* 210/211, 822, **1992**.
- 145 Kim, J. H.; Bunding, K. A.; Uphaus, R. A.; Cotton, T. M. *Thin Solid Films* 210/211, 825, **1992**.
- 146 Shimomura, M.; Kasuga, K.; Tsukada, T. *Thin Solid Films* 210/211, 375, **1992**.
- 147 Qian, D. J.; Nakamura, C.; Miyake, J. *Thin Solid Films* 374, 125, **2000**.
- 148 Fujihira, M.; Araki, T. *Bull. Chem. Soc. Japan* 59, 2379, **1986**.
- 149 Matsuda, H.; Aoki, J.; Tokuda, K. *J. Electroanal. Chem.* 217, 15, **1987**.

- 150 John, S. A.; Kasahara, H.; Okajima, T.; Tokuda, K.; Ohsaka, T. *J. Electroanal. Chem.* 436, 267, **1997**.
- 151 Cea, P.; Lafuente, C.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *Langmuir* 14, 7306, **1998**.
- 152 Bruinink, J.; Kregting, C. G. A.; Ponjee, J. J. *J. Electrochem. Soc.* 124, 1854, **1977**.
- 153 Park, S. G.; Aoki, K.; Tokuda, K.; Matsuda, H. *J. Electroanal. Chem.* 195, 157, **1985**.
- 154 Sagara, T.; Maeda, H.; Yuan, Y.; Nakashima, N. *Langmuir* 15, 3823, **1999**.
- 155 Fernández, A. J.; Martín, M. J.; Ruiz, J. J.; Muñoz, E.; Camacho, L. *J. Phys. Chem. B* 102, 6799, **1998**.
- 156 Qian, D. J.; Nakamura, C.; Miyake, J. *Colloid Surf. A* 175, 93, **2000**.
- 157 Wang, X. D.; Zhang, B. W.; Bai, J. W.; Cao, Y.; Xiao, X. R.; Xu, J. M. *J. Phys. Chem.* 96, 2886, **1992**.
- 158 Yonemura, H.; Ohishi, R.; Matsuo, T. *Chem. Lett.*, 661, **1996**.
- 159 Qian, D. J.; Nakamura, C.; Zorin, N.; Miyake, J. *Colloid Surf. A* 198-200, 663, **2002**.
- 160 Imabayashi, S. I.; Kitamura, N.; Tazuke, S.; Tokuda, K. *J. Electroanal. Chem.* 243, 143, **1988**.
- 161 Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V. V.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3372, **1972**.
- 162 Kepler, R. G.; Bierstedt, P. E.; Merrifield, R. E. *Phys. Rev. Lett.* 5, 503, **1960**.
- 163 Chesnut, D. B.; Foster, H.; Phillips, W. D. *J. Chem. Phys.* 34, 684, **1961**.
- 164 Melby, L. R.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Mahler, W.; Benson, R. E.; Mochel, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3374, **1962**.
- 165 Soos, Z. G. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 25, 121, **1974**.

-
- 166 Centonze, D.; Losito, I.; Malistesta, C.; Palmisano, F.; Zambonin, P. G. *J. Electroanal. Chem.* 435, 103, **1997**.
- 167 Cho, K. S.; Choi, J. W.; Lee, W. H.; Song, N. W.; Kim, D. *Thin Solid Films* 327, 373, **1998**.
- 168 Scaboo, K. M.; Chambers, J. Q. *Electrochim. Acta* 43, 3257, **1988**.
- 169 Wooster, T. J.; Bond, A. M. *Analyst* 128, 1386, **2003**.
- 170 Choi, J.-W.; Yung, G.-Y.; Oh, S. Y.; Lee, W. H.; Shin, D. M. *Thin Solid Films* 284-285, 876, **1996**.
- 171 Sharp, M. *Anal. Chim. Acta* 85, 17, **1976**.
- 172 Yasuda, A.; Seto, J. *J. Electroanal. Chem.* 247, 193, **1988**.
- 173 Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 811, **1952**.
- 174 Kommandeur, J.; Hall, F. R. *Bull. Am. Phys. Soc. Series II* 4, 421, **1959**.
- 175 Akamatu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* 29, 213, **1956**.
- 176 Michaelis, L.; Granick, S. *J. Am. Chem. Soc.* 65, 1747, **1943**.
- 177 Russell, C.; Jaenicke, W. *J. Electroanal. Chem.* 199, 139, **1986**.
- 178 Nagaoka, T.; Okazaki, S. *J. Electroanal. Chem.* 158, 139, **1983**.
- 179 Russell, C.; Jaenicke, W. *J. Electroanal. Chem.* 180, 205, **1984**.
- 180 Fawcett, W. R.; Lasia, A. *J. Phys. Chem.* 89, 5695, **1985**.
- 181 Peover, M. E. *Trans. Faraday Soc.* 60, 417, **1964**.
- 182 Sharp, M. *J. Electroanal. Chem.* 88, 193, **1978**.
- 183 Suchanski, M. R.; Van Duyne, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 250, **1976**.
- 184 Boyd, R. H.; Phillips, W. *J. Chem. Phys.* 43, 2927, **1965**.
- 185 Acker, D.; Hertler, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3370, **1962**.
- 186 Vandevyver, M.; Lesieur, J. R.; Ruaudel-Teixier, A.; Barraud, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 134, 337, **1986**.

- 187 Vandevyver, M.; Richard, J.; Barraud, A.; Ruaudel-Teixier, M.; Lequan, M. *J. Chem. Phys.* 87(11), 6754, **1987**.
- 188 Richard, J.; Barraud, A.; Vandevyver, M.; Ruaudel-Teixier, A. *Thin Solid Films* 159, 207, **1988**.
- 189 Dhindsa, A. S.; Bryce, M. R.; Lloyd, J. P.; Petty, M. C. *Synth. Met.* 22, 185, **1987**.
- 190 Nakamura, T.; Tanaka, M.; Sekiguchi, T.; Kawabata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 1302, **1986**.
- 191 Nakamura, T.; Takei, F.; Tanaka, M.; Matsumoto, M.; Sekiguchi, T.; Manda, E.; Kawabata, Y.; Saito, G. *Chem. Lett.*, 323, **1986**.
- 192 Nakamura, T.; Matsumoto, M.; Takei, F.; Tanaka, M.; Sekiguchi, T.; Manda, E.; Kawabata, Y. *Chem. Lett.*, 709, **1986**.
- 193 Matsumoto, M.; Nakamura, T.; Takei, F.; Tanaka, M.; Sekiguchi, T.; Mizumoto, M.; Manda, E.; Yawabata, Y. *Synth. Met.* 19, 675, **1987**.
- 194 Barraud, A.; Lesieur, P.; Richard, J.; Ruaudel-Teixier, A.; Vandevyver, M.; Lequan, M.; Lequan, R. M. *Thin Solid Films* 160, 81, **1988**.
- 195 Barraud, A.; Lequan, M.; Lequan, R. M.; Lesieur, P.; Richard, J.; Ruaudel-Teixier, A.; Vandevyver, M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 797, **1987**.
- 196 Ikegami, K.; Kuroda, S.; Saito, K.; Saito, M.; Sugi, M.; Nakamura, T.; Matsumoto, M.; Kawabata, Y.; Saito, G. *Synth. Met.* 27, 587, **1988**.
- 197 Matsumoto, M.; Nakamura, T.; Manda, E.; Kawabata, Y.; Ikegami, K.; Kuroda, S.; Sugi, M.; Sairo, G. *Thin Solid Films* 160, 61, **1988**.
- 198 Fujiki, M.; Tabei, H. *Synth. Met.* 18, 815, **1987**.
- 199 Richard, J.; Vandevyver, M.; Barraud, A.; Morand, J. P.; Lapouyade, R.; Delhaès, P.; Jacquinot, J. F.; Roulliay, M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 754, **1988**.

-
- 200 Morand, J. P.; Lapouyade, R.; Delhaès, P.; Vandevyver, M.; Richard, J.; Barraud, A. *Synth. Met.* 27, B569, **1988**.
- 201 Nakamura, T.; Takei, F.; Matsumoto, M.; Tanaka, M.; Sekiguchi, T.; Manda, E.; Kawabata, Y.; Saito, G. *Synth. Met.* 19, 681, **1987**.
- 202 Fichet, O.; Ducharme, D.; Gionis, V.; Delhaès, P.; Leblanc, R. M. *Langmuir* 9, 491, **1993**.
- 203 Pérez, J.; Bourgoïn, J. P.; Barisone, C.; Vandevyver, M.; Barraud, A. *Thin Solid Films* 244, 1043, **1994**.
- 204 Ahuja, R. C.; Dringenber, B. J. *Langmuir* 11, 1515, **1995**.
- 205 Cea, P.; Artigas, H.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *J. Colloid Interf. Sci.* 243, 156, **2001**.
- 206 Morita, S.; Nichogi, K.; Ozaki, Y. *J. Phys. Chem. B* 108(23), 7871, **2004**.
- 207 Kushida, M.; Harubayashi, K.; Harada, K.; Saito, K.; Sugita, K. *Thin Solid Films* 423, 224, **2003**.
- 208 Jaiswal, A.; Singh, R. A. *Thin Solid Films* 394, 159, **2001**.
- 209 Wang, H. S.; Ozaki, Y. *Langmuir* 16, 7070, **2000**.
- 210 Sakumura, H.; Iizuka, M.; Nakamura, M.; Kudo, K. *Thin Solid Films* 438, 326, **2003**.
- 211 Akutagawa, T.; Kakiuchi, K.; Hasegawa, T.; Nakamura, T.; Christensen, C. A.; Becher, J. *Langmuir* 20, 4187, **2004**.
- 212 Ogata, Y.; Kawamata, J.; Yamagishi, A.; Chong, C. H.; Saito, G. *Synth. Met.* 133, 671, **2003**.
- 213 Yoon, K. B.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1422, **1989**.
- 214 Dimmler, W.; Kisch, H. *New. J. Chem.* 15, 629, **1991**.
- 215 Burke, N.; Molloy, K. C.; Purcell, T. G.; Smyth, M. R. *Inorg. Chem. Acta* 106, 129, **1985**.

- 216 Ashwell, G. J.; Allen, J. G. *Journal de Physique* 44, C3, **1983**.
- 217 Ashwell, G. J.; Allen, J. G.; Goodings, E. P.; Nowell, I. W. *Phys. Stat. Sol. A* 28, 6475, **1984**.
- 218 Ashwell, G. J.; Wallwork, S. C. *Acta Cryst.* B35, 1648, **1979**.
- 219 Mahmood, M. M.; Wallwork, S. C. *Acta Cryst.* B32, 440, **1976**.
- 220 Sundareson, T.; Wallwork, S. C. *Acta Cryst.* B28, 2474, **1972**.
- 221 Rembaum, A.; Hadek, V.; Yen, S. P. S. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2532, **1971**.
- 222 Shin, D. M.; Choi, K. H.; Park, J. S.; Choi, J. S.; Kang, D. Y. *Thin Solid Films* 284, 523, **1996**.
- 223 Cho, K. S.; Choi, J. S.; Lee, W. H.; Song, N. W.; Kim, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 327, 275, **1999**.
- 224 Cho, K. S.; Nam, Y. S.; Choi, J. W.; Lee, W. H.; Choi, J.; Song, N. W.; Kim, D. *Colloid Surf. A* 202, 93, **2002**.
- 225 Choi, J. W.; Kim, M. J.; Choung, S. W.; Oh, S. Y.; Shin, D. M.; Lee, W. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 294, 217, **1997**.
- 226 Choi, J. W.; Choung, S. W.; Oh, S. Y.; Lee, W. H.; Shin, D. M. *Thin Solid Films* 327, 671, **1998**.
- 227 Choi, J. W.; Nam, Y. S.; Cho, K. S.; Park, S.; Kim, D.; Lee, W. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 371, 403, **2001**.
- 228 Choi, J. W.; Nam, Y. S.; Kim, D.; Lee, W. H.; Fujihira, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 371, 447, **2001**.
- 229 Choi, J. W.; Nam, Y. S.; Choi, H. G.; Lee, W. H.; Kim, D.; Fujihira, M. *Synth. Met.* 126 (2-3), 159, **2002**.
- 230 Choi, J. W.; Nam, Y. S.; Kim, D.; Lee, W. H.; Fujihira, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 377, 245, **2002**.

-
- 231 Blinov, I. M.; Davydova, N. N.; Lazarev, V. V.; Yudin, S. G. *Sov. Phys. Solid State*. 24, 1523, **1982**.
- 232 Blinov, L. M.; Dubinin, N. V.; Mikhnev, L. V.; Yudin, S. G. *Thin Solid Films* 120, 161, **1984**.
- 233 Aktsipetrov, O. A.; Akhmediev, N. N.; Baranova, I. M.; Mishina, E. D.; Novak, V. R. *Sov. Tech. Phys. Lett.* 11, 249, **1985**.
- 234 Yokoyama, S.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; Yamada, T.; Kajikawa, K.; Takezoe, H.; Fukuda, A. *Thin Solid Films* 273, 254, **1996**.
- 235 Yamaguchi, H.; Yokomichi, Y.; Yokoyama, S.; Mashiko, S. *J. Mol. Structure-Theochem* 545, 187, **2001**.
- 236 Caculitan, N. G.; Scudder, P. H.; Rodriguez, A.; Casson, J. L.; Wang, H. L.; Robinson, J. M.; Johal, M. S. *Langmuir* 20, 8735, **2004**.
- 237 Panambur, G.; Zhang, Y. B.; Yesayan, A.; Galstian, T.; Bazuin, C. G.; Ritcey, A. M. *Langmuir* 20, 3606, **2004**.
- 238 Gaines Jr., G. L. *Anal. Chem.* 48, 450, **1976**.
- 239 Daniel, M. F.; Smith, G. W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 102, 193, **1984**.
- 240 Gaines, G. L. *J. Nature* 298, 544, **1982**.
- 241 Girling, I. R.; Cade, N. A.; Kolinsky, P. V.; Montgomery, C. M. *Elect. Lett* 21, 169, **1985**.
- 242 Yamada, T.; Kajikawa, K.; Ishikawa, K.; Takezoe, H.; Fukuda, A. *Thin Solid Films* 226, 173, **1993**.
- 243 Meredith, G. R.; Buchalter, B.; Hanzlik, C. *J. Chem. Phys.* 78, 1533, **1983**.
- 244 Girling, I. R.; Kolinsky, P. V.; Cade, N. A.; Earls, J. D.; Peterson, I. R. *Opt. Commun.* 55, 289, **1985**.

- 245 Neal, D. B.; Petty, M. C.; Roberts, G. G.; Ahmad, M. M.; Feast, W. J.; Girling, I. R.; Cade, N. A.; Kolinsky, P. V.; Peterson, I. R. *Elect. Lett* 22, 460, **1986**.
- 246 Schildkraut, J. S.; Penner, T. L.; Willand, C. S.; Ulman, A. *Opt. Lett.* 13, 134, **1988**.
- 247 Yokoyama, S.; Nakahara, T.; Otomo, A.; Mashiko, S. *Thin Solid Films* 331, 248, **1998**.
- 248 Steinhoff, R.; Chi, L. F.; Marowsky, G.; Möbius, D. *J. Opt. Soc. Am. B.* 6, 843, **1989**.
- 249 Lupo, D.; Prass, W.; Scheunemann, U.; Laschewsky, A.; Ringsdorf, H.; Ledoux, I. *J. Opt. Soc. Am. B.* 5, 300, **1988**.
- 250 Roberts, G. G.; Holcroft, B.; Richardson, T.; Colbrook, R. *J. de Chim. Phys.* 85, 1093, **1988**.
- 251 Carr, N.; Goodwin, M. J. *Makromol. Chem. Rapid Comm.* 8, 487, **1987**.
- 252 Stone, P. J. W.; Miller, L. S.; Walton, D. J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. and Tech. Sec. A234*, 491, **1993**.
- 253 Anderson, B. L.; Hall, R. C.; Higgings, B. G.; Lindsay, G. A.; Stroeve, P.; Kowel, S. T. *Synth. Met.* 28, D683, **1989**.
- 254 Takahashi, T.; Miller, P.; Chen, Y. M.; Samuelson, L.; Galotti, D.; Mandal, B. K.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. *J. Poly. Sci. Part B-Polymer Phys.* 31, 165, **1993**.
- 255 Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* 94, 195, **1994**.
- 256 Marder, S. R.; Kippelen, B.; Jen, A. K.-Y.; Peighambarian, N. *Nature* 388, 845, **1997**.
- 257 Farztdinov, V. M.; Ernsting, N. P. *Chem. Phys.* 277, 257, **2002**.

-
- 258 Ballarin, B.; Facchini, M.; Lanzi, M.; Paganin, L.; Zanardi, C. *J. Electroanal. Chem.* 553, 97, **2003**.
- 259 Makowska-Janusik, M.; Reis, H.; Papadopoulos, M. G.; Economou, I. G.; Zacharopoulos, N. *J. Phys. Chem. B* 102(2), 588, **2004**.
- 260 Ahumada, O.; Weder, C.; Neuenschwander, P.; Suter, U. W.; Herminghaus, S. *Macromolecules* 30(11), 3256, **1997**.
- 261 Lee, J. Y.; Bang, H. B.; Park, E. J.; Rhee, B. K.; Lee, S. M.; Lee, J. H. *J. Poly. Sci. Part A-Polymer Chem.* 42(13), 3189, **2004**.
- 262 Bollo, S.; Soto-Bustamante, E.; Nuñez-Vergara, L. J.; Squella, J. A. *J. Electroanal. Chem.* 492, 54, **2000**.
- 263 Ehara, T.; Hirose, H.; Kobayashi, H.; Kotani, M. *Synth. Met.* 109, 43, **2000**.
- 264 Holze, R. *Vibrational Spectroscopy* 3, 255, **1992**.
- 265 Furman, I.; Geiger, H. C.; Whitten, D.; Penner, T. L.; Ulman, A. *Langmuir* 10, 837, **1994**.
- 266 Kaji, H.; Shimoyama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 1396, **2001**.
- 267 Le Breton, H.; Bennetau, B.; Dunoguès, J.; Letard, J. F.; Lapouyade, R.; Vignau, L.; Morand, J. P. *Langmuir* 11, 1353, **1995**.
- 268 Le Breton, H.; Letard, J. F.; Lapouyade, R.; Lecalvez, A.; Rassoul, R. M.; Freysz, E.; Ducasse, A.; Belin, C.; Morand, J. P. *Chem. Phys. Lett.* 242, 604, **1995**.
- 269 Liang, W.; Nakahara, H.; Kimura, H.; Wada, T.; Sasabe, H. *Thin Solid Films* 327-329, 423, **1998**.
- 270 Ahmad, M. M.; Feast, W. J.; Neal, D. B.; Petty, M. C.; Roberts, G. G. *J. Mol. Electron.* 2, 129, **1986**.
- 271 Mooney, W. F., III.; Whitten, D. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 5712, **1986**.

- 272 Desrousseaux, S.; Bennetau, B.; Morand, J. P.; Mingotaud, C.; Létard, J.-F.; Montant, S.; Freysz, E. *New J. Chem.* 24, 977, **2000**.
- 273 Shukla, A. D.; Strawser, D.; Lucassen, A. C. B.; Freeman, D.; Cohen, H.; Jose, D. A.; Das, A.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; Van der Boom, M. E. *J. Phys. Chem. B* 108, 17505, **2004**.
- 274 Lei, Y. B.; K., H. J. *Langmuir* 15, 3424, **1999**.
- 275 Lippitsch, M. E.; Draxler, S.; Koller, E. *Thin Solid Films* 217, 161, **1992**.
- 276 Hsu, Y.; Penner, T. L.; Whitten, D. G. *Langmuir* 10, 2757, **1994**.

Capítulo III:

Parte experimental

“Creo que en la discusión de los problemas naturales, deberíamos comenzar no con las escrituras, sino con experimentos y demostraciones”

Galileo Galilei

Parte experimental

El objetivo de este capítulo es la descripción del laboratorio, equipos y material que se ha utilizado en la realización de este trabajo. El laboratorio debe reunir unos requisitos mínimos de limpieza y en él se ubican buena parte de los equipos usados. El dispositivo principal para la preparación de una monocapa en la interfase aire-agua es la cuba de Langmuir. El seguimiento del proceso de formación de la monocapa se ha llevado a cabo a través de las isothermas π -A y ΔV -A, medidas de estabilidad, espectroscopia de reflexión y microscopia de ángulo Brewster. La monocapa se transfiere sobre los diversos sustratos para formar las películas de Langmuir-Blodgett y éstos se caracterizan posteriormente por diferentes métodos (espectroscopia UV-vis e IR, SEM, AFM, y VC).

III.1. El laboratorio

La mayor parte del trabajo experimental se ha realizado en el laboratorio perteneciente al Departamento de Química Orgánica y Química Física, Área de Química Física, situado en la segunda planta de la Facultad de Ciencias, edificio D, de la Universidad de Zaragoza. En el laboratorio se encuentran instaladas dos cubas de Langmuir de fabricación propia en las cuales se llevó a cabo la preparación de las diferentes monocapas en la interfase aire-agua, así como su caracterización, el registro de las isothermas de compresión, y finalmente su transferencia sobre sustratos con la obtención de las películas de Langmuir-Blodgett.

Otra parte del trabajo experimental se ha realizado en el laboratorio del Prof. Dietmar Möbius ubicado en el Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie de Göttingen, Alemania (www.mpibpc.gwdg.de). En este laboratorio se encuentran ubicadas diversas cubas de Langmuir no comerciales que nos permitieron hacer un estudio preliminar de las monocapas formadas en la interfase aire-agua por medio de técnicas no disponibles por nuestro grupo de investigación en Zaragoza en ese momento (potencial superficial y espectroscopia de reflexión en la interfase aire-agua).

La técnica de formación de monocapas y películas LB implica la escrupulosa limpieza de todos los elementos presentes en el laboratorio, así como la ausencia de vibraciones. El laboratorio presenta doble puerta y la ventana se encuentra totalmente sellada para tratar de impedir la entrada de polvo. La limpieza es realizada periódica, cuidadosa y escrupulosamente por el propio investigador. Para entrar en el laboratorio es imprescindible la utilización de bata, calzas o zapatillas utilizadas únicamente en este recinto, y guantes para evitar la contaminación con las partículas que se desprenden de la piel. Se dispone de una instalación de nitrógeno, gas que es utilizado con varias finalidades: evitar la entrada de polvo en la caja que contiene la cuba de Langmuir, impedir la presencia de oxígeno en el interior de ésta cuando sea necesario, favorecer el secado en los procesos de transferencia y eliminar el oxígeno en las disoluciones utilizadas para los estudios de voltametría cíclica.

III.2. Formación y caracterización de monocapas en la interfase aire-agua

En este apartado se realiza una descripción detallada de los dispositivos usados para la formación de las monocapas en la interfase aire-agua y de las técnicas utilizadas para la caracterización de las mismas.

III.2.1. Las cubas de Langmuir

Las cubas de Langmuir, tanto las ubicadas en nuestro laboratorio como las del laboratorio del Prof. Möbius, están formadas por un bloque de teflón consolidado sobre una armadura metálica donde se aloja el líquido que constituye la subfase y constan básicamente de los siguientes elementos¹: *una barrera móvil* que separa la superficie de trabajo (donde se dispersa la molécula objeto de estudio) de la superficie limpia. La barrera se encarga de comprimir la monocapa a la velocidad adecuada ya que ésta puede ser controlada manualmente en un rango muy amplio, y también está conectada a un ordenador que permite controlar su funcionamiento de forma automatizada; *un brazo para la transferencia* de las monocapas a los distintos sustratos, que permite su desplazamiento vertical a la velocidad deseada y va unido a un *contador* para fijar el número de deposiciones que se desean realizar; *un medidor de la posición de la barrera*; y *un dispositivo para la medida de la presión superficial* basado en el método de la lámina de Wilhelmy^{2, 3}. Este dispositivo experimental está constituido por un papel de filtro cuya anchura es de 19 mm introducido parcialmente en la subfase acuosa y unido a un sensor magnético (Mailmiser MMOO. White. Comercializado por Jiffy Packaging Company Limited, Winsford, Cheshire, CW7 3QR. U.K.) que a su vez está conectado a un multímetro Hewlett Packard 34401A que registra la diferencia de potencial generada, que se traduce en presión superficial tras un proceso previo de calibrado. En las cubas ubicadas en el laboratorio del Prof. Möbius, el papel está unido a una microbalanza electrónica de alta sensibilidad que proporciona los valores de la presión superficial.

El papel se encuentra sometido, como es bien sabido, a tres tipos de fuerzas (la gravedad, la tensión superficial y el empuje del líquido) pero sólo la tensión superficial se ve influenciada por la presencia de la monocapa sobre la subfase acuosa respecto de la subfase limpia. Por tanto, la diferencia entre la fuerza medida antes y después de dispersar la monocapa es únicamente debida a la diferencia de tensión superficial entre la superficie limpia y la superficie con monocapa, que es precisamente la presión superficial.

En la figura III.1 se muestra un esquema general de las cubas utilizadas. Tanto las cubas de Zaragoza como las de Göttingen son rectangulares y todas constan de los elementos anteriormente mencionados, aunque se diferencian en las dimensiones. Así, las de Zaragoza miden $210 \times 460 \text{ mm}^2$ y tienen una profundidad de 8 mm, excepto en el pozo de transferencia donde es de 25 mm. Mientras que las ubicadas en el laboratorio de Alemania poseen unas dimensiones de $160 \times 220 \text{ mm}^2$. Las cubas se disponen sobre un bloque de mármol colocado sobre una poyata con patas antivibratorias para evitar en la mayor medida posible la existencia de vibraciones y protegidas por cajas o mamparas que las mantienen aisladas del entorno.

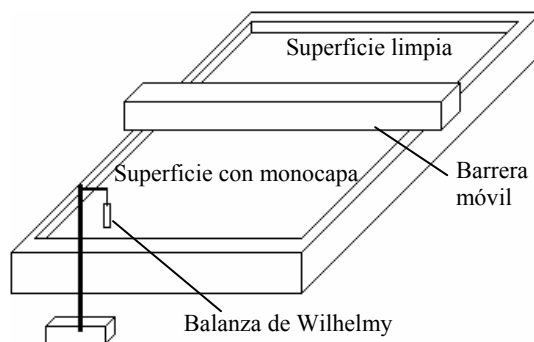


Figura III.1. Esquema de una cuba de Langmuir.

III.2.2. Isotermas presión superficial-área por molécula (π -A)

Los registros de las isotermas presión superficial-área por molécula (π -A) y las curvas de estabilidad área-tiempo constituyen el primer paso en la caracterización de una monocapa formada en la interfase aire-agua. La obtención de una isoterma de calidad requiere una escrupulosa limpieza de todos los dispositivos implicados y una cuidadosa dispersión de las moléculas objeto de estudio. En las siguientes líneas se realiza una breve descripción de la metodología seguida.

La limpieza de la cuba y de los otros dispositivos implicados en la obtención de una isoterma es de vital importancia. Así, antes de iniciar el registro de una isoterma se limpia la cuba con papel de calidad óptica (WypAll, Lite Scott) humedecido con acetona con el fin de eliminar posibles restos de compuestos orgánicos de la monocapa anterior y el agua que pudiese quedar. Después de dejar evaporar la acetona (unos 30 minutos), se vuelve a limpiar la cuba pero esta vez con cloroformo que también disuelve residuos orgánicos y confiere al teflón un carácter hidrofóbico. Una vez se ha evaporado el cloroformo (aproximadamente unos 30 minutos), se enjagua la cuba con agua Milli-Q (resistividad 18.2 M Ω ·cm) en tres ocasiones. Finalmente, se llena con el agua o con la disolución acuosa (siempre con agua Milli-Q recién obtenida) hasta formar un menisco convexo. Se comprueba que la limpieza sea la adecuada y en caso contrario se repite el protocolo.

Una práctica común es limpiar el teflón con agua oxigenada, para evitar la proliferación de bacterias, de forma regular. Cuando se crea que la metodología de limpieza descrita no es suficiente para eliminar los posibles restos de experiencias anteriores se limpia el teflón de la cuba con mezcla crómica.

Antes de comenzar a dispersar las moléculas es aconsejable realizar un ensayo en blanco, esto es, se barre la superficie acuosa con la barrera móvil para comprobar la total ausencia de polvo o de otras sustancias sobre la superficie. El criterio a seguir para considerar que está limpia es que la presión superficial no sea superior a

1 mN/m al llevar la barrera a la posición de superficie mínima. En caso contrario, deberá limpiarse la superficie y se volverá a efectuar el ensayo en blanco hasta que se cumpla el criterio establecido.

Una vez se ha realizado todo el proceso de limpieza y se ha llevado a cabo el ensayo en blanco con éxito, se está en condiciones de dispersar la molécula sobre la superficie acuosa teniendo en cuenta que, previamente, habrá que realizar una medida de la tensión superficial del agua pura, que sirve de referencia para el cálculo de la presión superficial existente en todo momento a lo largo del proceso de formación de la monocapa y, por lo tanto, para el registro de la isoterma de compresión.

Para efectuar la dispersión se utilizaron jeringuillas graduadas, tipo Halmilton, de 0.5, 1, y 1.5 mL cuidadosamente limpiadas con etanol y homogeneizadas. La disolución se va añadiendo gota a gota muy lentamente sobre la subfase acuosa, de modo uniforme por toda la superficie y dejando que transcurra cierto tiempo entre gota y gota para permitir la evaporación del disolvente, en este caso el cloroformo. Finalizada la dispersión se espera un tiempo prudencial (entre 10 y 15 min.) antes de comenzar la compresión para asegurar la total evaporación del disolvente. Transcurrido este tiempo se pone en funcionamiento la barrera móvil, a la velocidad adecuada a cada experiencia (sus valores exactos se indicarán en los sucesivos capítulos junto a cada experimento), registrándose en todo momento en el ordenador el valor del área por molécula y la presión superficial obteniéndose, de esta forma, la isoterma presión superficial-área por molécula (π -A).

III.2.3. Potencial superficial (ΔV)

Las medidas se realizaron con un dispositivo construido en el laboratorio del Prof. D. Möbius. El potencial superficial de la monocapa se mide mediante el método de la placa vibratoria⁴. En la figura III.2 se representa un esquema del dispositivo utilizado para medir el potencial superficial. Como se pone de manifiesto en la figura, un oscilador hace vibrar el electrodo superior (disco de platino de 20 mm de diámetro y 0.2 mm de espesor) de un condensador con una frecuencia de resonancia de 185 Hz. El electrodo inferior del condensador (una placa de platino) se encuentra en el interior de la subfase. Debido a la existencia de una diferencia de potencial entre los electrodos, el cambio de capacidad provocado en este condensador, como consecuencia de la vibración del electrodo superior, genera una corriente alterna en el circuito. Esta corriente es detectada por un amplificador, junto con la señal del oscilador. El amplificador genera una corriente continua que carga al condensador de realimentación hasta que el voltaje de compensación iguala a la diferencia de potencial existente en la interfase, en cuyo caso cesa la generación de corriente.

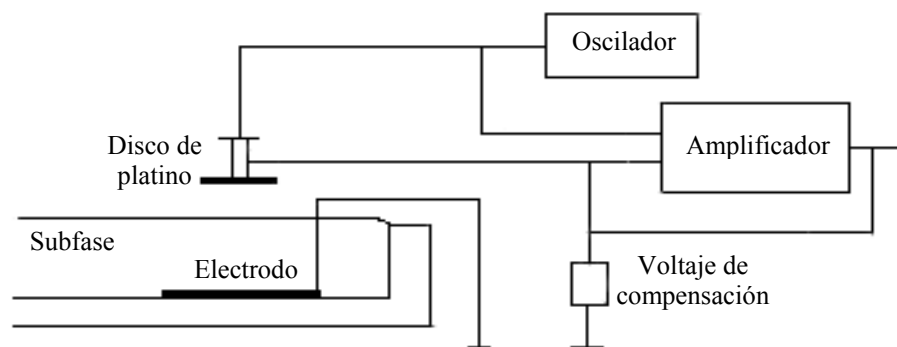


Figura III.2. Esquema del dispositivo utilizado para medir el potencial superficial.

III.2.4. Espectroscopia de reflexión

La reflexión (ΔR) en la interfase aire-agua se determinó en un principio por medio de un espectrofotómetro diseñado en el laboratorio del Prof. D. Möbius, y ensamblado por *Nanofilm* (Göttingen, Alemania, www.nanofilm.de) y se continuó con un espectrofotómetro de la misma casa en nuestro laboratorio de Zaragoza. La espectroscopia de reflexión es una técnica muy útil en la caracterización de monocapas en la interfase aire-agua^{4,6}. La reflexión en la interfase aire-agua se define como la diferencia entre la reflexión producida por la interfase cubierta con la monocapa y la reflexión de la interfase limpia.

La figura III.3 representa un diagrama del montaje experimental del espectrofotómetro de reflexión^{5, 6}. La fuente de luz es una lámpara de Xe (Osram 75W/2 OFR, libre de ozono), cuya luz se filtra por un primer monocromador con una resolución de 2 nm, tras lo cual entra en una fibra óptica en forma de Y. Cada una de las ramas de esta Y se cierra periódicamente por medio de un “chopper” que trabaja a una frecuencia de 60 Hz, por lo que la zona de interfase limpia que tomamos como referencia y la zona cubierta con la monocapa objeto de estudio se iluminan alternativamente con la misma intensidad de luz. En el fondo de la cuba de Langmuir se colocan dos placas negras que actúan como trampas de luz para absorber los rayos transmitidos. De esta manera los rayos reflejados son recogidos por la otra fibra óptica en forma de Y, entrando en un segundo monocromador que discrimina la reflexión resonante frente a la fluorescencia y la luz dispersada. Por último, la radiación pasa a un fotomultiplicador que envía la señal a un ordenador donde es registrada y procesada adecuadamente.

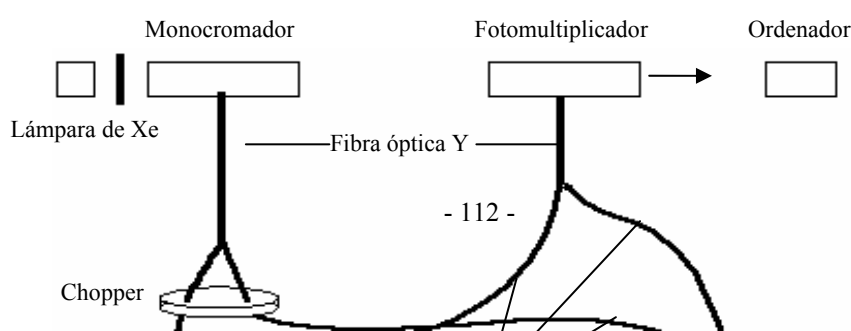


Figura III.3. Esquema del espectrofotómetro de reflexión.

III.2.5. Microscopia de ángulo Brewster (mini-BAM)

Las imágenes de microscopía de ángulo Brewster han sido obtenidas con un miniBAM de Nanofilm (Göttingen, Alemania). Este miniBAM, está basado en el original BAM2plus diseñado por el Dr. D. Hönig (Nanofilm)^{7, 8} en el laboratorio del Prof. Möbius.

El miniBAM, cuya imagen se muestra en la figura III.4, se halla acoplado a una cuba de Langmuir en la que se dispersa la molécula objeto de estudio. El dispositivo se compone de un láser rojo (30 mW, 688 nm) que produce un rayo de luz polarizada que incide sobre la interfase con el ángulo Brewster, i , tal que $\text{tg } i = n_2/n_1$ siendo n_1 el índice de refracción del aire y n_2 el de la interfase aire-agua. En este sistema, la luz refractada es absorbida por una placa negra (trampa de luz) colocada en el fondo de la cuba, mientras que la reflejada llega a una cámara CCD (acrónimo de “charge couple device”) de alta sensibilidad. La cámara CCD recoge la intensidad y el punto de llegada de pequeñas cantidades de luz que son convertidas a imágenes de mapa de bits para su representación y análisis a través de la aplicación informática que controla el equipo. La resolución lateral del sistema óptico en el plano de la superficie acuosa es $<20\mu\text{m}$. El microscopio también posee un analizador

que permite observar los posibles efectos ópticos de anisotropía en el interior de los dominios en que se organizan las moléculas que forman la película. De este modo, mediante la rotación del analizador respecto a la dirección de la luz incidente de polarización, se pueden observar diferencias en el contraste dentro de un mismo dominio, fenómeno indicativo de una diferente orientación molecular.

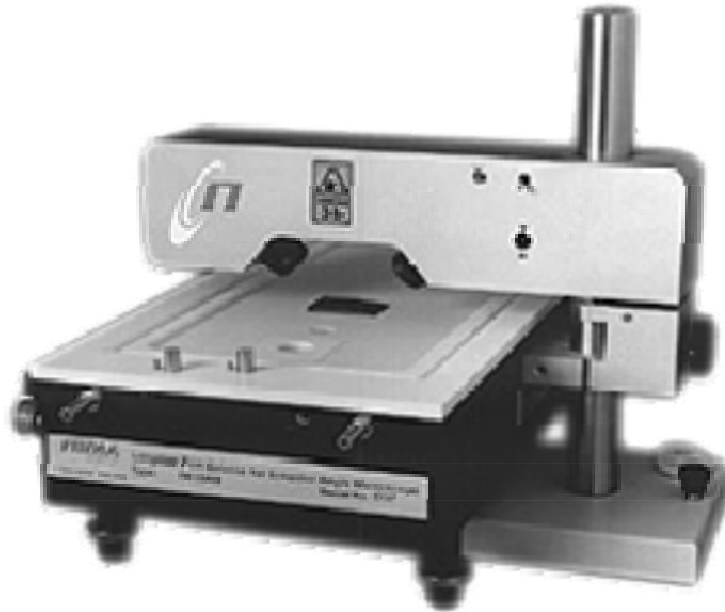


Figura III.4. Imagen del microscopio de ángulo Brewster (miniBAM).

III.3. Formación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett

III.3.1. Transferencia de la monocapa sobre diferentes sustratos sólidos

Una vez se ha formado una monocapa estable sobre la interfase aire-agua a una determinada presión superficial podemos transferir dicha monocapa sobre un sustrato sólido mediante el uso de un brazo mecánico acoplado a la cuba de Langmuir, que se mueve perpendicularmente a la superficie acuosa y es controlado automáticamente por el ordenador.

Los distintos sustratos utilizados en este trabajo se consignan en la tabla III.1.

Cada tipo de sustrato conlleva un método de limpieza distinto y siempre muy riguroso, en función de la naturaleza del mismo y/o del carácter hidrofílico o hidrofóbico que se le quiera imprimir finalmente. En la tabla III.2 se indica la secuencia de limpieza de cada sustrato.

Tabla III.1. Tipos de sustratos utilizados en función de la técnica de caracterización a la que se han sometido las películas.

SUSTRATO	TIPO DE CARACTERIZACIÓN
CaF ₂	Espectroscopia infrarroja ($\nu \geq 1200 \text{ cm}^{-1}$)
Cuarzo	Espectroscopia ultravioleta-visible
Vidrio	Microscopia electrónica de barrido
Mica	Microscopia de fuerza atómica
ITO (Indium Tin Oxide)	Voltametría cíclica

La velocidad de transferencia utilizada es del orden de 6 mm/min. El periodo de tiempo transcurrido entre la emersión de un sustrato y la nueva inmersión para la siguiente transferencia es como mínimo de 12 minutos, para conseguir el secado de los sustratos entre la deposición de dos capas consecutivas.

Tabla III.2. Métodos de limpieza para los distintos sustratos.

Sustrato	Método de limpieza	Estado final
CaF ₂ y cuarzo	- 15 minutos en cloroformo y ultrasonidos. - Secado. - 4 veces 15 minutos en agua pura y ultrasonidos, aclarado con etanol y secado.	Hidrofílico
Vidrio	- Acetona, etanol. - 4 veces 15 minutos en agua pura y ultrasonidos, aclarado con etanol y secado.	Hidrofílico
ITO	- Cloroformo. - Hidróxido potásico en disolución hidroalcohólica y ultrasonidos 15 minutos. - Varios aclarados con agua o etanol y secado.	Hidrofílico
Mica	- Se exfolia y aclarado con etanol y secado.	Hidrofílico

III.3.2. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible

Esta técnica nos aporta valiosa información acerca de las interacciones moleculares existentes en las películas y de si la arquitectura y deposición de la película permanecen constantes a lo largo del proceso de transferencia de las distintas capas.

Los espectros de absorción UV-visible se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian Cary 50 Bio UV-vis. Los espectros de las disoluciones fueron realizados en cubetas de cuarzo de 10 mm de espesor. Los sustratos de cuarzo cubiertos con la monocapa transferida se colocaron en el paso de luz de modo que el ángulo de incidencia fuera normal a la superficie. Previamente se registra un “background” del sustrato limpio, que será utilizado como referencia.

III.3.3. Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia infrarroja nos permite obtener información acerca de las interacciones moleculares, así como de la arquitectura y estructura de las películas LB, orientación de las mismas y tipo de empaquetamiento de las cadenas alquílicas.

El espectrofotómetro utilizado es un Jasco FT/IR-410. Los sustratos utilizados son de CaF₂, sobre los que se ha depositado un número determinado de capas de la molécula objeto de estudio.

III.3.4. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido permite obtener imágenes de las películas LB con un gran número de aumentos aportando una visión gráfica e intuitiva de la morfología de las mismas.

El haz de electrones que incide sobre la muestra produce una serie de fenómenos entre los que cabe destacar la emisión de electrones secundarios, emitidos por la muestra, que poseen baja energía y la reflexión de los electrones primarios que da lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía. Los electrones secundarios procedentes de la muestra describen la morfología de la superficie mientras que los electrones retrodispersados poseen una mayor capacidad de penetración lo que da lugar a la obtención de fotografías con distintos niveles de grises dependiendo de la composición química de la muestra.

Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400 perteneciente al servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Su resolución es de 3.5 nm para el máximo número de aumentos (300.000) utilizando un haz de electrones con una energía mayor a 35 keV y siendo la distancia del foco de electrones a la muestra de 8 mm. Los distintos sustratos de vidrio con las

muestras depositadas se recubrieron con una capa de 25 nm de oro mediante vaporización a fin de aumentar la conductividad de la superficie y facilitar, de este modo, la circulación de los electrones.

III.3.5. Microscopia de fuerza atómica

La microscopia de fuerza atómica permite obtener imágenes con una resolución por debajo del nanómetro aportando valiosa información acerca de la estructura y topografía de la superficie analizada⁹.

Las muestras han sido analizadas por el modo tapping con un AFM NanoScope III-A perteneciente a los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Barcelona. Los sustratos utilizados son micas recién exfoliadas sobre las que se ha depositado el número de capas deseado.

III.3.6. Electroquímica: Voltametría cíclica (VC)

El equipo utilizado fue diseñado y construido por F. Ruiz Abellán (Universidad de Murcia). Se controla mediante un ordenador con un software especialmente preparado para ello. La fuente de alimentación se encuentra situada en un módulo independiente.

El equipo incorpora una microcélula con una capacidad útil de unos 3 mL provista de una entrada y salida de gas de purga y orificios preparados para introducir los tres microelectrodos. Los microelectrodos utilizados fueron como electrodo auxiliar una lámina de platino, como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl (saturado) y como electrodo de trabajo un ITO (lámina de vidrio recubierta, por métodos de deposición al vacío, con una mezcla de óxidos de indio y estaño, $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.88} (\text{SnO}_2)_{0.12}$, que le proporciona un carácter semiconductor). Los

ITO fueron suministrados por Merck y tienen una resistencia menor que $20 \Omega/\text{cm}$. Sobre ellos, se transfiere el número de capas deseado (el área de ITO recubierta por la película es $0.4 \times 0.4 \text{ cm}^2$) y se conecta por medio de una pequeña pinza de cocodrilo al potenciostato. Como disolvente se utilizó agua y como electrolito KCl o KClO_4 0.1 M a la vez que se borboteó nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno. Para registrar los voltamperogramas en disoluciones orgánicas se ha utilizado un hilo de Ag como pseudo-electrodo de referencia calibrado con una referencia interna de ferroceno¹⁰. El disolvente orgánico usado es el diclorometano, tratado con alúmina para secarlo, y como electrolito tetrafluoroborato de tetrabutilamonio.

Las figuras III.5 y III.6 muestran un esquema general del equipo y de la microcélula respectivamente.

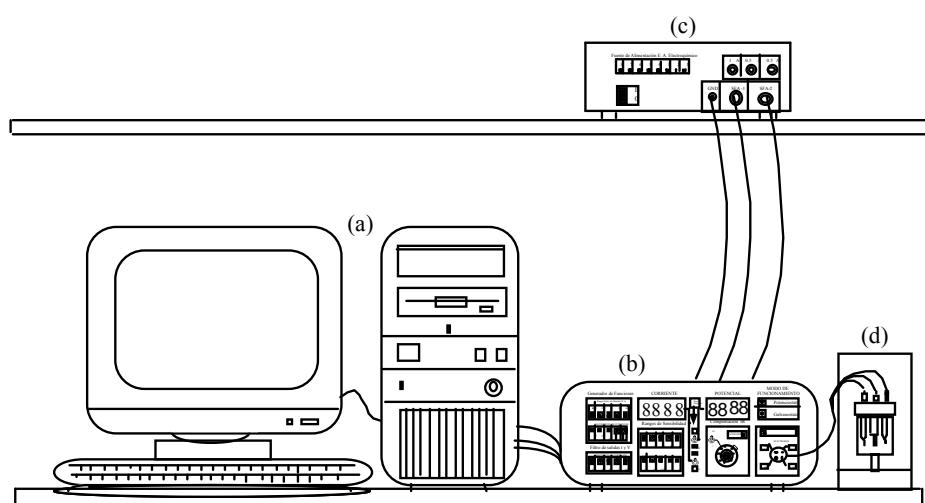


Figura III.5. (a) Ordenador con el software que controla el potenciostato; (b) potenciostato; (c) fuente de alimentación; (d) microcélula.

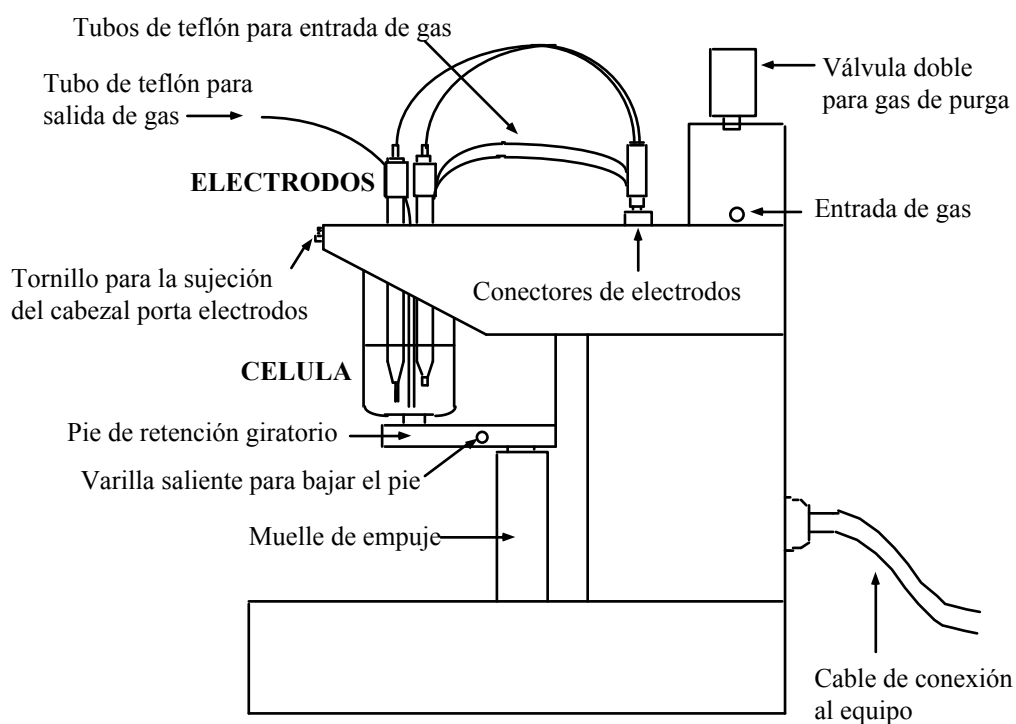


Figura III.6. Esquema de la microcélula.

III.4. Productos químicos

La pureza de los productos químicos debe ser la máxima posible.

En la tabla III.3 se muestra la calidad de los disolventes y productos químicos utilizados.

Tabla III.3. Calidad de los disolventes utilizados en la realización de este trabajo.

DISOLVENTE	PROPORCIONADO POR
Cloroformo para limpieza	Sigma/Aldrich. 99.9%, HPLC
Cloroformo para preparación de disoluciones	Fluka, IR grade. 99.5%. Estabilizado con etanol 0.5%
Etanol para limpieza	Panreac, absolute, 99.5%
Acetona para limpieza	Panreac, QP, 99.5%
Nitrógeno	Linde, 99.999%

III.5. Bibliografía

- 1 Cea, P. *Estudio de moléculas orgánicas en películas de Langmuir-Blodgett*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **1998**.
- 2 Gaines, G. L. *Insoluble monolayers at liquid-gas interface*. Interscience. Wiley & Sons, New York, **1966**.
- 3 Roberts, G. *Langmuir-Blodgett Films*. New York, Plenum Press, **1990**.
- 4 Kuhn, H.; Möbius, D.; Bücher, H. Wiley & Sons, New York, **1972**.
- 5 Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* 79, 3701, **1983**.
- 6 Orrit, M.; Möbius, D.; Lehmann, U.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* 85(9), 4966, **1986**.
- 7 Hönig, D.; Möbius, D. *J. Phys. Chem.* 95, 4590, **1991**.
- 8 Hönig, D.; Overbeck, G. A.; Möbius, D. *Adv. Mat.* 4, 419, **1992**.
- 9 Haro, M.; Giner, B.; Lafuente, C.; Royo, F. M.; López, M. C.; Cea, P. *Langmuir*, 21, 2796, **2005**.
- 10 Cea, P.; Pardo, I.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *Electrochim. Acta* 46, 589, **2000**.

Capítulo IV:

*Estudio de películas de Langmuir
y Langmuir-Blodgett formadas por
un viológeno y una sal de TCNQ*

*“Cualesquiera que hayan sido
nuestros logros, alguien nos ayudó
siempre a alcanzarlos”*

Athea Gibson

Estudio de películas de Langmuir y Langmuir- Blodgett formadas por un viológeno y una sal de TCNQ

IV.1. Introducción

En este capítulo se va a estudiar el comportamiento de un compuesto orgánico derivado de la 1,1'-disustituida 4,4' bipyridina, comúnmente conocido como viológeno. Este tipo de sustancias ha atraído la atención de muchos grupos de investigación en las últimas décadas debido tanto a su interés teórico como a sus aplicaciones prácticas. Ya se ha indicado que el viológeno presenta tres estados de oxidación ($V^{2+} \rightarrow V^{+} \rightarrow V^0$) y una alta reversibilidad de sus reacciones redox (especialmente la primera). Además, estos compuestos orgánicos son buenos aceptores lo que ha dado lugar a su utilización en una gran variedad de investigaciones como el estudio de la velocidad de transferencia electrónica en la interfase película-superficie electródica¹, como mediadores en las reacciones de transferencia electrónica de diferentes moléculas biológicas debido a la reactividad de sus estados reducidos², en el transporte electrónico fotoinducido³, en dispositivos de almacenamiento de energía solar⁴, como mediadores electrónicos en herbicidas⁵, en aplicaciones electrocromáticas⁶⁻⁸ tales como su uso a modo de papel electrocromático⁹, como dispositivos bioelectrónicos¹⁰, en estructuras MIM

(metal/aislante/metal)¹¹, como semiconductores orgánicos¹² y detectores de aniones electroquímicos¹³, en la preparación de electrodos modificados químicamente^{14, 15}, en la reducción catalítica de un sustrato¹⁶, etc. Por otro lado, los viológenos también son buenos aceptores electrónicos en su estado dicatiónico por lo que pueden formar complejos cuando son mezclados con un donador a través de un mecanismo de transferencia de carga¹⁷. Por último, desde un punto de vista teórico el estudio de estas sustancias en películas de Langmuir puede aportar datos muy valiosos en la comprensión del comportamiento de monocapas ionizadas en la interfase aire-agua debido a que la concentración de los contraiones en la proximidad de la monocapa depende de la naturaleza (tamaño, valencia, polarizabilidad, etc) y de la concentración de iones en la subfase, de su pH y de la densidad de carga de la monocapa. Además, la adsorción de contraiones en la interfase monocapa-subfase puede ser específica o únicamente electrostática (no específica) provocando, en cualquier caso, cambios significativos en las interacciones electrostáticas intermoleculares existentes en la interfase¹⁸.

Las sales de viológeno se disocian cuando son dispersadas sobre la interfase aire-agua y dan lugar a una monocapa ionizada positivamente que, junto al contraión mayoritario existente en la subfase, forma una doble capa iónica. Consecuentemente, durante el proceso de deposición de la monocapa sobre los diferentes sustratos estos contraiones mayoritarios serán transferidos a fin de mantener la electroneutralidad del sistema, modificando las propiedades fisicoquímicas de las películas en función de la naturaleza de dichos contraiones tal y como se ha comentado en el capítulo I.

En este trabajo se han utilizado como subfase dos disoluciones acuosas de sales de tetracianoquinodimetano. Se han seleccionado este tipo de sales porque dan lugar a aniones orgánicos de gran tamaño que pueden establecer interacciones π - π con el viológeno y, dado que estudios previos¹⁹ han demostrado que el tamaño del anión

incorporado a la monocapa influye de manera considerable en el comportamiento electroquímico de los viológenos (se evita la incorporación de oxígeno en la esfera de hidratación que influye en los procesos electroquímicos del viológeno, se obtienen valores del potencial redox más negativos, etc), es de esperar que estos aniones modifiquen de una manera considerable las interacciones electrostáticas intermoleculares existentes en la interfase y, por lo tanto, las propiedades químicas y físicas de las películas LB de viológenos; ampliándose, de este modo, el uso de éstas como electrodos modificados químicamente. Además, estos compuestos son coloreados y electroactivos por lo que será posible la utilización de técnicas de caracterización tales como la espectroscopia UV-vis e IR o la voltametría cíclica, no utilizables para otros aniones mayoritarios presentes en la subfase (KClO_4 , CdCl_2 , Na_2SO_4 , etc), para comprobar la incorporación e influencia de estos aniones en la película LB, así como su comportamiento electroquímico y su estabilidad. Asimismo, hay que destacar que esta forma de incorporar el TCNQ desde la subfase a la monocapa ionizada de viológeno como contraión (figura IV.1) no ha sido estudiada con anterioridad. Esta incorporación, evidentemente, evita la necesidad de sintetizar derivados orgánicos de este compuesto con largas cadenas alquílicas que impidan su solubilidad y, por lo tanto, permitan su uso en la técnica LB.

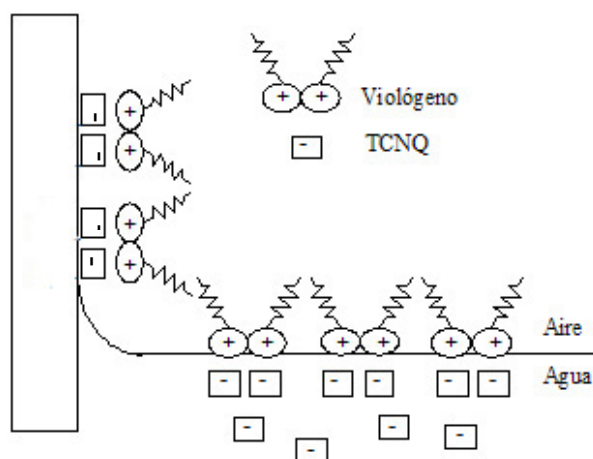


Figura IV.1. Disposición del viológeno y del anión procedente de las sales de TCNQ en la interfase aire-agua y su proceso de transferencia.

Asimismo, estos compuestos son donores de electrones, en estado de valencia mixta pueden presentar propiedades conductoras o semiconductoras²⁰, por lo que han sido estudiados, ampliamente durante las últimas décadas, en un gran número de sistemas formados por conductores orgánicos²¹, en estructuras MIM²², como electrodos y biosensores de sales orgánicas conductoras²³⁻²⁵, como sensores potenciométricos²⁶, incorporados en dispositivos electrocrómicos²⁷, etc.

A lo largo de los siguientes apartados se va a exponer el trabajo experimental y la discusión de los resultados obtenidos. Para lograr la consecución de los objetivos que planteamos en la introducción de la tesis se han llevado a cabo las siguientes actividades.

1.- Preparación de las monocapas considerando todos los factores que pueden afectar a su calidad: velocidad de compresión, iones en la subfase, concentración de éstos, etc.

2.- Caracterización de las monocapas mediante distintas técnicas tales como isothermas presión superficial-área (π -A) e isothermas potencial superficial-área (ΔV -A), espectroscopia de reflexión y microscopia de ángulo Brewster.

3.- Obtención de películas de Langmuir-Blodgett mediante la transferencia de las monocapas a distintos sustratos sólidos.

4.- Caracterización de las películas LB por espectroscopia UV-vis e IR, microscopia electrónica de barrido (SEM) y de fuerza atómica (AFM).

5.- Determinación de las propiedades electroquímicas de las películas LB mediante la voltametría cíclica con vistas a sus posibles aplicaciones prácticas.

IV.2. Películas híbridas viológeno/TCNQ

IV.2.1. Presentación de las moléculas

En la figura IV.2 se muestra la estructura del dibromuro de 1,1'-dioctadecil-4,4'-bipiridilo ($2C_{18}V$) Br_2 distribuido por la casa comercial Aldrich. Esta molécula da lugar a la formación de monocapas ionizadas positivamente en la interfase aire-agua. Además, sus dos largas cadenas hidrocarbonadas y su carácter anfifílico hacen que sea idónea para la formación de monocapas y películas LB sin necesidad de utilizar moléculas estabilizantes.

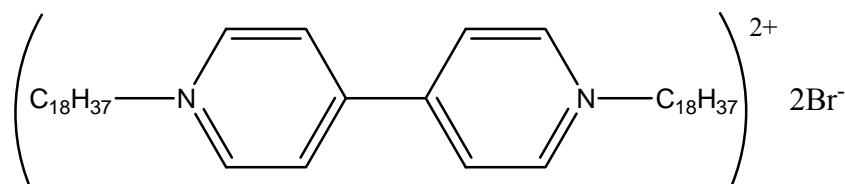


Figura. IV.2. Dibromuro de 1,1'-dioctadecil-4,4'-bipiridilo.

En cuanto a la subfase, se ha empleado una disolución acuosa conteniendo tetracianoquinodimetanuro de litio (LiTCNQ) donde el TCNQ está en forma de anión radical. Dicho compuesto ha sido sintetizado por el grupo de investigación de la Dra. L. Ballester de la Universidad Complutense de Madrid. La figura IV.3 muestra la estructura de esta sal. Su elección estuvo motivada por el hecho de que contiene un anión orgánico que puede interaccionar fuertemente con la molécula de viológeno, no solamente a través de una atracción culómbica sino también como consecuencia de las interacciones π - π de los anillos aromáticos que poseen ambas moléculas, hecho que puede modificar las propiedades electroquímicas del viológeno. Además, esta sal de TCNQ también posee actividad electroquímica, lo que nos permitirá estudiar su comportamiento en las distintas películas LB.

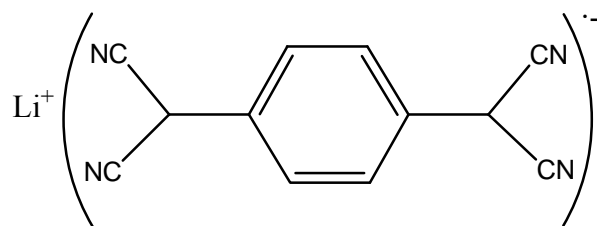


Figura IV.3. Tetracianoquinodimetanuro de litio, LiTCNQ.

La preparación de una disolución de esta sal requiere agitar continuamente la disolución, durante 36 horas, hasta que se alcanza un estado final. Inicialmente toma un color amarillento-verdoso para pasar después a tonos violáceos y finalmente muestra una tonalidad azul. Esta evolución se ha atribuido al paso de las moléculas de TCNQ desde un estado monómero hasta la formación de dímeros. En la figura IV.4 se muestran los espectros UV-vis de la disolución obtenidos durante su evolución.

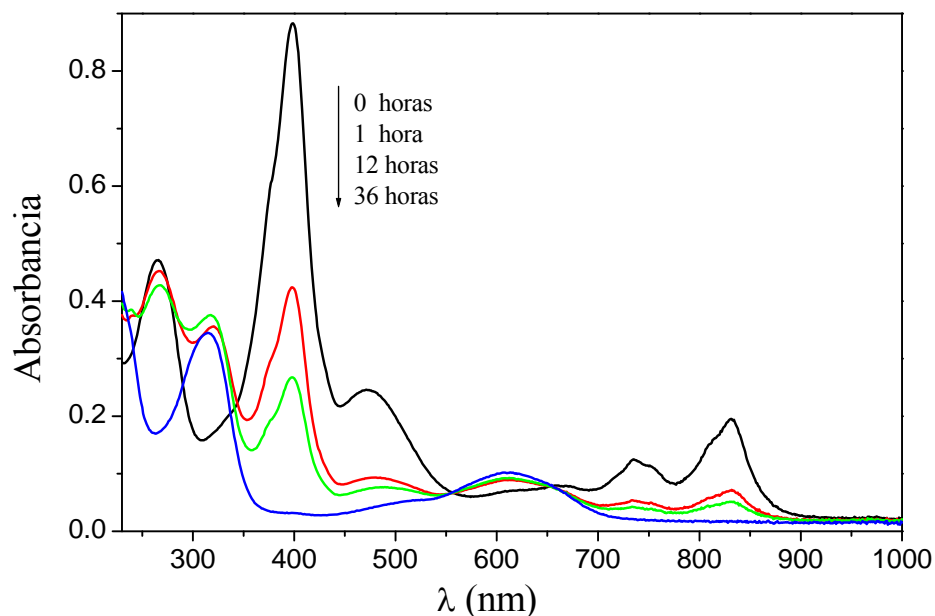


Figura IV.4. Espectros UV-vis que reflejan la evolución de una disolución de LiTCNQ $5 \cdot 10^{-5}$ M desde su preparación hasta su estabilización, transcurridas 36 horas.

El espectro de una disolución acuosa de LiTCNQ recién preparada ($t \approx 0$ horas) muestra bandas a 830, 736, 471, 398 y 265 nm atribuidas a la absorción del anión radical libre²⁸. La banda a 830 nm es el resultado de la transición ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{3u}$, la de 736 y 398 nm corresponden a transiciones intramoleculares del anión radical, la de

471 nm es causada por el solapamiento de las transiciones ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_u$ y ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{3u}$ y, finalmente, la banda a 265 nm se atribuye a la transición intramolecular $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático²⁹⁻³².

A medida que evoluciona la disolución (espectros a $t = 1$ y 12 horas en la figura IV.4) las bandas atribuidas al monómero van disminuyendo en intensidad a la vez que aparecen dos nuevas bandas a 615 y 315 nm. Transcurridas 36 horas sólo es posible observar en el espectro las bandas a 615 y 315 nm. Estas bandas corresponden a la absorción de la especie dímica $TCNQ_2^{2-}$ ^{28, 33} y se atribuyen a excitaciones locales de los aniones radicales que forman el dímero. La banda a 315 nm es el resultado del solapamiento de las transiciones ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_u$ y ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{3u}$; mientras que la banda a 615 nm se corresponde con la banda de 830 nm en el espectro del anión radical monomérico $TCNQ^{\cdot-}$ y se asigna a la misma transición^{34, 35} pero ahora correspondiente al TCNQ en forma de dímero.

Asimismo, la presencia de puntos isobéuticos en la figura IV.4 indica la existencia de un equilibrio monómero-dímero ($2TCNQ^{\cdot-} \leftrightarrow TCNQ_2^{2-}$)^{28, 36}.

IV.2.2. Películas de Langmuir de viológeno sobre una subfase acuosa de LiTCNQ

En este apartado vamos a proceder al estudio de las monocapas formadas por la dispersión de una disolución de volumen y concentración exactamente conocidos de dibromuro de 1,1'-dioctadecil-4,4'-bipiridilo sobre subfases acuosas de LiTCNQ de distinta concentración.

IV.2.2.1. Isotermas presión superficial-área por molécula (π -A)

Se dispersaron 0.7 mL de disoluciones de concentración 10^{-4} M del viológeno en una mezcla de cloroformo/etanol en proporción 4:1. La presencia de etanol es necesaria para facilitar la solubilidad del viológeno.

La dispersión de la molécula de viológeno se ha realizado sobre disoluciones de distinta concentración de LiTCNQ (entre $5 \cdot 10^{-6}$ y 10^{-6} M) y sobre agua pura. En la figura IV.5 se muestran las isotermas π -A registradas a 20° C.

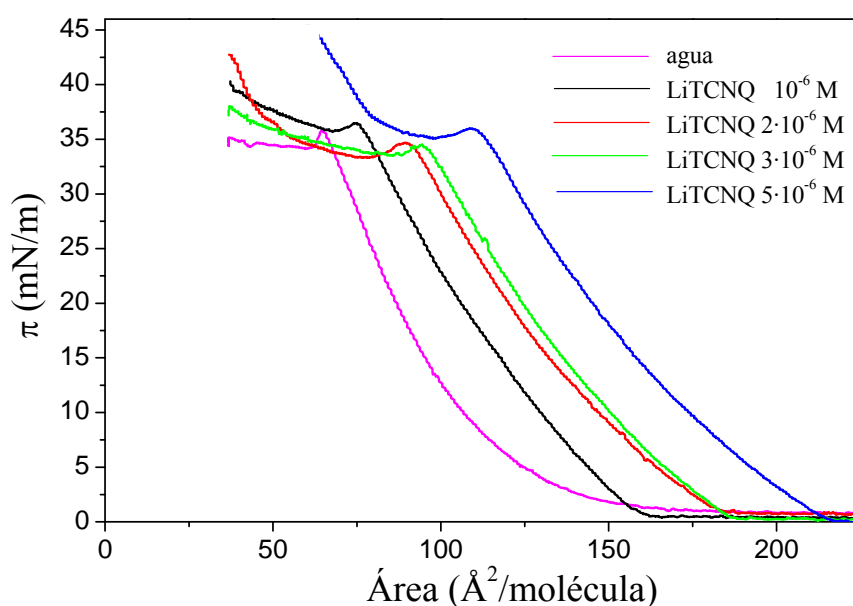


Figura IV.5. Isotermas de compresión del viológeno registradas a 20° C usando las subfases indicadas en la figura.

Como puede observarse, la presencia de LiTCNQ da lugar a isotermas bien distintas a la obtenida con agua pura. Las compresiones se efectuaron a velocidades de barrido muy lentas ($1.5 \text{ \AA}^2/\text{molécula} \cdot \text{minuto}$) con el fin de poder detectar comportamientos inesperados durante la compresión que pudieran ser enmascarados por efectos cinéticos.

Las isotermas de compresión de la figura IV.5 muestran una región en la cual la presión superficial no varía a medida que disminuye el área de la monocapa asociada

a la fase gas. Seguidamente se observa un aumento de presión coherente con la fase líquida para alcanzarse posteriormente un “overshoot” (región de sobrepresión respecto a la que tendría si el proceso se hubiera realizado cuasiestáticamente). A continuación tiene lugar la formación de un plato, y finalmente se incrementa la presión superficial al disminuir el área por molécula.

La compresibilidad isotérmica, C_s , de una película de Langmuir puede calcularse a partir de la expresión,

$$C_s = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_T \quad (\text{IV.1})$$

Esta propiedad nos permite detectar la existencia de transformaciones de primer o segundo orden³⁷. La ausencia de discontinuidades en la compresibilidad en la primera parte de la isoterma (figura IV.6) nos indica la no existencia de transformaciones de segundo orden durante la misma. Posteriormente, cuando se alcanza la presión superficial a la que aparece el “overshoot” se produce una brusca variación en la compresibilidad de la monocapa de unas 65 veces el valor inmediatamente anterior al “overshoot”. Finalmente, una vez superado el “overshoot” ya no se vuelven a observar variaciones bruscas en la compresibilidad de la monocapa a medida que aumenta la presión superficial. En la figura IV.6 se muestra la compresibilidad para una subfase 10^{-6} M de LiTCNQ, aunque se han obtenido similares resultados para las otras concentraciones de esta sal en la subfase.

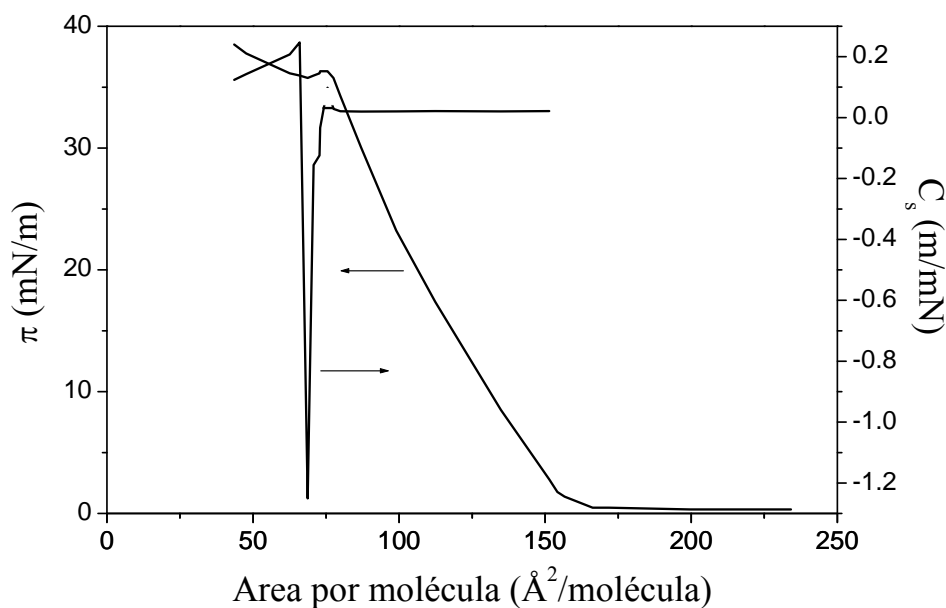


Figura IV.6. Isoterma presión superficial vs. área por molécula de una monocapa de viológeno formada sobre una subfase de LiTCNQ 10^{-6} M y compresibilidad vs. área por molécula.

El módulo de compresibilidad bidimensional, K_s , o módulo de Young se define como $K_s = 1/C_s$.

Davies y Rideal³⁸ propusieron una clasificación de las distintas fases que puede presentar una monocapa en función del módulo de Young, como se indica en la tabla IV.1.

Tabla IV.1. Relación entre las fases de la monocapa y su módulo de Young.

FASE DE LA MONOCAPA	K_s (mN/m)
Gas (G)	0 - 12
Líquida Expandida (LE)	12 - 50
Líquida Expandida-Líquida Condensada (LE-LC)	50 - 100
Líquida condensada (LC)	100 - 250
Sólida (S)	> 1000

La figura IV.7 muestra el módulo de Young frente al área por molécula para monocapas sobre subfases con distinta concentración de LiTCNQ y sobre agua pura.

Según la clasificación de la tabla IV.1 ninguna de las isotermas obtenidas alcanza la fase sólida antes de la aparición del “overshoot”. En el “overshoot” se produce un descenso brusco en el valor de K_s hasta adquirir valores negativos, para obtener nuevamente valores positivos de K_s después del “overshoot”.

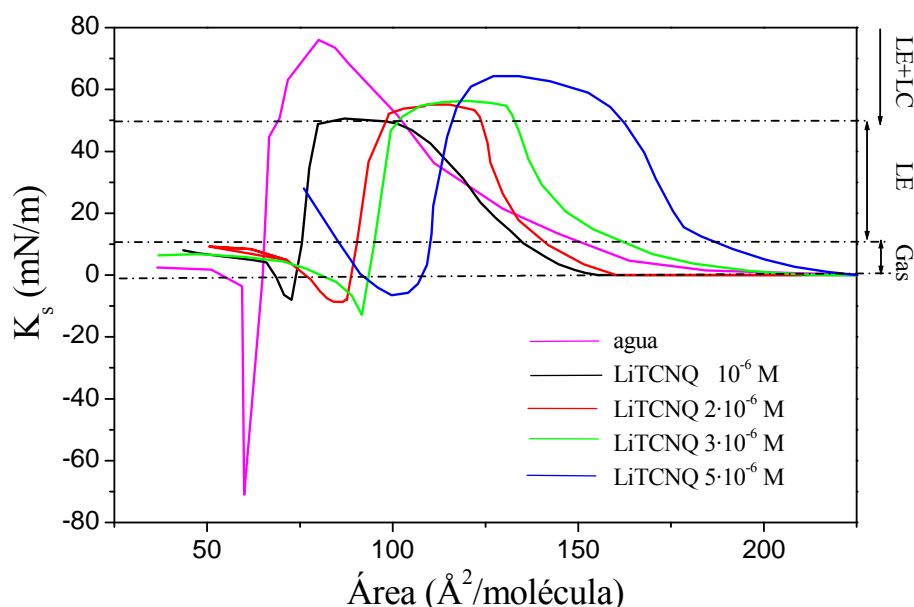


Figura IV.7. Módulos de Young vs. área por molécula correspondientes a monocapas de viológeno formadas sobre las subfases indicadas en la figura.

El área por molécula a una determinada presión superficial es mayor a medida que aumenta la concentración de la subfase. Por ejemplo, a la presión de 30 mN/m, el área por molécula extrapolada a presión cero ($A_{\pi \rightarrow 0}$) es 145, 156, 170, y 188 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ para una concentración de LiTCNQ de 10^{-6} , $2 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-6}$, y $5 \cdot 10^{-6}$ M, respectivamente, mientras que para una isoterma de viológeno dispersado sobre agua pura es de 115 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$.

Estos valores del área por molécula son concordantes con los resultados publicados por otros grupos que han estudiado tanto este mismo derivado de viológeno como otros similares en distintas subfases. Así, a título comparativo podemos destacar que Obeng y col.³⁹ han estudiado esta misma molécula y otros viológenos simétricamente sustituidos con largas cadenas alquílicas en diferentes

subfases conteniendo sales inorgánicas. Sus resultados mostraron una gran dependencia de la forma de la isoterma en función de la naturaleza de la subfase y un valor del área por molécula para del bromuro de 1,1'-dioctadecil-4,4'-bipiridilo de $140 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ cuando se usa como subfase una disolución acuosa formada por una disolución de Na_2SO_4 0.3 M y NaBr 0.1 a la temperatura de $23 \pm 2^\circ \text{ C}$. Por su parte, Qian y col.¹⁰ han estudiado las monocapas de este compuesto formadas sobre diferentes subfases tales como agua pura, una disolución acuosa de NaClO_4 , o una disolución polimérica, obteniendo un valor para el área por molécula entre 120 y 180 \AA^2 a 20° C . Finalmente, Shin y col.¹² dispersaron una disolución del complejo tetracanoquinodimetanuro de 1,1'-dioctadecil-4,4'-bipiridilo de sobre agua pura a 15° C obteniendo un área por molécula de 145 \AA^2 . Todos estos valores de área por molécula se refieren a extrapolaciones de la isoterma a una presión de 30 mN/m hasta $\pi \rightarrow 0$. Algunos de los autores mencionados³⁹ han justificado la forma de las isotermas y los valores del área por molécula proponiendo la transición de las moléculas de viológeno desde una posición horizontal sobre la superficie del agua a una más vertical (figura IV.8) durante el proceso de compresión de la monocapa.

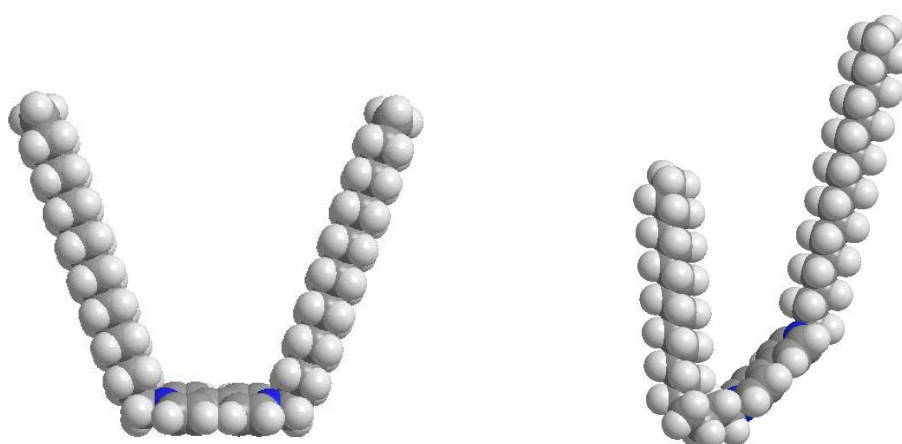


Figura IV.8. Molécula de viológeno en una posición horizontal y en una posición más o menos vertical en la interfase aire-agua (simulación realizada con el programa Chem 3D).

Además, el incremento del área por molécula al aumentar la concentración de la subfase podría indicar que las moléculas de TCNQ son adsorbidas o penetran en la monocapa de viológeno formada en la interfase aire-agua debido a las interacciones electrostáticas e interacciones π - π entre las unidades aromáticas de ambas moléculas⁴⁰, siendo mayor el número de moléculas de TCNQ adsorbidas por la monocapa cuanto mayor es la concentración de éstas en la subfase, lo que da lugar a un valor más alto del área por molécula. El hecho de que los contraiones puedan adsorberse en la monocapa de viológeno ha sido observado previamente por otros autores que apreciaron efectos similares al descrito aunque usando subfases diferentes^{10, 40}.

Otra característica observada en todas las isothermas representadas en la figura IV.5 es la aparición de un “overshoot”. La presencia de “overshoots” ha sido atribuida previamente a diversos factores tales como: (i) una lenta reorganización de las cabezas polares sobre la superficie del agua⁴¹, (ii) un cambio en las configuraciones estéricas de las moléculas que forman la monocapa⁴², (iii) la ausencia de núcleos de crecimiento para la formación de la multicapa durante el proceso de compresión de no equilibrio⁴³, (iv) el colapso de la monocapa^{44, 45}.

Las imágenes obtenidas por medio del microscopio de ángulo Brewster (mini-BAM) y la espectroscopia de reflexión, tal y como se comentará con posterioridad, sugieren que durante la formación del plato tiene lugar una reorientación del viológeno pasando éste a una posición más vertical (figura IV.8). Resultados similares han sido publicados previamente^{19, 39}.

Como curiosidad, podemos mencionar la aparición de unos hilos finos, largos, rígidos y de color azul intenso que suelen observarse a pequeños valores del área por molécula. Estos hilos se han visto también en otras monocapas ionizadas preparadas sobre subfases de TCNQ^{46, 47}. En la figura IV.9 se muestra una fotografía de los mismos.

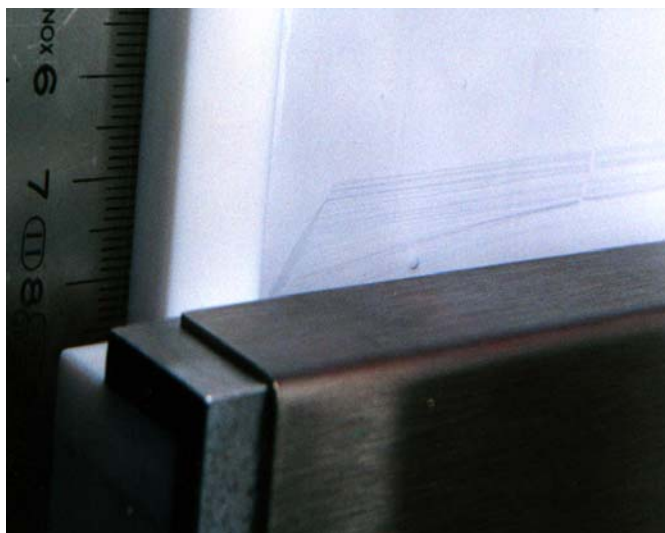


Figura IV.9. Fotografía de los hilos formados en la interfase aire-agua perpendiculares a la dirección de compresión una vez se ha alcanzado el colapso.

Se han registrado ciclos de compresión y descompresión (figura IV.10) que muestran que el efecto de histéresis es importante si la expansión comienza una vez se ha superado el plato; si la descompresión tiene lugar antes del “overshoot” el efecto de histéresis es muy pequeño cuando la concentración de la subfase es baja, mientras que es más intenso a medida que ésta aumenta.

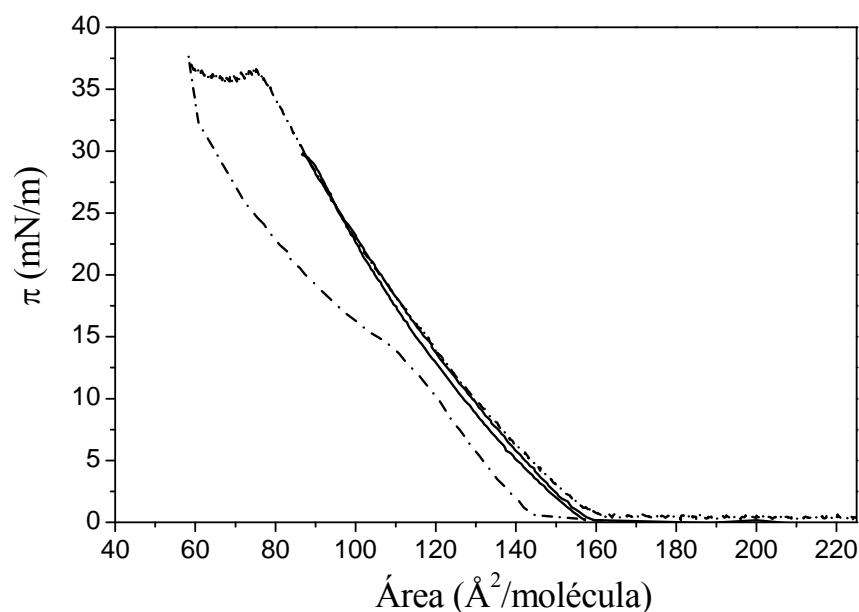


Figura IV.10. Ciclo de histéresis comenzando el proceso de expansión a 30 mN/m (—) y a 38 mN/m (---) usando como subfase una disolución de LiTCNQ 10^{-6} M.

Un análisis detallado de las isothermas π -A muestra también que el despegue de la isoterma (esto es, cuando empieza a aumentar la presión) se desplaza hacia mayores valores del área por molécula a medida que aumenta la concentración de la subfase tal y como se refleja en la figura IV.11.

Respecto a la estabilidad de las monocapas, se ha estudiado la disminución del área por molécula con el tiempo a la presión de 30 mN/m (figura IV.12) para unas concentraciones de la sal en la subfase de 10^{-6} y $2 \cdot 10^{-6}$ M. La estabilidad de la monocapa es considerablemente mayor cuando la concentración de la sal es 10^{-6} M que cuando es $2 \cdot 10^{-6}$ M. A su vez, puede observarse que la mayor disminución en el área por molécula a presión superficial constante tiene lugar en las primeras horas para, posteriormente, estabilizarse y permanecer prácticamente constante durante más de veinticuatro horas. La estabilidad de las monocapas formadas sobre una subfase de concentración $3 \cdot 10^{-6}$ y $5 \cdot 10^{-6}$ M es incluso menor a la obtenida cuando la concentración es $2 \cdot 10^{-6}$ M.

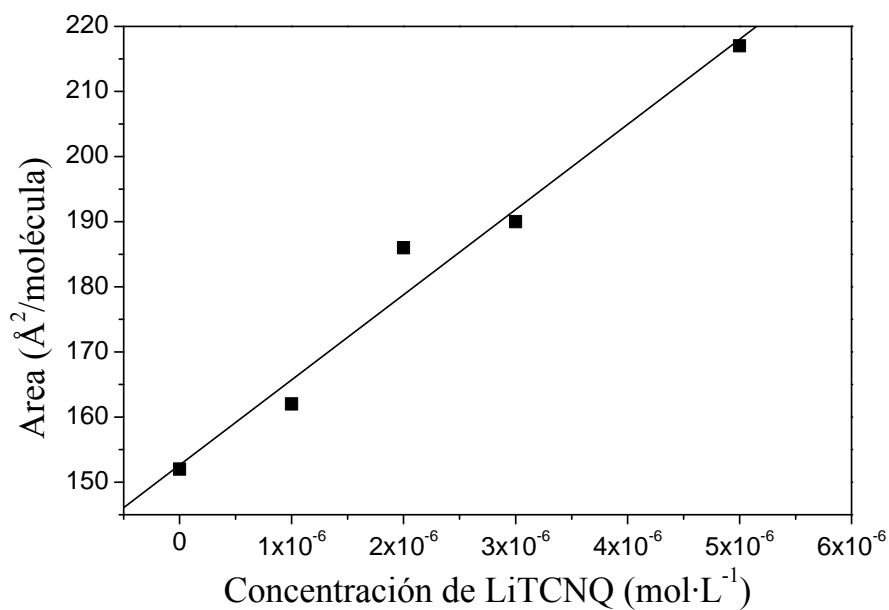


Figura IV.11. Área por molécula a la que empieza a aumentar la presión superficial frente a la concentración de LiTCNQ en la subfase.

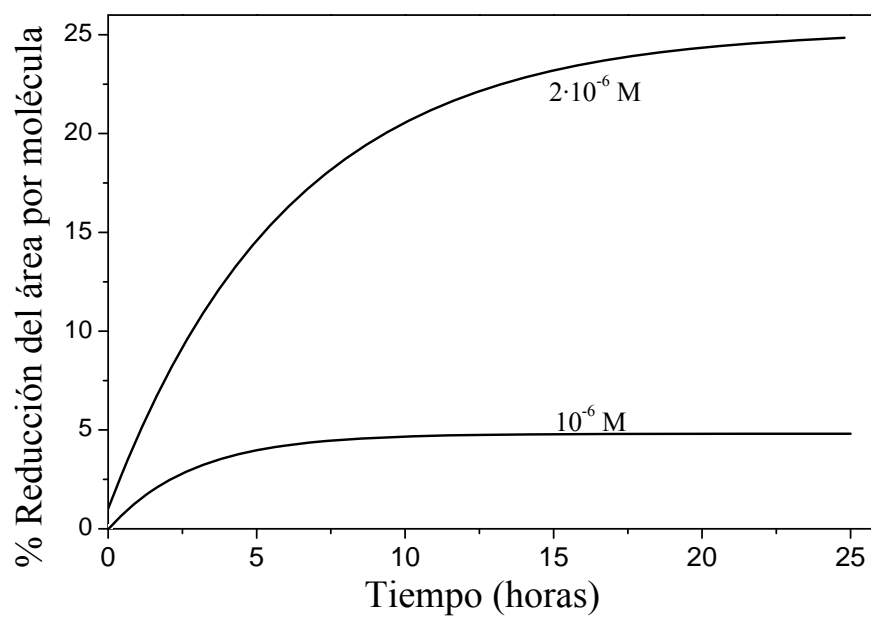


Figura IV.12. Porcentaje de reducción del área por molécula vs. tiempo a 30 mN/m para dos concentraciones de LiTCNQ en la subfase.

IV.2.2.2. Isotermas potencial superficial-área por molécula (ΔV -A)

En la figura IV.13 se han representado las isotermas π -A y ΔV -A del viológeno sobre agua pura, disoluciones acuosas de LiTCNQ a distintas concentraciones, así como sobre NaCl y KClO₄ 5·10⁻⁶ M. Los valores del potencial superficial (a una determinada densidad superficial de viológeno) nos informan sobre el grado de compensación de la carga positiva del viológeno por parte de los aniones que forman la doble capa iónica. Así, podemos observar que los dos aniones inorgánicos, Cl⁻ y ClO₄⁻, compensan en menor medida las cargas positivas de la monocapa que el anión de la sal orgánica de TCNQ. Probablemente, las interacciones entre los sistemas conjugados π de los anillos aromáticos tanto del viológeno como del TCNQ favorecen esa mejor compensación de cargas. Tampoco debe olvidarse que cuanto mayor es el tamaño del anión y su carácter hidrofóbico menor será la esfera de hidratación, lo que contribuye a una mejor compensación de las cargas.

Por otro lado, al aumentar la concentración de LiTCNQ en la subfase acuosa disminuye el potencial superficial lo que sugiere una mayor adsorción, o incluso penetración, de los aniones orgánicos en la monocapa. Los valores de potencial superficial en las diferentes subfases analizadas son un fiel reflejo de este hecho (tabla IV.2).

Un estudio cuantitativo de las isotermas ΔV -A del viológeno sobre subfases de LiTCNQ permite concluir que los iones de TCNQ⁻ penetran en la monocapa.

Aplicando el modelo de Gouy-Chapman (ecuación I.2 del capítulo I) podemos determinar teóricamente la diferencia entre el potencial superficial de la monocapa sobre agua pura y sobre una subfase de LiTCNQ. Para ello, suponemos que la densidad superficial de los iones adsorbidos no es superior a la densidad superficial del viológeno y tenemos en cuenta las dos cargas positivas de éstos. Así, para una

subfase de LiTCNQ 10^{-6} M ese valor sería de 60 mV, para LiTCNQ $2 \cdot 10^{-6}$ M sería de 75 mV y para LiTCNQ $3 \cdot 10^{-6}$ M de 90 mV. Todos estos valores se refieren a monocapas donde el área por molécula es de 100 \AA^2 . Sin embargo, los datos experimentales muestran unas diferencias entre el valor del potencial superficial de la monocapa sobre agua pura y sobre las subfases de LiTCNQ de 241, 452 y 495 mV cuando la concentración de la subfase es 10^{-6} , $2 \cdot 10^{-6}$ y $3 \cdot 10^{-6}$ M, respectivamente.

La discrepancia entre los valores teóricos y experimentales podría explicarse en términos de una incorporación del anión radical TCNQ^- a la monocapa de viológeno⁴⁸, y esta penetración es tanto más acusada cuanto mayor es la concentración de LiTCNQ en la subfase.

Tabla IV.2. Potencial superficial, ΔV (en mV) para distintas concentraciones de LiTCNQ en la subfase y distintas presiones superficiales.

ΔV (mV) / π (mN/m)	LiTCNQ 10^{-6} M	LiTCNQ $2 \cdot 10^{-6}$ M	LiTCNQ $3 \cdot 10^{-6}$ M	LiTCNQ $5 \cdot 10^{-6}$ M
5	230	130	71	20
10	230	155	90	-22
15	230	176	112	3
20	232	210	132	30
25	237	222	153	54
30	240	222	173	73
34	246	222	182	96

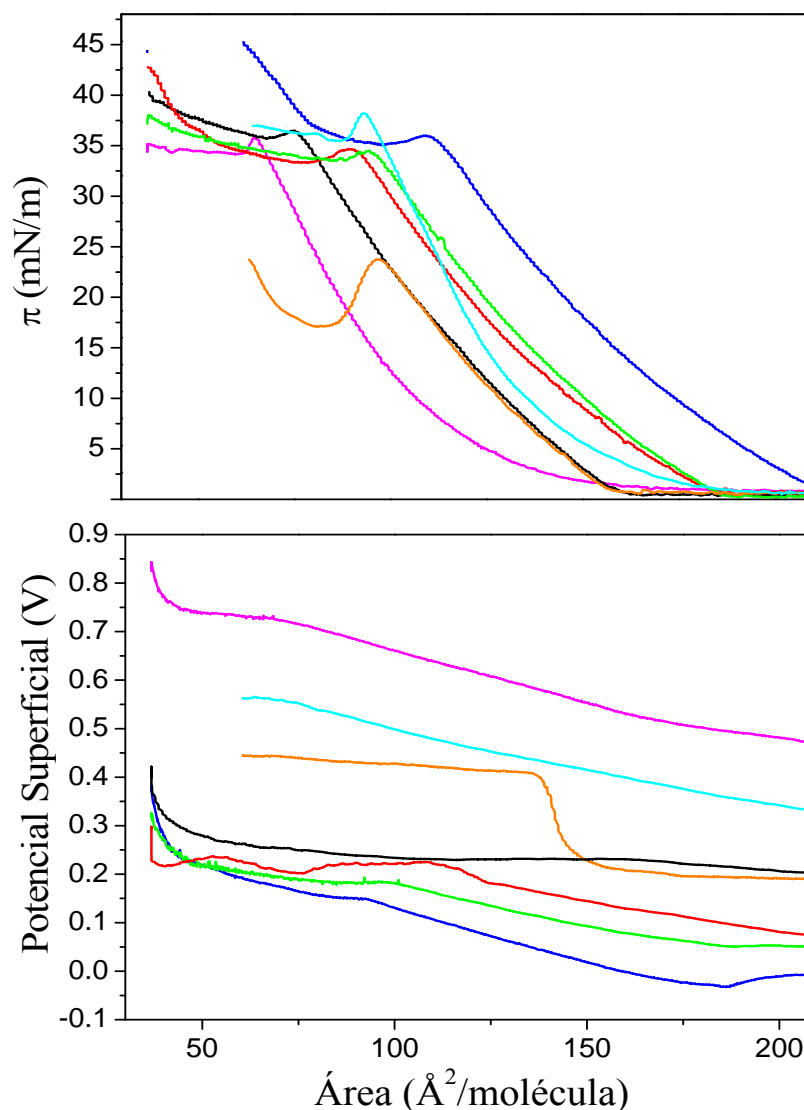


Figura IV. 13. Presión superficial y potencial superficial vs. área por molécula para una monocapa sobre (—) agua pura, (—) disolución de LiTCNQ 10^{-6} M, (—) $2 \cdot 10^{-6}$ M, (—) $3 \cdot 10^{-6}$ M, (—) $5 \cdot 10^{-6}$ M, (—) disolución de NaCl $5 \cdot 10^{-6}$ M y (—) disolución de KClO₄ $5 \cdot 10^{-6}$ M.

IV.2.2.3. Espectroscopia de reflexión

La espectroscopia de reflexión en la interfase aire-agua es una poderosa técnica de caracterización de las películas de Langmuir que proporciona información acerca de la asociación y orientación molecular, formación de complejos, procesos de polimerización, etc. durante la compresión de la monocapa. El Dr. Dietmar Möbius del Max-Planck-Institut de Göttingen (Alemania) ideó esta técnica y junto a sus

colaboradores⁴⁹ fabricó el primer espectrofotómetro de reflexión para monocapas en la interfase aire-agua, equipo que hoy en día es comercializado por Nanofilm Technologie. Es por ello que el director de mi grupo de investigación, el Dr. Félix Royo, entabló contacto con el Dr. Möbius quién amablemente me invitó a incorporarme a su equipo durante cinco meses. Durante este tiempo me familiaricé con esta técnica y, gracias a la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia y Fondos FEDER, el grupo Platón ha adquirido recientemente un espectrofotómetro de reflexión que hemos puesto en marcha y con el que ya se han realizado algunas determinaciones preliminares.

Los espectros de reflexión de las monocapas de viológeno en la interfase aire-agua proporcionan:

- 1) Una prueba directa de la presencia en la interfase no sólo de las moléculas de viológeno sino también del TCNQ dado que esta técnica únicamente detecta aquellas moléculas que se encuentran en la superficie pero no las presentes en la subfase^{49, 50} (la radiación que se analiza es sólo la componente reflejada y no la que pasa por la subfase). Ello permitirá corroborar los resultados y la interpretación de las isothermas π -A y ΔV -A pues, como se verá a continuación, la espectroscopia de reflexión da una prueba inequívoca de la penetración del TCNQ^{•-} en las películas de Langmuir.
- 2) Información sobre el entorno químico y la asociación de las moléculas en la interfase aire-agua gracias a un análisis de la posición del máximo de absorción respecto a la disolución y su evolución a lo largo del proceso de compresión.
- 3) La posibilidad de proponer un modelo de orientación molecular en las películas de Langmuir a través de un estudio cuantitativo de los espectros

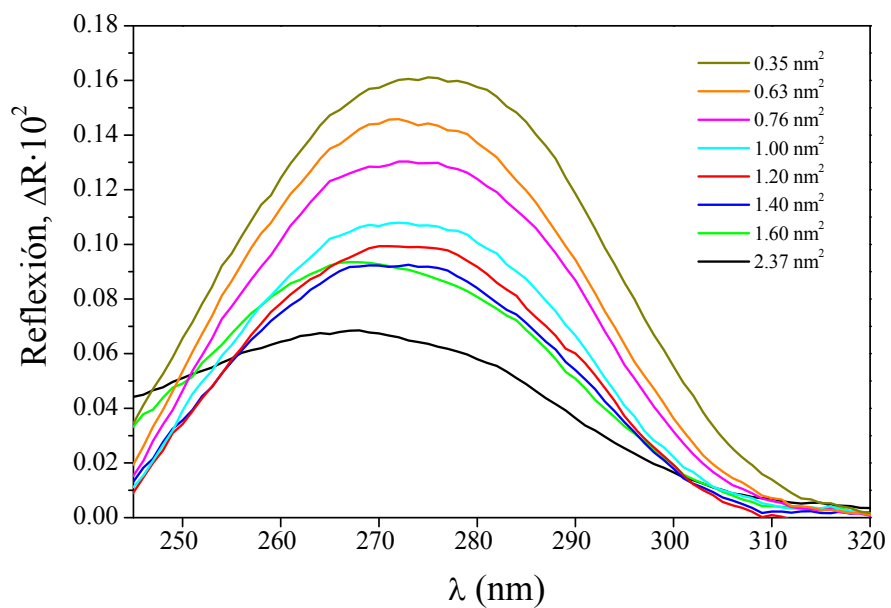
de reflexión que nos permitirá determinar el ángulo de inclinación de las moléculas sobre la superficie acuosa.

En primer lugar, se presentan los resultados obtenidos para una monocapa de viológeno con una subfase de agua pura para compararlos después con la subfase de LiTCNQ 10^{-6} M. En la figura IV.14 se han representado los espectros de reflexión, ΔR , a diferentes valores de área por molécula, así como los espectros de reflexión normalizados respecto a la densidad superficial, $\Delta R_{\text{norm}} = \Delta R \cdot \text{Área}$, y su comparación con el espectro en disolución del viológeno. La comparación del espectro de reflexión en la interfase aire-agua y del espectro de absorción en disolución ha requerido asimismo un factor de normalización:

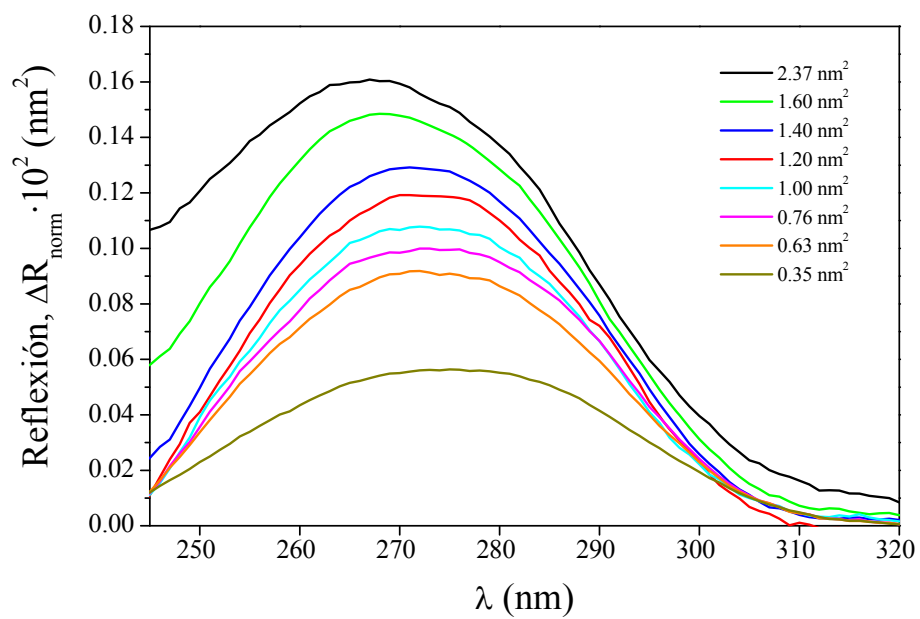
$$\text{Interfase aire-agua: espectro normalizado} = \Delta R / 2.303 \cdot \Gamma \cdot R_w^{1/2} \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{Disolución: espectro normalizado} = A / C \cdot l \quad (\text{IV.3})$$

donde Γ es la densidad superficial, R_w es la reflectividad del agua, A es la absorbancia, C la concentración de la disolución y l la anchura de la cubeta. Además, al objeto de minimizar la influencia del disolvente tanto en la posición de la banda como en la absorptividad molar, el espectro mostrado corresponde a una disolución de dicloruro de metilviológeno en agua Milli-Q. Hemos de hacer notar que el máximo de absorción aparece a 258 nm, ligeramente desplazado hacia el azul respecto al máximo de absorción del dibromuro de 1,1'-dioctadecil-4,4'-bipiridilo en cloroformo, 264 nm, atribuible al entorno menos polar (cloroformo y largas cadenas hidrocarbonadas) que rodea al cromóforo, si bien la variación es muy pequeña.



(a)



(b)

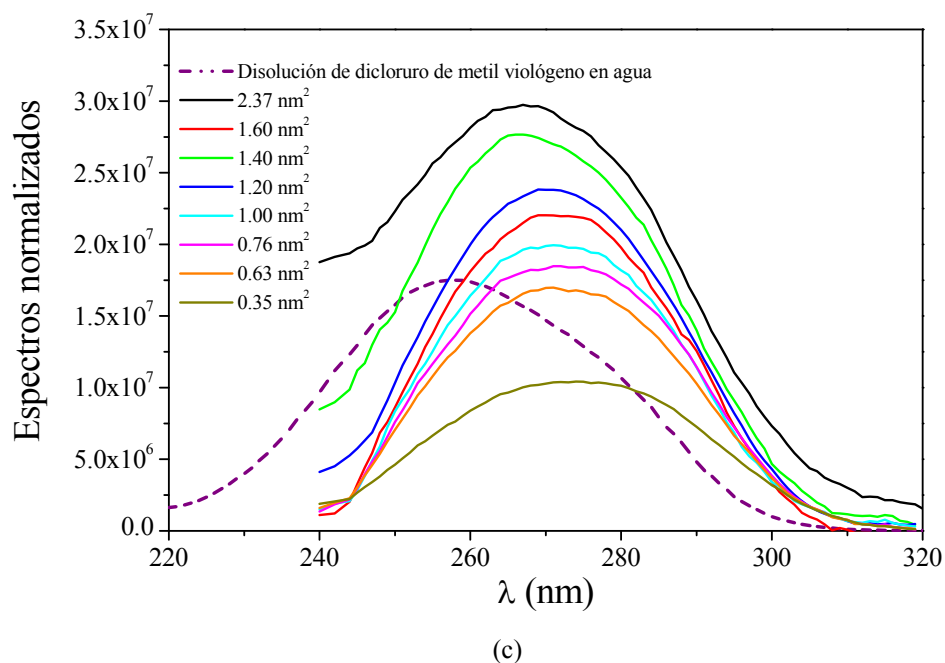


Figura IV.14. (a) Espectros de reflexión, (b) reflexión normalizada y (c) espectro de absorción normalizado en disolución acuosa y espectros de reflexión normalizados en la interfase aire-agua.

En estos espectros puede verse como a presión superficial cero (o altos valores de área por molécula) el máximo de absorción aparece a 266 nm y al comprimir la monocapa este máximo se desplaza hacia el rojo hasta alcanzar los 274 nm una vez superado el plato de la isoterma. Este ligero desplazamiento podría indicar una cierta asociación de los viológenos para formar agregados (tipo J) o bien, dado que el desplazamiento no es muy acusado, un entorno menos polar en la monocapa que en la disolución acuosa (ver espectro del dicloruro de metilviológeno en agua); entorno que se hace cada vez menos polar a medida que avanza el proceso de compresión y que podría tener su origen en una inclinación de los anillos aromáticos del sistema π del viológeno respecto a la subfase acuosa y el contacto de éstos con al menos una cadena hidrocarbonada (figura IV.8).

La absorción de radiación depende de la orientación relativa que existe entre la luz y las moléculas. Si esta orientación fuese la misma en todos los casos, todos los espectros normalizados deberían ser idénticos (incluido el de la disolución) pero,

como puede observarse, las bandas de los espectros normalizados en la interfase aire agua disminuyen de tamaño al aumentar la presión superficial mientras que el de la disolución tiene un tamaño intermedio.

El estudio cuantitativo de los espectros de reflexión permite justificar estas variaciones en los espectros normalizados e ir más allá en la propuesta de modelos sobre la orientación de las moléculas de viológeno en las monocapas de Langmuir. El primer paso para llevar a cabo dicho estudio requiere el cálculo de la fuerza del oscilador, f , del viológeno según la expresión:

$$f = \frac{4\varepsilon_0 2.303 m_e c_o}{N_A e^2} \int_{banda} \varepsilon \cdot d\nu = 1.44 \cdot 10^{-19} \int_{banda} \varepsilon \cdot d\nu \quad (IV.4)$$

donde ε_0 es la permitividad en el vacío, m_e y e son la masa y la carga del electrón respectivamente, c_o la velocidad de la luz en el vacío, N_A el número de Avogadro, ε la absorptividad molar y ν la frecuencia. El factor numérico de la ecuación IV.4, $1.44 \cdot 10^{-19}$, tiene unidades de $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$. En el cálculo de la fuerza del oscilador se ha empleado el espectro de una disolución de dicloruro de metilviológeno en agua. En la figura IV.15 se muestran los espectros UV-vis del metilviológeno en agua a distintas concentraciones; puede observarse, asimismo, que en el rango de concentraciones estudiado se cumple la ley de Lambert-Beer, lo que indica que no hay asociación molecular.

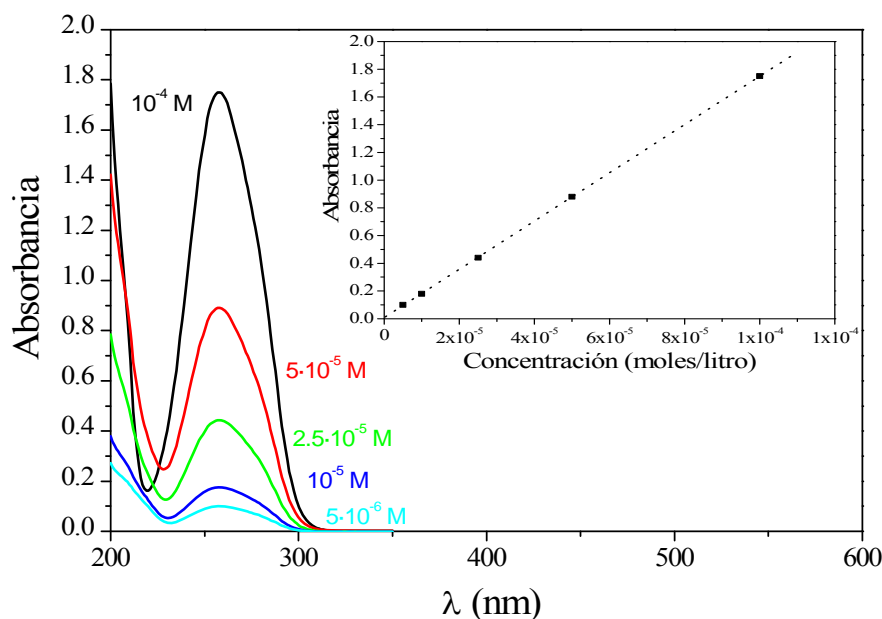


Figura IV.15. Espectros UV-vis de dicloruro de metilviológeno en agua a distintas concentraciones.

A partir de la integración de las bandas de absorción del dicloruro de metilviológeno en agua se ha obtenido un valor promedio de la fuerza del oscilador de $f = 0.5028$. También se ha realizado el cálculo de la fuerza del oscilador a partir del espectro de absorción del dibromuro de 1,1'-dioctadecil-4,4'-bipiridilo en cloroformo, etanol y acetonitrilo. Los valores obtenidos se encuentran siempre alrededor de $f = 0.5$ aunque en los cálculos presentados a continuación siempre se ha empleado $f = 0.5028$ por considerar que el entorno químico para el viológeno en disolución acuosa es más similar al del viológeno en la monocapa y además eliminar el posible efecto del disolvente, así como la absorción residual de éste que no es fácil de eliminar ni siquiera con un espectrofotómetro de doble haz (por ejemplo, el cloroformo tiene un máximo de absorción a 241 nm).

Seguidamente se ha determinado la fuerza aparente del oscilador, f_{ap} , a partir de los espectros de reflexión en la interfase aire-agua según la expresión:

$$f_{ap} = 2.6 \cdot 10^{-12} \int_{banda} A \cdot \Delta R \cdot d\nu = 2.6 \cdot 10^{-12} \int_{banda} \Delta R_{norm} d\nu \quad (IV.5)$$

los límites de integración de la banda fueron 240 y 320 nm. Debemos hacer notar que en aquellos espectros en los que a 240 nm la banda no ha alcanzado un valor de $\Delta R=0$ se ha efectuado una extrapolación hasta dicho valor para asegurar la obtención de una integración completa de la banda aun cuando las limitaciones técnicas (el equipo únicamente mide hasta 240 nm) no lo permiten.

El factor de orientación, f_o , se ha calculado teniendo en cuenta que:

$$f_o = \frac{f_{ap}}{f} \quad (IV.6)$$

Por otro lado:

$$f_o = \frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta \quad (IV.7)$$

siendo θ el ángulo formado por el vector momento dipolar de la molécula de viológeno y la normal a la superficie. Hemos definido su ángulo complementario, ϕ , como el ángulo de inclinación del viológeno respecto a la subfase acuosa (figura IV.16).

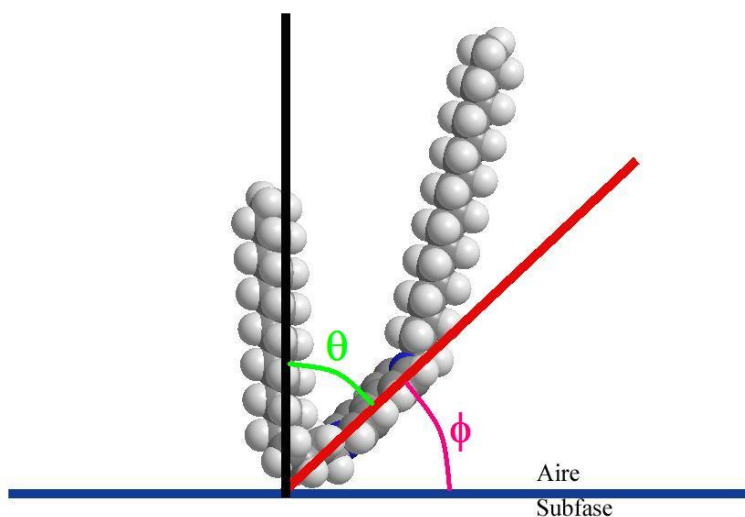


Figura IV.16. Definición de los ángulos θ y ϕ .

En la tabla IV.3 se muestran los resultados numéricos obtenidos y en la figura IV.17 se ha representado la isoterma π -A junto a un gráfico del ángulo de inclinación del viológeno sobre la subfase acuosa, ϕ . La cuba de Langmuir que se usó fue una

NIMA de 100x720 mm² con dos barreras por lo que la isoterma π -A puede mostrar pequeñas diferencias respecto a las isotermas registradas en las otras cubas de fabricación casera, especialmente en lo relativo a la posibilidad de alcanzar presiones más altas sin que la barrera llegue al final de su recorrido. Cabe señalar además que se han registrado tres experimentos distintos para comprobar la reproducibilidad de los resultados, que es excelente. Por otro lado, los experimentos fueron efectuados con una velocidad de barrido muy lenta, 0.66 Å²/molécula·minuto para minimizar los posibles efectos de relajación. Finalmente, es necesario señalar que la zona de la isoterma correspondiente a la fase gas da lugar a una importante dispersión en los datos atribuible a la existencia de dominios no uniformes en la monocapa que dan lugar a fluctuaciones en la señal. Este es el motivo por el que en dicha región apenas se han mostrado unos pocos puntos que se han considerado valores promedios o representativos, si bien deben tomarse con las reservas propias de las circunstancias que los rodean.

Tabla IV.3. Valores de presión superficial, área por molécula, factor aparente, factor de orientación, $\text{sen } \theta$ y ϕ para una película de Langmuir de viológeno sobre agua pura.

Presión superficial (mN/m)	Área por molécula (Å ²)	f_{ap}	f_o	$\text{sen } \theta$	ϕ (grados)
0.00	237.4	0.7539	1.4994	0.9998	1.14
0.35	173.6	0.7370	1.4658	0.9885	8.68
0.39	160.3	0.6815	1.3554	0.9506	18.09
0.50	151.0	0.6607	1.3141	0.9360	20.61
0.95	140.4	0.5765	1.1466	0.8743	29.04
1.98	131.0	0.5360	1.0660	0.8430	32.54
3.89	121.0	0.4979	0.9902	0.8125	35.66
4.45	118.7	0.4748	0.9444	0.7935	37.49
7.05	111.0	0.4790	0.9527	0.7970	37.16
12.00	99.9	0.4457	0.8864	0.7687	39.76
15.20	93.4	0.4463	0.8877	0.7693	39.71
16.76	91.0	0.4537	0.9023	0.7756	39.14
18.16	88.9	0.4462	0.8874	0.7692	39.72
21.37	84.9	0.4177	0.8307	0.7442	41.91
25.26	80.4	0.4481	0.8913	0.7708	39.57
28.62	76.7	0.4221	0.8396	0.7481	41.57
32.43	71.6	0.4250	0.8453	0.7507	41.35

32.56	71.0	0.3967	0.7890	0.7253	43.51
30.74	68.0	0.3953	0.7861	0.7239	43.62
30.44	67.3	0.3904	0.7764	0.7195	43.99
31.35	63.0	0.3871	0.7699	0.7164	44.24
32.20	61.0	0.3905	0.7767	0.7196	43.98
32.45	60.5	0.3908	0.7772	0.7198	43.96
33.47	58.0	0.3597	0.7155	0.6906	46.32
34.88	54.0	0.3402	0.6766	0.6716	47.81
35.14	53.0	0.3210	0.6384	0.6524	49.28
36.06	45.3	0.3024	0.6015	0.6332	50.71

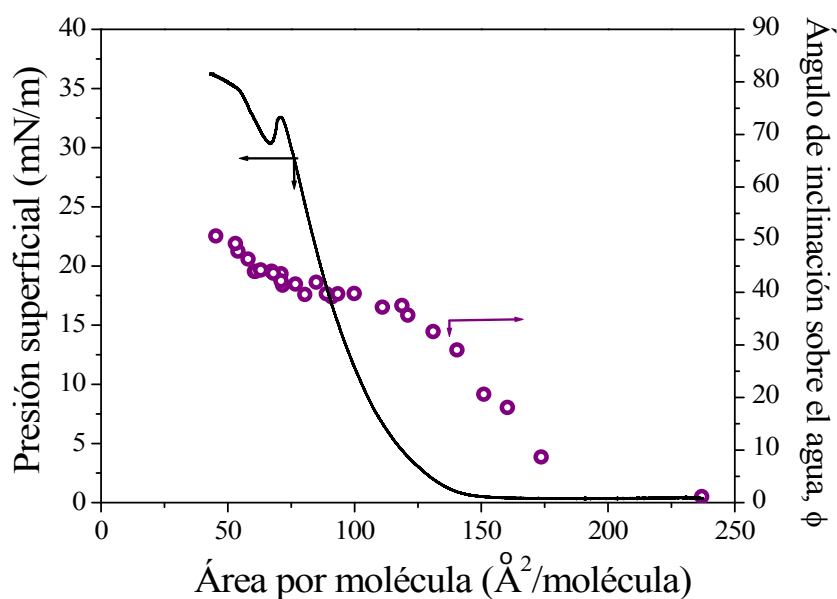
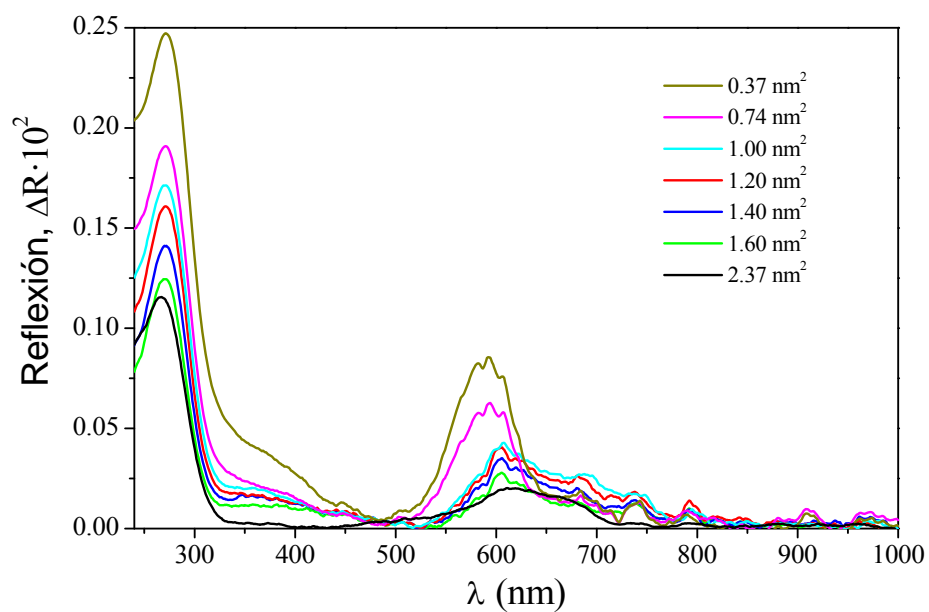


Figura IV.17. Isoterma π -A (izquierda) y ángulo de inclinación vs. área por molécula (derecha) para el viológeno sobre una subfase de agua pura.

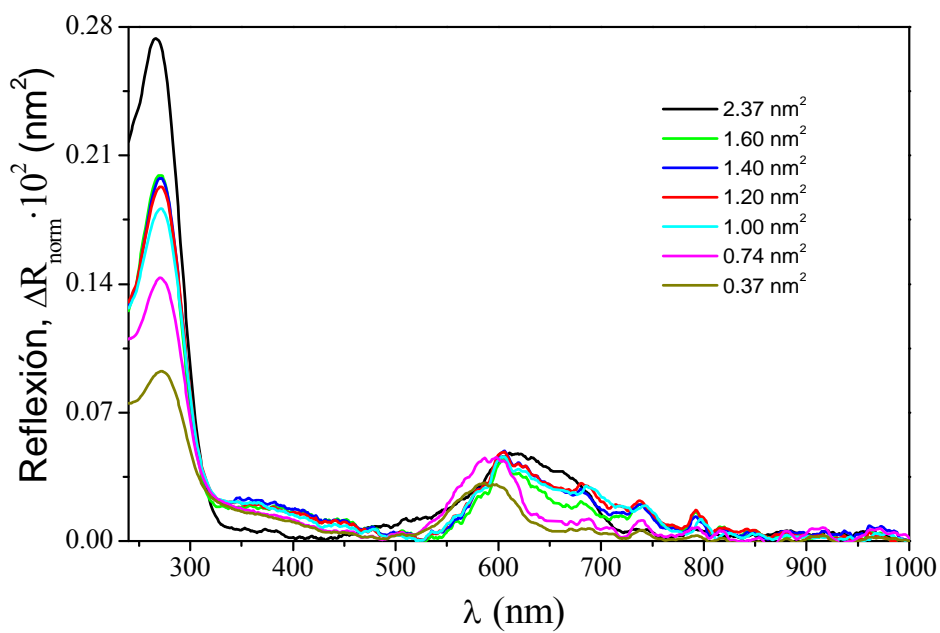
Los datos de la tabla IV.3 y la figura IV.17 indican que a presiones superficiales muy bajas los anillos aromáticos del viológeno se encuentran bastante paralelos a la superficie acuosa (entorno más polar y longitud de onda del máximo de absorción más baja). A medida que avanza el proceso de compresión el viológeno va inclinándose y paralelamente se va desplazando hacia el rojo (entorno menos polar). Las variaciones más bruscas en la inclinación del viológeno se producen durante el despegue de la isoterma y tras el “overshoot”. Antes de éste, los anillos del

viológeno tienen una inclinación de unos 40° respecto a la superficie del agua que aumenta considerablemente tras el mismo hasta alcanzar los 50°.

Los espectros de reflexión del viológeno en la superficie acuosa cuando se emplea una subfase de LiTCNQ 10^{-6} M muestran algunas similitudes pero también notables diferencias con aquellos obtenidos sobre una subfase acuosa (figura IV.18). En cuanto a la posición del máximo de absorción correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos aromáticos del viológeno, ésta aparece a 270 nm a presión superficial cero, a 272 nm justo antes del “overshoot” y a 274 nm tras el plato de la isoterma sugiriendo un entorno menos polar a medida que aumenta la densidad superficial o bien una cierta tendencia a la agregación debido a la interacción lateral de los anillos de viológenos vecinos. Dado que mediante esta técnica se detectan sólo las moléculas de la interfase que absorben radiación UV-vis puede afirmarse que la banda ancha en torno a los 600 nm es consecuencia de la incorporación de aniones radicales de TCNQ a la película de Langmuir. Además, esta banda se desplaza paulatinamente hacia el azul a medida que aumenta la presión superficial. Este desplazamiento es especialmente acusado tras el “overshoot” después del cual la banda a 600 nm, además, aumenta considerablemente su intensidad. Por otro lado, también cabe reseñar la aparición de una pequeña banda alrededor de los 350-400 nm que no se corresponde ni con el espectro desnudo del viológeno ni con el del TCNQ⁻ por lo que cabe pensar que se trata de una banda de transferencia de carga (TC). Además, esta banda es proporcionalmente más intensa a medida que comprimimos la monocapa, lo que corroboraría dicha interpretación. La presencia de bandas de TC en esta región ha sido ya observada por otros autores para viológenos con distintos contraiones⁵¹. Se han preparado disoluciones acuosas de dicloruro de metilviológeno, de LiTCNQ y de mezclas de ambos que confirman también la presencia de dicha banda en disolución para la mezcla 1:2 (figura IV.19).



(a)



(b)

Figura IV.18. (a) Espectros de reflexión y (b) reflexión normalizada para monocapas de Langmuir de viológeno sobre una subfase acuosa de LiTCNQ 10^{-6} M.

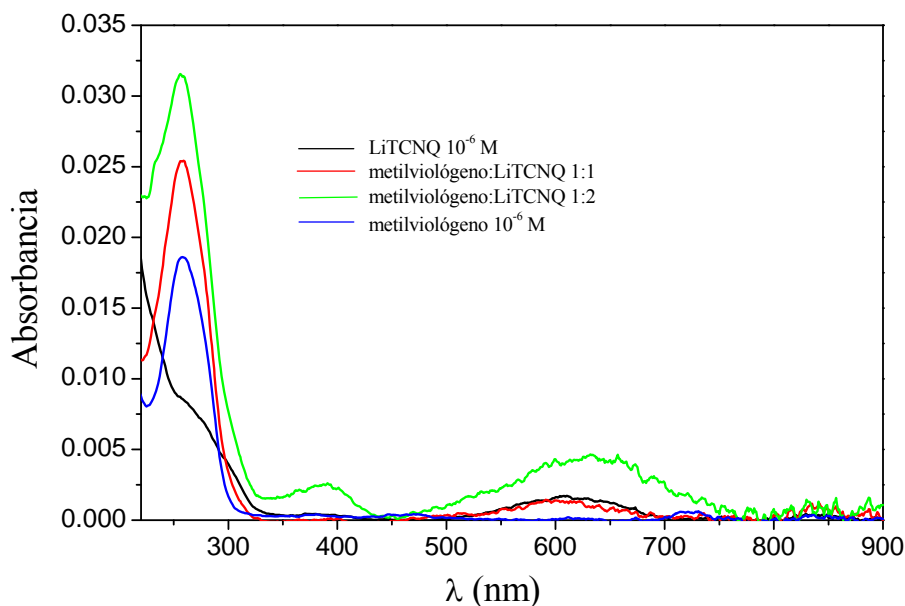


Figura IV.19. Espectros UV-vis de LiTCNQ 10^{-6} M, metilviológeno 10^{-6} M, metilviológeno:LiTCNQ 1:1 y metilviológeno:LiTCNQ 1:2.

Como se ha visto en secciones anteriores, la isoterma de viológeno sobre LiTCNQ 10^{-6} M en la subfase es más expandida que sobre agua pura. Esto podría tener dos explicaciones diferentes: (1) que el TCNQ⁻ se incorpore a la monocapa de viológeno separando estas moléculas lateralmente, y (2) que el TCNQ⁻ se sitúe justamente debajo de la monocapa separando los viológenos. Los datos experimentales parecen apostar por la primera de estas propuestas dado que el potencial superficial de la monocapa de viológeno disminuye considerablemente si se usa una subfase de LiTCNQ 10^{-6} M, lo que no puede ser explicado cuantitativamente sólo modificando la doble capa eléctrica por adsorción del TCNQ⁻ bajo el viológeno (ver sección del potencial superficial). Si el TCNQ⁻ penetra en la monocapa de Langmuir cabe pensar que la situación más estable sería aquella en la que el sistema aromático π del TCNQ se encuentre paralelo al viológeno, compensando así las cargas positivas de éste. En ese caso, el TCNQ debería tener una inclinación similar a la del viológeno (suponiendo una orientación del momento de transición correspondiente a la banda de 600 nm paralelo al eje mayor de la

molécula de viológeno). Así pues, unos ángulos de inclinación sobre la superficie acuosa similares para el TCNQ⁻ y el viológeno sería un argumento más a favor del primer modelo.

Para la determinación del ángulo de inclinación de las moléculas de viológeno en los distintos estadios de compresión de la monocapa existen complicaciones adicionales al caso del viológeno sobre agua pura. Así, el LiTCNQ presenta una banda de absorción que se solapa con la del viológeno en la zona de 300 nm (figura IV.19) y es por ello que el cálculo que se presenta a continuación ha requerido de ciertas aproximaciones. En primer lugar, se ha integrado la banda entre 240 y 320 nm y estimado un valor para la fuerza del oscilador que es igual a la suma de la fuerza del oscilador del viológeno ($f = 0.5028$) más la fuerza del oscilador del TCNQ⁻ ($f = 0.2553$) por el número de aniones de TCNQ incorporados a la película. Para que esta aproximación sea correcta, debe cumplirse que el viológeno y el TCNQ⁻ se encuentren dispuestos de forma paralela. Por otro lado, se han hecho los cálculos para determinar la inclinación del TCNQ⁻ en la película considerando la banda a 600 nm y la fuerza del oscilador de dicha banda calculada a partir de la disolución ($f = 0.0357$). Si los valores de ϕ obtenidos a partir de la integración de estas dos bandas son similares, podríamos considerar como buena esta aproximación. Se han efectuado estos cálculos tanteando distintas estequiometrías viológeno:TCNQ⁻ llegando a la conclusión de que para la proporción 1:2, que además coincide con la compensación total de cargas, la inclinación de las moléculas de viológeno y TCNQ⁻ es muy similar en la región de la isoterma comprendida entre el despegue y el “overshoot”. Los resultados se muestran en la figura IV.20.

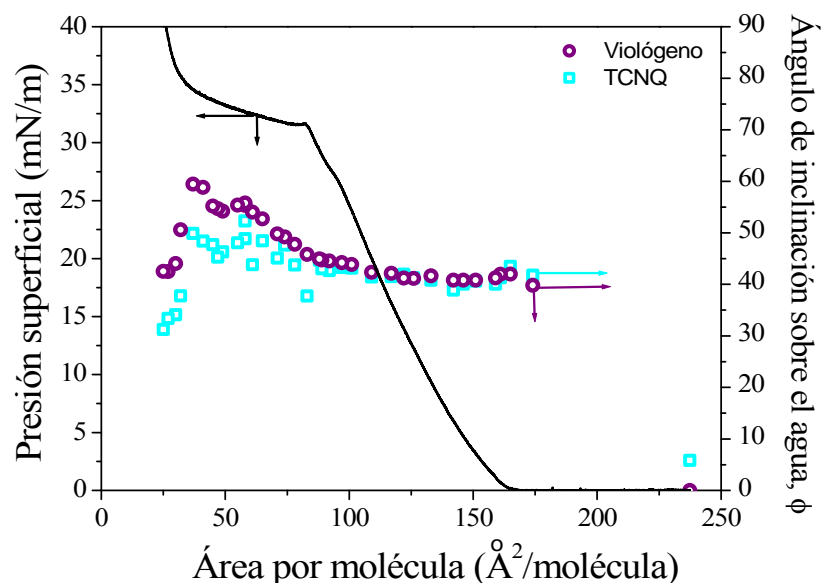


Figura IV.20. Isoterma de compresión y ángulos de inclinación para el viológeno y el TCNQ⁻ correspondientes a una monocapa de Langmuir de viológeno sobre una subfase de LiTCNQ 10⁻⁶ M. En los cálculos se supuso una estequiometría viológeno: TCNQ 1:2.

Estos datos han llevado a proponer el modelo esquematizado en la figura IV.21 para la monocapa de viológeno sobre una subfase de LiTCNQ 10⁻⁶ M en la región de fase condensada anterior al “overshoot”.

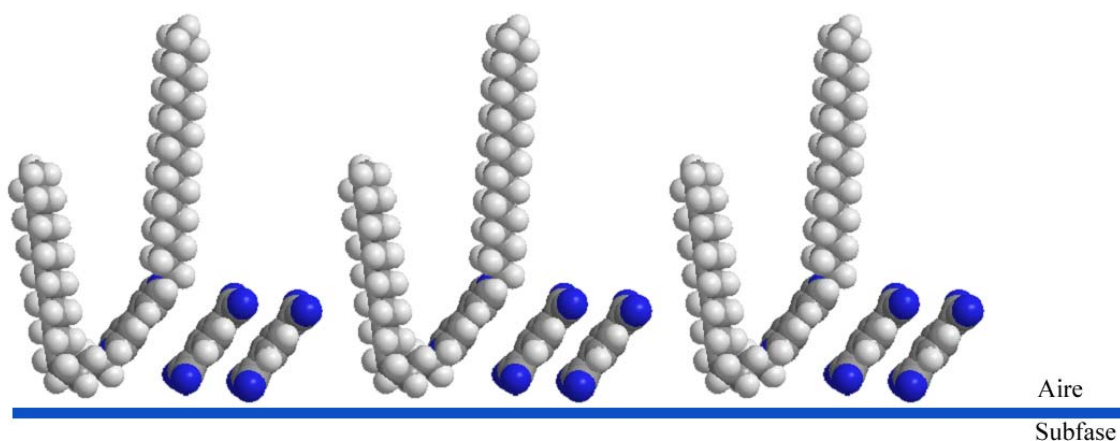


Figura IV.21. Modelo de organización molecular para una monocapa de viológeno sobre una subfase de LiTCNQ 10⁻⁶ M en la región de fase condensada anterior al “overshoot”.

Si bien la concordancia entre los ángulos del viológeno y del TCNQ antes del “overshoot” podría ser calificada de excelente, a partir de éste aparecen discrepancias notables que sugieren algún tipo de reorganización molecular para la

que el modelo anterior no es válido. Ante esta situación se han planteado las siguientes posibilidades:

- (1) Que una pequeña fracción de moléculas de TCNQ sean expulsadas de su posición inicial en la monocapa (figura IV.21), debido a impedimentos estéricos ocasionados como consecuencia de la compresión de la película, colocándose en la interfase justo debajo de los viológenos (modelo descrito en la figura IV.21), adoptando un ángulo menor respecto a la subfase acuosa justificando así una banda más intensa y una aparente disminución en el ángulo del TCNQ⁻ (figura IV.22), a la vez que una peor compensación de las cargas positivas del viológeno, lo que estaría de acuerdo con un aumento repentino en el potencial superficial tal y como se refleja en la figura IV.13.

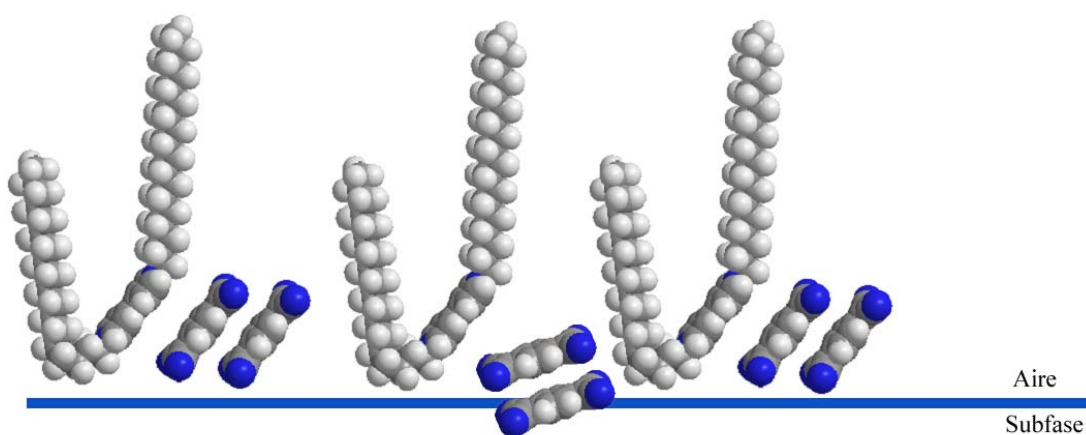


Figura IV.22. Modelo de organización molecular para una monocapa de viológeno sobre una subfase de LiTCNQ 10^{-6} M después del “overshoot”.

- (2) Que más aniones de TCNQ se incorporen a la película (mayor absorción del TCNQ⁻ a la esperada según el modelo inicial propuesto con una estequiometría 1:2). Se han realizado cálculos para distintas proporciones viológeno:TCNQ obteniéndose una buena correlación de los datos para una estequiometría 1:4 (figura IV.23). No obstante, si este modelo fuera

correcto se debería esperar una disminución en los valores del potencial superficial tras el “overshoot” como consecuencia de la formación de una monocapa cargada negativamente (exceso de iones negativos). Además, parece no tener mucho sentido que en un estadio de compresión tan avanzado se incorporen más moléculas de TCNQ.

- (3) Que los cálculos propuestos dejen de ser válidos, o bien porque el viológeno y el TCNQ dejen de ser paralelos o, incluso, porque debido a la asociación de las moléculas de viológeno (que es evidente por el desplazamiento hacia el azul de la banda a 600 nm, indicativo de formación de agregados H) el valor de la fuerza del oscilador se vea alterado.

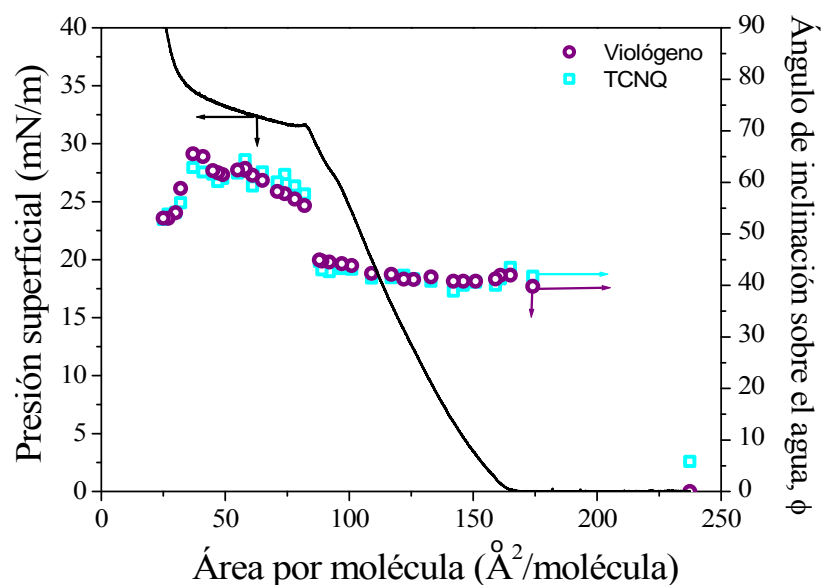


Figura IV.23. Isoterma de compresión y ángulos de inclinación para el viológeno y el TCNQ correspondientes a una monocapa de Langmuir de viológeno sobre una subfase de LiTCNQ 10^{-6} M. En los cálculos se supuso una estequiometría viológeno:TCNQ 1:2 antes del “overshoot” y 1:4 después del “overshoot”.

En las tablas IV.4 a IV.7 se muestran los valores de presión superficial, área por molécula, factor aparente, factor de orientación, seno de θ , y ϕ para una película de

Langmuir de viológeno sobre LiTCNQ 10^{-6} M para una estequiometría 1:2 (antes y después del “overshoot”) y 1:4 (después del “overshoot”).

Tabla IV.4. Valores de presión superficial, área por molécula, factor aparente, factor de orientación, $\text{sen } \theta$, y ϕ para moléculas de viológeno en una monocapa sobre LiTCNQ 10^{-6} M. Se ha supuesto una estequiometría viológeno:TCNQ 1:2.

Presión superficial (mN/m)	Área por molécula (Å^2)	f_{ap} viológeno	f_0 viológeno	$\text{sen } \theta$ viológeno	ϕ viológeno (grados)
0.00	237.4	1.5201	1.5000	1.0000	0.00
0.00	174.2	0.8969	0.8850	0.7681	39.81
0.15	165.6	0.8399	0.8288	0.7433	41.99
0.20	161.2	0.8404	0.8293	0.7436	41.96
1.13	159.3	0.8593	0.8480	0.7519	41.25
3.18	151.4	0.8703	0.8588	0.7567	40.83
4.71	146.2	0.8706	0.8591	0.7568	40.82
6.00	142.2	0.8708	0.8593	0.7569	40.81
9.32	133.0	0.8484	0.8372	0.7471	41.66
12.28	126.9	0.8615	0.8501	0.7528	41.17
13.98	122.6	0.8598	0.8485	0.7521	41.23
16.15	117.7	0.8356	0.8245	0.7414	42.15
20.07	109.4	0.8308	0.8198	0.7393	42.33
24.14	101.8	0.7905	0.7801	0.7211	43.85
26.13	97.7	0.7806	0.7702	0.7166	44.23
27.86	92.8	0.7724	0.7622	0.7128	44.53
28.93	89.5	0.7676	0.7574	0.7106	44.72
29.34	88.2	0.7615	0.7514	0.7078	44.95
31.42	83.8	0.7390	0.7292	0.6972	45.79
31.59	78.1	0.6866	0.6775	0.6721	47.77
31.75	74.8	0.6486	0.6400	0.6532	49.22
31.90	71.4	0.6329	0.6245	0.6453	49.81
32.78	65.1	0.5580	0.5506	0.6058	52.71
32.44	61.2	0.5245	0.5176	0.5874	54.03
32.62	58.9	0.4919	0.4854	0.5689	55.33
33.26	55.8	0.4910	0.4845	0.5683	55.36
33.49	49.0	0.5202	0.5133	0.5850	54.20
33.49	47.2	0.5076	0.5009	0.5779	54.70
33.61	45.2	0.4951	0.4886	0.5707	55.20
34.08	41.8	0.4076	0.4022	0.5178	58.81
34.51	37.7	0.3924	0.3872	0.5081	59.46
35.76	32.3	0.6126	0.6045	0.6348	50.59
36.52	30.3	0.7852	0.7749	0.7187	44.05
38.69	27.9	0.8271	0.8161	0.7376	42.47
40.82	25.2	0.8256	0.8147	0.7370	42.52

Tabla IV.5. Valores de presión superficial, área por molécula, factor aparente, factor de orientación, $\text{sen } \theta$, y ϕ para moléculas de TCNQ en una monocapa de viológeno sobre LiTCNQ $10^{-6}M$. Se ha supuesto una estequiometría viológeno:TCNQ 1:2.

Presión superficial (mN/m)	Área por molécula (Å^2)	f_{ap} TCNQ	f_0 TCNQ	$\text{sen } \theta$ TCNQ	ϕ TCNQ (grados)
0.00	237.4	0.1060	1.4845	0.9948	5.84
0.00	174.2	0.0595	0.8340	0.7456	41.79
0.15	165.6	0.0564	0.7899	0.7257	43.48
0.20	161.2	0.0605	0.8469	0.7514	41.29
1.13	159.3	0.0628	0.8793	0.7656	40.04
3.18	151.4	0.0617	0.8636	0.7588	40.64
4.71	146.2	0.0628	0.8789	0.7655	40.05
6.00	142.2	0.0649	0.9088	0.7784	38.89
9.32	133.0	0.0614	0.8595	0.7570	40.80
12.28	126.9	0.0605	0.8469	0.7514	41.29
13.98	122.6	0.0593	0.8299	0.7438	41.94
16.15	117.7	0.0601	0.8414	0.7490	41.50
20.07	109.4	0.0602	0.8430	0.7497	41.44
24.14	101.8	0.0570	0.7981	0.7294	43.16
26.13	97.7	0.0568	0.7956	0.7283	43.26
27.86	92.8	0.0579	0.8105	0.7351	42.69
28.93	89.5	0.0573	0.8021	0.7313	43.01
29.34	88.2	0.0542	0.7591	0.7114	44.65
31.42	83.8	0.0670	0.9381	0.7908	37.74
31.59	78.1	0.0559	0.7823	0.7222	43.77
31.75	74.8	0.0487	0.6815	0.6741	47.62
31.90	71.4	0.0533	0.7472	0.7058	45.11
32.78	65.1	0.0471	0.6593	0.6630	48.47
32.44	61.2	0.0558	0.7812	0.7217	43.81
32.62	58.9	0.0400	0.5606	0.6113	52.31
32.64	58.9	0.0463	0.6490	0.6578	48.87
33.26	55.8	0.0478	0.6698	0.6682	48.07
33.49	49.0	0.0511	0.7154	0.6906	46.32
33.49	47.2	0.0530	0.7425	0.7036	45.29
33.61	45.2	0.0485	0.6793	0.6730	47.70
34.08	41.8	0.0472	0.6608	0.6637	48.41
34.51	37.7	0.0445	0.6229	0.6444	49.88
35.76	32.3	0.0669	0.9367	0.7902	37.79
36.52	30.3	0.0734	1.0283	0.8280	34.11
38.69	27.9	0.0746	1.0453	0.8348	33.41
40.82	25.2	0.0783	1.0962	0.8549	31.26

Tabla IV.6. Valores de presión superficial, área por molécula, factor aparente, factor de orientación, $\text{sen } \theta$, y ϕ para moléculas de viológeno en una monocapa sobre LiTCNQ $10^{-6}M$ después del "overshoot". Se ha supuesto una estequiometría viológeno:TCNQ 1:4.

Presión superficial (mN/m)	Área por molécula (\AA^2)	f_{ap} viológeno	f_o viológeno	$\text{sen } \theta$ viológeno	ϕ viológeno (grados)
31.42	83.8	0.7338	0.4815	0.5666	55.49
31.59	78.1	0.6866	0.4505	0.5480	56.77
31.75	74.8	0.6486	0.4256	0.5327	57.81
31.90	71.4	0.6329	0.4153	0.5262	58.25
32.78	65.1	0.5580	0.3661	0.4940	60.39
32.44	61.2	0.5245	0.3442	0.4790	61.38
32.62	58.9	0.4919	0.3228	0.4639	62.36
32.64	58.9	0.4804	0.3152	0.4584	62.71
33.26	55.8	0.4910	0.3222	0.4635	62.39
33.49	49.0	0.5202	0.3413	0.4770	61.51
33.61	45.2	0.4951	0.3249	0.4654	62.26
34.08	41.8	0.4076	0.2675	0.4223	65.02
34.51	37.7	0.3924	0.2575	0.4143	65.52
35.76	32.3	0.6126	0.4020	0.5177	58.82
36.52	30.3	0.7852	0.5152	0.5861	54.12
38.69	27.9	0.8271	0.5427	0.6015	53.02
40.82	25.2	0.8256	0.5418	0.6010	53.06

Tabla IV.7. Valores de presión superficial, área por molécula, factor aparente, factor de orientación, $\text{sen } \theta$, y ϕ para el TCNQ en una monocapa de viológeno sobre LiTCNQ $10^{-6}M$ después del "overshoot". Se ha supuesto una estequiometría viológeno:TCNQ 1:4.

Presión superficial (mN/m)	Área por molécula (\AA^2)	f_{ap} TCNQ	f_{orient} TCNQ	$\text{sen } \theta$ TCNQ	ϕ TCNQ (grados)
31.42	83.8	0.0610	0.4274	0.5338	57.74
31.59	78.1	0.0559	0.3911	0.5106	59.29
31.75	74.8	0.0487	0.3408	0.4766	61.53
31.90	71.4	0.0533	0.3736	0.4991	60.06
32.78	65.1	0.0471	0.3297	0.4688	62.04
32.44	61.2	0.0558	0.3906	0.5103	59.32
32.62	58.9	0.0400	0.2803	0.4323	64.39
32.64	58.9	0.0463	0.3245	0.4651	62.28
33.26	55.8	0.0478	0.3349	0.4725	61.80
33.49	49.0	0.0511	0.3577	0.4883	60.77
33.61	45.2	0.0485	0.3397	0.4759	61.58
34.08	41.8	0.0472	0.3304	0.4693	62.01
34.51	37.7	0.0445	0.3114	0.4557	62.89
35.76	32.3	0.0669	0.4684	0.5588	56.03
36.52	30.3	0.0734	0.5142	0.5855	54.16
38.69	27.9	0.0746	0.5226	0.5903	53.82
40.82	25.2	0.0783	0.5481	0.6045	52.81

IV.2.2.4. Microscopia de ángulo Brewster (mini-BAM)

Se comenzará esta sección mostrando las imágenes de la monocapa de viológeno sobre agua pura (figura IV.24) para compararlas, posteriormente, con las obtenidas usando subfases de LiTCNQ a dos concentraciones. Las imágenes muestran una monocapa muy homogénea, con ausencia de dominios (si existen poseerían un menor tamaño a la resolución del mini-BAM, es decir, en el microrrango). A medida que la película se comprime tiene lugar un incremento en el brillo de la monocapa (figura IV.24).

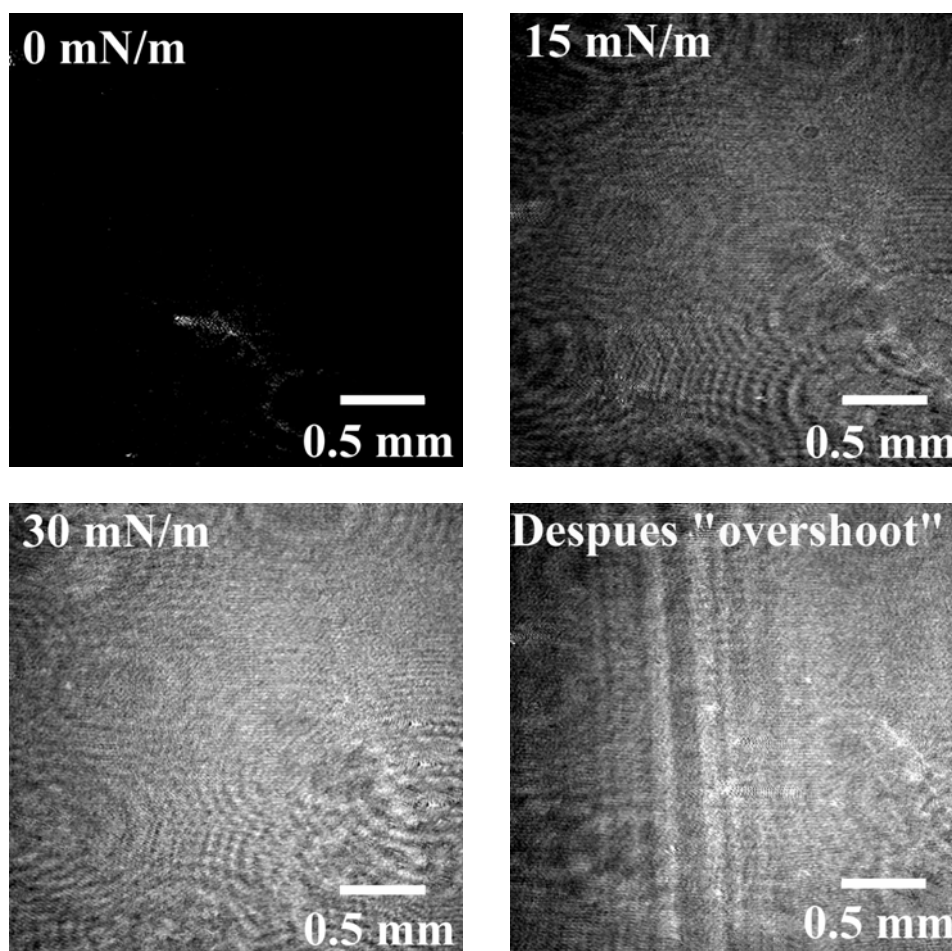


Figura IV.24. Imágenes BAM de la monocapa de viológeno sobre agua pura.

Es bien sabido que la presencia de sales en la subfase puede modificar drásticamente la estructura de la monocapa. En el caso que nos ocupa (figura IV.25)

las imágenes de una monocapa de viológeno sobre una disolución acuosa de LiTCNQ 10^{-6} M, deja bien patente este hecho.

Tras la dispersión de la disolución de viológeno sobre una subfase de LiTCNQ 10^{-6} M, a presiones superficiales muy bajas (figura IV.25.a) es posible observar la formación de una monocapa no homogénea en la que existen bastantes zonas sin recubrir, zonas oscuras.

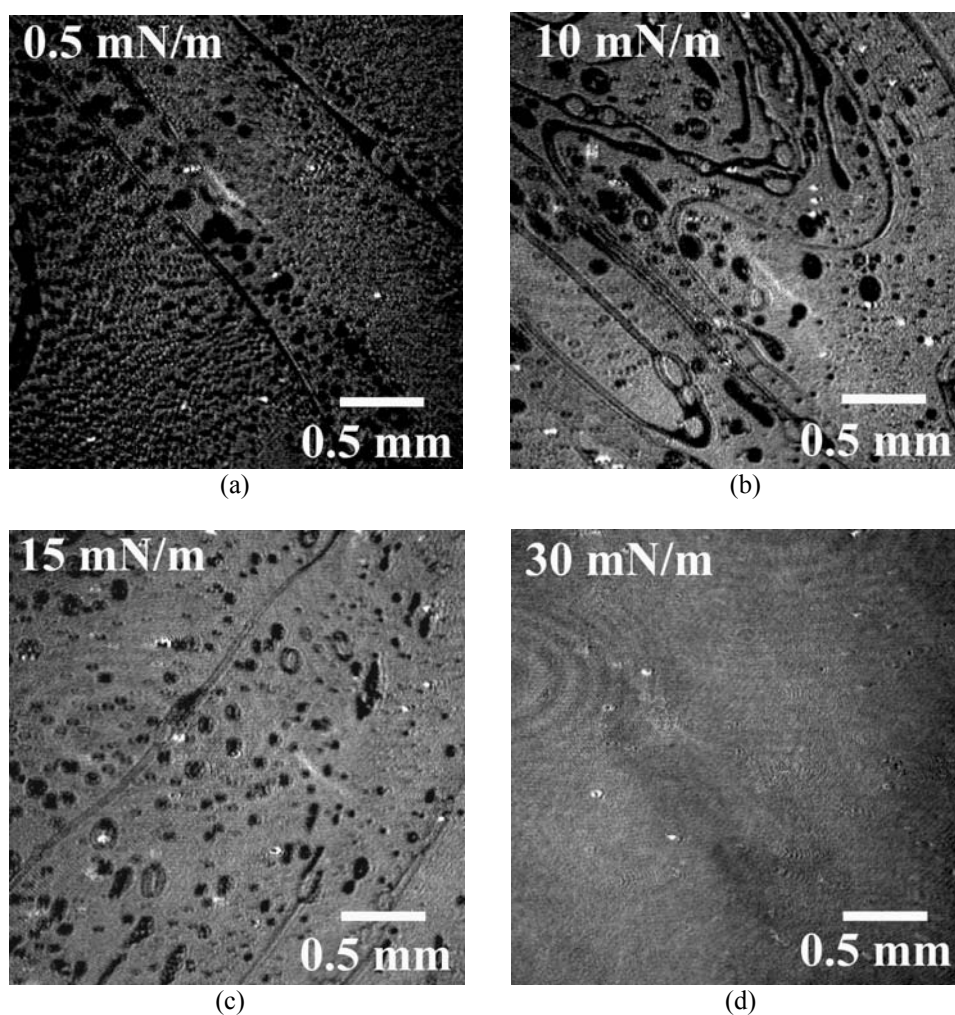
Cuando aumenta la presión superficial hasta un valor próximo a 10 mN/m, las fotografías del mini-BAM muestran un aumento considerable del área cubierta por la monocapa (figura IV.25.b).

A partir de una presión superficial de unos 15 mN/m, la monocapa es mucho más homogénea y apenas se observa la presencia de zonas oscuras. Simultáneamente comienzan a aparecer pequeños dominios con mayor brillo que el resto de la película (figura IV.25.c), y es posible observar cierta orientación de la monocapa.

A una presión de unos 30 mN/m se obtiene una monocapa homogénea y en ausencia de zonas oscuras aunque existen pequeños dominios con un mayor brillo que el resto de la película (figura IV.25.d). La ausencia de cristales, indicativo de un colapso desordenado, a esta presión y durante la formación del plato en la isoterma π -A apoya la hipótesis de que tiene lugar una reorientación de las cabezas polares y una transición de las moléculas de viológeno a una posición más vertical con una reordenación de las cadenas hidrocarbonadas.

Finalmente, la imagen tomada una vez se ha superado el plato y la presión superficial vuelve a aumentar (figura IV.25.e), muestra la formación progresiva de agregados o microcristales muy brillantes y es posible observar la orientación que adquiere la monocapa, que coincide con la que poseen los hilos de color azul intenso que aparecen en la interfase aire-agua, si bien los hilos aparecen a presiones más altas, que no se han alcanzado en los experimentos con el mini-BAM.

Se ha comprobado la reversibilidad del proceso de formación de la monocapa mediante la descompresión de ésta desde una presión de 30 mN/m. La figura IV.25.f muestra una fotografía tomada durante el proceso de descompresión ($\pi = 15$ mN/m) donde se observa una monocapa bastante homogénea y aparentemente similar a la obtenida durante el proceso de compresión a la misma presión (figura IV.25.c) lo que confirma que la estructura de la monocapa apenas se ve afectada si la descompresión se efectúa antes de la aparición del “overshoot” tal y como se había observado en el estudio del proceso de histéresis.



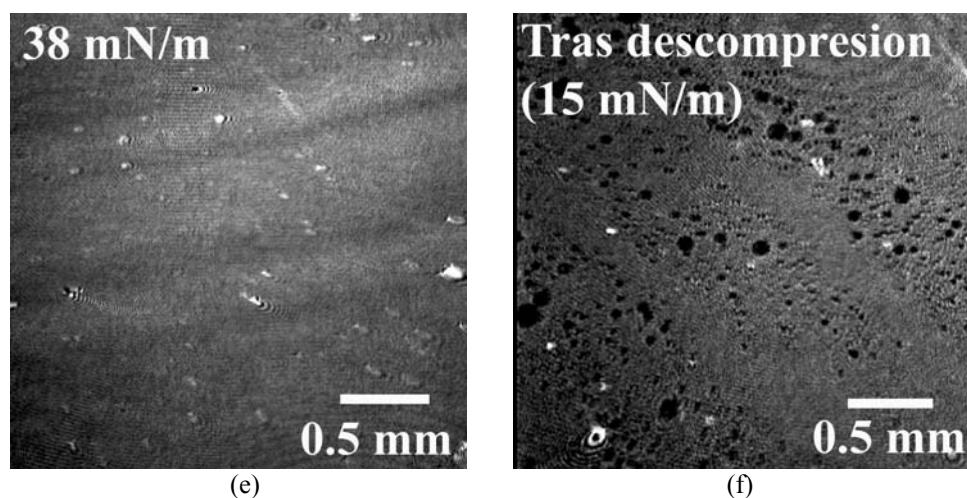


Figura IV.25. Imágenes BAM de la monocapa de viológeno sobre una subfase acuosa de LiTCNQ 10^{-6} M.

Con el fin de comparar el aspecto de la monocapa a distintas concentraciones de la subfase se ha estudiado la monocapa de viológeno formada sobre una disolución acuosa de LiTCNQ $2 \cdot 10^{-6}$ M.

Una vez finalizada la dispersión de la disolución de viológeno, $\pi = 0$ mN/m, la imagen tomada con el microscopio de ángulo Brewster (mini-BAM) muestra la presencia de la monocapa sobre la interfase aire-agua aunque predominando las zonas oscuras, esto es, zonas en las que no existen dominios moleculares (figura IV.26.a).

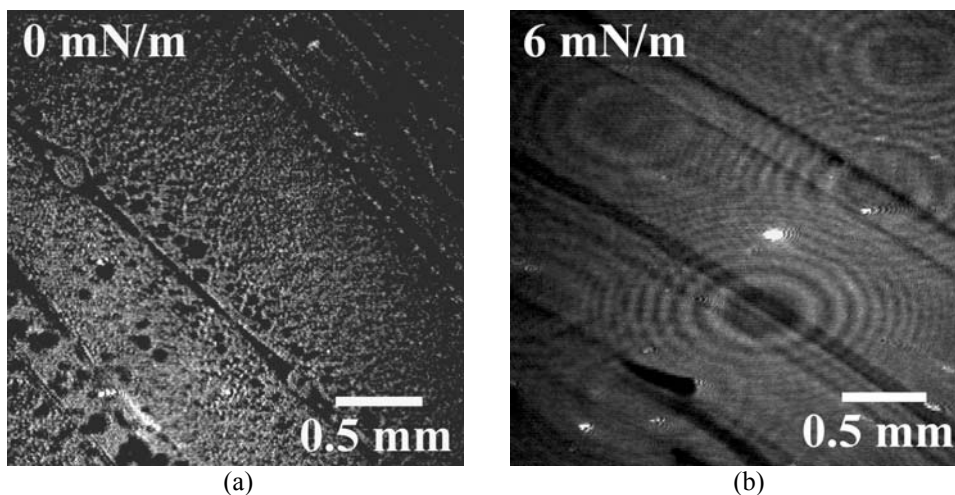
Cuando la presión superficial alcanza un valor de 6 mN/m, ya es posible observar la presencia de una monocapa bastante homogénea aunque siguen existiendo algunas zonas oscuras. Además, se aprecia la existencia de una dirección preferencial en la orientación de la monocapa (figura IV.26.b).

A una $\pi = 25$ mN/m ya se puede hablar de la existencia de una monocapa homogénea en la interfase aire-agua (figura IV.26.c).

Para una presión superficial de 34 mN/m, presión a la que aparece el “overshoot” en la isoterma π -A, la imagen muestra claramente la formación de la

monocapa bajo una determinada orientación. A su vez, se observa la presencia de pequeños dominios de un mayor brillo (figura IV.26.d).

Seguidamente se ha efectuado una descompresión de la monocapa a fin de estudiar la reversibilidad de su proceso de formación. Una vez se ha superado el plato, se invierte el sentido de barrido hasta que la presión superficial se reduce a 3 mN/m (figura IV.26.e). La imagen es completamente distinta a las obtenidas durante el proceso de compresión, en concordancia con la marcada histéresis de las isothermas π -A durante el ciclo de descompresión de la monocapa de viológeno. Esta imagen pone de manifiesto que los hilos formados a altas presiones superficiales no desaparecen por un simple proceso de descompresión. Asimismo, una nueva compresión de la monocapa hasta alcanzar presiones superficiales elevadas (figura IV.26.f) tampoco supone la desaparición de estos hilos sino solamente la unión y el acercamiento de éstos.



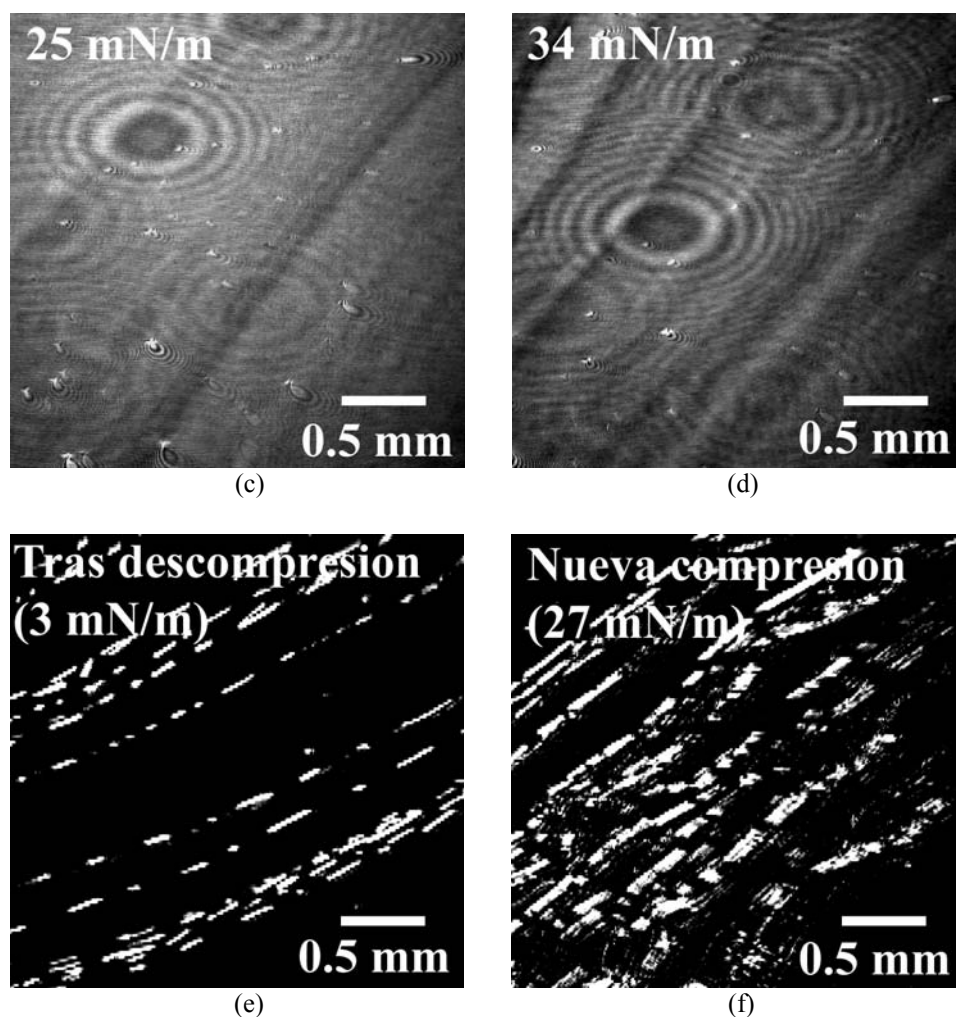


Figura IV.26. Imágenes BAM de la monocapa de viológeno sobre una subfase acuosa de LiTCNQ $2 \cdot 10^{-6}$ M.

IV.2.3. Películas híbridas LB viológeno/TCNQ

A partir de los resultados obtenidos en el estudio de las isothermas π -A y ΔV -A, la estabilidad de las películas y las imágenes obtenidas por el microscopio de ángulo Brewster se concluye que si se utiliza una concentración de LiTCNQ 10^{-6} M en la subfase da lugar a la formación de monocapas de viológeno más homogéneas y estables que si se usan concentraciones más altas. Además, para esta concentración se obtiene una relación de transferencia próxima a 1 a una presión de deposición de 30 mN/m, mientras que para las demás concentraciones, dicha relación de transferencia se aleja de la unidad. Por otro lado, la utilización de concentraciones

menores a 10^{-6} M da lugar a películas LB con una incorporación del TCNQ deficiente por lo que no es adecuada su utilización para obtener películas híbridas viológeno/TCNQ. Estas son las razones por la que todos los experimentos que se comentan de aquí en adelante están referidos a una concentración de LiTCNQ 10^{-6} M.

La transferencia de la monocapa a los diferentes sustratos se realizó a 30 mN/m, sobre sustratos sólidos hidrofílicos⁵² e inmersos inicialmente en la subfase acuosa. El método de transferencia fue siempre el de Langmuir-Blodgett con una velocidad óptima de inmersión y emersión de 0.6 cm/min y una temperatura de 20° C.

En estas condiciones, la deposición es de tipo Y, con una relación de transferencia muy próxima a la unidad tanto en la inmersión como en la emersión del sustrato. Cuando se transfiere en las mismas condiciones una monocapa de viológeno formada sobre agua pura la deposición es de tipo Z¹⁹.

Las películas LB así obtenidas poseen un color azulado, y su aspecto a simple vista es muy homogéneo. El hecho de que las películas posean este color es indicativo de que ha tenido lugar la transferencia del TCNQ ya que las películas obtenidas por la transferencia de la monocapa de viológeno formada sobre agua pura presentan un color amarillento.

IV.2.3.1. Espectroscopia ultravioleta-visible

La figura IV.27 muestra el espectro ultravioleta-visible de una película LB de viológeno, transferida sobre un sustrato de cuarzo utilizando LiTCNQ como subfase. Este espectro confirma la presencia de moléculas de TCNQ en la película LB ya que muestra unas bandas en torno a 360 y 630 nm asociadas a la absorción de la especie dímera TCNQ_2^{2-} ^{28, 33} y atribuidas a excitaciones locales de los aniones radicales que forman el dímero⁵³. Estas bandas no aparecen en el espectro obtenido para una

película de viológeno dispersado sobre agua pura. La banda a 360 nm es el resultado del solapamiento de las transiciones ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_u$ y ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_u$ ⁵⁴; mientras que la banda a 630 nm se corresponde a la transición ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{3u}$ ^{34, 35} correspondiente al TCNQ en forma de dímero. Asimismo, puede observarse una banda a 264 nm atribuida a la transición intramolecular $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos aromáticos que posee la molécula de viológeno^{19, 32}, conocida como banda B. Esta banda también aparece a 264 nm para una disolución de viológeno en etanol o en cloroformo, así como para una película LB de viológeno transferida a 30 mN/m usando agua pura como subfase¹⁹.

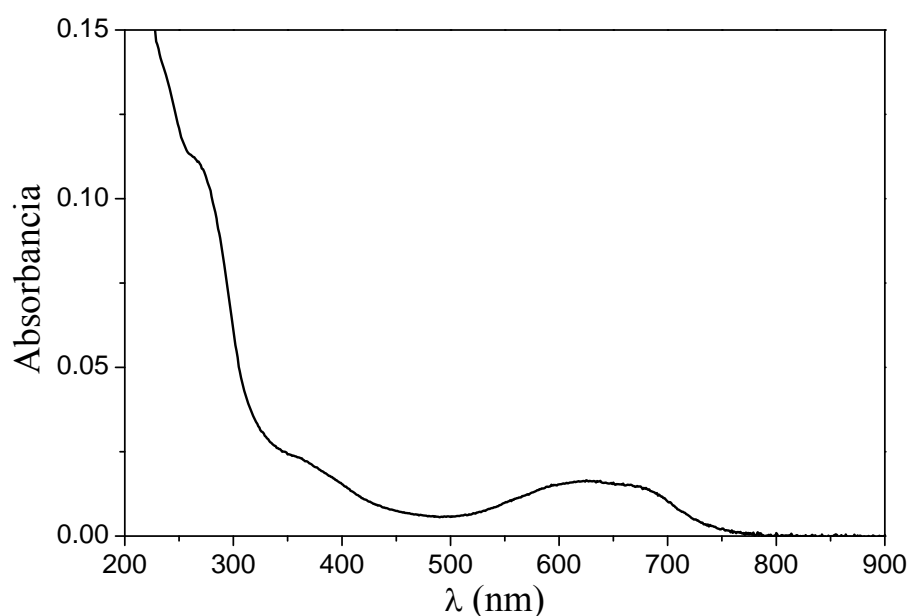


Figura IV.27. Espectro UV-vis de una película de viológeno formada por 18 capas transferidas sobre un sustrato de cuarzo y usando como subfase LiTCNQ 10^{-6} M.

La comparación del espectro UV-vis de una película LB y el obtenido para la disolución nos aporta interesante información acerca de la formación de los agregados moleculares y del entorno electrónico que rodea a las moléculas⁵⁵, que puede ser descrito semicuantitativamente con el modelo de excitación molecular⁵⁶. En la figura IV.28 se muestra un esquema de los estados electrónicos excitados en un agregado en función del ángulo de inclinación de las moléculas respecto de la línea que une sus centros. Los agregados de tipo J (probablemente denominados así por

Jelley, uno de los primeros científicos en tratar este tema) son aquellos en los que el eje principal de las moléculas y la línea que une sus centros forman un ángulo próximo a 0° . En este caso, la transición electrónica del dímero requiere una menor energía que la del monómero lo que da lugar a un desplazamiento de las bandas en el espectro UV-vis hacia el rojo esto es, hacia mayores longitudes de onda. Mientras que los agregados de tipo H (H de hipsocrómico) son aquellos en los que el eje principal de la molécula y la línea que une sus centros forman un ángulo próximo a 90° . En este caso la transición energética del monómero es menor a la del agregado por lo que estos asociados dan lugar a desplazamientos hacia el azul, menores longitudes de onda. Asimismo, puede observarse que para un ángulo de $54^\circ 44'$ la transición energética del monómero coincide con la del agregado, por lo que la formación de este tipo de asociados (de tipo M) no conduce a desplazamientos en las bandas del espectro UV-vis.

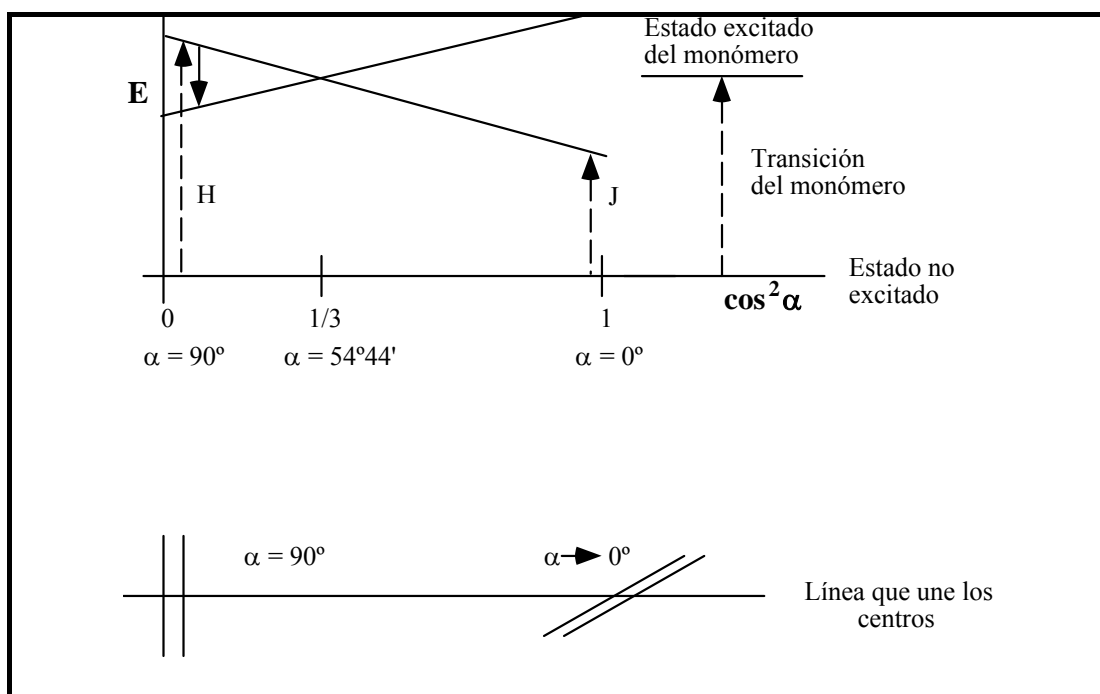


Figura IV.28. Representación de los estados energéticos excitados de un agregado en función del ángulo de inclinación. Las líneas con trazos indican las transiciones ópticamente permitidas y la línea continua indica una rápida conversión interna⁵⁷.

El hecho de que la banda B del viológeno no se desplace, si la transferencia tiene lugar a presiones inferiores a la del “overshoot”, es indicativo o bien de la formación de agregados de tipo M o bien de la ausencia de agregados moleculares. El espectro UV-vis de una película LB después de que la monocapa ha superado el “overshoot” muestra un desplazamiento de 8 nm hacia mayores longitudes de onda (figura IV.29) lo que podría indicar la formación de agregados de tipo J o bien, dado que el desplazamiento no es muy acusado, un entorno menos polar a medida que aumenta la densidad superficial.

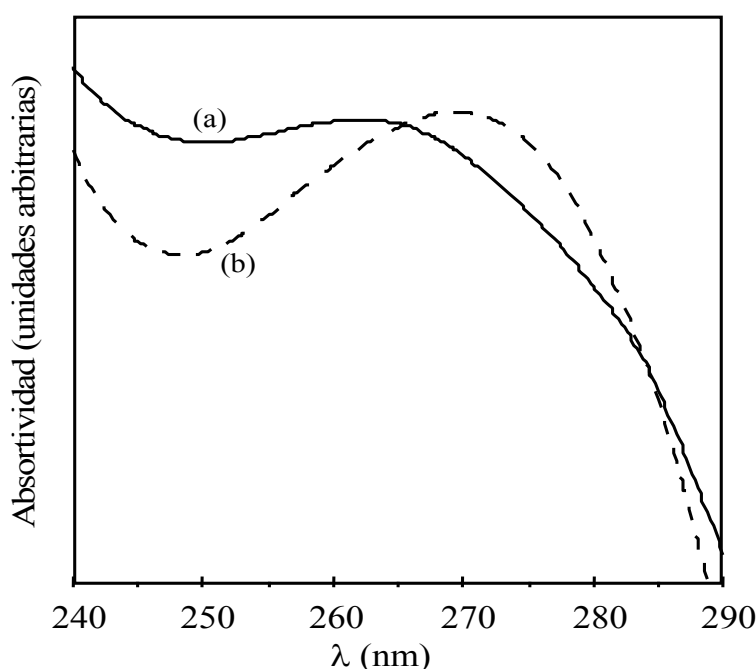


Figura IV. 29. Espectro UV-vis de una película de viológeno de 18 capas usando como subfase LiTCNQ 10^{-6} M (a) a 30 mN/m y (b) una vez se ha superado el “overshoot”.

Un estudio cuantitativo del espectro UV-vis permite determinar la orientación de las moléculas de viológeno en las películas LB. Teniendo en cuenta un valor de la fuerza del oscilador de 1.01 (obtenido a partir de la integración de la banda de absorción del dicloruro de metilviológeno en agua, suponiendo la incorporación de dos aniones de TCNQ por cada molécula de viológeno y con el viológeno y el TCNQ⁻ dispuestos de forma paralela), y determinando la fuerza aparente del

oscilador ($f_{ap} = 1.29$) a partir del espectro de absorción de una película LB y según la ecuación IV.4, se obtiene un factor de orientación de 1.277 de acuerdo con la ecuación IV.6. Aplicando ahora, la ecuación IV.7 se obtiene un ángulo de 67° por lo tanto, el ángulo del viológeno respecto al sustrato es de 23° . En lo referente al TCNQ, teniendo en cuenta que la $f_{osc} = 0.07194$ y que la $f_{ap} = 0.0937$, se obtiene un $f_o = 1.3$. De este modo, el ángulo que forman las moléculas de TCNQ con el sustrato es de 21° ; valor en concordancia con el obtenido para las moléculas de viológeno. Estos ángulos son inferiores a los obtenidos en la interfase aire-agua a la presión de 30 mN/m (presión de transferencia) para ambas moléculas por lo que se produce una reorientación de las moléculas durante el proceso de transferencia o después de éste.

Para comprobar la reproducibilidad del proceso de transferencia en las sucesivas capas se ha estudiado la absorbancia a dos longitudes de onda fijas (a 264 nm, debida al viológeno, y a 630 nm, debida al TCNQ), para distinto número de capas transferidas a 30 mN/m. Como puede observarse en la figura IV.30 existe una relación lineal de la absorbancia frente al número de capas que indica una buena transferencia y una arquitectura constante.

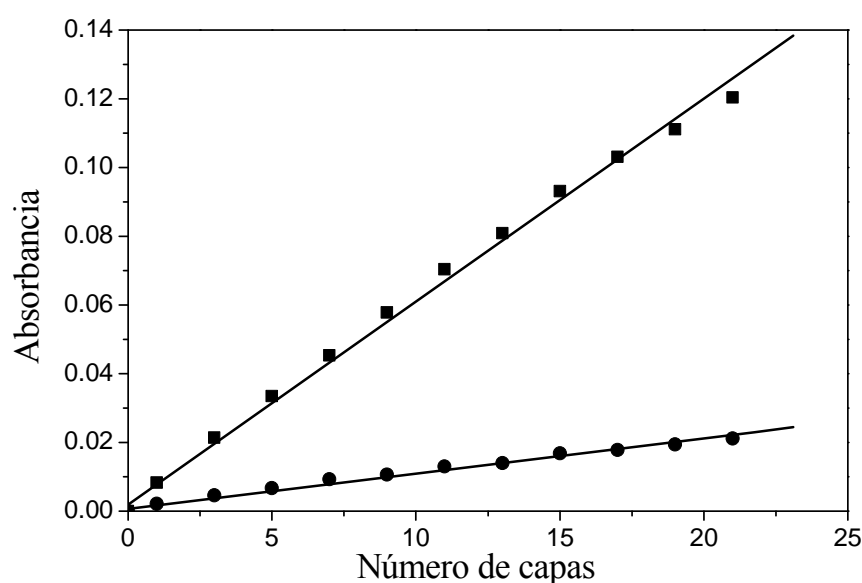


Figura IV.30. Absorbancia vs. número de capas para películas de viológeno usando como subfase LiTCNQ 10^{-6} M a (■) 264 nm y (●) 630 nm.

IV.2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo

La figura IV.31 muestra el espectro infrarrojo de películas híbridas viológeno/TCNQ transferidas sobre CaF₂.

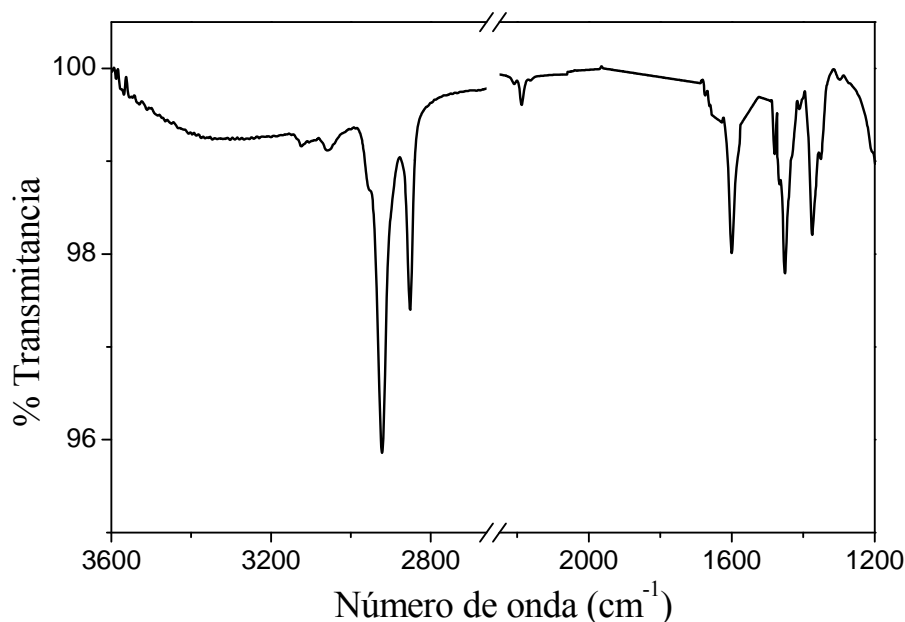


Figura IV.31. Espectro IR de una película de 30 capas de viológeno usando como subfase LiTCNQ 10^{-6} M.

El primer hecho reseñable en este espectro es la presencia de una banda a 2190 cm^{-1} atribuida al modo $b_{1u}v_{19}$ de la especie $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ ^{30, 53} y otra, aunque mucho menos intensa, a 2210 cm^{-1} que corresponde al mismo modo de la especie neutra, TCNQ^0 . Además, es posible observar otra banda, también de baja intensidad, en torno a 2160 cm^{-1} atribuida a la especie TCNQ^{2-} . El hecho de que las bandas que aparecen a 2210 y 2160 cm^{-1} sean de menor intensidad comparadas con la de 2190 cm^{-1} parece indicar que la mayor parte del tetracianoquinodimetano de la película se encuentra en forma de anión radical, $\text{TCNQ}^{\cdot-}$. Es posible observar una banda centrada en 3300 cm^{-1} atribuida a una transferencia de carga (TC).

El espectro muestra bandas a 1595 y 1350 cm^{-1} relacionadas con el acoplamiento de los electrones desapareados de los modos $a_g v_3$ y v_4 características de

la especie dímero⁵⁸. Ello parece indicar que buena parte de las moléculas de TCNQ⁻ se encuentran dimerizadas.

Las frecuencias de vibración simétricas y antisimétricas del grupo CH₂ dependen del grado de orden conformacional de las cadenas alquílicas⁵⁹⁻⁶⁴. En una cadena con un alto grado de orden conformacional (cadenas trans zig-zag) las frecuencias de vibración son bajas, $\nu_{as}=2918$ y $\nu_s=2850$ cm⁻¹, comparadas con las frecuencias que corresponden a cadenas donde no existe este orden y que aparecen en torno a 2927 y 2856 cm⁻¹, respectivamente. Este aumento en la frecuencia de vibración para un rotámero gauche es causada por un acoplamiento entre los átomos de carbono y el hidrógeno del grupo metileno que, debido a la interconversión en torno al eje C-C, se encuentra en el plano definido por los átomos de carbono, produciendo así un incremento de la constante de fuerza para ese enlace C-H. Por el contrario, para una conformación trans zig-zag, todos los hidrógenos del metileno se encuentran fuera de este plano. Los espectros IR de las películas aquí estudiadas sugieren que las moléculas en las películas LB presentan cadenas hidrocarbonadas con un importante grado de orden conformacional ya que aparecen a 2921 y 2851 cm⁻¹ aunque con una cierta presencia de conformaciones gauche⁶⁵⁻⁶⁷, posiblemente debido al hecho de que las monocapas no han alcanzado la fase sólida a la presión de transferencia. Además, la semianchura de la banda asociada al modo ν_{as} del grupo CH₂ es aproximadamente 20 cm⁻¹ indicativo de un empaquetamiento ordenado de las moléculas^{63, 68}.

La banda en las proximidades de 1470 cm⁻¹ es atribuible a la vibración de deformación del grupo CH₂, y su posición exacta depende en gran medida de las interacciones moleculares. Debe tenerse en cuenta que los espectros IR de las sustancias en el estado sólido se deben a las frecuencias de vibración en la celdilla unidad, y no a las moléculas libres. Debido a la existencia de interacciones

moleculares en la celdilla unidad las bandas de absorción de los sólidos aparecen frecuentemente desdobladas, dobletes que sin embargo desaparecen en el espectro de la disolución, por lo cual la asociación molecular puede originar diferencias importantes entre el espectro del estado sólido de un compuesto y su espectro en disolución. Si la banda de deformación tijereteo en el plano del grupo CH₂ aparece en forma de singlete, es característica de n-parafinas con un empaquetamiento triclinico o hexagonal (una sola cadena por celdilla unidad), mientras que si la banda aparece como un doblete, entonces es indicativa de un empaquetamiento ortorrómbico (dos cadenas por celdilla)⁶⁹⁻⁷¹. Los espectros IR de nuestras películas indican un empaquetamiento ortorrómbico de las cadenas alquílicas, puesto que puede observarse la existencia de un doblete. Por otro lado, aparecen bandas de deformación (aleteo fuera del plano) δ_{CH_2} en 1258, 1244, 1224, y 1208 cm⁻¹.

Por último, es necesario destacar las bandas atribuidas al grupo biperidilo del viológeno (3050, 1640, y 1350 cm⁻¹). La asignación de estas bandas ha tenido lugar suponiendo una simetría D_{2h}, donde los dos anillos del grupo biperidilo son coplanares. La banda 3050 cm⁻¹ ha sido atribuida previamente a la vibración de elongación del enlace C-H que hay en el anillo⁷², y las bandas 1640 y 1350 cm⁻¹ a los modos B_{2u} y A_g, respectivamente^{66, 72-74}. Los modos 3050 y 1640 cm⁻¹ vibran a lo largo del eje y mientras que el modo 1350 cm⁻¹ vibra a lo largo del eje x, donde el plano XY corresponde al plano del grupo biperidilo.

IV.2.3.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se han transferido las monocapas de viológeno sobre sustratos de vidrio para su posterior caracterización por microscopia electrónica de barrido.

La figura IV.32 muestra la imagen SEM de un vidrio desnudo utilizando 40000 aumentos donde puede observarse que los vidrios utilizados como sustratos para la transferencia de las películas presentan una superficie muy homogénea. Asimismo, se obtuvieron fotografías de películas de viológeno utilizando como subfase disoluciones acuosas 10^{-6} y $2 \cdot 10^{-6}$ M de LiTCNQ.

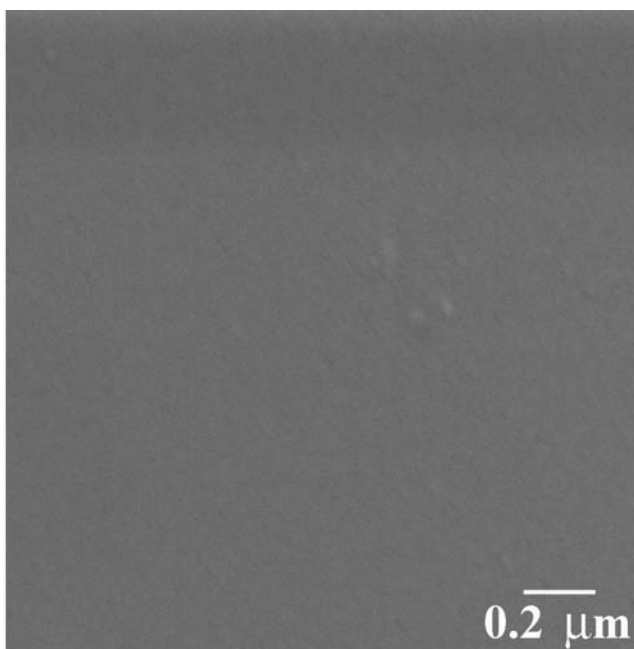


Figura IV.32. Imagen SEM de un vidrio desnudo a 40000 aumentos.

Las imágenes obtenidas cuando la concentración de la subfase es 10^{-6} M (figuras IV.33.a y b) muestran una matriz de apariencia homogénea aunque con algunos microdominios desorientados con respecto al plano del sustrato. A 65000 aumentos, figura IV.33.c, es posible apreciar una cierta orientación en la película LB.

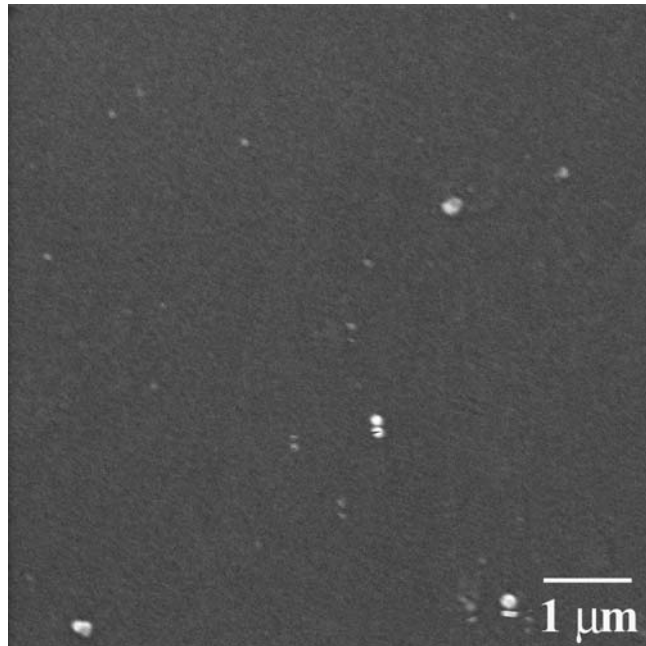


Figura IV.33.a. Imagen SEM de una película de viológeno usando como subfase LiTCNQ 10^{-6} M registrada a 10000 aumentos.

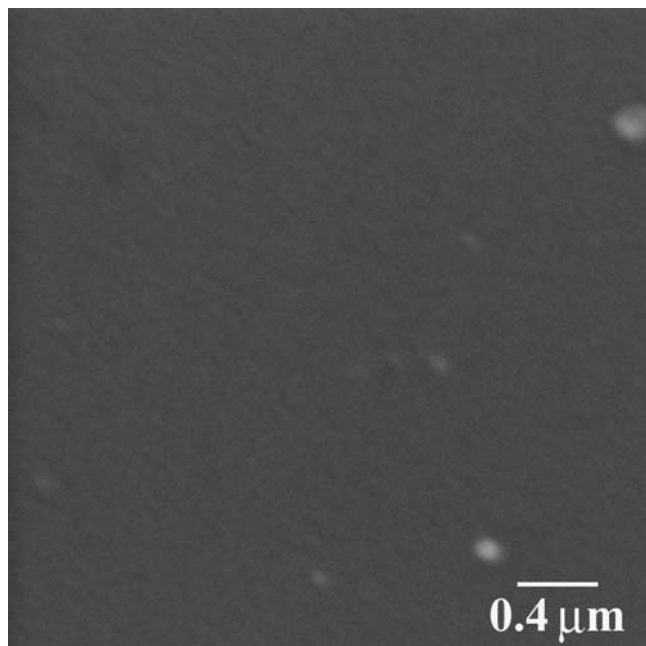


Figura IV.33.b. Imagen SEM de una película de viológeno usando como subfase LiTCNQ 10^{-6} M registrada a 23000 aumentos.

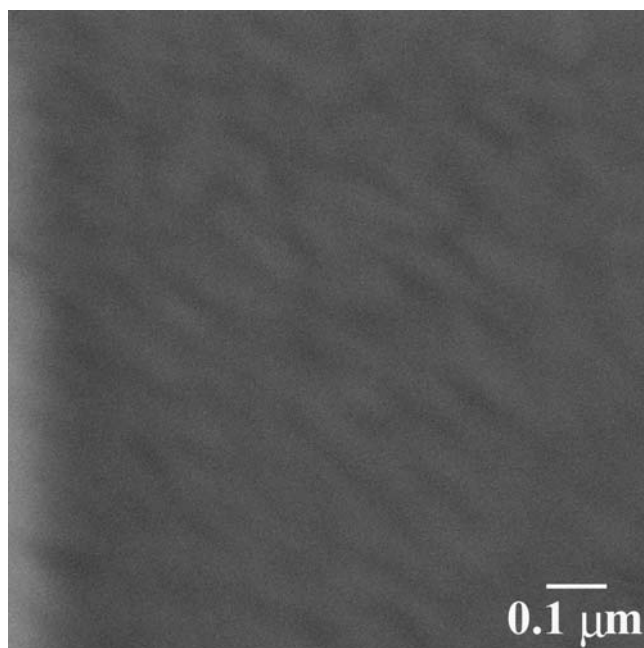


Figura IV.33.c. Imagen SEM de una película de viológeno usando como subfase LiTCNQ 10^{-6} M registrada a 65000 aumentos.

Por el contrario, cuando la concentración de la sal en la subfase es $2 \cdot 10^{-6}$ M, aunque las imágenes SEM (figuras IV.34.a y b) muestran una matriz homogénea, es posible observar la presencia de un mayor número de dominios de desigual tamaño posiblemente debidos a la existencia de colapsos locales en ciertas partes de la película durante el proceso de transferencia^{75, 76} o a un tipo diferente de reorganización^{77, 78}. Las imágenes SEM (figura IV.34.c y d) muestran el aspecto que posee uno de estos dominios.

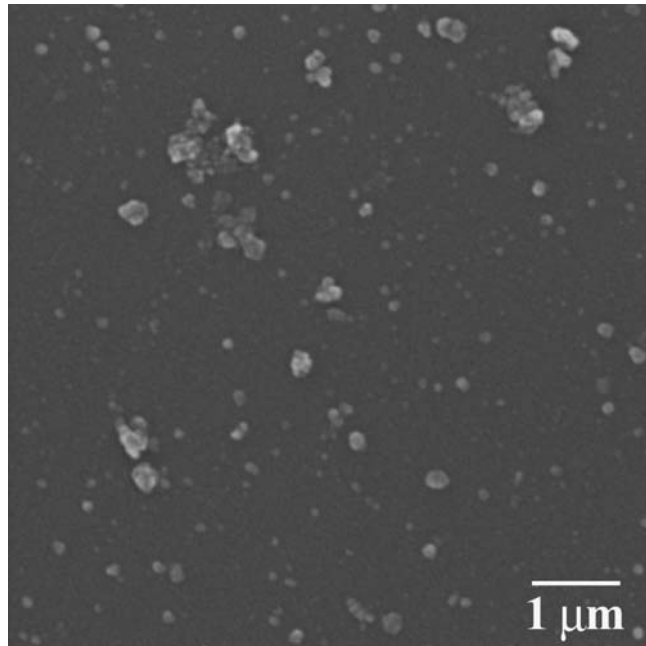


Figura IV.34.a. Imagen SEM de una película de viológeno usando como subfase LiTCNQ $2 \cdot 10^{-6}$ M registrada a 10000 aumentos.

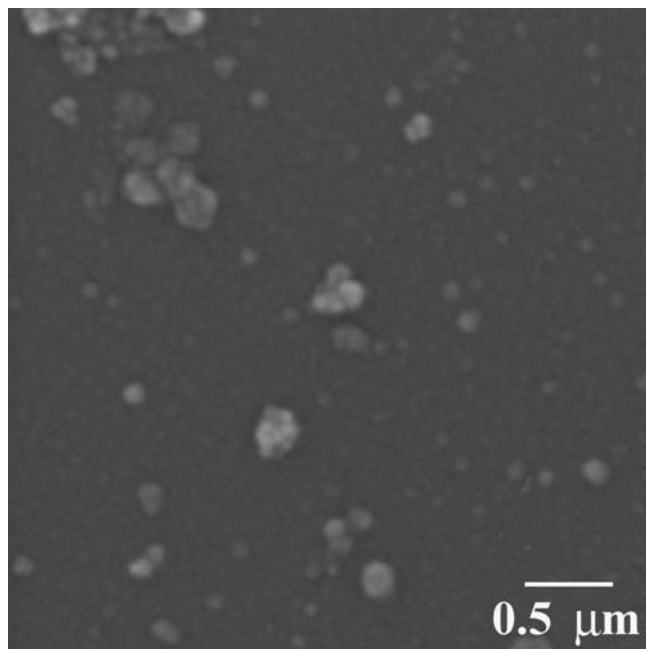


Figura IV.34.b. Imagen SEM de una película de viológeno usando como subfase LiTCNQ $2 \cdot 10^{-6}$ M registrada a 20000 aumentos.

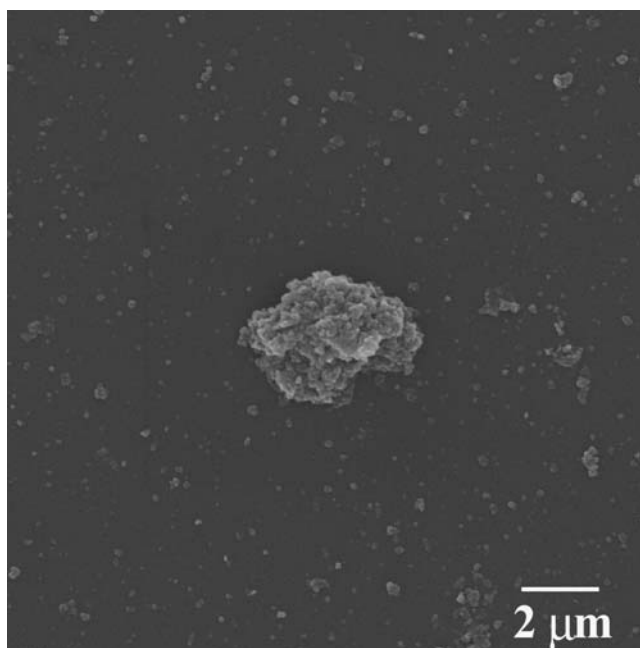


Figura IV.34.c. Imagen SEM de una película de viológeno usando como subfase LiTCNQ $2 \cdot 10^{-6}$ M registrada a 5000 aumentos.

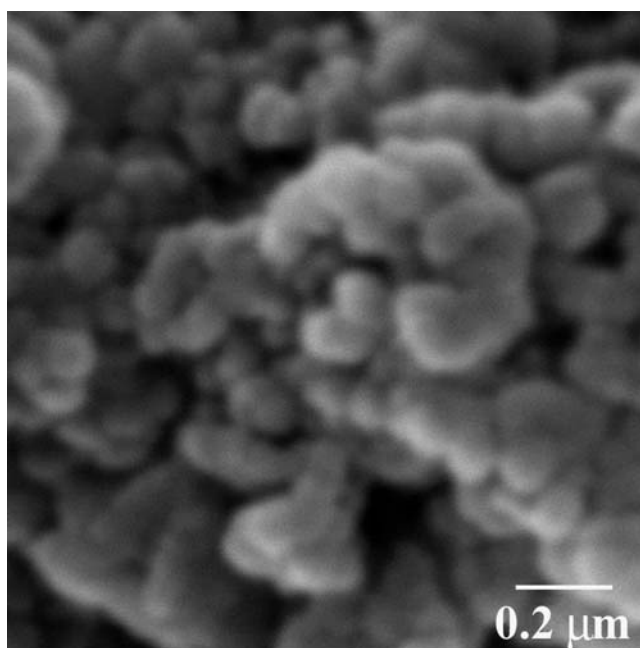


Figura IV.34.d. Imagen SEM de una película de viológeno usando como subfase LiTCNQ $2 \cdot 10^{-6}$ M registrada a 55000 aumentos.

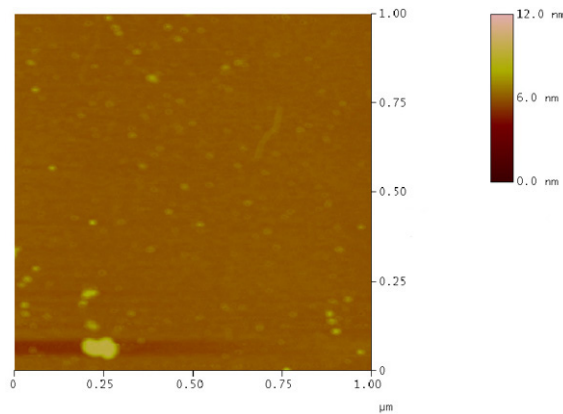
Estas imágenes confirman que el empleo de una subfase acuosa de LiTCNQ 10^{-6} M conduce a películas más homogéneas que aquellas preparadas usando LiTCNQ $2 \cdot 10^{-6}$ M.

IV.2.3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

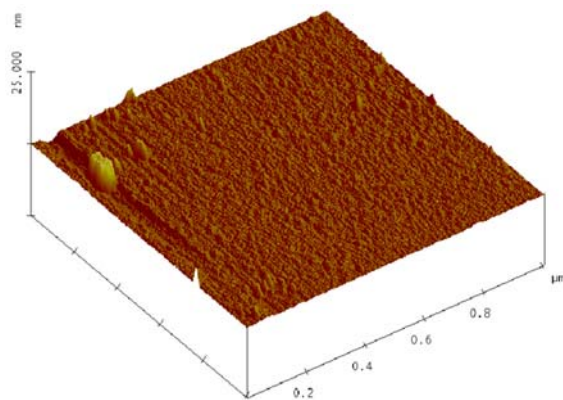
Las figuras IV.35.a, b, y c muestran las imágenes en 2D, 3D así como una sección de la película LB formada por la transferencia de 1 capa a la presión de 30 mN/m y usando como subfase agua pura. Se observa una película LB muy homogénea y muy lisa. La rugosidad, RMS, es de solamente 0.073 nm. RMS es la desviación estándar de las alturas de la sección analizada y se calcula por medio de la expresión:

$$RMS \equiv \sigma = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - Z_{ave})^2}{n}} \quad (IV.8)$$

donde Z_i es el valor de la altura en cada punto, Z_{ave} es la media de los valores de estas alturas, y n es el número de puntos.



(a)



(b)

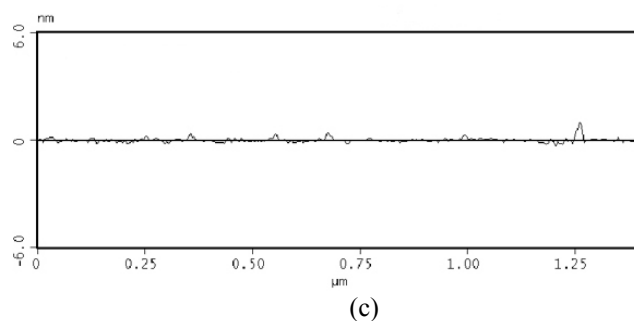
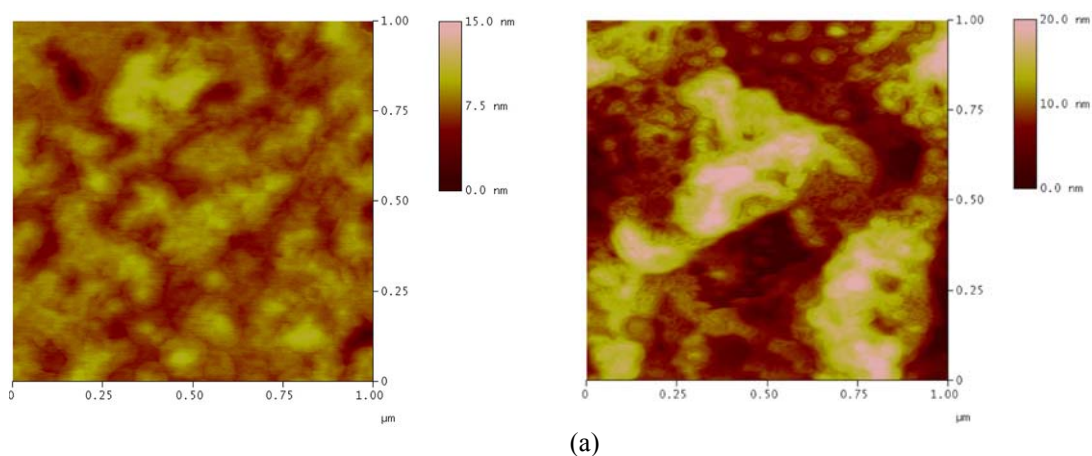


Figura IV.35. Imagen tomada con el AFM (a) 2D, (b) 3D y (c) análisis de una sección de una película de 1 capa usando como subfase agua pura.

Cuando se han depositado 3 y 15 capas de una monocapa formada sobre agua pura (figuras IV.36.a, b, y c y IV.37.a, b, y c, respectivamente) se produce un incremento en la rugosidad así como la aparición de dominios a medida que el número de capas depositadas se incrementa. La rugosidad RMS para una película LB formada por 3 capas es de 0.746 nm y la máxima diferencia de alturas entre dos puntos es de 4.3 nm; mientras que para 15 capas la rugosidad RMS es de 3.440 nm y la máxima distancia vertical es de unos 12 nm.



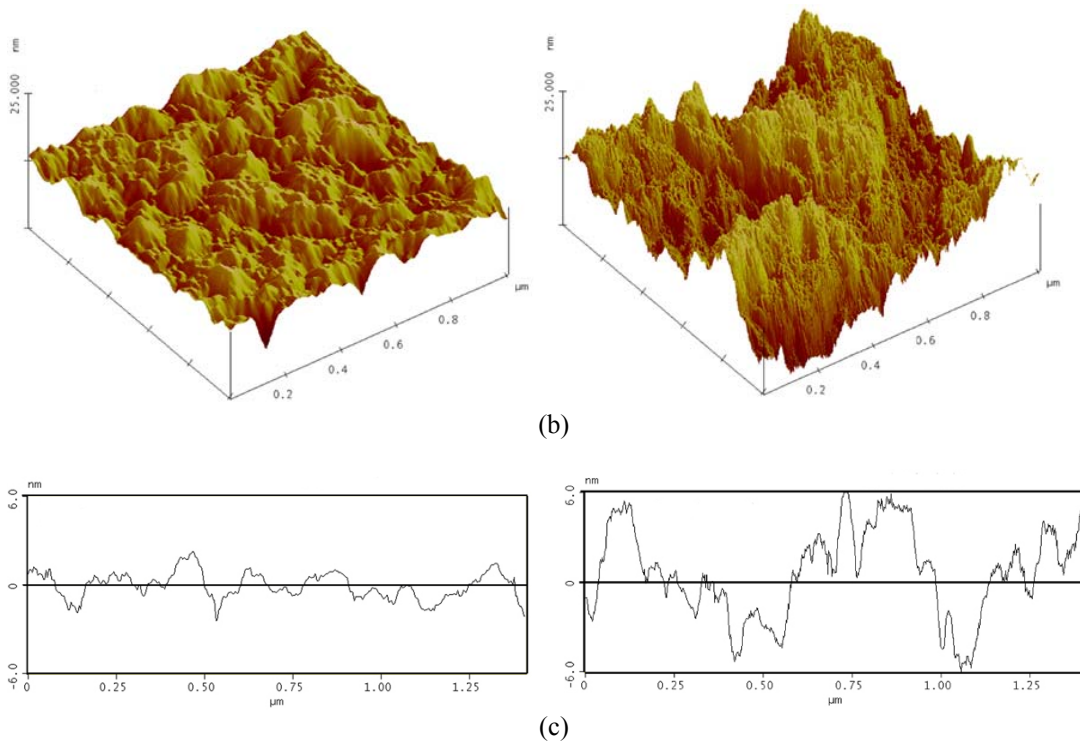


Figura IV.36. Imagen AFM (a) 2D, (b) 3D y (c) análisis de una sección de una película de 3 capas usando como subfase agua pura.

Figura IV.37. Imagen AFM (a) 2D, (b) 3D y (c) análisis de una sección de una película de 15 capas usando como subfase agua pura.

En la figura IV.38.a, b, y c se muestra el aspecto que presentan las películas híbridas viológeno/TCNQ. Se observa que prácticamente toda la mica se encuentra recubierta por una monocapa aunque existen irregularidades ya que se aprecia la presencia de huecos (regiones del sustrato en las cuales no se ha depositado monocapa), característicos de este tipo de películas, y la de dominios, tanto de forma esférica como de forma alargada, posiblemente debidos a la existencia de agregados. La presencia de estos dominios con geometría alargada parece indicar que la formación de la monocapa en la interfase aire-agua se ha llevado a cabo bajo una determinada orientación tal y como se ha observado en las fotografías tomadas con el microscopio de ángulo Brewster. La mayoría de estos dominios o agregados posee una altura similar entre 1.5 y 3.0 nm como puede observarse en el análisis de la sección mostrado en la figura IV.38.c; mientras que la anchura de los mismos varía de unos a otros, oscilando entre 4.0 y 8.0 nm, lo que podría indicar que estos

dominios o agregados formados en la interfase aire-agua poseen una mayor tendencia a crecer en dirección horizontal que en dirección vertical con respecto al plano que forma el sustrato.

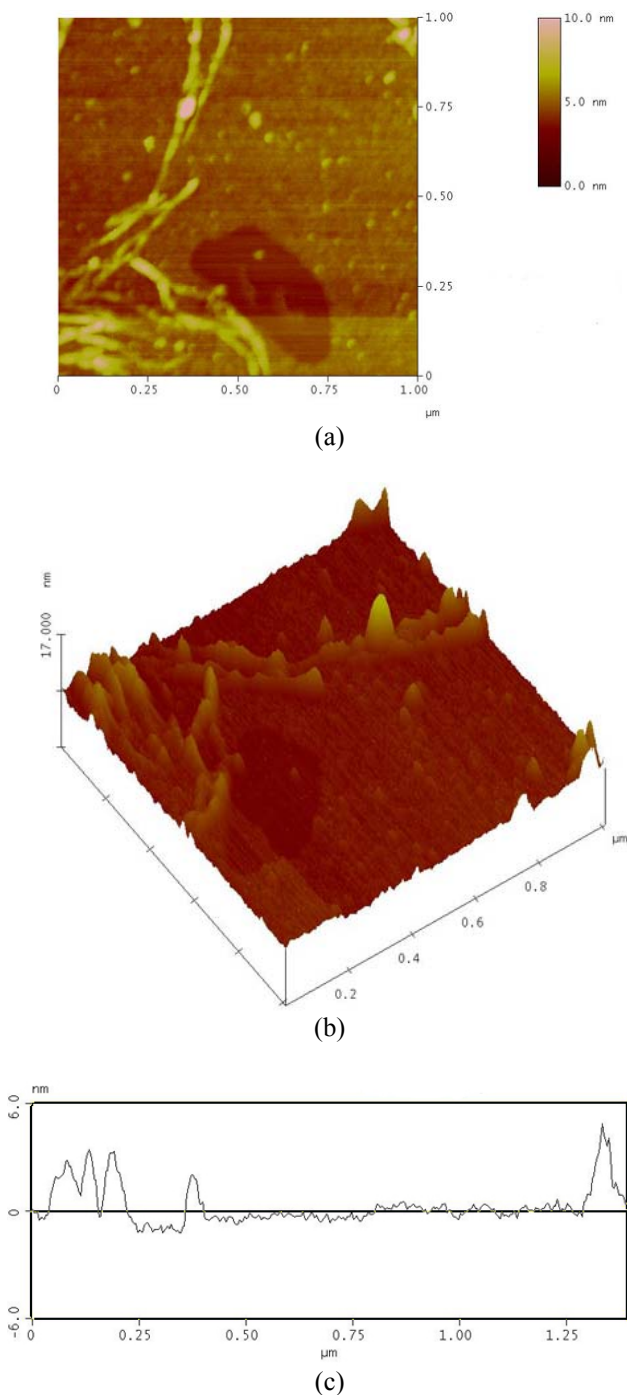
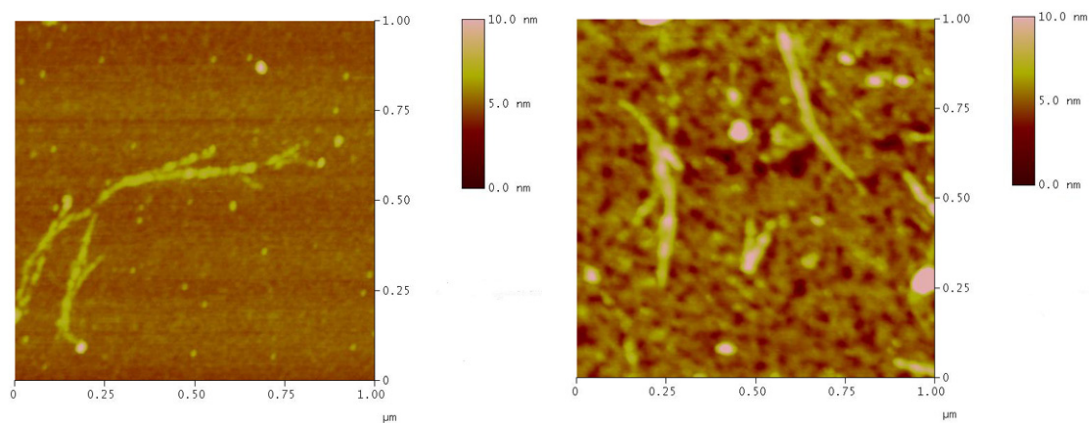


Figura IV.38. Imagen AFM (a) 2D, (b) 3D y (c) análisis de una sección de una película de 1 capa usando como subfase LiTCNQ 10^{-6} M.

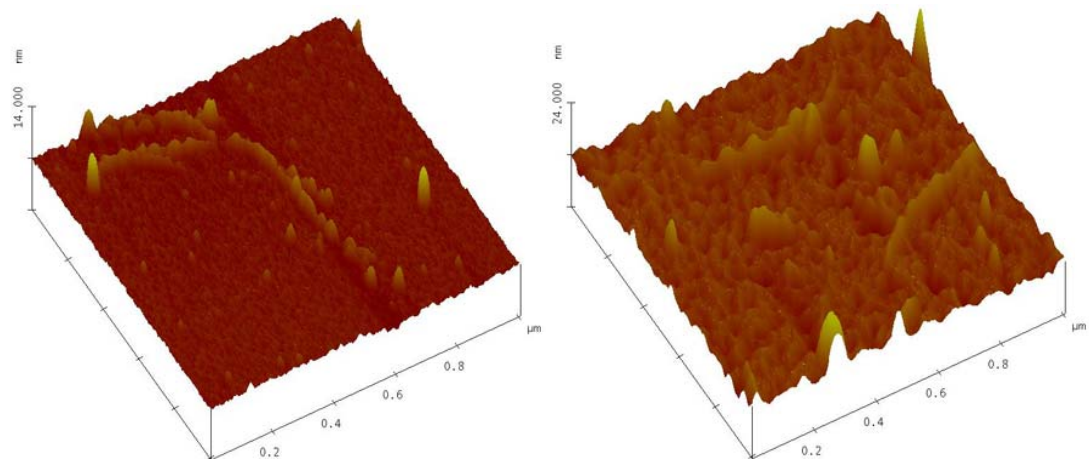
Cuando se han depositado 3 capas (figura IV.39.a, b y c) sobre el sustrato se observa la presencia de una película más homogénea. La altura de los dominios

disminuye respecto a la de los existentes para una capa (entre 0.5 y 2.0 nm) mientras que la anchura de éstos es mayor (puede alcanzar hasta los 5.0 nm); lo que confirma la mayor tendencia de éstos a crecer en dirección horizontal. Además, la rugosidad decrece desde 1.13 nm para 1 capa hasta 0.32 nm para 3 capas.

Finalmente, cuando el número de capas depositadas es igual a 15 puede apreciarse claramente una estructura de multicapa (figura IV.40.a, b y c) donde el análisis de la sección muestra varios niveles siendo la máxima distancia vertical de aproximadamente 3.5 nm respecto a la zona más homogénea.



(a)



(b)

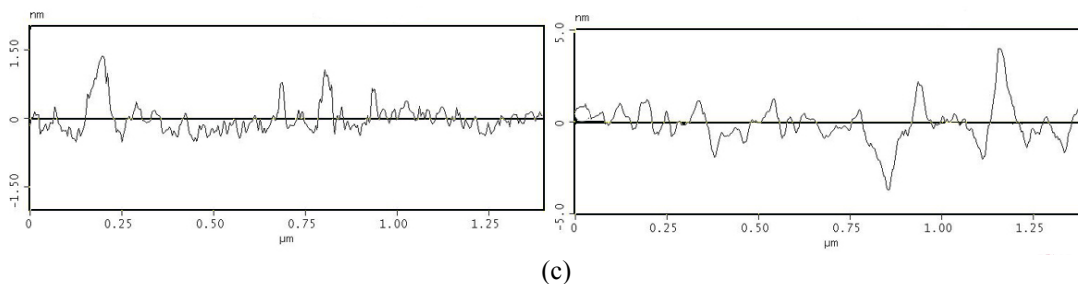


Figura IV.39. Imagen AFM (a) 2D, (b) 3D y (c) análisis de una sección de una película de 3 capas usando como subfase LiTCNQ 10^{-6} M.

Figura IV.40. Imagen AFM (a) 2D, (b) 3D y (c) análisis de una sección de una película de 15 capas usando como subfase LiTCNQ 10^{-6} M.

Aunque son escasos los trabajos en los que se analiza la morfología de películas LB de viológenos mediante microscopía de fuerza atómica, es de destacar la contribución de Choi y col.⁷⁹ que han publicado un estudio con imágenes AFM de películas LB de un derivado de viológeno (dibromuro de N-alil-N'-[3-propilamida-N'',N''-di(n-octadecil)]-4,4'bipiridilo) observando la existencia de agregados o dominios de un diámetro aproximado de 50 nm y de una altura de unos 6 nm. Este resultado parece estar en concordancia con el obtenido en este trabajo ya que la tendencia de los dominios observados es a crecer en dirección horizontal, en vez de en dirección vertical, respecto al plano que forma el sustrato.

IV.2.3.5. Voltametría cíclica (VC)

Estudios previos de películas LB de dibromuro de 1,1'-dioctadecil-4,4'bipiridilo obtenidas usando como subfase agua pura y KClO_4 0.1 M¹⁹ han revelado que:

i) El primer pico de reducción, $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^+$, presenta una mayor intensidad de corriente que su correspondiente pico anódico. Siendo $\Gamma_c/\Gamma_a \gg 1$, donde Γ_c y Γ_a son los recubrimientos superficiales obtenidos para los picos catódico y anódico, respectivamente. Esta relación se ve incrementada con el número de capas y la presión de transferencia.

ii) El segundo proceso de reducción ($V^{+} \rightarrow V^0$) y su correspondiente pico anódico presentan una baja intensidad de corriente.

iii) Con frecuencia se observa un desdoblamiento del primer pico de reducción para una monocapa preparada sobre agua pura y transferida a 30 mN/m mientras que dicho desdoblamiento no tiene lugar a presiones de transferencia más bajas.

iv) Los picos de oxidación y reducción correspondientes al segundo proceso redox se aprecian de modo más nítido cuando la subfase es $KClO_4$ 0.1 M.

v) En ambas subfases se observa un ensanchamiento de los picos respecto a los que deberían obtenerse en un proceso monoelectrónico reversible controlado por difusión.

La naturaleza del contraión puede modificar las propiedades electroquímicas de los viológenos, tanto en disolución como en películas LB^{10, 39, 80-83}. Así, en el estudio que presentamos a continuación veremos como la incorporación del anión TCNQ a las películas LB posee una marcada influencia en sus propiedades electroquímicas y, por lo tanto, en las posibles aplicaciones de éstas como electrodos modificados.

Las monocapas preparadas sobre una disolución acuosa de $LiTCNQ$ 10^{-6} M se han depositado sobre electrodos de ITO. Asimismo, se han modificado las condiciones de trabajo en las que se registraron los voltamperogramas: el electrolito utilizado, número de capas transferidas y velocidad de barrido a fin de estudiar como influyen estos parámetros en las propiedades electroquímicas de las películas LB⁸⁴.

Los electrolitos seleccionados han sido KCl y $KClO_4$. El electrodo de referencia utilizado ha sido $Ag/AgCl_{(sat)}$ y como contraelectrodo se ha utilizado una lámina de Pt. Antes del registro de los voltamperogramas se hizo pasar un flujo de nitrógeno durante al menos 60 minutos. Este tiempo es el necesario¹⁹ para eliminar

completamente el oxígeno de la celda electroquímica que, de otro modo, podría interferir según:



Además, durante los experimentos se mantuvo el flujo de nitrógeno sobre la cámara gaseosa situada encima de la disolución electrolítica.

Independientemente del electrolito utilizado todos los voltamperogramas muestran dos picos catódicos bien definidos y reversibles (figura IV.41) atribuidos a los procesos monoelectrónicos consecutivos del viológeno^{81, 85}:

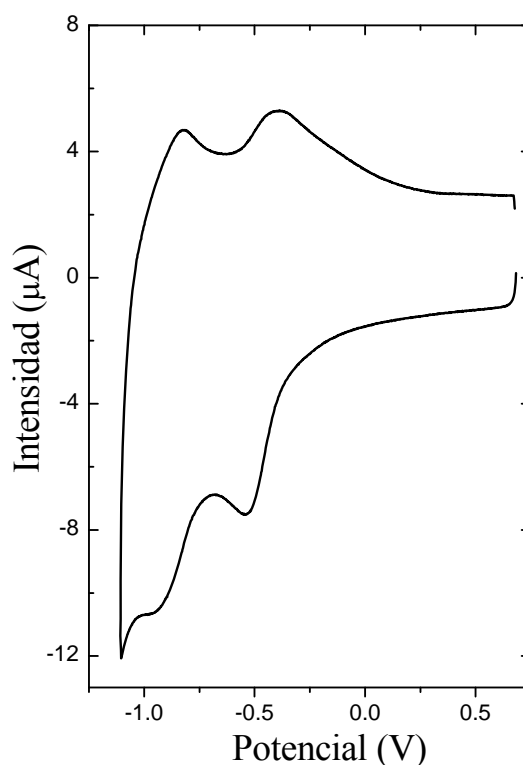
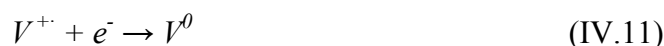


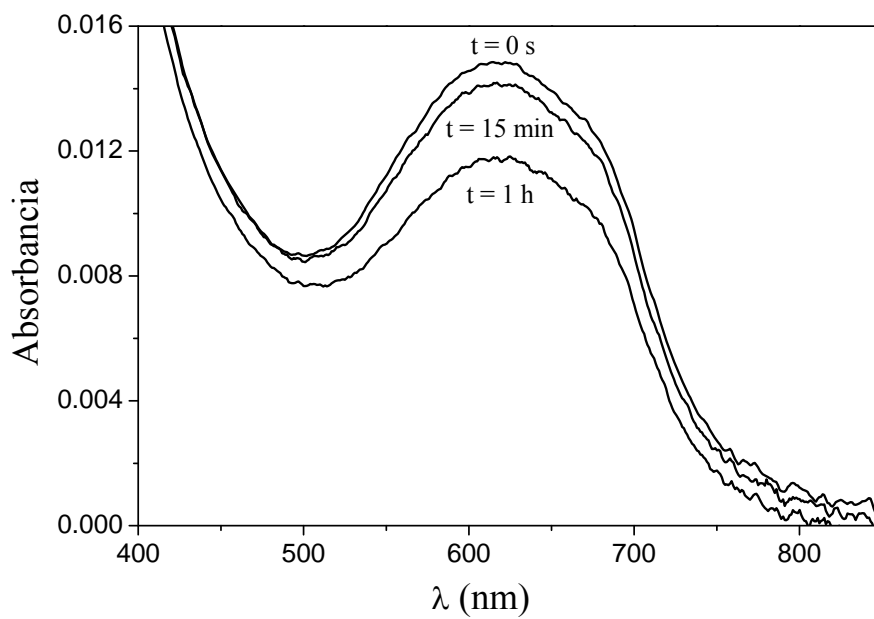
Figura IV.41. Voltametría cíclica de una monocapa de viológeno preparada sobre una subfase de LiTCNQ 10^{-6} M a 200 mV/s usando como electrolito $KClO_4$ 0.1 M.

Es importante indicar la ausencia de actividad electroquímica por parte del TCNQ, es decir, no se observa el pico correspondiente al proceso:

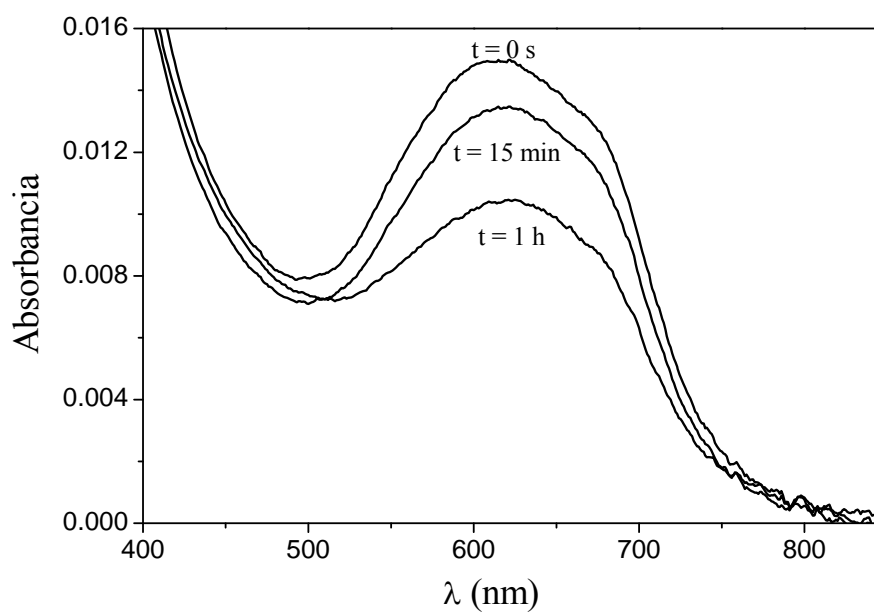


Una posible explicación sería que, dado que el anión radical TCNQ⁻ es parcialmente soluble en disoluciones acuosas, durante el tiempo que la película LB permanece inmersa en la disolución electrolítica bajo el flujo de nitrógeno, es posible que el anión radical TCNQ⁻ pudiera disolverse parcial o totalmente en la disolución abandonando la película LB.

Esta hipótesis ha sido comprobada por espectroscopia UV-vis tal y como se indica en la figura IV.42 donde se muestran los espectros de tres películas de viológeno de 7 capas transferidas a la presión superficial de 30 mN/m y usando como subfase una disolución de LiTCNQ 10⁻⁶ M. El espectro de las películas LB recién transferidas muestra la banda correspondiente al TCNQ alrededor de 630 nm. Una de las películas se sumerge en agua pura, otra en una disolución de KCl 0.1 M, y la tercera en una disolución de KClO₄ 0.1 M. Transcurridos 15 min se sacan los sustratos de las distintas disoluciones y, tras esperar a que se sequen, se vuelve a realizar un espectro UV-vis observando que la intensidad de la banda situada en 630 nm ha disminuido apreciablemente. La disminución de la intensidad de la banda correspondiente al TCNQ⁻ se debe a la eliminación de dichos aniones de la película LB. Se procedió a una nueva inmersión de los sustratos en las respectivas disoluciones y, tras 1 hora, se sacaron y se secaron, registrando nuevamente el espectro UV-vis. La intensidad de la banda del TCNQ⁻ sigue disminuyendo para los sustratos sumergidos en agua pura y en KCl 0.1 M mientras que para el introducido en la disolución de KClO₄ disminuye en mayor medida. Este resultado nos indica que el TCNQ⁻ tiene más facilidad para abandonar la película cuando se encuentra en perclorato potásico que cuando está en cloruro potásico y en éste más que en agua pura.



(a)



(b)

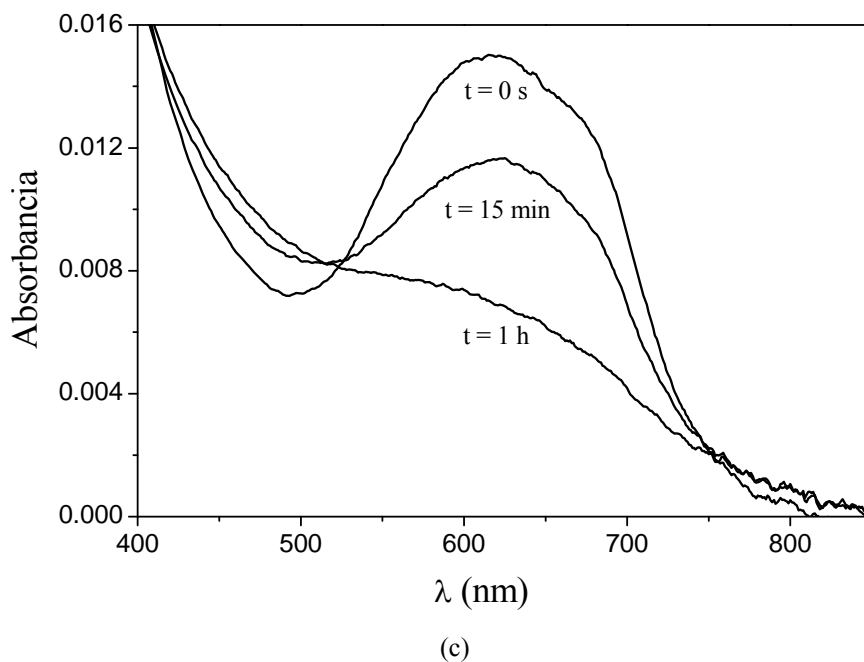


Figura IV.42. Espectros UV-vis para diferentes películas híbridas viológeno/TCNQ que han sido sumergidas en (a) agua, (b) una disolución KCl 0.1 M, y (c) una disolución KClO₄ 0.1 M.

En la tabla IV.8 se consigna el tanto por ciento de los aniones TCNQ que pasan a las respectivas disoluciones en función del tiempo que permanecen los sustratos en éstas, calculados a partir de las intensidades de las bandas.

Tabla IV.8. Porcentaje de aniones de TCNQ que pasan a las respectivas disoluciones dependiendo del tiempo que los sustratos están sumergidos en ellas.

Disolución	% de moléculas de TCNQ que pasan a la disolución	
	t = 15 min	t = 1 hora
Agua	4.6	20.8
KCl 0.1 M	14.5	30.5
KClO ₄ 0.1 M	32.3	68.4

Habría que tener en cuenta, además, que el flujo de nitrógeno en la disolución electrolítica puede favorecer más aún la salida del anión TCNQ de la película y que los porcentajes que aparecen en la tabla IV.8 pudieran ser incluso superiores.

Estos resultados explicarían por qué bajo las condiciones experimentales descritas no se observa la oxidación del TCNQ⁻ cuando el electrolito utilizado es KClO₄ y que sí aparezca, aunque con baja intensidad, cuando el electrolito es una disolución de KCl 0.1 M. Se ha observado además que la intensidad de este pico es función del tiempo durante el cual el sustrato permanece en la disolución electrolítica. Así, si se realiza el estudio electroquímico de una película LB depositada sobre un ITO, tras someterlo a un flujo de N₂ durante un breve intervalo de tiempo, es posible observar el proceso electródico correspondiente al TCNQ⁻ (figura IV.43); si bien ello implica un incremento en la intensidad del pico catódico correspondiente al primer proceso electródico de las moléculas de viológeno con respecto a la intensidad del pico anódico como consecuencia del efecto catalítico que poseen las moléculas de viológeno en la reducción del oxígeno (que debido al insuficiente tiempo de borboteo no se ha eliminado completamente).

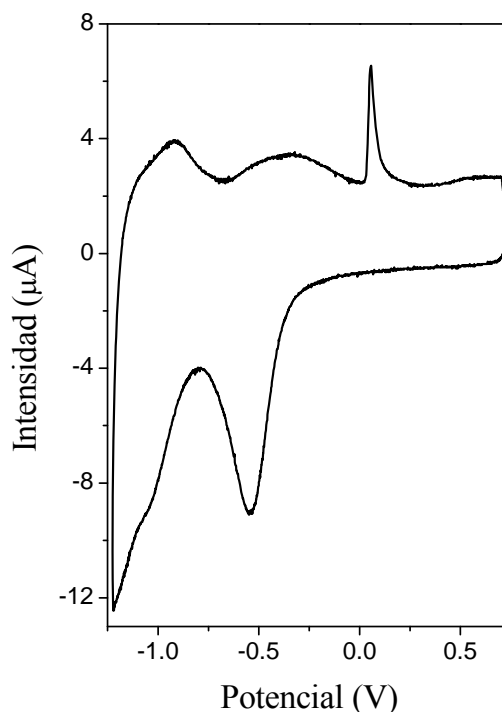


Figura IV.43. Voltametría cíclica de 1 capa de viológeno/TCNQ a 200 mV/s en una disolución acuosa de KClO₄ 0.1 M ligeramente desoxigenada.

En los siguientes párrafos se presentará la caracterización por medio de la voltametría cíclica de las películas LB depositadas sobre electrodos ITO usando como electrolito KClO_4 0.1 M y variando tanto el número de capas como la velocidad de barrido. Posteriormente se expondrán los resultados obtenidos cuando se utilizó como electrolito KCl 0.1 M, y se discutirá la influencia del electrolito en las propiedades electroquímicas de estas películas.

Se ha comprobado que el potencial formal depende del número de capas depositadas sobre el ITO. La tabla IV.9 resume los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica de las películas LB formadas por 1, 3, 5, y 7 capas usando como electrolito KClO_4 0.1 M y a 200 mV/s.

Tabla IV.9. Potencial catódico (E_c), anódico (E_a), potencial formal (E^0), anchura del semipico ($\Delta E_{1/2}$) y separación entre el pico catódico y anódico (ΔE_p) en películas híbridas viológeno/TCNQ a 200 mV/s y usando como electrolito KClO_4 0.1 M.

	E_c (V)	E_a (V)	E^0 (V)	$\Delta E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
1 capa	-0.540	-0.380	-0.460	0.210	0.160
3 capas	-0.567	-0.302	-0.434	0.230	0.265
5 capas	-0.574	-0.242	-0.408	0.240	0.332
7 capas	-0.587	-0.196	-0.391	0.340	0.391

A medida que el número de capas transferidas aumenta, el potencial formal es menos negativo tal y como se observa en la figura IV.44.

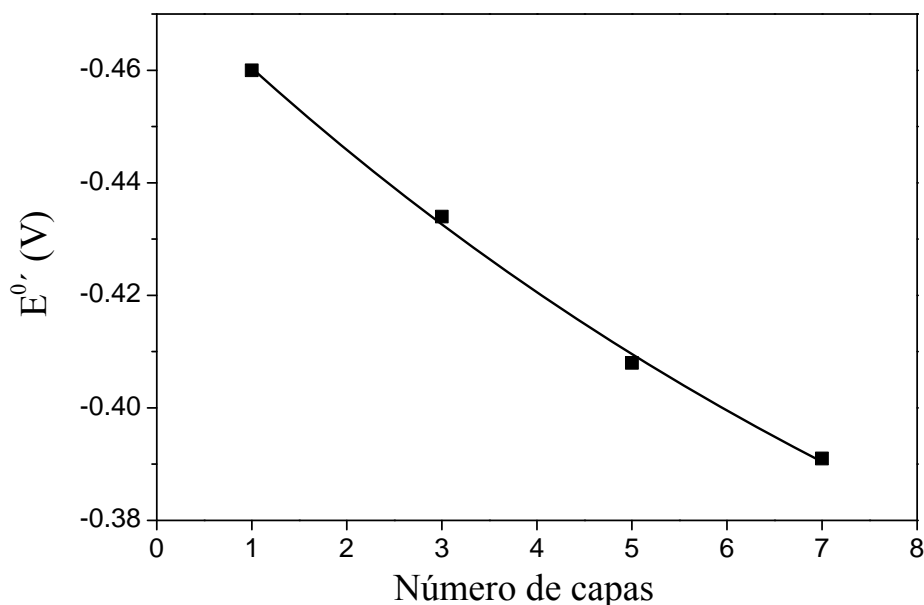


Figura IV.44. Potencial formal vs. número de capas depositadas de películas híbridas viológeno/TCNQ a 200 mV/s en una disolución KClO₄ 0.1 M.

Este descenso en el valor del potencial formal a medida que se incrementa el número de capas depositadas podría atribuirse a una diferente estabilidad del reactivo o del producto de la reacción redox^{19, 39, 86, 87}. Así, al aumentar el número de capas hay una mayor probabilidad de que los viológenos de capas vecinas interaccionen entre sí para formar los correspondientes dímeros ya que es más probable que se de la geometría cara a cara entre los dos sistemas π . Así, el desplazamiento del potencial formal a valores menos negativos puede explicarse si se tiene en cuenta que el dímero es más estable que el correspondiente monómero radical catiónico por lo que la energía Gibbs, $\Delta G_{P,T}$, del proceso $V^{2+} \rightarrow 1/2 V_2^{2+}$ es menor que la del proceso $V^{2+} \rightarrow V^+$ y de este modo, un valor absoluto para el potencial redox menor ($\Delta G_{P,T} = -nFE$). Otros sistemas que presentan un comportamiento electroquímico similar en películas LB son derivados del naftaleno⁸⁸, del antraceno⁸⁸ y de la piridina⁸⁹.

Por otro lado, para un proceso monoeléctrico reversible la anchura del semipico ($\Delta E_{1/2}$) tiene un valor de 90.6 mV, considerablemente inferior que el

obtenido en películas híbridas viológeno/TCNQ. Por ejemplo, para una velocidad de barrido de 200 mV/s, este valor es de 210, 230, 240 y 340 mV para 1, 3, 5 y 7 capas, respectivamente. Este ensanchamiento de los picos podría ser indicativo de la existencia de interacciones repulsivas entre los dicaciones⁹⁰⁻⁹² o bien de la existencia y superposición de varios picos muy próximos con potenciales catódicos similares⁸⁷. Estos potenciales catódicos podrían ser el resultado de las diferentes probabilidades que tienen las especies de viológeno de interactuar con sus vecinas esto es, V^{2+} - V^{2+} , V^{2+} - V^+ , V^+ - V^+ . Así pues, en este caso podemos proponer la existencia de varios procesos electroquímicos con potenciales muy próximos que serían los responsables del ensanchamiento de estos picos.

El recubrimiento superficial obtenido para los picos catódico (Γ_c) y anódico (Γ_a) se ha calculado a partir de la expresión:

$$Q = \frac{1}{A} \int I dt = n \cdot F \cdot \Gamma \quad (\text{IV.13})$$

donde Q es la carga por unidad de superficie, A es el área del electrodo, I es la intensidad, t es el tiempo, n es el número de electrones involucrados en el proceso redox, y F es la constante de Faraday.

Se ha obtenido un valor de 1 en la relación Γ_c/Γ_a para todas las películas LB estudiadas, independientemente del número de capas depositadas y la velocidad de barrido, cuando el tiempo de borboteo de nitrógeno es superior a 1 hora.

Una representación de la intensidad del primer pico catódico (i_{pc}) frente a la velocidad de barrido (entre 10 y 400 mV/s) da lugar a una línea recta en películas LB de una capa, figura IV.45. Este resultado es el esperado para una especie electroquímica inmovilizada en la superficie del electrodo de acuerdo con la ecuación:

$$i_{pc} = \frac{n^2 \cdot A \cdot \Gamma \cdot F^2 \cdot \nu}{4 \cdot R \cdot T} \quad (IV.14)$$

donde n , A , Γ y F tienen el mismo significado que en la ecuación IV.13, y ν es la velocidad de barrido. Sin embargo, tal y como se observa en la figura IV.45, esta relación lineal no se mantiene ni para 3, ni para 5, ni para 7 capas y la desviación de la linealidad es más acusada a medida que aumenta la velocidad de barrido y el número de capas depositadas.

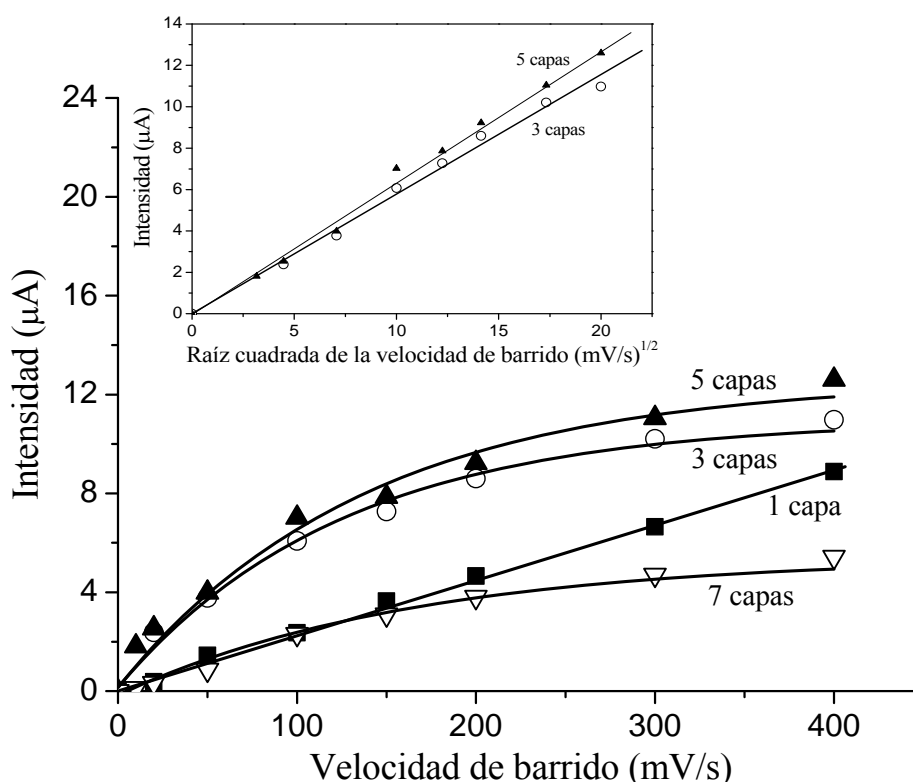


Figura IV.45. Intensidad vs. velocidad de barrido para películas LB formadas por 1, 3, 5, y 7 capas en $KClO_4$ 0.1 M como electrolito.

Asimismo, se observa un importante descenso de la actividad electroquímica a medida que se incrementa el número de capas. Estos resultados están de acuerdo con la supresión de la corriente en una multicapa⁹³, y puede deberse a una deceleración del transporte de carga a través de la película LB^{94, 95} y/o a una disminución de la velocidad de difusión del electrolito en el interior de la película LB⁹⁶⁻⁹⁸. De ahí que el valor de la intensidad de corriente (i_{pc}) a altas velocidades de barrido sea más

pequeño que el esperado según la ecuación IV.14. Muchos autores han obtenido películas LB de derivados del tetratrafalvaleno⁹⁹⁻¹⁰¹, fosfolípidos conteniendo antraquinona¹⁰², o fullerenos¹⁰³ en las que solamente la primera capa es electroactiva.

La diferencia entre el valor del potencial del pico catódico y del pico anódico esto es, ΔE_p , también concuerda con los resultados comentados en el párrafo anterior debido a que este parámetro aumenta a medida que se incrementa la velocidad de barrido y con el número de capas depositadas, tal y como se refleja en la tabla IV.9. Estos valores tan altos de ΔE_p pueden deberse a una lenta transferencia de electrones, a cambios estructurales lentos, o a una resistencia de la propia película³⁹.

Finalmente, se ha estudiado la actividad electroquímica de una película LB transferida después de la presión de colapso, figura IV.46. Las características más reseñables de estos voltamperogramas son: i) el desdoblamiento del pico correspondiente al primer proceso redox de las moléculas de viológeno, ii) la reducción del viológeno a valores menos negativos respecto al obtenido para películas LB ordenadas, y iii) la presencia del pico correspondiente a la oxidación del anión radical TCNQ⁻, que además aparece a valores de potencial más altos (alrededor de 0.5-0.6 V) que para películas LB ordenadas (a 0.1 V aproximadamente cuando es posible observarlo por los motivos anteriormente comentados).

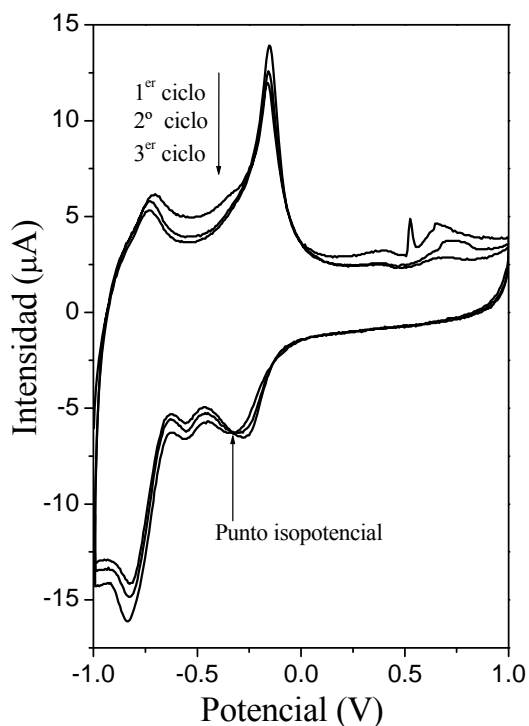


Figura IV.46. Voltametría cíclica de una película transferidas una vez superado el “overshoot” a 200 mV/s y usando como electrolito KClO_4 0.1 M.

En lo referente al desdoblamiento del pico correspondiente al primer proceso redox del viológeno podemos decir que el pico alrededor de -0.3 V es atribuible a la reacción $2\text{V}^+ \rightarrow \text{V}_2^{2+}$ mientras que el pico en torno a -0.5 V al proceso $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^+$.^{87, 104, 105} En películas transferidas después del “overshoot” la formación del dímero se encuentra favorecida debido a que es más factible que tenga lugar la geometría cara a cara del sistema π del viológeno. De hecho, el espectro UV-vis muestra un desplazamiento de la banda atribuida a las moléculas de viológeno de 8 nm hacia el rojo respecto a la obtenida para películas LB transferidas a 30 mN/m (películas LB ordenadas) posiblemente indicativo de la formación de agregados (figura IV.29). Asimismo, el punto isotopotencial observado en el voltamperograma obtenido para estas películas (figura IV.46) indica que la proporción del monómero decrece a medida que se realizan ciclos sucesivos. La presencia de puntos isotopotenciales en las curvas intensidad de corriente-potencial ha sido previamente observada por otros

autores. Así, Bruckenstein¹⁰⁶ sugiere que estos puntos pueden aparecer en electrodos sólidos y en situaciones que involucren adsorción o formación de la doble capa.

A continuación vamos a describir el comportamiento electroquímico de estas películas LB usando como electrolito KCl 0.1 M para analizar la influencia del electrolito en sus propiedades electroquímicas.

En la tabla IV.10 se resumen los resultados más relevantes.

Tabla IV.10. Potencial catódico (E_c), anódico (E_a), potencial formal (E^0), anchura del semipico ($\Delta E_{1/2}$) y separación entre el pico catódico y anódico (ΔE_p) en películas híbridas viológeno/TCNQ a 200 mV/s y usando como electrolito KCl 0.1 M.

	E_c (V)	E_a (V)	E^0 (V)	$\Delta E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
1 capa	-0.614	-0.416	-0.515	0.247	0.198
3 capas	-0.551	-0.375	-0.463	0.253	0.176
5 capas	-0.560	-0.315	-0.437	0.276	0.245
7 capas	-0.537	-0.260	-0.400	0.370	0.277

El comportamiento electroquímico de las películas LB cuando el electrolito utilizado es KCl 0.1 M es muy similar al obtenido para el KClO₄. De tal forma que:

- Se observa una dependencia del potencial formal (E^0) respecto al número de capas depositadas disminuyendo de forma exponencial a medida que aumenta el número de capas (figura IV.47).
- La anchura de los picos es considerablemente mayor que la correspondiente a un proceso monoelectrónico reversible controlado por difusión.
- Se obtiene un valor de 1 para la relación Γ_c/Γ_a independientemente del número de capas depositadas y de la velocidad de barrido.

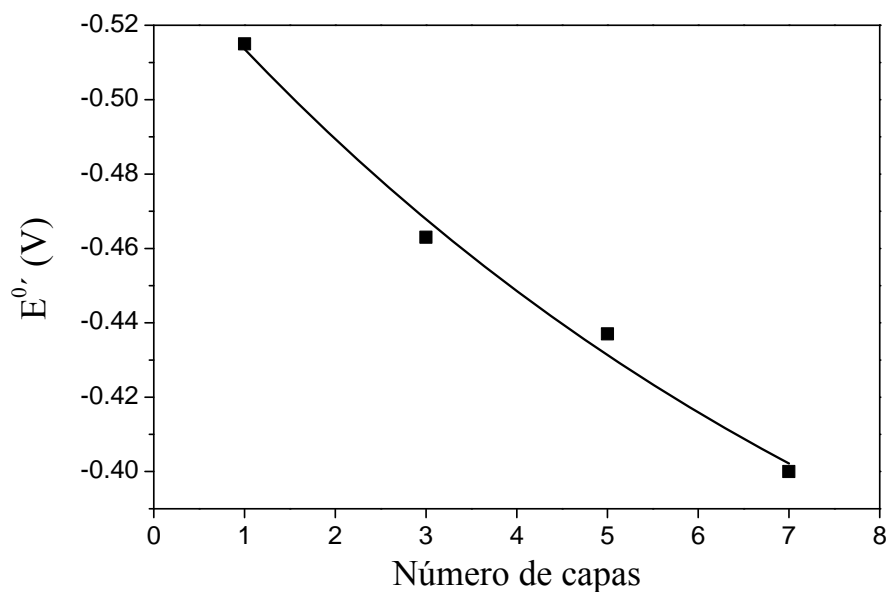


Figura IV.47. Valor del potencial formal vs. número de capas depositadas en películas híbridas viológeno/TCNQ a 200 mV/s en una disolución KCl 0.1 M.

No obstante, existe una diferencia significativa en el comportamiento electroquímico de estas películas cuando se usa como electrolito KCl en vez de KClO_4 :

- La variación de la intensidad del primer pico catódico (i_{pc}) con respecto a la velocidad de barrido (entre 10 y 400 mV/s) es lineal tanto para 1 como para 3 y 5 capas, aunque a 7 capas se pierde dicha linealidad (figura IV.48). Probablemente esto se deba a que el KCl, debido a que el anión Cl^- es más pequeño que el anión ClO_4^- , no da lugar a que se produzca una deceleración del transporte de carga a través de la película LB ni a una deceleración de la difusión del electrolito en el interior de la película LB tan acusada ya que este anión posee una mayor movilidad y, de esta manera, las distintas capas tienen una mayor actividad electroquímica.

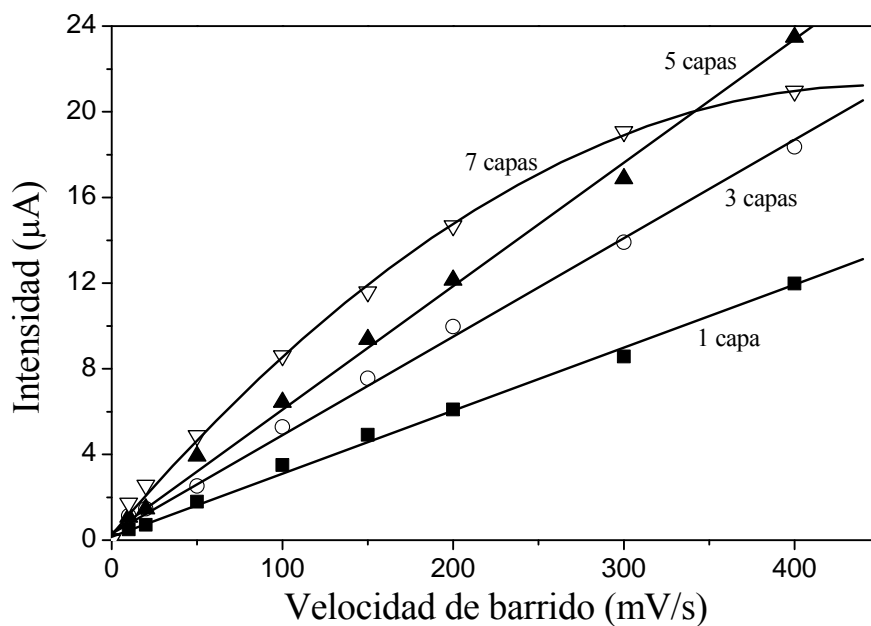


Figura IV.48. Intensidad vs. velocidad de barrido para películas LB formadas por 1, 3, 5, y 7 capas, usando KCl 0.1 M como electrolito.

Se puede concluir diciendo que la incorporación del TCNQ⁻ a la película LB influye de manera considerable en las propiedades electroquímicas de éstas respecto a las obtenidas usando como subfase agua pura o KClO₄ 0.1 M ya que se observa la presencia de los dos procesos redox de los viológenos de forma nítida, se obtiene un valor de 1 para la relación Γ_c/Γ_a (independientemente del número de capas depositadas y la velocidad de barrido), y los potenciales redox se desplazan hacia valores más negativos lo que hace que las películas híbridas viológeno/TCNQ puedan ser más útiles a la hora de usarlas como electrodos modificados.

IV.3. Películas híbridas viológeno/TCNQ_{mix}: influencia del contraión

A la vista del diferente comportamiento de las películas híbridas viológeno/TCNQ respecto a las películas que únicamente contienen viológeno, queda patente que sus propiedades pueden verse condicionadas en gran medida por el contraión incorporado para mantener la electroneutralidad del sistema. Es por ello que se ha procedido a efectuar un estudio similar al realizado con el LiTCNQ en la subfase pero sustituyendo esta sal por otra con el mismo anión pero con una valencia mixta¹⁰⁷ (TCNQ_{mix}) dado que:

- i) El anión (TCNQ)₂⁻ es de mayor tamaño que el procedente de la sal LiTCNQ, lo que puede condicionar la estructura de las películas y por lo tanto sus propiedades.
- ii) Las unidades de TCNQ en el TCNQ_{mix} tienen dos estados de oxidación (estado de valencia mixto) lo que puede a priori dar lugar a la obtención de sales conductoras orgánicas que pueden ser utilizadas como material electroactivo en la fabricación de electrodos modificados.

La estructura de esta sal (sintetizada por la Dra. L. Ballester) se muestra en la figura IV.49.

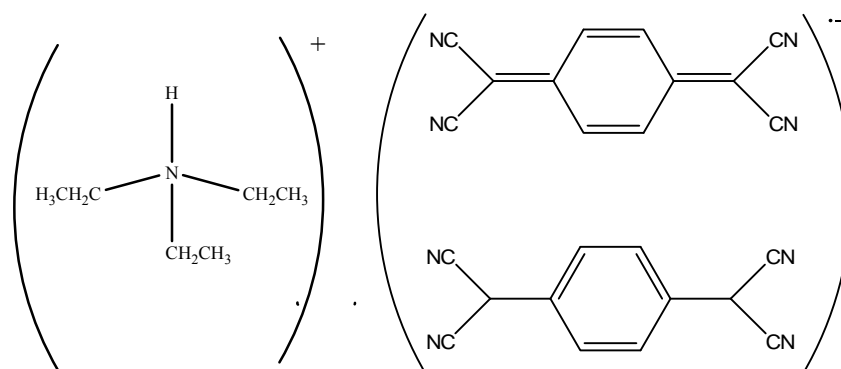


Figura IV.49. Ditetracianoquinodimetanuro de trietilamonio, TCNQ_{mix}.

Al igual que para LiTCNQ es necesario que transcurran al menos 36 horas desde la preparación de la disolución hasta su utilización ya que la disolución de TCNQ_{mix} sufre una evolución desde un color amarillo-verdoso hasta que alcanza un color azul. En la figura IV.50 se muestran los espectros UV-vis obtenidos durante la evolución de la misma, cuya interpretación cualitativa es similar a la discutida en la sección IV.2.1.

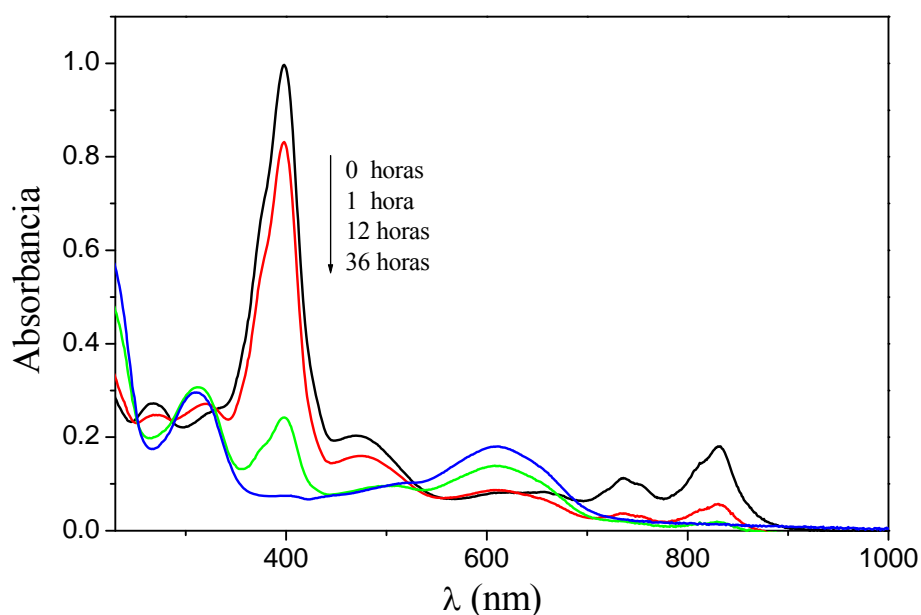


Figura IV.50. Espectros UV-vis que muestran la evolución de una disolución de TCNQ_{mix} $5 \cdot 10^{-5} M$ desde su preparación hasta su estabilización, transcurridas 36 horas.

IV.3.1. Monocapas de viológeno sobre una subfase acuosa de TCNQ_{mix}

El protocolo de preparación de las monocapas de viológeno sobre una subfase acuosa de TCNQ_{mix} es idéntico al descrito en la sección IV.2.2. A continuación vamos a exponer los resultados obtenidos centrándonos principalmente en aquellos aspectos que pudieran diferir o que merezca la pena comparar con el LiTCNQ.

IV.3.1.1. Isotermas presión superficial-área por molécula (π -A)

En la figura IV.51 se muestra, a dos concentraciones, un estudio comparativo de las isotermas de viológeno obtenidas en ambas subfases (LiTCNQ y TCNQ_{mix}).

Cuando la subfase es una disolución de TCNQ_{mix} se produce un aumento en el área por molécula respecto a una disolución acuosa de LiTCNQ para una misma concentración. Por ejemplo, a la presión de 30 mN/m el $A_{\pi \rightarrow 0}$ es 155, y 185 Å² para una concentración de TCNQ_{mix} de 10⁻⁶ y 2·10⁻⁶ M, respectivamente. En cambio, para una subfase de LiTCNQ es de 145 y 156 Å² a las mismas concentraciones.

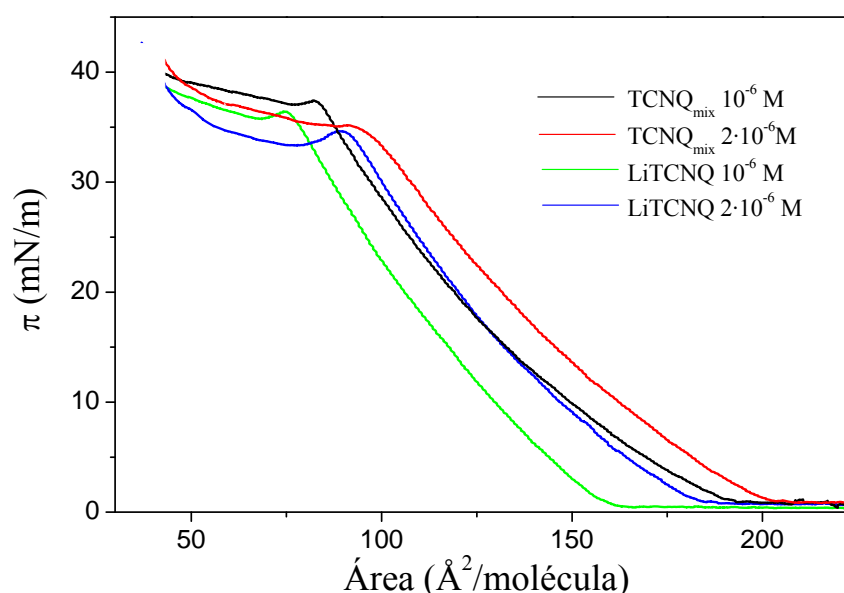


Figura IV.51. Isotermas de compresión del viológeno a 20° C. Las subfases utilizadas se indican en la leyenda.

Por otro lado, una representación del módulo de Young frente al área por molécula para las distintas monocapas formadas en las dos sales a distintas concentraciones (figura IV.52) muestra que ninguna de las isotermas obtenidas alcanza la fase sólida antes de la aparición del “overshoot”. Cuando la subfase es una disolución acuosa de TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M se observa un incremento en el valor de K_S con respecto al de una concentración 2·10⁻⁶ M y el obtenido cuando la subfase es una

disolución acuosa de LiTCNQ 10^{-6} M. Por lo tanto, el anión procedente del TCNQ_{mix} hace que se alcance el estado LE a valores del área por molécula mayores que cuando la subfase es una disolución acuosa de la otra sal.

Una vez superado el “overshoot” se produce un descenso en el valor de K_s hasta alcanzarse valores negativos, excepto para la subfase TCNQ_{mix} $2 \cdot 10^{-6}$ M.

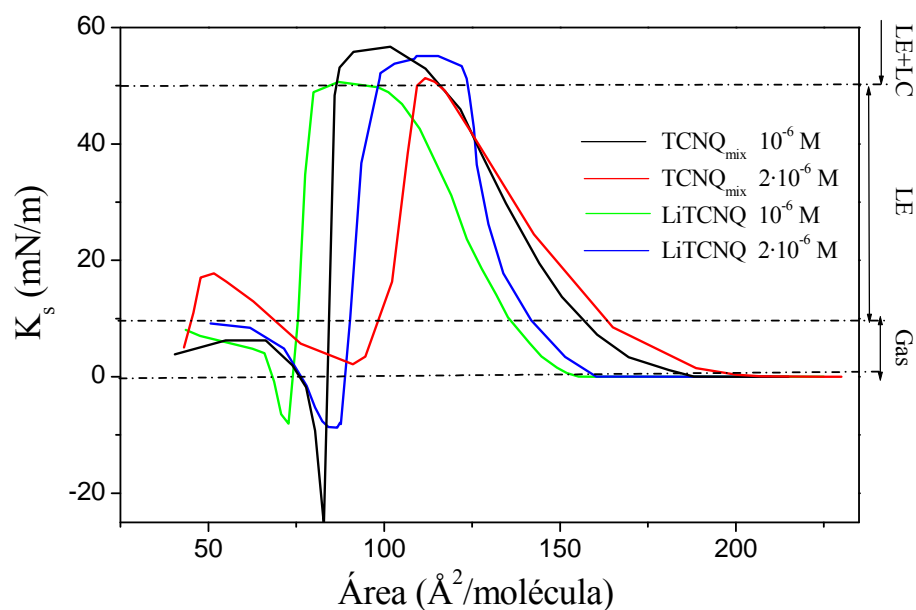


Figura IV.52. Módulo de Young vs. área por molécula correspondiente a monocapas de viológeno formadas sobre las subfases indicadas en la figura.

Asimismo, se ha procedido a registrar un ciclo de histéresis (figura IV.53) que presenta características muy similares a las obtenidas para LiTCNQ en la subfase.

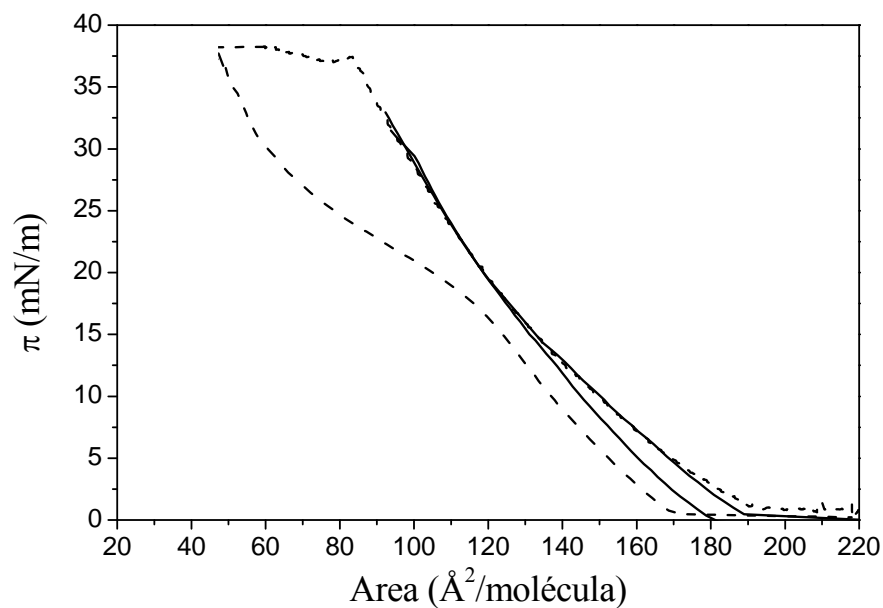


Figura IV.53. Ciclo de histéresis (—) comenzando a expandir a 33 mN/m y (---) después del “overshoot” y el plato correspondiente. Subfase $\text{TCNQ}_{\text{mix}} 10^{-6} \text{ M}$.

Tras estudiar la estabilidad de las películas de Langmuir se ha comprobado que el cambio de anión en la subfase conduce a resultados muy similares, siendo ligeramente más inestables las películas sobre TCNQ_{mix} , ver figuras IV.54 y IV.12.

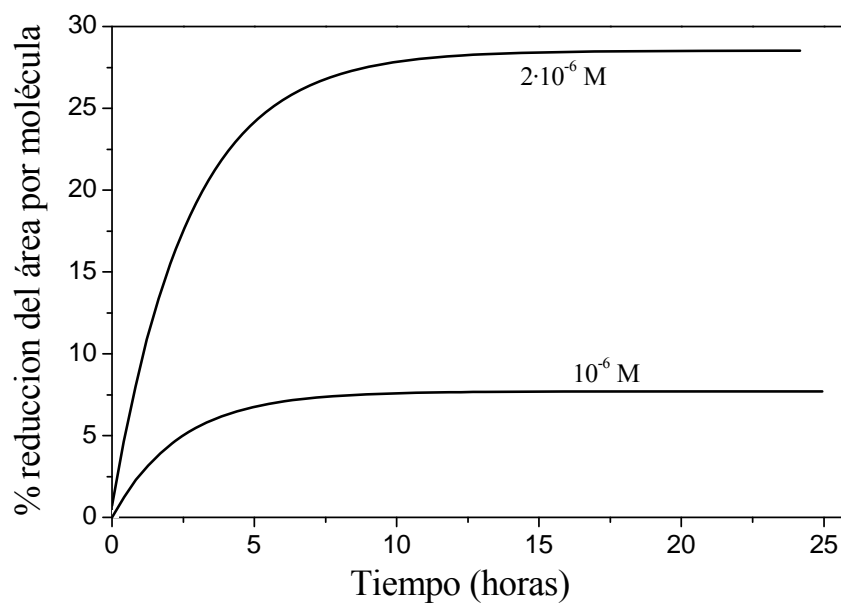


Figura IV.54. Porcentaje de reducción del área por molécula vs. tiempo a 30 mN/m para dos concentraciones de TCNQ_{mix} en la subfase.

IV.3.1.2. Isotermas potencial superficial-área por molécula (ΔV -A)

La figura IV.55 muestra las isotermas ΔV -A correspondientes a la monocapa de viológeno formada tanto sobre una subfase compuesta por una disolución acuosa de TCNQ_{mix} como una de LiTCNQ para concentraciones 10^{-6} y $2 \cdot 10^{-6}$ M, a efectos comparativos.

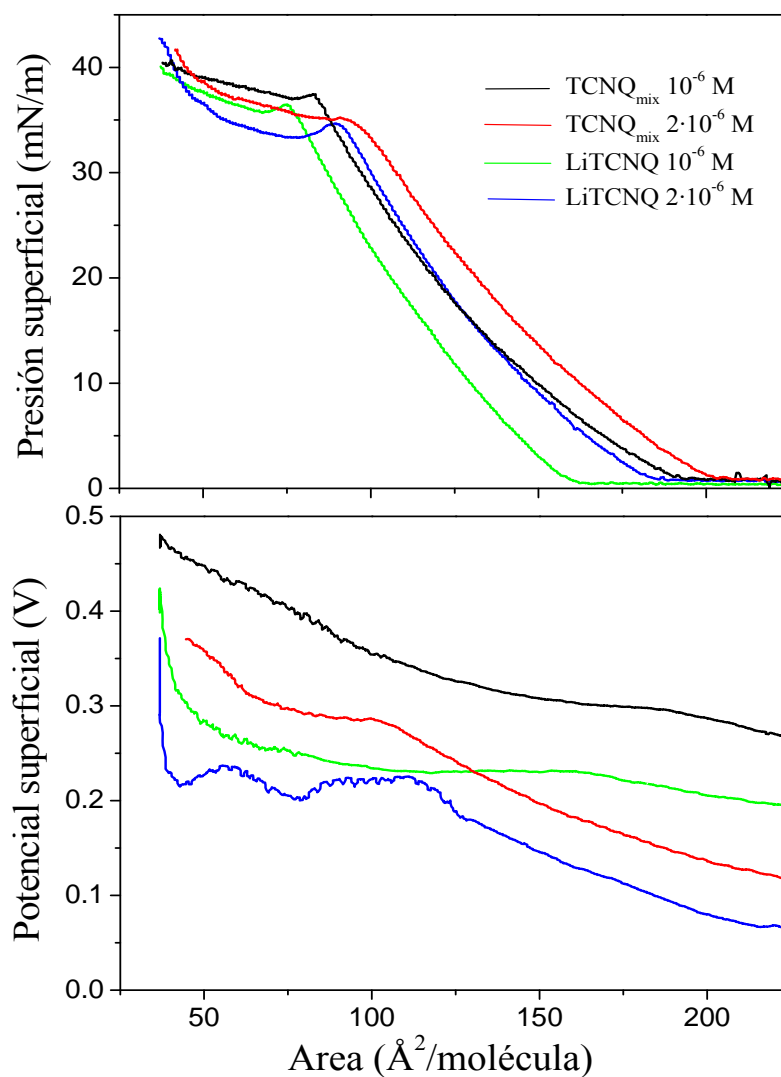


Figura IV.55. Presión superficial y potencial superficial vs. área por molécula de una monocapa sobre las subfases indicadas.

Es reseñable el incremento en el valor del potencial superficial cuando la subfase es una disolución de TCNQ_{mix} respecto a cuando la subfase es una disolución de LiTCNQ a la misma concentración, tabla IV.11.

Tabla IV.11. Potencial superficial (ΔV en mV) medido en subfases acuosas 10^{-6} y $2 \cdot 10^{-6}$ M de TCNQ_{mix} y de LiTCNQ en la subfase a distintas presiones superficiales.

ΔV (mV) \ π (mN/m)	TCNQ_{mix} 10^{-6} M	LiTCNQ 10^{-6} M	TCNQ_{mix} $2 \cdot 10^{-6}$ M	LiTCNQ $2 \cdot 10^{-6}$ M
5	300	230	156	130
10	308	230	182	155
15	320	230	205	176
20	330	232	230	210
25	348	237	254	222
30	360	240	275	222
34	375	246	286	222

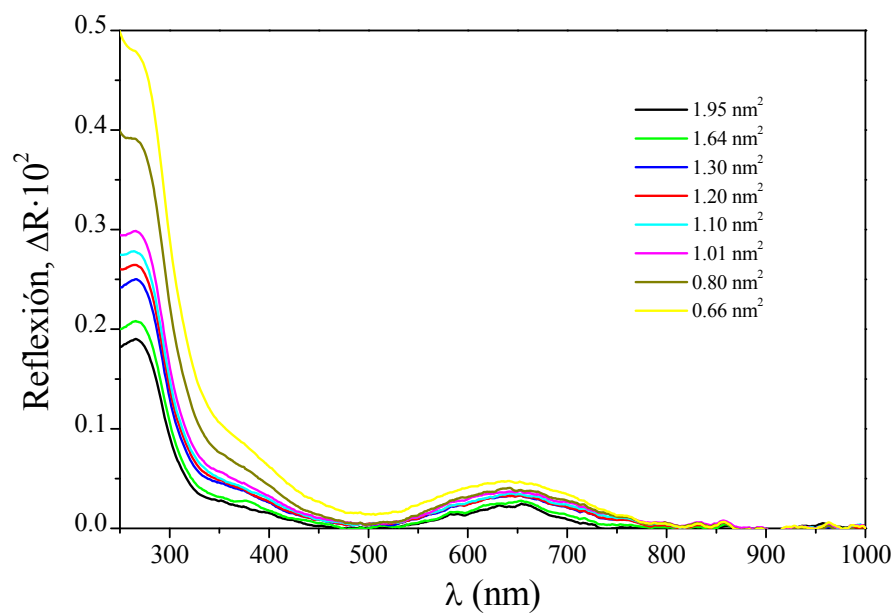
Estos datos parecen indicar que se produce una peor compensación de las cargas positivas de las moléculas de viológeno por parte de los iones negativos procedentes del TCNQ_{mix} . Este resultado podría explicarse si se tiene en cuenta que el anión $(\text{TCNQ})_2^-$, está formado por dos unidades de TCNQ mientras que el procedente del LiTCNQ , el anión radical TCNQ^- , sólo se compone de un motivo de TCNQ. Por lo tanto, es de prever un mayor impedimento estérico que dificultará la compensación de las cargas positivas de los correspondientes cationes cuando la subfase es TCNQ_{mix} .

IV.3.1.3. Espectroscopia de reflexión

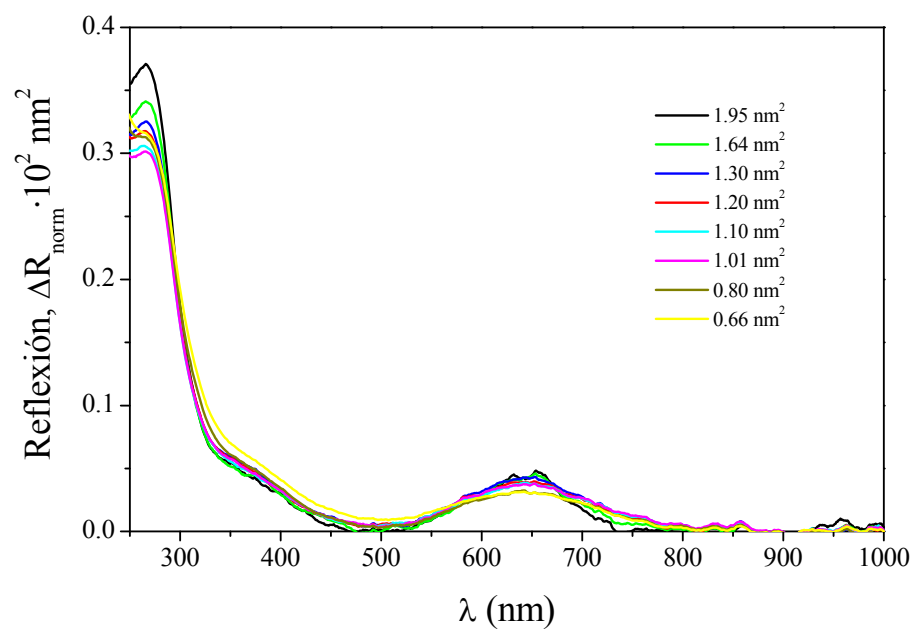
En la figura IV.56 se muestran los espectros de reflexión del viológeno sobre una subfase acuosa de TCNQ_{mix} 10^{-6} M. En estos espectros aparece la banda del viológeno centrada en 266 nm y apenas se desplaza unos 2 nm hacia el rojo a lo largo del proceso de compresión. Por otro lado, puede apreciarse una banda ancha

centrada en 645 nm y que se desplaza hasta 638 nm después del “overshoot”.

Asimismo, existe una banda de transferencia de carga que se extiende hacia el azul desde aproximadamente los 450 nm.



(a)



(b)

Figura IV.56. (a) Espectros de reflexión y (b) espectros de reflexión normalizados en la interfase aire-agua.

En este caso, el cálculo de los ángulos de inclinación del viológeno y del TCNQ se ha realizado de un modo similar al descrito en la sección IV.2.2.3 cuando la subfase era LiTCNQ. La fuerza del oscilador del $(\text{TCNQ})_2^-$ es 0.0392 para la banda comprendida entre los 500-800 nm y 0.4503 para la situada entre 250 y 350 nm. En la figura IV.58 aparecen los valores de estos ángulos suponiendo una estequiometría viológeno: $(\text{TCNQ})_2^-$ 1:2, que coincide con la compensación de cargas y es aquella para la que se obtienen unos ángulos para el viológeno y para el TCNQ más similares en la zona comprendida entre el despegue de la isoterma y el “overshoot”. Atendiendo a estos datos hemos propuesto el modelo esquematizado en la figura IV.58 donde antes del “overshoot” los viológenos se encuentran inclinados sobre la superficie acuosa con un ángulo que no llega a los 40° y con dos aniones $(\text{TCNQ})_2^-$ por cada molécula de viológeno, situados de forma aproximadamente paralela a éstos.

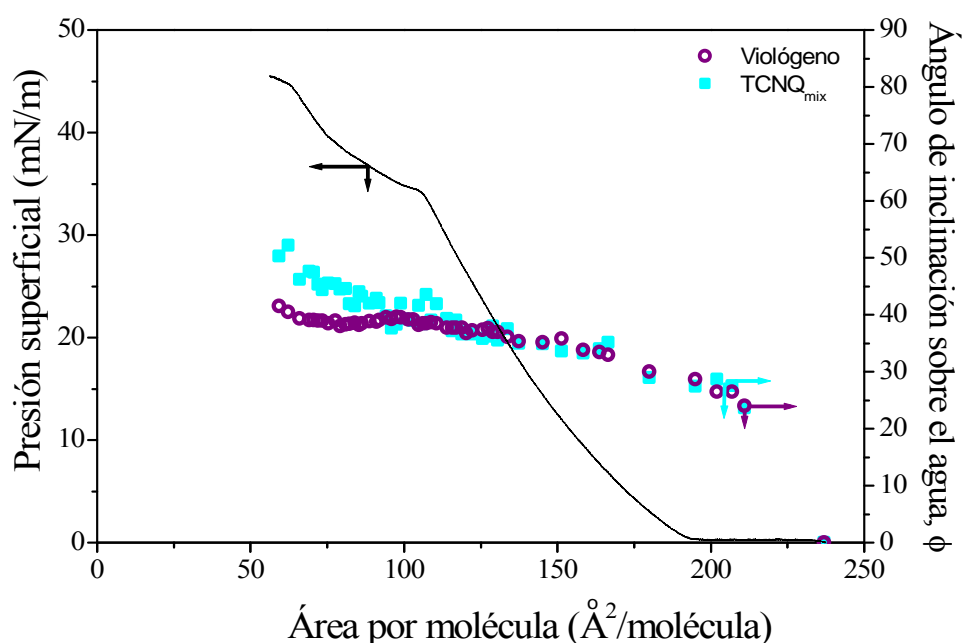


Figura IV.57. Isoterma de compresión y ángulos de inclinación para el viológeno y el $(\text{TCNQ})_2^-$ correspondientes a una monocapa de Langmuir de viológeno sobre una subfase de $\text{TCNQ}_{\text{mix}} 10^{-6} \text{ M}$.

En los cálculos se supuso una estequiometría viológeno: $(\text{TCNQ})_2^-$ 1:2.

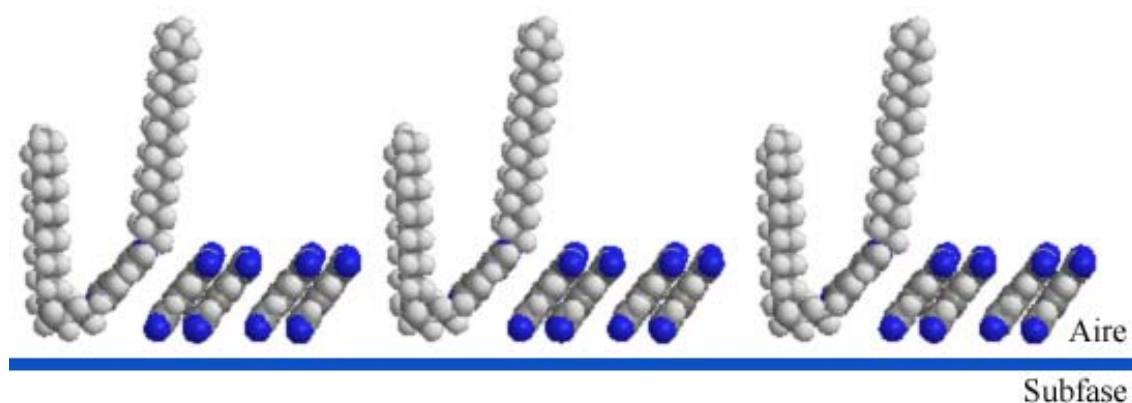


Figura IV.58. Modelo de organización molecular para una monocapa de viológeno sobre una subfase de $TCNQ_{mix} 10^{-6} M$ en la región de fase condensada anterior al “overshoot”.

Al igual que ocurría con LiTCNQ en la subfase, también aquí aparecen discrepancias entre el ángulo del viológeno y el del TCNQ en el “overshoot” y después de éste. Si bien, y a diferencia de aquel caso, aquí el ángulo del $(TCNQ)^{\cdot-}_2$ es aparentemente mayor que el que correspondería según el modelo de la figura IV.58. En otras palabras, la absorbancia del $(TCNQ)^{\cdot-}_2$ es menor que la teórica. Aunque se ha tanteado distintas estequiometrías viológeno: $(TCNQ)^{\cdot-}_2$, no se ha encontrado en ningún caso una buena concordancia por lo que se propone que una pequeña fracción de $(TCNQ)^{\cdot-}_2$ va siendo expulsada de la monocapa tras el “overshoot” debido a impedimentos estéricos y estos aniones pasan directamente a la subfase (figura IV.59), donde su presencia no se detecta mediante espectroscopia de reflexión. Esta hipótesis está apoyada también por las isothermas de potencial superficial (figura IV.55) donde, tras el “overshoot”, el potencial se incrementa considerablemente indicando una mala compensación de las cargas positivas del viológeno. Este incremento del potencial superficial tras el “overshoot” es mucho más acusado que en el caso del LiTCNQ, donde los espectros de reflexión y el aumento del potencial superficial fueron explicados suponiendo que los aniones de TCNQ se colocan en la interfase (no en la subfase) en una posición menos vertical.

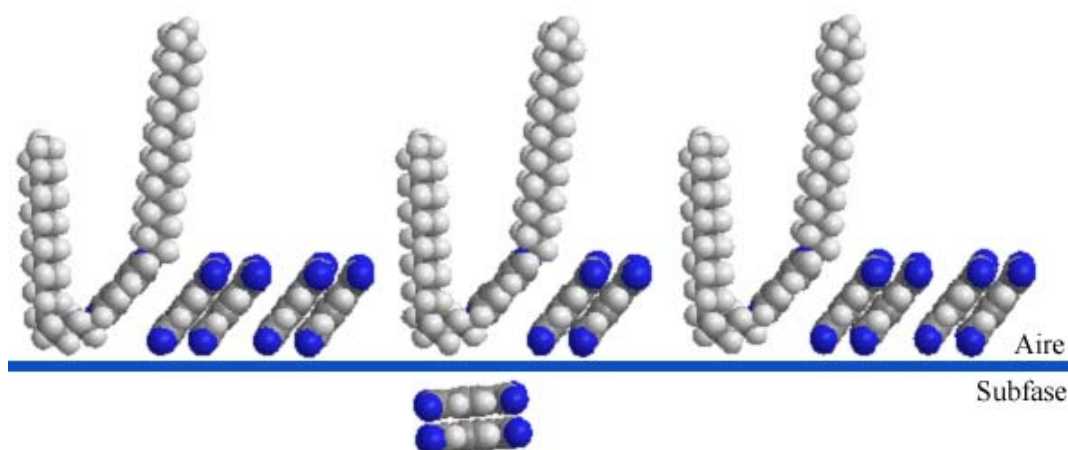


Figura IV.59. Modelo de organización molecular para una monocapa de viológeno sobre una subfase de $TCNQ_{mix} 10^{-6} M$ después del “overshoot”.

Finalmente, en las tablas IV.12 y IV.13 se muestran los resultados numéricos de los cálculos efectuados para determinar la orientación del viológeno y del $(TCNQ)_2^-$ sobre la superficie acuosa.

Tabla IV.12. Valores de presión superficial, área por molécula, factor aparente, factor de orientación, seno θ , y ϕ para moléculas de viológeno en una monocapa sobre $TCNQ_{mix} 10^{-6} M$. Se ha supuesto una estequiometría viológeno: $TCNQ_{mix}$ 1:2.

Presión superficial (mN/m)	Área por molécula (\AA^2)	f_{ap} viológeno	f_o viológeno	sen θ viológeno	ϕ viológeno (grados)
0.0	237.4	2.1051	1.5000	1.0000	0.00
0.30	211.0	1.7580	1.2527	0.9138	23.96
0.35	207.1	1.6856	1.2011	0.8948	26.51
0.38	202.3	1.6859	1.2013	0.8949	26.50
0.39	195.8	1.6209	1.1550	0.8775	28.66
3.05	180.3	1.5784	1.1247	0.8659	30.01
6.84	166.6	1.4827	1.0565	0.8393	32.94
7.59	163.7	1.4678	1.0459	0.8350	33.38
9.60	158.4	1.4533	1.0356	0.8309	33.81
12.05	151.3	1.3845	0.9865	0.8110	35.81
14.38	145.2	1.4064	1.0021	0.8174	35.18
17.83	137.4	1.4008	0.9982	0.8157	35.34
19.60	133.7	1.3746	0.9795	0.8081	36.09
21.17	130.5	1.3433	0.9571	0.7988	36.98
21.92	129.0	1.3448	0.9582	0.7993	36.94
22.85	127.4	1.3211	0.9414	0.7922	37.61
23.73	125.6	1.3308	0.9483	0.7951	37.34
25.48	122.3	1.3329	0.9498	0.7957	37.28
26.32	120.3	1.3500	0.9620	0.8008	36.79

27.24	118.9	1.3169	0.9384	0.7909	37.73
28.00	116.9	1.3188	0.9397	0.7915	37.67
28.96	115.7	1.3176	0.9389	0.7911	37.71
29.90	114.0	1.3178	0.9390	0.7912	37.70
31.01	110.6	1.2902	0.9193	0.7829	38.48
32.75	108.8	1.2823	0.9137	0.7805	38.70
33.58	107.2	1.2888	0.9183	0.7824	38.52
34.08	106.2	1.2896	0.9189	0.7827	38.49
34.35	104.8	1.3001	0.9264	0.7859	38.20
34.51	103.1	1.2673	0.9031	0.7759	39.11
34.56	101.4	1.2647	0.9012	0.7751	39.19
35.01	99.0	1.2525	0.8924	0.7713	39.53
35.22	97.5	1.2490	0.8900	0.7703	39.62
35.48	96.0	1.2632	0.9001	0.7746	39.23
35.76	94.3	1.2542	0.8937	0.7719	39.48
36.04	92.0	1.2694	0.9045	0.7765	39.06
36.26	91.1	1.2799	0.9120	0.7797	38.76
36.73	88.8	1.2760	0.9092	0.7786	38.87
37.22	86.3	1.2900	0.9192	0.7828	38.48
37.45	85.4	1.3019	0.9277	0.7864	38.15
37.65	83.9	1.2854	0.9159	0.7814	38.61
37.90	82.2	1.2942	0.9222	0.7841	38.36
38.25	80.9	1.2957	0.9232	0.7845	38.32
38.73	79.3	1.3077	0.9318	0.7882	37.99
39.00	77.7	1.2740	0.9078	0.7779	38.93
39.28	75.3	1.2898	0.9190	0.7827	38.49
40.03	73.4	1.2725	0.9067	0.7775	38.97
41.37	72.0	1.2731	0.9071	0.7777	38.95
41.43	70.5	1.2713	0.9059	0.7771	39.00
42.19	69.1	1.2696	0.9046	0.7766	39.05
43.98	66.0	1.2593	0.8974	0.7735	39.33
44.05	62.3	1.2174	0.8675	0.7605	40.49
45.25	59.2	1.1783	0.8396	0.7482	41.57

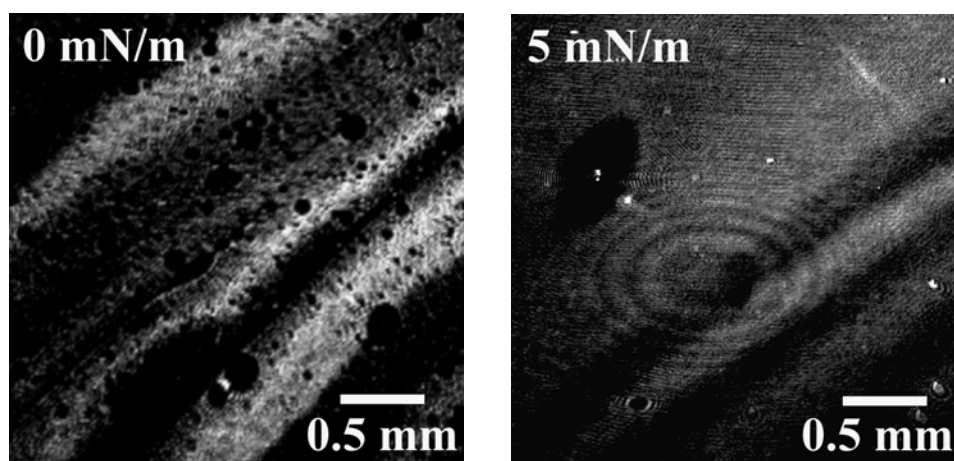
Tabla IV.13. Valores de presión superficial, área por molécula, factor aparente, factor de orientación, seno θ , y ϕ para el TCNQ en una monocapa de viológeno sobre TCNQ_{mix} 10⁻⁶M. Se ha supuesto una estequiometría viológeno:TCNQ 1:2.

Presión superficial (mN/m)	Área por molécula (Å ²)	f _{ap} TCNQ	f _o TCNQ	sen θ TCNQ	ϕ TCNQ (grados)
0.0	237.4	0.1176	1.5000	1.0000	0.00
0.30	211.0	0.0988	1.2597	0.9164	23.59
0.35	207.1	0.0925	1.1799	0.8869	27.51
0.38	202.3	0.0906	1.1556	0.8777	28.63
0.39	195.8	0.0927	1.1819	0.8877	27.42
3.05	180.3	0.0901	1.1494	0.8754	28.91
6.84	166.6	0.0787	1.0032	0.8178	35.13
7.59	163.7	0.0808	1.0307	0.8289	34.01
9.60	158.4	0.0824	1.0504	0.8368	33.19
12.05	151.3	0.0816	1.0408	0.8330	33.59
14.38	145.2	0.0792	1.0097	0.8205	34.87
17.83	137.4	0.0790	1.0077	0.8197	34.95
19.60	133.7	0.0739	0.9424	0.7926	37.57
21.17	130.5	0.0779	0.9928	0.8135	35.56
21.92	129.0	0.0730	0.9314	0.7880	38.00
22.85	127.4	0.0766	0.9769	0.8070	36.20
23.73	125.6	0.0774	0.9871	0.8112	35.79
25.48	122.3	0.0759	0.9674	0.8031	36.58
26.32	120.3	0.0751	0.9583	0.7993	36.94
27.24	118.9	0.0759	0.9683	0.8034	36.54
28.00	116.9	0.0709	0.9043	0.7764	39.07
28.96	115.7	0.0748	0.9534	0.7973	37.13
29.90	114.0	0.0703	0.8969	0.7733	39.35
31.01	110.6	0.0651	0.8299	0.7438	41.94
32.75	108.8	0.0709	0.9046	0.7766	39.05
33.58	107.2	0.0619	0.7895	0.7255	43.49
34.08	106.2	0.0723	0.9222	0.7841	38.36
34.35	104.8	0.0658	0.8391	0.7479	41.59
34.51	103.1	0.0711	0.9068	0.7775	38.96
34.56	101.4	0.0707	0.9010	0.7750	39.19
35.01	99.0	0.0650	0.8292	0.7435	41.97
35.22	97.5	0.0725	0.9241	0.7849	38.29
35.48	96.0	0.0739	0.9419	0.7924	37.59
35.76	94.3	0.0693	0.8839	0.7677	39.86
36.04	92.0	0.0648	0.8266	0.7424	42.07
36.26	91.1	0.0632	0.8063	0.7331	42.85
36.73	88.8	0.0650	0.8289	0.7434	41.98
37.22	86.3	0.0625	0.7971	0.7290	43.20
37.45	85.4	0.0609	0.7769	0.7197	43.97
37.65	83.9	0.0659	0.8398	0.7483	41.56
37.90	82.2	0.0651	0.8298	0.7438	41.95
38.25	80.9	0.0596	0.7605	0.7121	44.60
38.73	79.3	0.0599	0.7643	0.7138	44.45

39.00	77.7	0.0578	0.7376	0.7012	45.47
39.28	75.3	0.0577	0.7357	0.7003	45.55
40.03	73.4	0.0600	0.7655	0.7144	44.41
41.37	72.0	0.0581	0.7415	0.7031	45.33
41.43	70.5	0.0538	0.6865	0.6765	47.43
42.19	69.1	0.0535	0.6826	0.6746	47.58
43.98	66.0	0.0564	0.7194	0.6925	46.17
44.05	62.3	0.0443	0.5645	0.6135	52.16
45.25	59.2	0.0481	0.6134	0.6395	50.25

IV.3.1.4. Microscopia de ángulo Brewster (mini-BAM)

Se ha estudiado mediante microscopia de ángulo Brewster la formación de las monocapas de viológeno formadas sobre subfases de TCNQ_{mix} cuyas concentraciones son 10^{-6} M y $2 \cdot 10^{-6}$ M. En las figuras IV.60 y IV.61 se muestran imágenes representativas de este estudio cuya interpretación es similar a la efectuada en la sección IV.2.2.4. Quizá pueda destacarse el hecho de que cuando se emplea TCNQ_{mix} en la subfase las imágenes muestran una orientación preferencial más acusada (aparición de estrías en las imágenes).



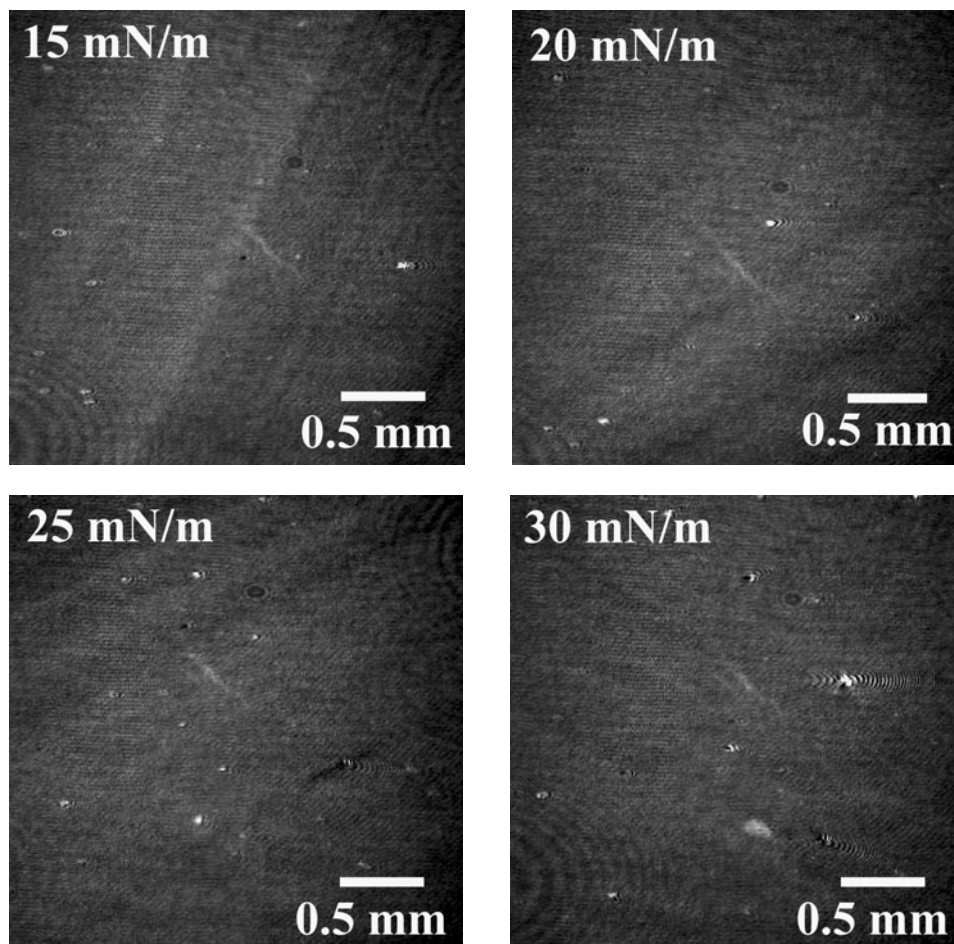
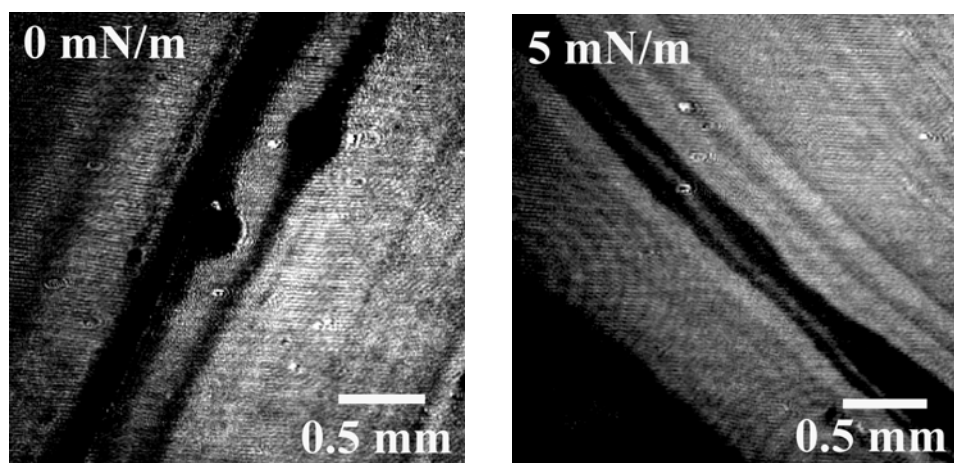


Figura IV.60. Imágenes BAM de una monocapa de viológeno formada sobre una subfase de $TCNQ_{mix} 10^{-6} M$.



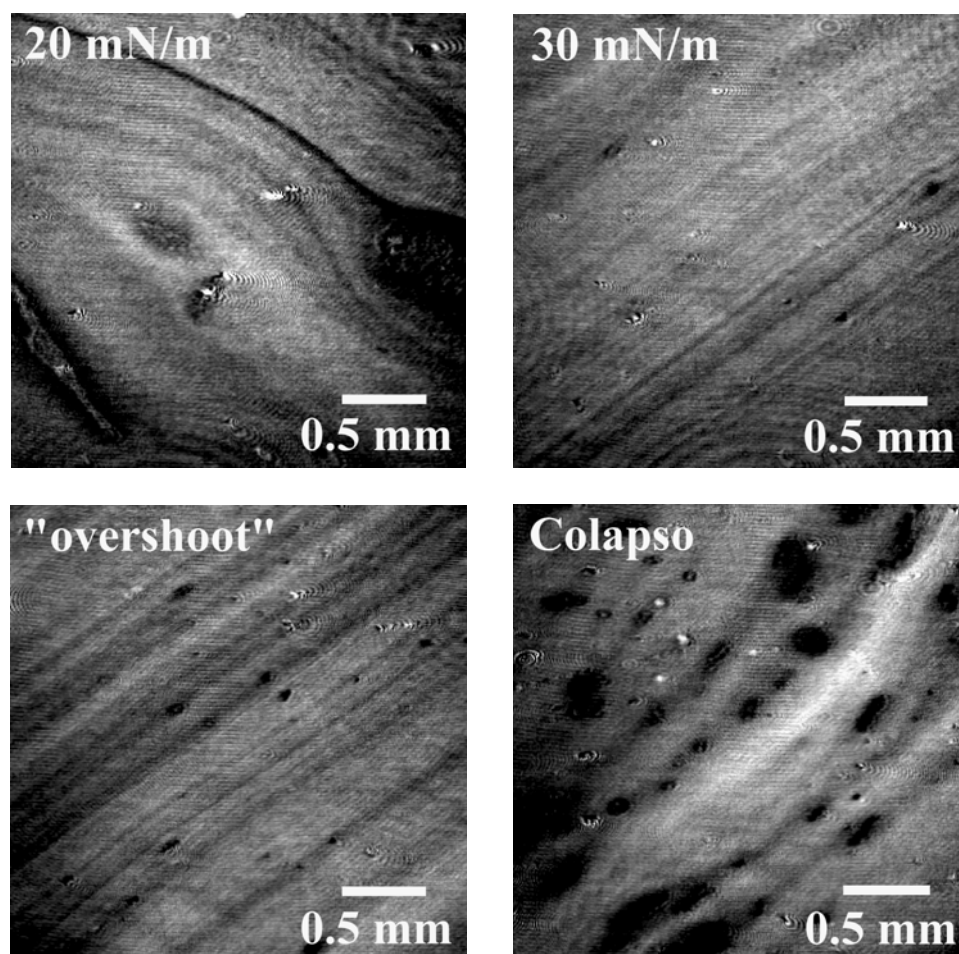


Figura IV.61. Imágenes BAM de una monocapa de viológeno formada sobre una subfase de $TCNQ_{mix} 2 \cdot 10^{-6} M$.

IV.3.2. Películas híbridas LB incorporando viológeno y $TCNQ_{mix}$

Al igual que en las monocapas de viológeno sobre una subfase de LiTCNQ, también en este caso se ha considerado que la concentración óptima de la subfase para la preparación de las películas híbridas es $10^{-6} M$ por lo que todos los experimentos detallados a partir de este momento están referidos a esta concentración.

La transferencia de la monocapa a los diferentes sustratos se ha realizado a 30 mN/m ya que a esta presión superficial la monocapa, tal y como se observa en las imágenes tomadas con el microscopio de ángulo Brewster, es muy homogénea y prácticamente no existen dominios. En estas condiciones la deposición es de tipo Y,

y con una relación de transferencia próxima a la unidad tanto en la emersión como en la inmersión del sustrato.

La simple observación de los distintos sustratos indica que se ha incorporado el anión procedente del TCNQ_{mix} como contraión ya que su color es azulado en vez del color amarillento de las películas preparadas sobre agua pura.

IV.3.2.1. Espectroscopia ultravioleta-visible

Los espectros de las películas LB transferidas sobre un sustrato de cuarzo muestran bandas a 260 y 590 nm debidas al viológeno¹⁹ y a excitaciones locales del anión radical de TCNQ²⁸ que forma el dímero, respectivamente (figura IV.62). La banda a 355 es la banda de TC.

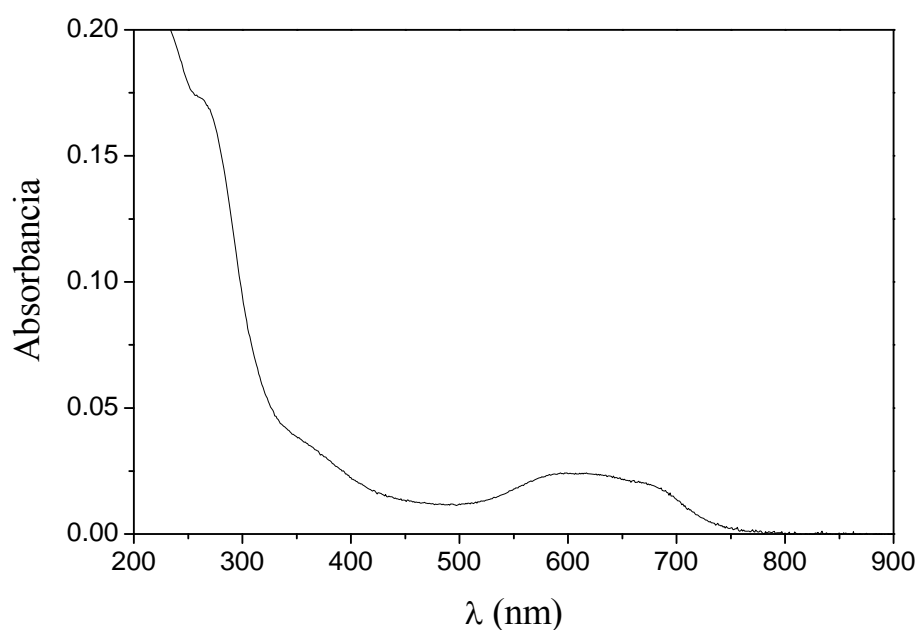


Figura IV.62. Espectro UV-vis de una película de viológeno formada por 18 capas transferidas sobre un sustrato de cuarzo y usando como subfase TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M.

La banda a 260 nm (atribuida al viológeno) se encuentra desplazada 4 nm hacia menores longitudes de onda (desplazamiento hipsocrómico) respecto a la banda que aparece para una disolución de viológeno en etanol o en cloroformo, así como para una película LB de viológeno transferida a 30 mN/m usando agua pura¹⁹ o LiTCNQ

10^{-6} M como subfase. Este desplazamiento sugiere que para este tipo de películas LB tiene lugar la formación de agregados H. La banda a 590 nm también se encuentra desplazada hacia menores longitudes de onda respecto a la que aparece para una película LB de viológeno transferida a 30 mN/m y usando como subfase LiTCNQ 10^{-6} M (la banda aparece a 630 nm).

El cálculo del ángulo de inclinación de las moléculas de viológeno se ha realizado de un modo similar al descrito en la sección IV.2.3.1 cuando la subfase era LiTCNQ. En este caso, para calcular el ángulo de inclinación de las moléculas de viológeno respecto al plano formado por el sustrato se tiene en cuenta que la $f_{ap} = 1.915$ y la $f_{osc} = 1.403$ lo que da un $f_o = 1.365$, esto es, un ángulo $\theta = 72.5^\circ$ y, por lo tanto, un ángulo de inclinación del viológeno respecto al sustrato de 17.5° . De la misma manera, se calcula el ángulo de inclinación para el TCNQ considerando que para esta molécula la $f_{osc} = 0.0784$ y $f_{ap} = 0.1065$ y, por lo tanto, $f_o = 1.36$; lo que da un ángulo de inclinación de estas moléculas respecto al sustrato de 18° , en concordancia con el obtenido para el viológeno. Nuevamente, estos ángulos son menores que los obtenidos en la interfase aire-agua a la presión de deposición (30 mN/m) para ambas moléculas.

Se ha comprobado la reproducibilidad del proceso de transferencia representando la absorbancia a dos longitudes de onda (260 nm y 590 nm) frente al número de capas depositadas a una presión de transferencia de 30 mN/m. Como se observa en la figura IV.63 la relación lineal existente para ambas longitudes de onda entre la absorbancia y el número de capas indica una buena reproducibilidad en el proceso de transferencia y una arquitectura constante en las diferentes capas durante la deposición.

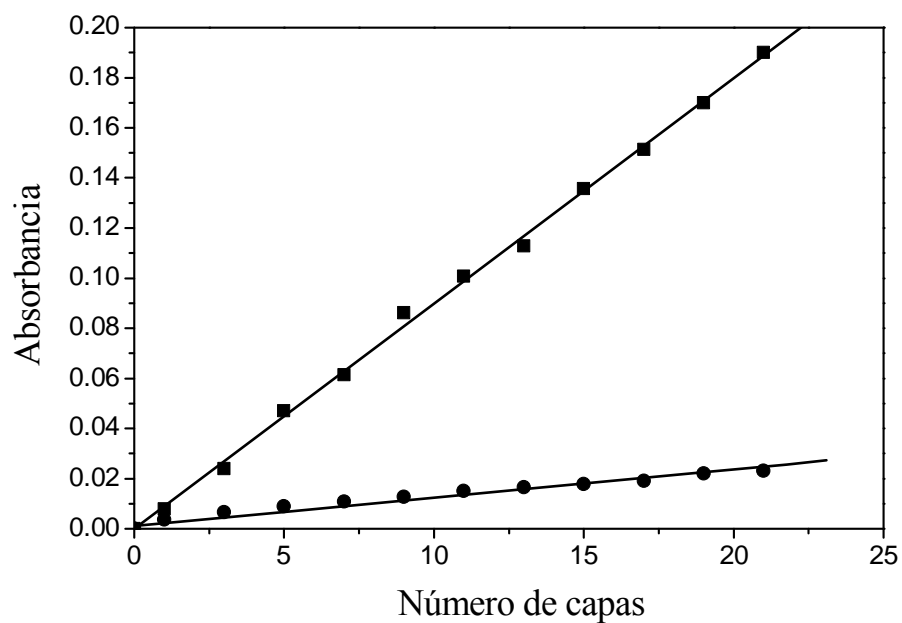


Figura IV.63. Absorbancia vs. número de capas para películas híbridas viológeno/TCNQ_{mix} usando como subfase TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M a (■) 260 nm y (●) 590 nm.

IV.3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo

La figura IV.64 muestra el espectro de una película LB de 30 capas transferidas a 30 mN/m utilizando como subfase una disolución de TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M.

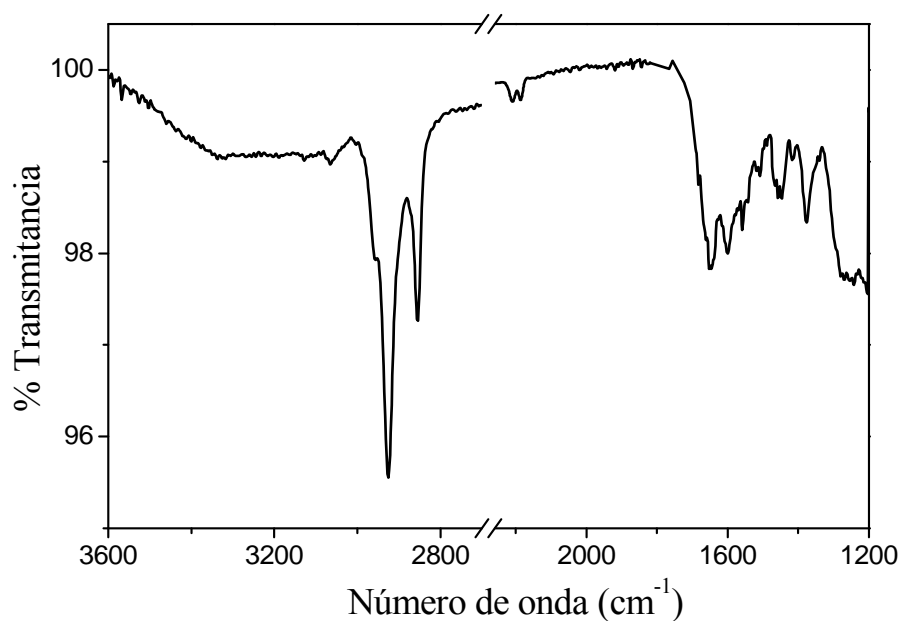


Figura IV.64. Espectro IR de una película híbrida usando como subfase TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M.

La característica más reseñable en el espectro IR de estas películas LB es la presencia de dos bandas a 2212 y 2190 cm^{-1} atribuidas al modo $b_{1u} \nu_{19}$ de la especie TCNQ^0 y al modo $b_{1u} \nu_{19}$ de la especie TCNQ^- , respectivamente^{30, 53}. La presencia de estas dos bandas confirma que las moléculas de TCNQ se han incorporado a las películas LB en un estado de valencia mixta; a diferencia de lo que ocurre cuando la subfase es una disolución de LiTCNQ donde prácticamente todas las moléculas de TCNQ se encuentran en la forma reducida. Según Chappell y col.¹⁰⁸, quienes obtuvieron una relación entre la longitud de onda a la cual aparece la banda asociada al modo elástico del grupo nitrilo y el grado de transferencia de carga, es posible asignar a las bandas 2212 y 2190 cm^{-1} una transferencia de carga de $\rho = 0.95$ y $\rho = 0.33$, respectivamente. Asimismo, el espectro muestra la presencia de una ancha banda de transferencia de carga (TC) centrada en 3300 cm^{-1} .

Jacobsen y col.¹⁰⁹ propusieron una correlación cuantitativa entre la posición del máximo de absorbancia de la banda de transferencia de carga y el valor de la conductividad dc medido a temperatura ambiente. Siguiendo esta relación, las películas LB obtenidas cuando la subfase es una disolución de TCNQ_{mix} y con la presencia de una banda TC centrada en 3300 cm^{-1} deberían tener un valor de conductividad dc a temperatura ambiente de 1 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Un diagnóstico de la región entre 1500 y 1550 cm^{-1} confirma nuevamente la presencia de las especies de TCNQ en un estado de valencia mixta ya que se observan dos bandas a 1507 y 1545 cm^{-1} atribuidas al modo $b_{1u} \nu_{20}$ del anión TCNQ^- y de la especie neutra TCNQ^0 , respectivamente.

En cuanto a las frecuencias de vibración simétricas y antisimétricas del grupo CH_2 , el espectro muestra bandas a 2853 y 2920, por lo que podemos afirmar que las cadenas hidrocarbonadas presenta un considerable grado de orden conformacional aunque con una cierta presencia de conformaciones gauche posiblemente⁵⁹⁻⁶⁴

atribuibles al hecho de que las monocapas no alcanzan la fase sólida a la presión de transferencia, como ya ocurre cuando se usa como subfase una disolución acuosa de LiTCNQ. Además, la semianchura de banda asociada al modo ν_{as} del grupo CH_2 es aproximadamente 20 cm^{-1} indicativo de un empaquetamiento ordenado de las moléculas^{63, 68}.

La aparición de una banda alrededor de 1468 cm^{-1} (su posición exacta depende en gran medida de las interacciones moleculares), desdoblada y atribuida a la vibración de deformación del grupo CH_2 , indica un empaquetamiento ortorrómbico de las cadenas hidrocarbonadas (dos cadenas por celdilla unidad). Asimismo, aparecen las bandas de deformación de aleteo fuera del plano, δ_{CH_2} , a 1263, 1226, 1246 y 1210 cm^{-1} .

En estas películas las bandas atribuidas al bipyridilio aparecen a números de onda de 3017, 1645, y 1312 cm^{-1} indicando una disposición coplanar de los anillos del viológeno^{66, 72-74}.

IV.3.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Cuando la concentración de TCNQ_{mix} en la subfase es 10^{-6} M las imágenes SEM muestran que la película LB depositada es bastante uniforme aunque es posible observar cierto número de gránulos de un color blanquecino todos ellos de aproximadamente el mismo tamaño, entre 200 y 300 nm de diámetro (figura IV. 65.a, b y c). Posiblemente, la presencia de estos gránulos se deba, o bien a la existencia de un colapso local en ciertas partes de la película durante el proceso de transferencia^{75, 76}, o bien a un tipo diferente de reorganización^{77, 78}.

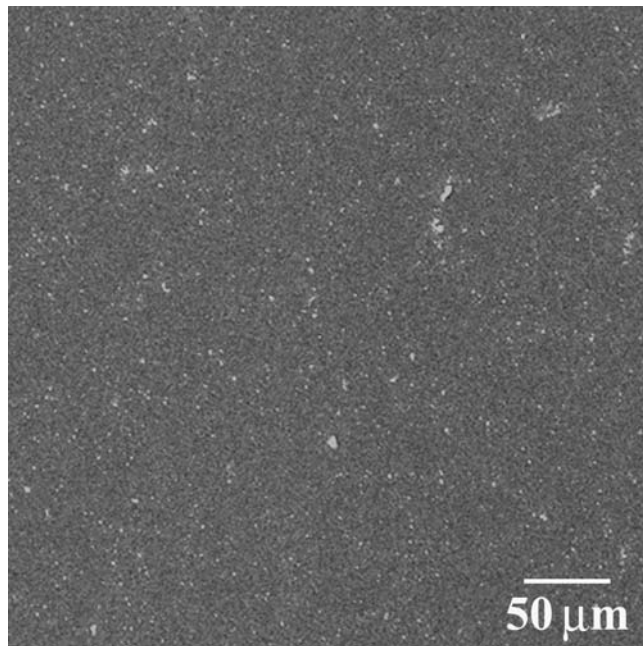


Figura IV.65.a. Imagen SEM de una película híbrida viológeno/TCNQ_{mix} usando como subfase TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M registrada a 500 aumentos.

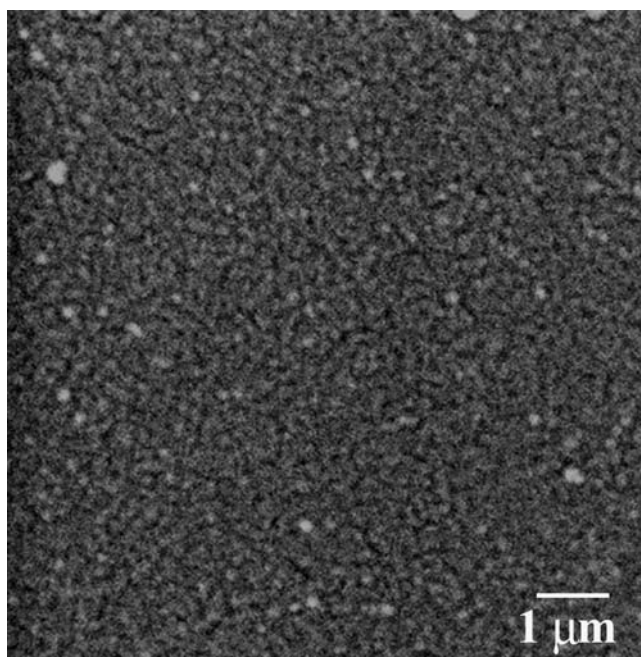


Figura IV.65.b. Imagen SEM de una película híbrida viológeno/TCNQ_{mix} usando como subfase TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M registrada a 20000 aumentos.

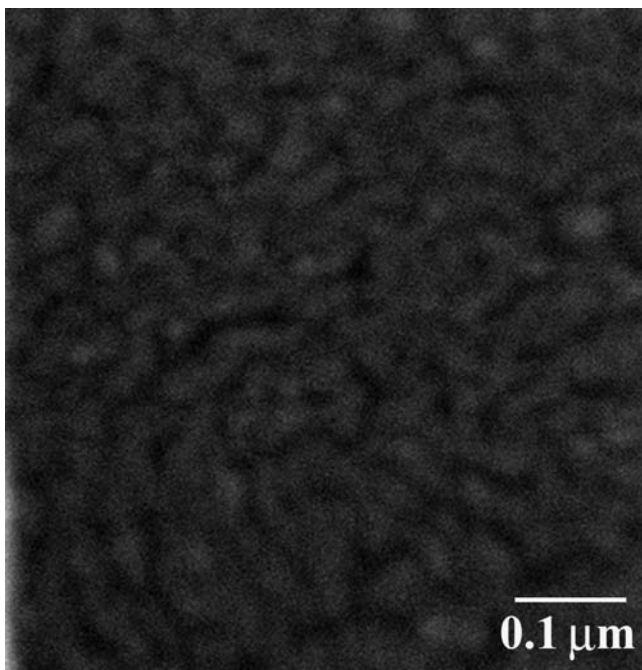


Figura IV.65.c. Imagen SEM de una película híbrida viológeno/TCNQ_{mix} usando como subfase TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M registrada a 65000 aumentos.

Cuando la concentración de la subfase es 2·10⁻⁶ M las imágenes son muy similares a las obtenidas para la otra concentración con la salvedad que la presencia de los gránulos no se produce de una forma tan regular y que no son todos del mismo tamaño (figura IV.66).

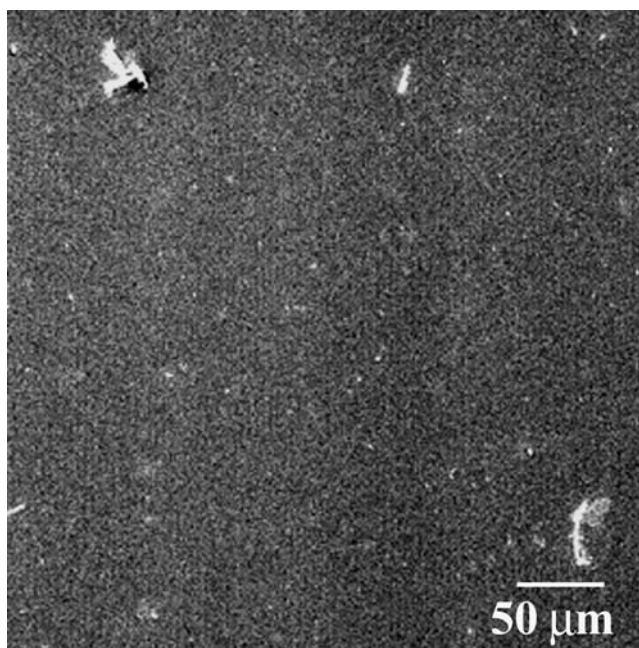


Figura IV.66.a. Imagen SEM de una película híbrida viológeno/TCNQ_{mix} usando como subfase TCNQ_{mix} 2·10⁻⁶ M registrada a 500 aumentos.

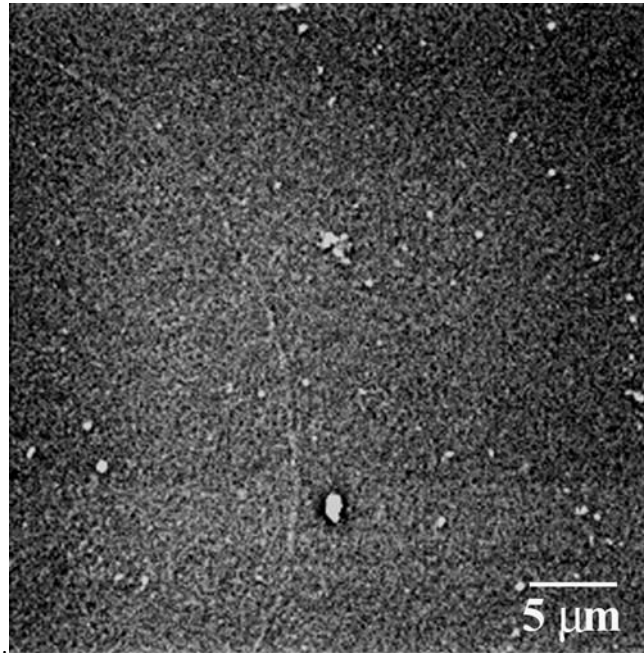


Figura IV.66.b. Imagen SEM de una película híbrida viológeno/TCNQ_{mix} usando como subfase TCNQ_{mix} 2·10⁻⁶ M registrada a 5000 aumentos.

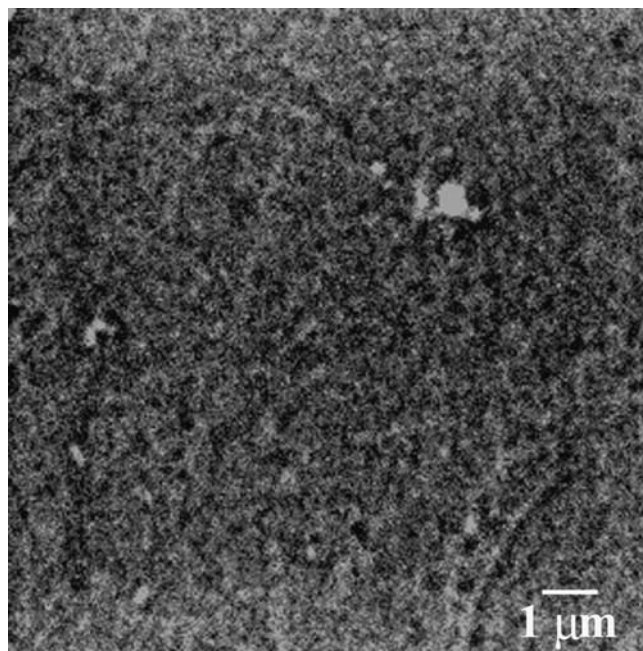
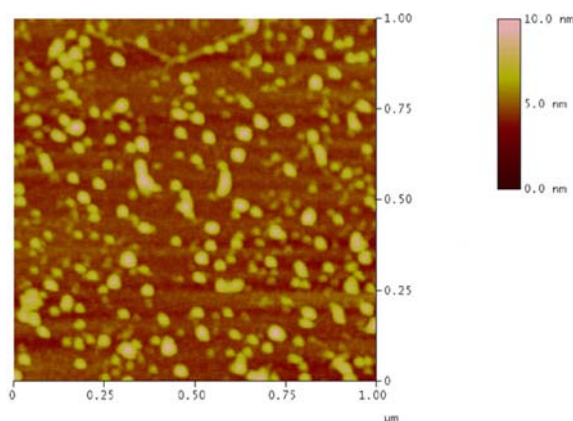


Figura IV.66.c. Imagen SEM de una película híbrida viológeno/TCNQ_{mix} usando como subfase TCNQ_{mix} 2·10⁻⁶ M registrada a 15000 aumentos.

IV.3.2.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Se ha realizado un estudio estructural y morfológico de las películas LB obtenidas por la transferencia de 1, 3 y 15 capas de la monocapa de viológeno formada sobre la interfase aire-agua usando como subfase una disolución de TCNQ_{mix} de concentración 10^{-6} M.

La figura IV.67.a, b y c muestra la imagen de una de estas películas LB formada por 1 capa y transferida a 30 mN/m en 2D, 3D, y el análisis de una sección de la muestra. Las imágenes obtenidas indican que la mica se encuentra regularmente cubierta por una textura granulada en la que existen zonas en las que no se ha depositado la película. El diámetro de estos dominios está en torno a 40 nm y poseen una altura media de 4 nm, como puede observarse en el análisis de la sección (figura IV.67.c). Si bien las imágenes del mini-BAM muestran la presencia de una monocapa muy homogénea y la relación de transferencia es prácticamente igual a 1, el AFM indica que tiene lugar una agregación local o que se produce una reorganización molecular (ya sea durante el proceso de transferencia o durante el secado de la película LB) lo que explicaría la presencia de zonas de mica desnudas. Esta agregación ya ha sido confirmada por espectroscopia UV-vis.



(a)

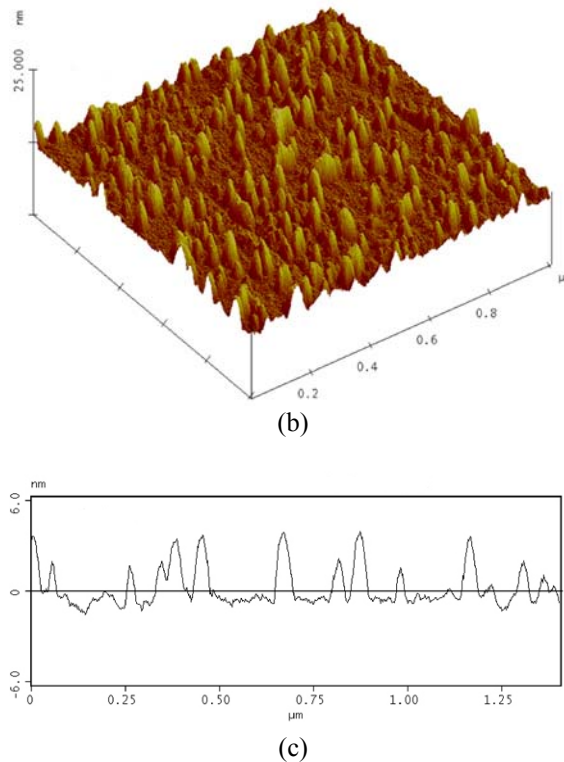


Figura IV.67. Imagen AFM (a) 2D, (b) 3D y (c) análisis de una sección de una película de 1 capa usando como subfase TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M.

Cuando el número de capas depositadas es 3 (figura IV.68.a, b y c) sigue apareciendo una textura granular aunque el diámetro de los dominios ahora es de aproximadamente 80 nm. El análisis de la sección muestra una estructura de multicapa con una diferencia máxima en la altura de 2.4 nm. Este resultado junto con el hecho de que el diámetro de los dominios ha aumentado respecto al obtenido para 1 capa indica que durante la transferencia de la segunda y tercera capa las zonas desnudas de la mica se están cubriendo. Además, la RMS decrece desde 1.289 nm para 1 capa hasta 0.631 nm para 3 capas.

Finalmente, cuando el número de capas depositadas es 15 (figura IV.69.a, b y c), el análisis de una sección de la película LB muestra claramente la estructura de una multicapa con varios niveles donde la máxima distancia vertical es de 8 nm, probablemente correspondiente a 2 capas.

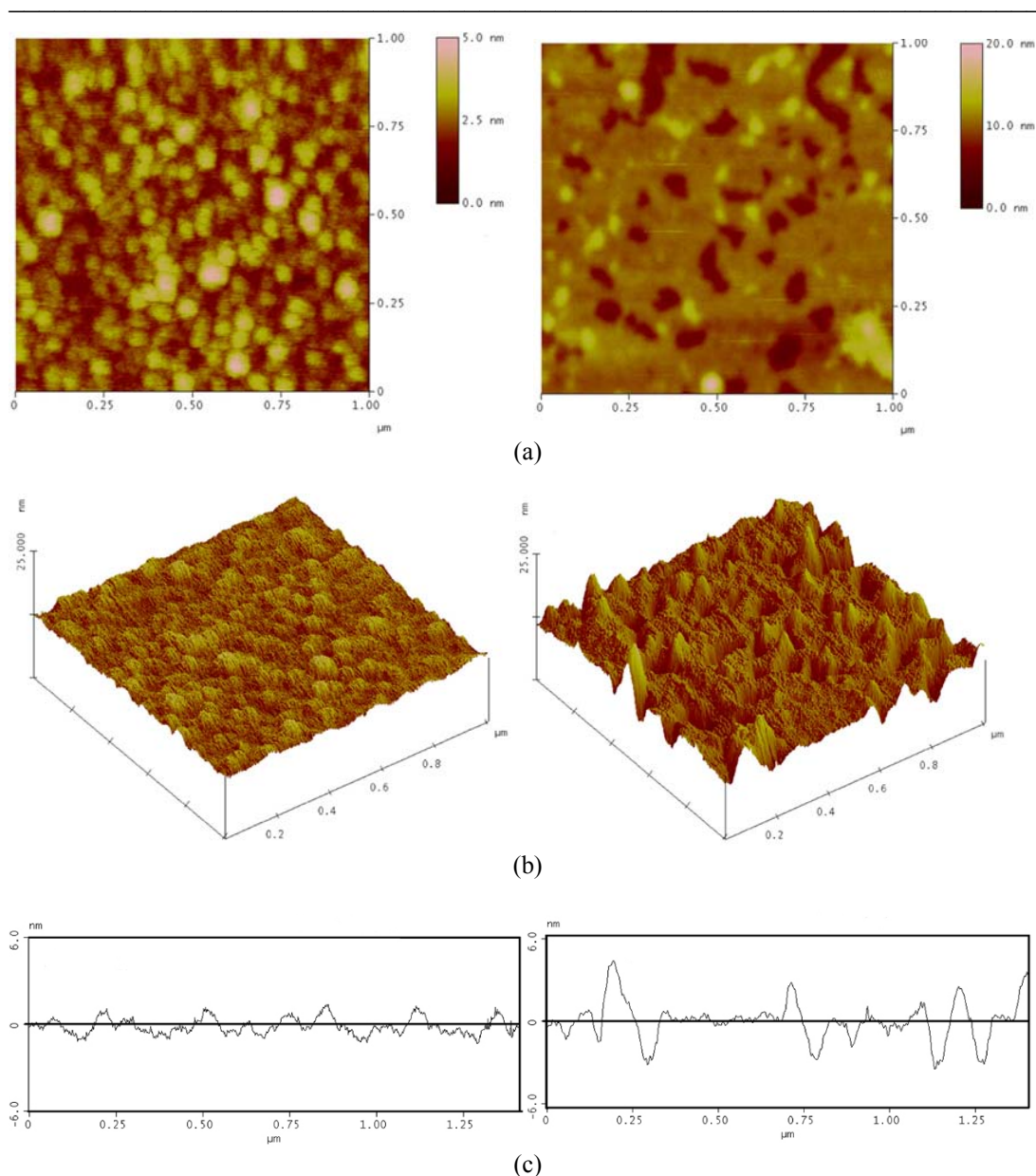


Figura IV.68. Imagen AFM (a) 2D, (b) 3D y (c) análisis de una sección de una película de 3 capas usando como subfase TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M.

Figura IV.69. Imagen AFM (a) 2D, (b) 3D y (c) análisis de una sección de una película de 15 capas usando como subfase TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M.

IV.3.2.5. Voltametría cíclica (VC)

Los voltamperogramas obtenidos para este tipo de películas muestran nuevamente dos picos muy bien definidos y muy reversibles¹¹⁰ atribuidos a los procesos monoelectrónicos consecutivos de las moléculas de viológeno^{81, 85} (figura IV.70).

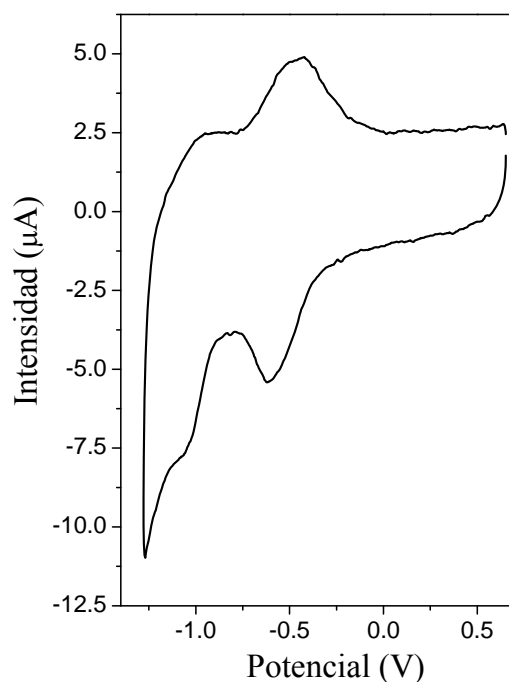


Figura IV.70. Voltametría cíclica de una película LB de viológeno preparada sobre una subfase de TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M a 200 mV/s y usando como electrolito KClO₄ 0.1 M.

No es posible observar la presencia de actividad electroquímica debida al TCNQ cuando las películas se han sumergido durante un tiempo razonable en la disolución electrolítica, como consecuencia de la solubilidad de esta molécula en dichas disoluciones. En el caso de las películas LB conteniendo TCNQ_{mix} se presenta aquí un estudio complementario al realizado en la sección relativa al LiTCNQ. Allí se siguió la evolución de las películas mediante espectroscopia UV-vis y aquí se va a hacer con espectroscopia IR. Así, sustratos de CaF₂, con la película híbrida viológeno/TCNQ_{mix} depositada en ellos, se sumergieron en agua y en disoluciones acuosas de KCl y KClO₄ 0.1 M y se siguió su evolución con el tiempo utilizando un protocolo similar al presentado en la sección IV.2.3.5. La figura IV.71 muestra el espectro IR de la película LB antes de sumergirla en la disolución electrolítica y su evolución con el tiempo. Puede observarse como el anión radical TCNQ (banda a 2190 cm⁻¹) se disuelve en la disolución electrolítica a la vez que tiene lugar la

difusión de los aniones Cl^- o ClO_4^- hacia el interior de la película LB para preservar la electroneutralidad del sistema

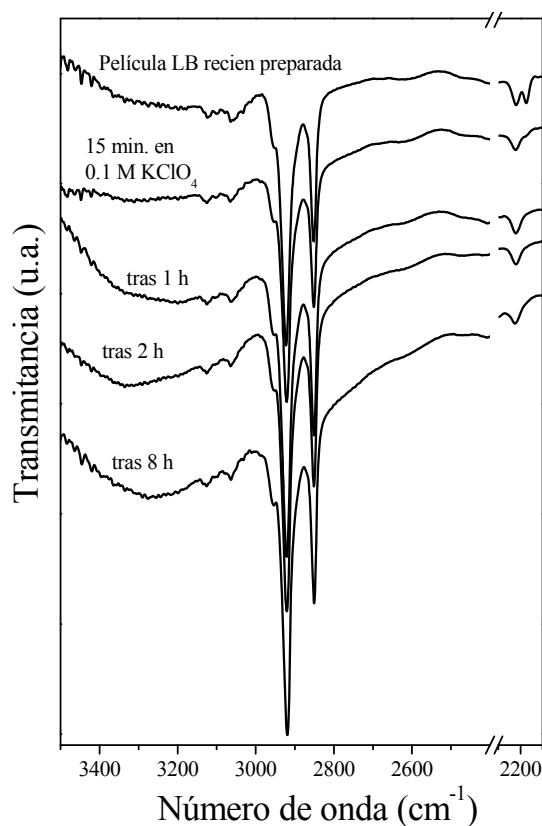


Figura. IV.71. Espectros IR de una película híbrida viológeno/ TCNQ_{mix} recién preparada y después de sumergirla en una disolución de KClO_4 0.1 M.

Se ha efectuado el mismo estudio que el realizado para películas conteniendo TCNQ_{mix} pero esta vez utilizando películas LB de viológeno, esto es, preparadas sobre una subfase de agua pura (figura IV.72). Se observa como la banda centrada en 3300 cm^{-1} no aparece en ningún momento, lo que parece indicar que la misma no se debe a retenciones de agua en la película LB sino a la formación de un complejo de transferencia de carga.

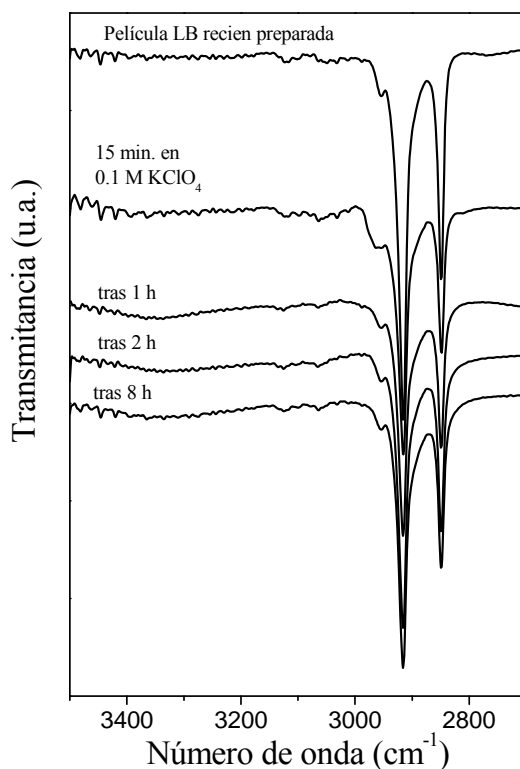


Figura. IV.72. Espectros IR de una película de viológeno recién preparada y después de sumergirla en una disolución de $KClO_4$ 0.1 M.

Se ha analizado el comportamiento electroquímico de estas películas por medio de la VC después de su inmersión en la disolución electrolítica y de su evolución con el tiempo (figura IV.73). Los resultados más destacados son:

i) Cuando una película híbrida viológeno/TCNQ_{mix} es estudiada tras un breve espacio de tiempo desde su inmersión en la disolución electrolítica (con un flujo de N₂), se observan dos picos de reducción (A y B) junto a tres de oxidación (A', B' y C), figura IV.73.a. Los dos picos de reducción y sus correspondientes de oxidación (A' y B') se deben a los dos procesos monoelectrónicos consecutivos de las moléculas de viológeno. El tercer pico de reducción (C), muy agudo tal y como corresponde a un proceso de desorción, se atribuye a la reacción $(TCNQ)_2^{\cdot-} \rightarrow 2 TCNQ^0$. Además, es posible observar como la presencia de oxígeno retenido en el sistema incrementa considerablemente la intensidad del pico catódico en detrimento

de la del pico anódico debido al efecto catalítico que tienen las moléculas de viológeno para reducir el oxígeno.

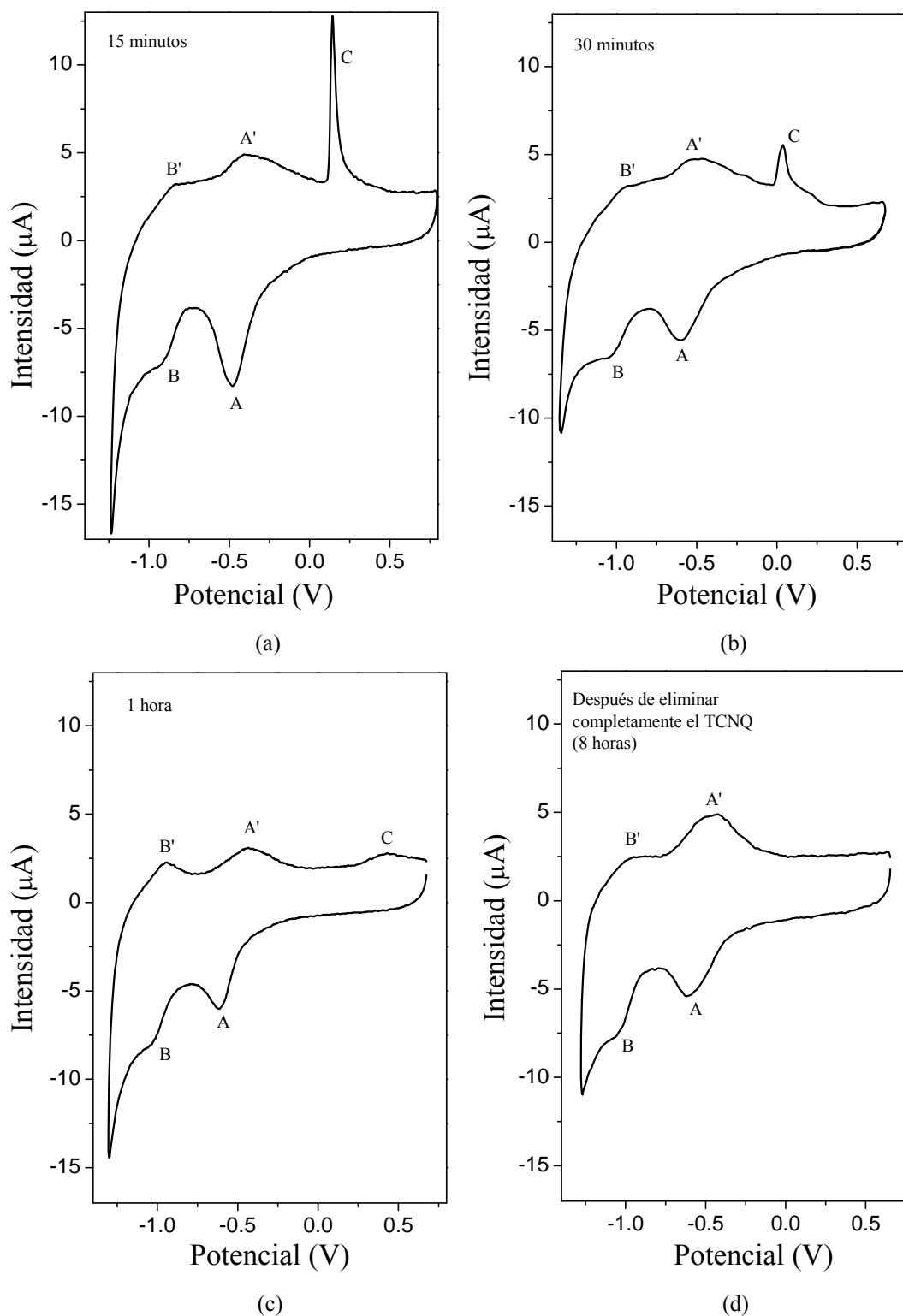


Figura IV.73. Voltamperogramas de una película LB después de su inmersión en una disolución de KClO_4 0.1 M (a) 15 minutos; (b) 30 minutos; (c) 1 hora; (d) después de eliminar completamente el TCNQ_{mix} (8 horas).

ii) La presencia de oxígeno en el sistema se reduce considerablemente a medida que aumenta el tiempo de flujo de nitrógeno, por lo que el efecto catalítico antes mencionado no es tan acusado (figura IV.73.b). Sin embargo, el anión $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ tiene más tiempo para difundir a la disolución electrolítica por lo que la intensidad del proceso $(\text{TCNQ})_2^{\cdot-} \rightarrow 2 \text{TCNQ}^0$ es menor, menos agudo, y además es posible observar un post-pico que podría deberse a la adsorción de la especie $(\text{TCNQ})_2^{\cdot-}$ en la parte externa de la película. La posición de los picos catódicos y anódicos debidos al viológeno prácticamente no sufren modificaciones.

iii) Si el periodo de inmersión del sustrato en la disolución acuosa es bastante largo, la mayoría de los aniones radicales $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ adsorbidos han difundido por lo que, solamente se observa un pico de oxidación pequeño, ancho y a potenciales más positivos debido al proceso redox $(\text{TCNQ})_2^{\cdot-} \rightarrow 2 \text{TCNQ}^0$ (figura IV.73.c).

iv) Finalmente, tras las 8 horas de inmersión todo el anión radical ha difundido completamente y ya no es posible observar el proceso redox $(\text{TCNQ})_2^{\cdot-} \rightarrow 2 \text{TCNQ}^0$ (figura IV.73.d). A la vez que se ha eliminado prácticamente todo el oxígeno presente en el sistema ya que la intensidad del pico catódico es muy similar a la del anódico para el primer proceso redox del viológeno.

Respecto a la influencia del número de capas en la respuesta electroquímica de las películas, cabe decir que el potencial formal disminuye en valor absoluto al aumentar el número de capas depositadas (figura IV.74 y tabla IV.14).

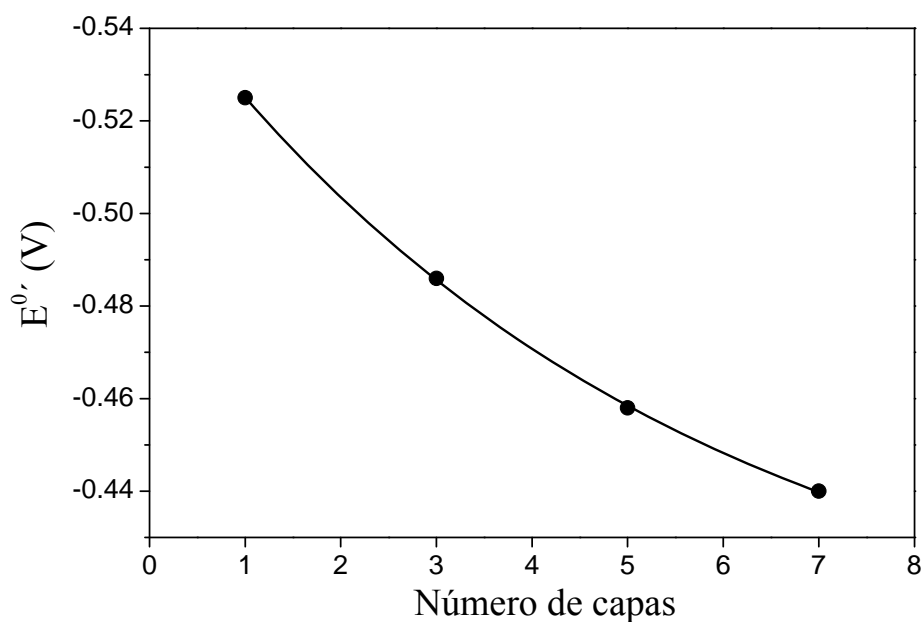


Figura IV.74. Valor del potencial formal vs. número de capas depositadas a 200 mV/s para películas híbridas viológeno/TCNQ_{mix} usando como electrolito KClO₄ 0.1 M.

Tabla IV.14. Potencial catódico (E_c), anódico (E_a), potencial formal (E^0), anchura del semipico ($\Delta E_{1/2}$) y separación entre el pico catódico y anódico (ΔE_p) en películas híbridas viológeno/TCNQ a 200 mV/s y usando como electrolito KClO₄ 0.1 M.

	E_c (V)	E_a (V)	E^0 (V)	$\Delta E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
1 capa	-0.624	-0.437	-0.530	0.217	0.187
3 capas	-0.614	-0.348	-0.481	0.240	0.266
5 capas	-0.608	-0.308	-0.458	0.257	0.300
7 capas	-0.587	-0.294	-0.440	0.268	0.293

El valor de $\Delta E_{1/2}$ a una velocidad de 200 mV/s (tabla IV.14) es mayor que el obtenido para un proceso monoelectrónico (90.6 mV) y aumenta con el número de capas depositadas, al igual que sucede para las películas híbridas viológeno/TCNQ.

Asimismo, un estudio de la intensidad del primer pico catódico (i_{pc}) con respecto a la velocidad de barrido (entre 10 y 400 mV/s) muestra una variación lineal para 1 capa (figura IV.75), tal y como se espera para una especie electroquímica inmovilizada en la superficie del electrodo. Sin embargo, esta relación lineal no se

mantiene ni para 3, ni para 5 capas siendo más drástica la desviación de la linealidad a medida que aumenta la velocidad de barrido y el número de capas depositadas mostrando, de este modo, un comportamiento similar al observado con el LiTCNQ.

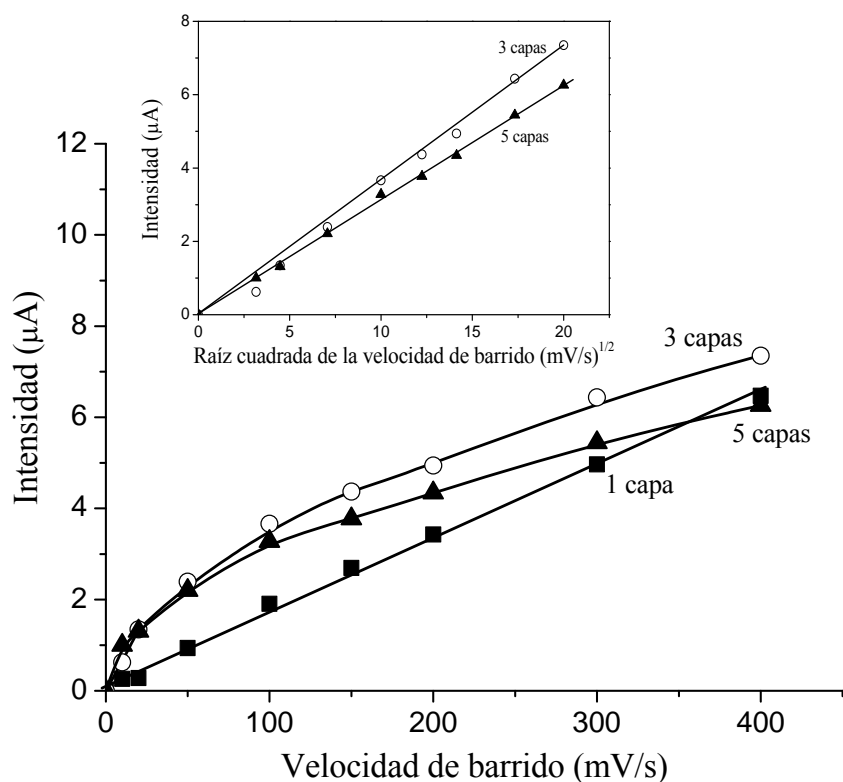


Figura IV.75. Intensidad vs. velocidad de barrido para películas híbridas viológeno/TCNQ_{mix} formadas por 1, 3 y 5 capas usando como electrolito KClO₄ 0.1 M.

Los altos valores de ΔE_p también concuerdan con los resultados comentados en el párrafo anterior debido a que este parámetro aumenta a medida que se incrementa la velocidad de barrido y con el número de capas depositadas, tal y como se refleja en la tabla IV.14. Además, como se observa en la figura IV.75 todas las capas depositadas no poseen la misma actividad electroquímica ya que la intensidad no es proporcional al número de capas, lo que parece indicar que existe algún impedimento de la actividad electroquímica a medida que aumenta el número de capas depositadas.

Finalmente, para la relación Γ_c/Γ_a se ha obtenido un valor de 1 independientemente del número de capas depositadas y de la velocidad de barrido, siempre y cuando el tiempo de flujo de nitrógeno haya sido lo suficientemente alto.

Asimismo, se ha comprobado la influencia del electrolito en las propiedades electroquímicas de las películas LB para lo que se ha empleado una disolución acuosa de KCl 0.1 M. La tabla IV.15 resume los resultados obtenidos.

Tabla IV.15. Potencial catódico (E_c), anódico (E_a), potencial formal (E^0), anchura del semipico ($\Delta E_{1/2}$) y separación entre el pico catódico y anódico (ΔE_p) en películas híbridas viológeno/TCNQ a 200 mV/s y usando como electrolito KCl 0.1 M.

	E_c (V)	E_a (V)	E^0 (V)	$\Delta E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
1 capa	-0.648	-0.455	-0.550	0.204	0.193
3 capas	-0.585	-0.370	-0.477	0.329	0.215
5 capas	-0.574	-0.362	-0.468	0.345	0.212
7 capas	-0.560	-0.357	-0.458	0.312	0.203

Como era de esperar, el comportamiento electroquímico de las películas LB es muy similar al obtenido para el $KClO_4$. Así:

- El potencial formal (E^0) decae exponencialmente a medida que aumenta el número de capas depositadas (figura IV.76).
- Se produce un ensanchamiento de los picos respecto al valor teórico correspondiente a un proceso monoelectrónico reversible (90.6 mV) y, en general, este ensanchamiento es mayor a medida que aumenta el número de capas.
- La relación Γ_c/Γ_a es igual a 1 independientemente del número de capas depositadas y la velocidad de barrido.

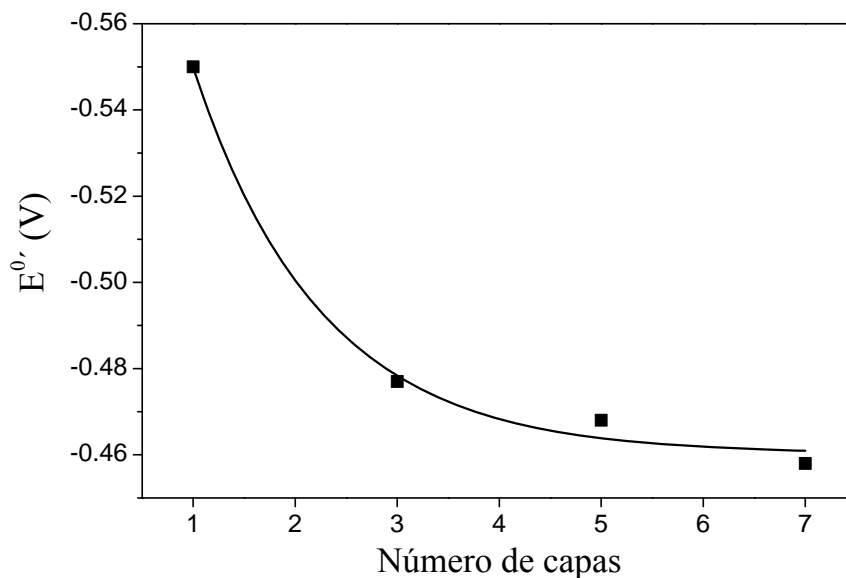


Figura IV.76. Valor del potencial formal vs. número de capas depositadas a 200 mV/s para películas híbridas viológeno/TCNQ_{mix} usando como electrolito KCl 0.1 M.

Sin embargo existe una curiosa diferencia en el comportamiento electroquímico de estas películas dependiendo del tipo de electrolito utilizado:

- La intensidad del primer pico catódico (i_{pc}) con respecto a la velocidad de barrido (entre 10 y 400 mV/s) en función del número de capas depositadas es lineal hasta la quinta capa, perdiéndose esta correlación para un número de capas superior (figura IV.77).

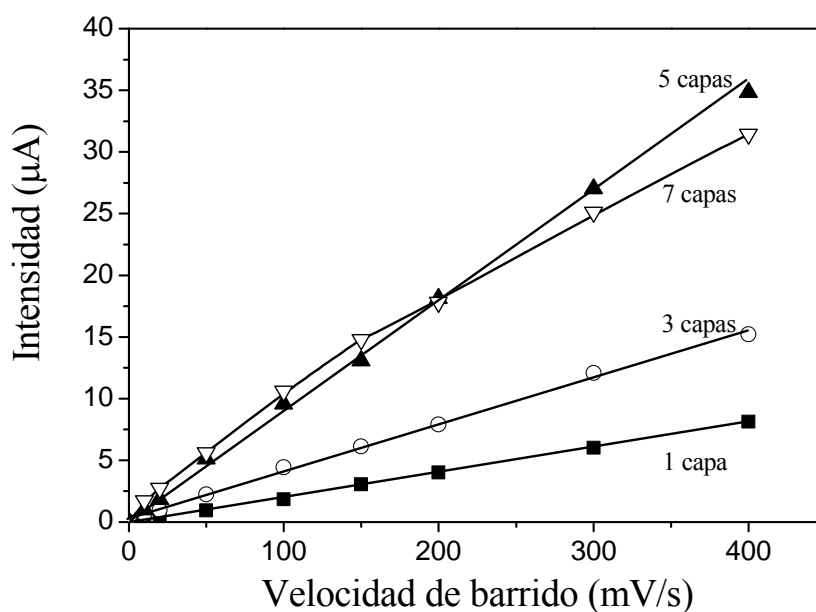


Figura IV.77. Intensidad vs. velocidad de barrido para películas híbridas viológeno/TCNQ_{mix} formadas por 1, 3, 5 y 7 capas usando como electrolito KCl 0.1 M.

En este caso el valor de ΔE_p obtenido para las distintas películas también es coherente con los resultados anteriores ya que este parámetro aumenta a medida que se incrementan la velocidad de barrido y el número de capas depositadas, aunque de una forma menos acusada que cuando el electrolito es KClO_4 .

Una vez finalizada la caracterización electroquímica de las películas híbridas viológeno/ TCNQ_{mix} vamos a realizar un estudio comparativo de las distintas películas LB obtenidas en función de la subfase utilizada, esto es, cuando la subfase es agua pura, una disolución KClO_4 0.1 M, una disolución acuosa de LiTCNQ 10^{-6} M, y 10^{-6} M de la sal TCNQ_{mix} , ya que las películas presentan un comportamiento electroquímico diferente dependiendo del contraión que incorpora. Asimismo, se muestra la repuesta electroquímica del viológeno en disolución orgánica y en un “cast” (preparado por la deposición de unas gotas de la disolución de viológeno sobre un ITO y tras esperar el tiempo necesario hasta que el disolvente se evapora completamente) a efectos comparativos. La tabla IV.16 reúne los datos electroquímicos de las distintas películas LB y la figura IV.78 los voltamperogramas obtenidos para las mismas.

Tabla IV.16. Comportamiento electroquímico de las películas LB de viológeno sobre distintas subfases y del viológeno en disolución orgánica (los potenciales están referidos al electrodo $Ag/AgCl_{(sat)}$ a efectos comparativos aunque los valores reales obtenidos vs. ferroceno son -149, -457, y -980 mV) y en el “cast”. Todos los voltamperogramas, excepto el obtenido en disolución (para el que se ha utilizado tetrafluoroborato tetrabutilamonio), se han registrado usando como electrolito $KClO_4$ 0.1 M. $E_1^{0'}$ y $E_2^{0'}$ se calculan como el valor medio entre los potenciales catódico y anódico registrados a 200 mV/s. π representa la presión superficial de transferencia, que es más baja cuando la subfase es $KClO_4$ debido a que en este caso la monocapa presenta un “overshoot” a 20 mN/m.

	Desdoblamiento del primer pico	$E_1^{0'}$ (mV)	$E_2^{0'}$ (mV)	Γ_c / Γ_a
Disolución orgánica	Sí	-351 -659	-1182	1
“Cast film”	Un pre-pico pequeño	-445	No se observa	0.8
Película LB: 1 capa Subfase: Agua pura $\pi = 30$ mN/m	Sí	-254 -429	-840	2.1
Película LB: 1 capa Subfase: $KClO_4$ 0.1 M $\pi = 15$ mN/m (antes del “overshoot”)	Un pre-pico muy pequeño	-335	-696	1.4
Película LB: 1 capa Subfase: LiTCNQ 10^{-6} M $\pi = 30$ mN/m	No	-460	-894	1
Película LB: 1 capa Subfase: TCNQmix 10^{-6} M $\pi = 30$ mN/m	No	-525	-984	1

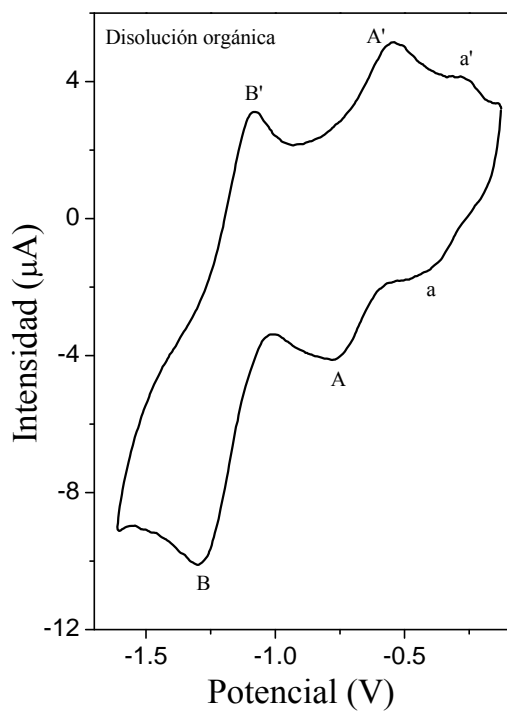
Como puede observarse las diferencias más relevantes son:

i) El desdoblamiento del primer pico catódico en películas transferidas a una presión superficial elevada cuando se usa como subfase agua pura (figura IV.78.c) y en películas transferidas una vez se ha superado el “overshoot”, independientemente del contraíón incorporado (como ejemplo se muestra en la figura IV.78.f el voltamperograma de una película híbrida viológeno/TCNQ_{mix} transferida después del

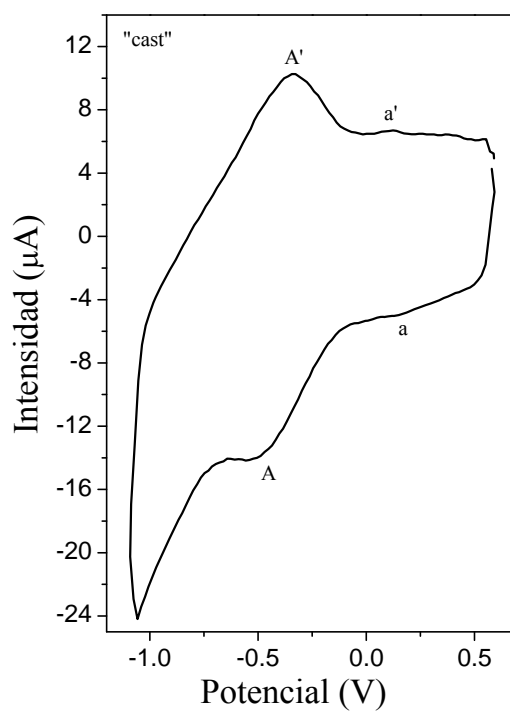
“overshoot”). El voltamperograma obtenido para el viológeno en disolución orgánica también muestra un pre-pico y un post-pico (a y a' en figura IV.78.a), mientras que apenas se observa en el “cast” (figura IV.78.b). Además, el voltamperograma del “cast” sólo muestra un proceso redox cuyo pico (A y A') es muy ancho y difiere mucho del obtenido con las películas LB.

ii) Los potenciales formales más negativos se obtienen cuando la subfase utilizada es la sal de TCNQ_{mix} 10⁻⁶ M. Según nuestros datos, el valor del potencial redox obtenido es el más negativo que se ha encontrado para este tipo de viológenos ordenados en películas LB. Si bien, Fernández y col.¹¹¹ han publicado recientemente un trabajo donde el valor del primer potencial de reducción del dibromuro de 1,1'-dioctadecil-4,4'-bipiridina es de -0.600 V; esta película fue preparada por autoensamblaje en un electrodo de Ag, los voltamperogramas fueron registrados a 50 mV/s y se usó como electrolito una disolución 0.2 M en NaClO₄. El potencial catódico es de -0.390 V, por lo que el potencial formal en estas condiciones es de 0.495 V.

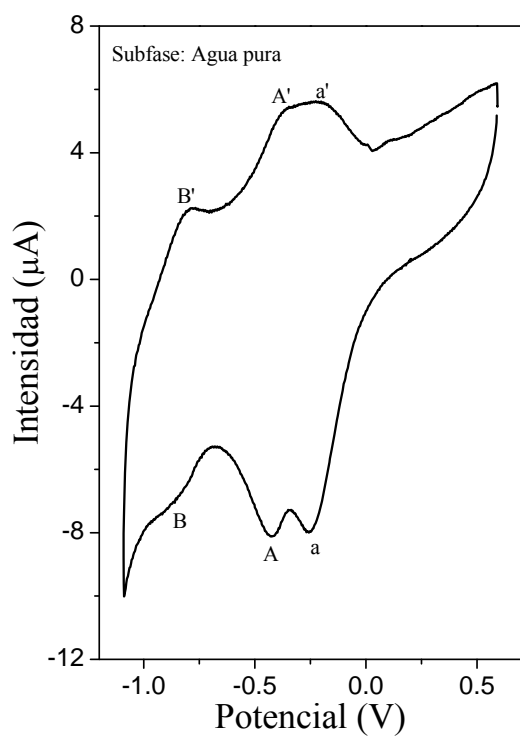
iii) La relación Γ_c/Γ_a tiende a 1 a medida que aumenta el tamaño del contraión y cuando éste es un anión orgánico.



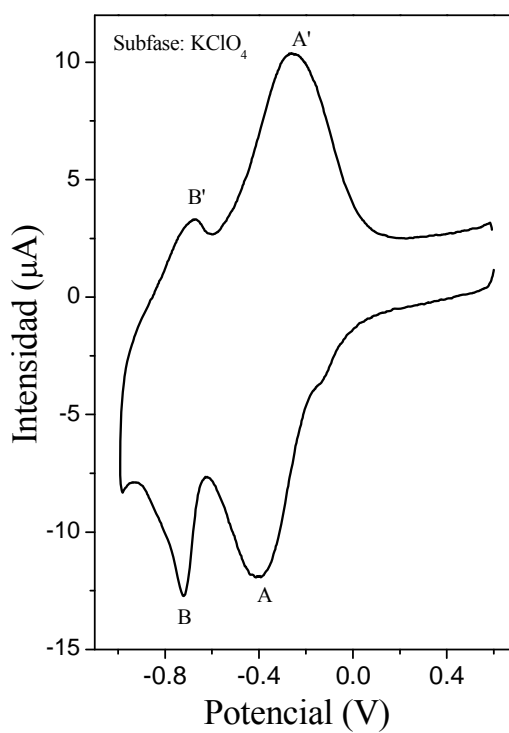
(a)



(b)



(c)



(d)

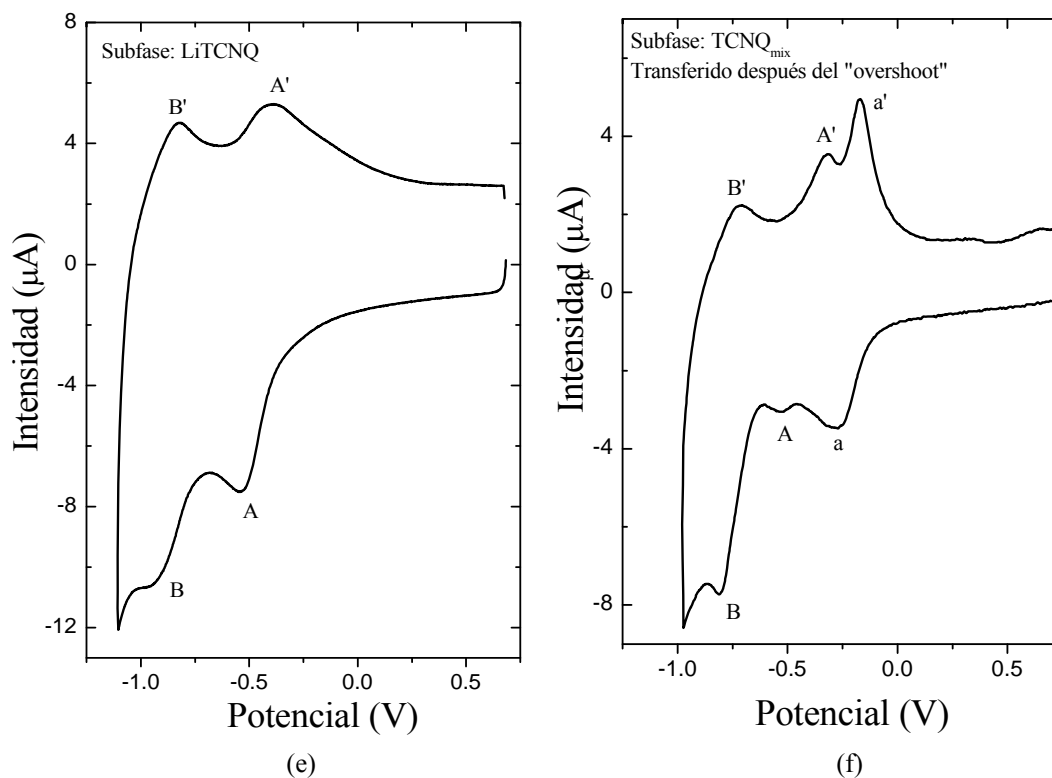


Figura IV.78. Voltamperogramas de películas LB de viológeno usando las subfases indicadas en cada figura (para la subfase $TCNQ_{mix}$ la película se ha transferido después del “overshoot”) y de viológeno en disolución orgánica y en “cast film” todos ellos a 200 mV/s y utilizando como electrolito $KClO_4$ 0.1 M (excepto el (a) donde se ha utilizado tetrafluoroborato de tetrabutilamonio).

En las siguientes líneas vamos a intentar explicar el diferente comportamiento electroquímico mostrado por el viológeno en películas LB, en disolución orgánica y en un “cast”. Para interpretar este comportamiento debemos tener en cuenta la participación de una serie de factores:

i) La interacción de los aniones presentes en la disolución o en la película con la superficie electródica causa una modificación del nivel de Fermi de la superficie del electrodo y, teniendo en cuenta que las energías de equilibrio se miden respecto a este nivel de energía, la respuesta electroquímica se verá alterada por la presencia de dichos aniones ¹¹². Este hecho es más acusado cuando tienen lugar procesos de adsorción.

ii) La gran facilidad que poseen los viológenos para asociarse puede dar lugar a diferentes complejos con los aniones presentes, complicando los voltamperogramas y su interpretación^{113, 114}.

iii) Las consideraciones energéticas específicas a un proceso de transferencia de carga no dependen solamente de la naturaleza de la disolución-interfase electródica sino también de la composición química de las especies que sufren la transferencia electrónica¹⁷.

iv) El grado de ordenación, la estructura, y la arquitectura de la película poseen una gran influencia en el comportamiento electroquímico de las especies inmovilizadas en el electrodo^{15, 19, 39, 72, 80, 83, 115}.

El especial comportamiento electroquímico de las películas híbridas viológeno/TCNQ puede atribuirse a las razones dadas en los puntos i) y iii), como consecuencia de la presencia de moléculas de TCNQ en la superficie electrónica y, de este modo, a una diferente distribución de las moléculas activas en la superficie. No obstante, también hay que tener en cuenta el punto ii), esto es, la posibilidad de que se forme un complejo de transferencia de carga que haga que la respuesta electroquímica de la especie V^{2+} sea diferente.

El desdoblamiento del primer pico de reducción podría atribuirse a la formación de dímeros del catión radical y, como el dímero es más estable que el correspondiente monómero radical, el valor de la energía Gibbs será menor para los procesos en los que intervienen los dímeros por lo que, el potencial redox del sistema en el que intervengan éstos será menor que para aquéllos en los que no^{86, 87}. Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos, parece ser que las películas formadas cuando la subfase es agua pura y transferidas a presiones superficiales elevadas tienen una arquitectura que permite la formación de dímeros, debe ocurrir una situación similar una vez se ha superado el “overshoot”. Para estas

películas LB colapsadas la geometría necesaria para formar los dímeros es más favorable. Sin embargo, un aumento en el tamaño del contraión y la penetración de éstos en la monocapa, como ya se ha demostrado a lo largo de este trabajo, hace que las moléculas de viológeno se encuentren lo suficientemente alejadas unas de otras y no puede tener lugar la formación de los dímeros. El potencial redox es más negativo a medida que aumenta el tamaño y el carácter orgánico del contraión ($\text{OH}^- < \text{ClO}_4^- < \text{TCNQ}^- < (\text{TCNQ})_2^-$) lo que indica que un contraión más pequeño facilita la formación de dímeros ya que las moléculas de viológeno están más compactas en la monocapa, por lo que pueden asociarse más fácilmente.

El hecho de que la relación Γ_c/Γ_a sea mayor que 1 para el primer pico de reducción en películas LB conteniendo viológeno ha sido atribuido previamente a la presencia de oxígeno, disuelto en la esfera de hidratación que acompaña al contraión¹⁹, difícil de eliminar durante el proceso de desgasificación de la celda electroquímica. Así, cuando se usa como subfase agua pura, el anión mayoritario es el anión OH^- y, por lo tanto, el que se incorporará como contraión a la monocapa ionizada de viológeno, formada en la interfase aire-agua durante el proceso de transferencia para mantener la electroneutralidad del sistema. Mientras que el anión mayoritario en la subfase, y de esta forma el incorporado a la película LB, es el anión ClO_4^- , el anión radical TCNQ^- o el anión $(\text{TCNQ})_2^-$ si la subfase usada es una disolución acuosa de KClO_4 , una disolución de LiTCNQ o una de TCNQ_{mix} , respectivamente. Dado que hay una diferencia considerable en el tamaño y naturaleza de estos aniones, el tamaño de la esfera de hidratación que acompaña a los mismos variará de unos a otros. Así, el anión OH^- , al ser un ión muy pequeño, irá acompañado por una gran esfera de hidratación por lo que la cantidad de agua incorporada a la película LB será mayor que la incorporada cuando el anión es ClO_4^- y, a su vez, la cantidad de agua incorporada con este anión, mayor que cuando el

contraión es el anión radical $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ o el $(\text{TCNQ})_2^{\cdot-}$ como consecuencia del mayor tamaño de estos aniones. El agua de la esfera de hidratación probablemente contiene oxígeno disuelto y, dado el efecto catalítico de las moléculas de viológeno en la reducción del oxígeno, la presencia de éste dará lugar a un ensanchamiento del pico debido a que, tan pronto como se forma el radical monocatiónico V^+ , rápidamente reacciona con el oxígeno existente oxidándose nuevamente y, de este modo, posibilita que el dicatión formado pueda ser reducido de nuevo.

IV.4. Recapitulación

En la tabla IV.17 se muestran los resultados más relevantes obtenidos en el estudio de monocapas y películas LB de viológeno.

A lo largo de este capítulo se ha puesto de manifiesto la influencia de la composición de la subfase en la estructura final de las películas y en sus propiedades. Este último hecho es de gran importancia a la hora de su aplicación. Así, hemos visto como las películas LB de viológeno preparadas sobre agua pura presentan potenciales redox considerablemente más bajos que las películas preparadas sobre una subfase acuosa de LiTCNQ y éstas, más bajos que los obtenidos sobre una subfase acuosa de TCNQ_{mix} . Por ello, estas últimas pueden ser especialmente útiles a la hora de preparar electrodos modificados que podrían ser apropiados para la reducción electrocatalítica de sustancias con potenciales relativamente negativos como purinas, olefinas, acrilonitrilos, artemisinas, disulfidas, etc¹¹⁶⁻¹²⁰.

Tabla IV.17. Resumen de las propiedades de las monocapas y de las películas LB formadas por el viológeno y preparadas con diferentes subfases.

	Subfase	Área por molécula en Å ² a 30 mN/m	Penetración de iones en la monocapa formada	Estabilidad	Homogeneidad
Monocapa	Agua	115	--	Buena	Buena
	LiTCNQ 10 ⁻⁶ M	145	Si	Buena	Buena
	LiTCNQ 2·10 ⁻⁶ M	156	Si	Escasa	Regular
	TCNQ _{mix} 10 ⁻⁶ M	155	Si	Buena	Buena
	TCNQ _{mix} 2·10 ⁻⁶ M	185	Si	Escasa	Regular

	Subfase	τ Tipo de deposición	Disposición molecular	Morfología
Películas LB	Agua	0.9 Tipo Z	<ul style="list-style-type: none"> •Agregados de tipo M o ausencia de éstos. •Importante grado de orden conformacional. •Empaquetamiento ortorrómbico. •Ausencia banda TC. 	Homogénea
	LiTCNQ 10 ⁻⁶ M	1 Tipo Y	<ul style="list-style-type: none"> •Agregados de tipo M o ausencia de éstos. •Agregados J para película transferida después colapso •Incorporación de TCNQ⁻ a la película LB. •Presencia banda TC. •Importante grado de orden conformacional. •Empaquetamiento ortorrómbico. •Simetría D_{2h} para los anillos del grupo biperidil. 	Homogénea aunque con cierta presencia de dominios
	TCNQ _{mix} 10 ⁻⁶ M	1 Tipo Y	<ul style="list-style-type: none"> •Agregados de tipo H. •Incorporación TCNQ_{mix} a la película LB. •Presencia banda TC. •Importante grado de orden conformacional. •Empaquetamiento ortorrómbico. •Simetría D_{2h} para los anillos del grupo biperidil. 	Homogénea aunque con presencia de dominios y ciertas irregularidades

	Subfase	E₁^{0'} (mV) E₂^{0'} (mV)	Γ_c/Γ_a	Reversibilidad	Posibles aplicaciones
Propiedades electroquímicas	Agua	-254 y -429 -840	2.1	Sí	EMQ
	KClO ₄	-335 -696	1.4	Sí	EMQ
	LiTCNQ 10 ⁻⁶ M	-460 -894	1.0	Sí	EMQ
	TCNQ _{mix} 10 ⁻⁶ M	-525 -984	1.0	Sí	EMQ y conductores orgánicos

IV.5. Bibliografía

- 1 Goss, C. A.; Miller, C. J.; Majda, M. *J. Phys. Chem.* 92, 1937, **1988**.
- 2 Wang, X. D.; Zhang, B. W.; Bai, J. W.; Cao, Y.; Xiao, X. R.; Xu, J. M. *J. Phys. Chem.* 96, 2886, **1992**.
- 3 Ito, T.; Yamazaki, I.; Ohta, N. *Chem. Phys. Lett.* 277, 125, **1997**.
- 4 Gratzel, M. *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*. Academic Press, New York, **1983**.
- 5 Summers, L. A., *The Bipyridinium Herbicides*. Academic Press, **1980**.
- 6 Bruinink, J.; Kregting, C. G. A.; Ponjee, J. J. *J. Electrochem. Soc.* 124, 1854, **1977**.
- 7 Cotton, T. M.; Kim, J. H.; Uphaus, R. A. *Microchem. J.* 42, 44, **1990**.
- 8 Maruszewski, K.; Hreniak, A.; Czyzewski, J.; Strek, W. *Opt. Mat.* 22, 221, **2003**.
- 9 Monk, P. M. S.; Delage, F.; Vieira, S. M. C. *Electrochim. Acta* 46, 2195, **2001**.
- 10 Qian, D. J.; Nakamura, C.; Miyake, J. *Thin Solid Films* 374, 125, **2000**.
- 11 Cho, K. S.; Choi, J. W.; Lee, W. H.; Song, N. W.; Kim, D. *Thin Solid Films* 327, 373, **1998**.
- 12 Shin, D. M.; Choi, K. H.; Park, J. S.; Choi, J. S.; Kang, D. Y. *Thin Solid Films* 284, 523, **1996**.
- 13 Kamata, K.; Kawai, T.; Iyoda, T. *Langmuir* 17, 155, **2001**.
- 14 Murray, R. W. *Molecular Design of Electrode Surfaces*. Wiley & Sons, Inc., New York, **1992**.
- 15 Bard, A. J. *Integrated Chemical Systems: A Chemical Approach to Nanotechnology*. Wiley Interscience, **1994**.

- 16 Judkins, C. M.; Bohannon, E. W.; Herbig, A. K.; Powers, J. A.; Van Galen, D. A. *J. Electroanal. Chem.* 451, 39, **1998**.
- 17 Monk, P. M. S. *The viologens. Physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4'-bipyridine*. Wiley, Chichester, **1998**.
- 18 Ahuja, R. C.; Caruso, P.-L.; Möbius, D. *Thin Solid Films* 242, 195, **1994**.
- 19 Cea, P.; Lafuente, C.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *Langmuir* 14, 7306, **1998**.
- 20 Kepler, R. G.; Bierstedt, P. E.; Merrifield, R. E. *Phys. Rev. Lett.* 5, 503, **1960**.
- 21 Simon, J.; Andre, J. J. *Molecular Semiconductors*. Springer-Verlag, New York, **1985**.
- 22 Choi, J.-W.; Yung, G.-Y.; Oh, S. Y.; Lee, W. H.; Shin, D. M. *Thin Solid Films* 284-285, 876, **1996**.
- 23 Centonze, D.; Losito, I.; Malistesta, C.; Palmisano, F.; Zambonin, P. G. *J. Electroanal. Chem.* 435, 103, **1997**.
- 24 Scaboo, K. M.; Chambers, J. Q. *Electrochim. Acta* 43, 3257, **1998**.
- 25 Wooster, T. J.; Bond, A. M. *Analyst* 128, 1386, **2003**.
- 26 Sharp, M. *Anal. Chim. Acta* 85, 17, **1976**.
- 27 Yasuda, A.; Seto, J. *J. Electroanal. Chem.* 247, 193, **1988**.
- 28 Boyd, R. H.; Phillips, W. *J. Chem. Phys.* 43, 2927, **1965**.
- 29 Vandevyver, M.; Richard, J.; Barraud, A.; Ruaudel-Teixier, M.; Lequan, M. *J. Chem. Phys.* 87(11), 6754, **1987**.
- 30 Bozio, R.; Zanon, I.; Girlando, A.; Pecile, C. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II* 74, 235, **1978**.
- 31 Cho, K. S.; Nam, Y. S.; Kim, D.; Lee, W. H.; Choi, J. *Synth. Met.* 129, 157, **2002**.

-
- 32 Silverstein, R. M.; Clayton Bassler, G.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley & Sons, Inc., **1991**.
- 33 Ooashi, Y.; Sakata, T. *Bull. Chem. Soc. Japan* 46, 3330, **1973**.
- 34 Zanon, I.; Pecile, C. *J. Phys. Chem.* 87, 3657, **1983**.
- 35 Richard, J.; Vandevyver, M.; Lesieur, P.; Ruaudel-Teixier, A.; Barraud, A. J. *Chem. Phys.* 86, 2428, **1987**.
- 36 Boyd, R. H. *J. Phys. Chem.* 65, 1834, **1961**.
- 37 Gaines, G. L. *Insoluble monolayers at liquid-gas interface*. Interscience, Wiley & Sons, New York, **1966**.
- 38 Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena*. Academic Press, New York, **1963**.
- 39 Obeng, Y. S.; Founta, A.; Bard, A. J. *New J. Chem.* 16, 121, **1992**.
- 40 Shimomura, M.; Kasuga, K.; Tsukada, T. *Thin Solid Films* 210/211, 375, **1992**.
- 41 Mertesdorf, C.; Ringsdorf, H. *Liq. Cryst.* 5, 1757, **1989**.
- 42 Scoberg, D. J.; Furlong, D. N.; Drummond, C. J.; Grieser, F.; Davy, J.; Prager, R. H. *Colloid Surf.* 58, 409, **1991**.
- 43 Hui, S. W.; Yu, H. *Langmuir* 8, 2724, **1992**.
- 44 Yoshioka, Y.; Nakahara, N.; Fukuda, K. *Thin Solid Films* 133, 11, **1985**.
- 45 McFate, C.; Ward, D.; Olmsted, J. I. *Langmuir* 9, 1036, **1993**.
- 46 Cea, P.; Artigas, H.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *J. Colloid. Interf. Sci.* 243, 156, **2001**.
- 47 Cea, P.; Martín, S.; Lafuente, C.; López, M. C.; Royo, F. M. *Synth. Met.* 128, 7, **2002**.
- 48 Shapovalov, V.; Tronin, A. *Langmuir* 13, 4870, **1997**.
- 49 Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* 79, 3701, **1983**.

- 50 Orrit, M.; Möbius, D.; Lehmann, U.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* 85(9), 4966, **1986**.
- 51 Padma, P.; Kumar, T. V.; Singh, T. C. *Proc. Indian Acad. Sci.* 107, 67, **1995**.
- 52 Cea, P.; Morand, J. P.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *Langmuir* 12, 1541, **1996**.
- 53 Richard, J.; Vandevyver, M.; Lesieur, P.; Barraud, A.; Holczer, K. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 19, 2421, **1987**.
- 54 Malek, J.; Orchal, V.; Heida, B.; Zalis, S. *Chem. Phys.* 89, 361, **1984**.
- 55 Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, **1994**.
- 56 McRae, E. D.; Kasha, M. *J. Chem. Phys.* 28, 721, **1958**.
- 57 Emerson, E. S.; Conlin, M. A.; Rosenoff, A. E.; Norland, K. S.; Rodríguez, H.; Chin, D.; Bird, G. R. *J. Phys. Chem.* 71, 2396, **1967**.
- 58 Bozio, R.; Pecile, C. *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*. Alcaccer, Dordrecht, **1980**.
- 59 Tasumi, M.; Shimanouchi, T. *J. Chem. Phys.* 43, 4, 1245, **1965**.
- 60 Snyder, R. G.; Aljibury, A. L.; Strauss, H. L.; Casal, H. L.; Gough, K. M.; Murphy, W. F. *J. Chem. Phys.* 81, 5352, **1984**.
- 61 Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3559, **1987**.
- 62 Duevel, R. V.; Corn, R. M.; Liu, M. D.; Leidner, C. R. *J. Phys. Chem.* 96, 468, **1992**.
- 63 Byrd, H.; Whipps, S.; Pike, J. K.; Ma, J.; Nagler, S. E.; Talham, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 295, **1994**.
- 64 Newmann, V.; Gericke, A.; Hühnerfuss, H. *Langmuir* 11, 2206, **1995**.
- 65 Cea, P.; Lafuente, C.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *Langmuir* 12, 5881, **1996**.
- 66 Tang, X.; Schneider, P. B.; Buttry, D. A. *Langmuir* 10, 2235, **1994**.

-
- 67 Hühnerfuss, H.; Gericke, A.; Neumann, V.; Stine, K. J. *Thin Solid Films* 284, 694, **1996**.
- 68 Katayama, N.; Enomoto, S.; Sato, T.; Ozaki, Y.; Kuramoto, N. *J. Phys. Chem.* 97, 6880, **1993**.
- 69 Snyder, R. G.; Schachtschneider, J. H. *Spectrochim. Acta* 19, 85, **1963**.
- 70 Umemura, J.; Cameron, D. G.; Mantsch, H. H. *Biochim. Biophys. Acta* 606, 32, **1980**.
- 71 Sapper, H.; Cameron, D. G.; Mantsch, H. H. *Can. J. Chem.* 59, 2543, **1981**.
- 72 Fernández, A. J.; Ruiz, J. J.; Camacho, L.; Martín, M. T.; Muñoz, E. *J. Phys. Chem. B* 104, 5573, **2000**.
- 73 Hester, R. E.; Suzuki, S. J. *J. Phys. Chem.* 86, 4626, **1982**.
- 74 Bae, I. T.; Huang, H.; Yeager, E. B.; Scherson, D. A. *Langmuir* 7, 1558, **1991**.
- 75 Riegler, J. E. *Rev. Sci. Instrum.* 59, 2220, **1988**.
- 76 Riegler, J. E.; LeGrange, J. D. *Phys. Rev. Lett.* 61, 2492, **1988**.
- 77 Schwartz, D. K.; Garnaes, J.; Viswanathan, R.; Zasadzinski, J. A. N. *Science* 257, 508, **1992**.
- 78 Bordieu, L.; Ronsin, O.; Chatenay, D. *Science* 259, 798, **1993**.
- 79 Choi, J. W.; Nam, Y. S.; Choi, H. G.; Lee, W. H.; Kim, D.; Fujihira, M. *Synth. Met.* 126 (2-3), 159, **2002**.
- 80 Lee, C.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* 239, 441, **1998**.
- 81 De Long, H. C.; Buttry, D. A. *Langmuir* 8, 2491, **1992**.
- 82 Qian, D. J.; Nakamura, C.; Miyake, J. *Colloid Surf. A* 175, 93, **2000**.
- 83 Fernández, A. J.; Martín, M. T.; Ruiz, J. J.; Muñoz, E.; Camacho, L. *J. Phys. Chem. B* 102, 6799, **1998**.

- 84 Martín, S.; Cea, P.; Gascón, I.; López, M. C.; Royo, F. M. *J. Electrochem. Soc.* 149, E402, **2002**.
- 85 De Long, H. C.; Buttry, D. A. *Langmuir* 6, 1319, **1990**.
- 86 Tang, X.; Schneider, T. W.; Walker, J. W.; Buttry, D. A. *Langmuir* 12, 5921, **1996**.
- 87 Imabayashi, S. I.; Kitamura, N.; Tazuke, S.; Tokuda, K. *J. Electroanal. Chem.* 243, 143, **1988**.
- 88 Hirayama, F. *J. Chem. Phys.* 42, 3163, **1965**.
- 89 Kosower, E. M. *Free Radicals in Biology*. Academic Press, New York, **1976**.
- 90 Laviron, E. *J. Electroanal. Chem.* 1974, 395, **1974**.
- 91 Dakfuku, H.; Aoki, K.; Tokuda, K.; Matsuda, H. *J. Electroanal. Chem.* 183, 1, **1985**.
- 92 Salas, R.; Sánchez-Maestre, M.; Rodríguez-Amaro, R.; Muñoz, E.; Ruiz, J. J.; Camacho, L. *Langmuir* 11, 1791, **1995**.
- 93 Qian, D. J.; Nakamura, C.; Miyake, J. *J. Colloids Surf. A* 175, 93, **2000**.
- 94 Calcaterra, L. T.; Closs, G. L.; Miller, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 670, **1983**.
- 95 Miller, J. R.; Calcaterra, L. T.; Closs, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 3047, **1984**.
- 96 Dhindsa, A. S.; Bryce, M. R.; Lloyd, J. P.; Petty, M. C. *Thin Solid Films* 165, L97, **1988**.
- 97 Dhindsa, A. S.; Ward, R. J.; Brice, M. R.; Lvov, Y. M.; Munro, H. S.; Petty, M. C. *Synth. Met.* 35, 307, **1990**.
- 98 Goldenberg, L. M.; Cooke, G.; Pearson, C.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Thin Solid Films* 238, 280, **1994**.

-
- 99 Goldenberg, L. M.; Khodorkowsky, V. Y.; Becker, J. Y.; Lukes, P. J.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; Yarwood, J. *Chem. Mater.* 6, 1426, **1994**.
- 100 Goldenberg, L. M.; Andreu, R.; Savirón, M.; Moore, A. J.; Garín, J.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *J. Mater. Chem.* 5 (10), 1593, **1995**.
- 101 Cea, P.; Dominguez, M.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *J. Colloid Interf. Sci.* 237, 112, **2001**.
- 102 Liu, M. D.; Leidner, C. R.; Facci, J. S. *J. Phys. Chem.* 96, 2804, **1992**.
- 103 Goldenberg, L. M. *Russ. Chem. Rev.* 66, 1033, **1997**.
- 104 Hausser, K. H.; Murrell, J. N. *J. Chem. Phys.* 27, 500, **1957**.
- 105 John, S. A.; Kasahara, H.; Okajima, T.; Tokuda, K.; Ohsaka, T. *J. Electroanal. Chem.* 436, 267, **1997**.
- 106 Untereker, D. F.; Bruckenstein, S. *Anal. Chem.* 44, 1009, **1972**.
- 107 Martín, S.; Cea, P.; Lafuente, C.; Royo, F. M.; López, M. C. *Surf. Sci.* 563, 27, **2004**.
- 108 Chappell, J. S.; Bloch, A. N.; Bryden, W. A.; Maxfield, M.; Poehler, T. O.; Cowan, D. O. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 2442, **1981**.
- 109 Jacobsen, C. S.; Johannsen, I.; Bechgaard, K.; Barraud, A.; Holezer, K. *Phys. Rev. Lett.* 53, 194, **1986**.
- 110 Martín, S.; Villares, A.; Haro, M.; López, M. C.; Cea, P. *J. Electroanal. Chem.* 578, 203, **2005**.
- 111 Fernández, A.; Innocenti, M.; Guidelli, R. *J. Electroanal. Chem.* 532, 237, **2002**.
- 112 Tan, M. X.; Kenyon, C. N.; Ruger, O.; Lewis, N. S. *J. Chem. Phys. B* 101, 2840, **1997**.
- 113 Van Dam, H. T.; Ponjee, J. J. *J. Electrochem. Soc.* 121, 1555, **1974**.
- 114 Jasinski, R. J. *J. Electrochem. Soc.* 124, 637, **1977**.

- 115 Lee, C. W.; Bard, A. J. *Chem. Phys. Letters* 170, 57, **1990**.
- 116 Baizer, M. M.; Lund, H. *Organic Electrochemistry*. Marcel Dekker, New York, **1983**.
- 117 Berg, H. *Comprehensive Treatise on Electrochemistry*. Plenum, New York, **1985**.
- 118 Dryhurst, C. *Electrochemistry of Biological Molecules*. Academic Press, New York, **1977**.
- 119 Wagenknecht, J. H. *J. Chem. Educ.* 60, 271, **1983**.
- 120 Klayman, D. L. *Science* 128, 1049, **1985**.

Capítulo V:

Estudio de monocapas y películas LB mixtas DOCANS/BA

*“Las dificultades están hechas
para estimular y no para quitar
el ánimo”*

William E. Channing

Estudio de monocapas y películas LB mixtas DOCANS/BA

V.1. Introducción

Los materiales que poseen propiedades de óptica no lineal son aquellos en los que la acción de un campo eléctrico de intensidad elevada provoca desplazamientos de la nube electrónica de los átomos que lo componen, esto es, la inducción de dipolos no proporcionales al campo, independientemente de los que existen en la molécula.

Estos materiales con propiedades de ONL son objeto de estudio en la actualidad debido a que dicho fenómeno es la base para el procesamiento y almacenamiento óptico de datos e imágenes¹ y, por lo tanto, la producción, el conocimiento y control de este tipo de materiales son fundamentales en el desarrollo de futuras generaciones de sistemas de comunicación y computadoras^{2,3}.

Los derivados del estilbena son unos de los muchos materiales orgánicos que presentan potenciales aplicaciones en ONL dado que, gracias a que poseen un sistema conjugado π , a la planaridad de los anillos aromáticos y a que pueden ser sustituidos por donadores y aceptores de electrones⁴⁻⁷, permiten que se origine el efecto “push-pull” tan importante en la generación de segundos armónicos⁸⁻¹⁵ a la vez que exhiben buenos valores de hiperpolarizabilidad β ¹⁶⁻¹⁸. Asimismo, poseen un fuerte efecto electrocrómico o desplazamiento de la energía de transición electrónica en el UV-vis cuando la molécula es expuesta a un campo eléctrico externo¹⁹.

La ordenación de estas sustancias en películas LB puede resultar muy beneficiosa a la hora de potenciar las posibles aplicaciones de estos materiales en ONL debido a que esta técnica permite obtener estructuras no centrosimétricas (condición indispensable para la generación de segundos armónicos: SHG), y una mayor densidad y una mejor orientación de los cromóforos²⁰⁻²².

Por otro lado, es de sobras conocido que la agregación es un fenómeno general para una gran variedad de compuestos aromáticos²³⁻²⁵, y que las películas LB de estos compuestos facilitan esa agregación ya que dan lugar a empaquetamientos compactos y con una orientación favorable de los cromóforos, esto es debido a que se producen fuertes interacciones entre los sistemas π de las moléculas²⁶⁻²⁸. La organización de estilbenos anfifílicos en películas LB hace que éstos tiendan a formar agregados y, más concretamente, agregados H, ya que ésta agregación es la asociación preferencial del cromóforo estilbena^{29, 30}. Además, tal agregación lejos de ser una limitación para sus propiedades de ONL, constituye una importante característica que favorece este comportamiento^{31, 32}.

En los siguientes apartados se expone el trabajo experimental realizado, que se estructura en los siguientes pasos:

1.- Preparación de las monocapas en la interfase aire-agua del derivado del estilbena y de las monocapas mixtas de éste y un ácido graso registrando las isotermas de compresión π -A.

2.- Caracterización de las monocapas mediante la técnica de microscopia de ángulo Brewster.

3.-Transferencia de las monocapas a sustratos sólidos obteniéndose las correspondientes **películas de Langmuir-Blodgett**.

4.- Caracterización de las películas LB por espectroscopia UV-vis e IR, microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM).

V.2. Monocapas y películas LB mixtas DOCANS/BA

V.2.1. Presentación de la molécula

Se ha seleccionado un derivado comercial del estilbena, 4-dioctadecilamino-4'-nitroestilbena (DOCANS), suministrado por Aldrich. La figura V.1 muestra la estructura del mismo.

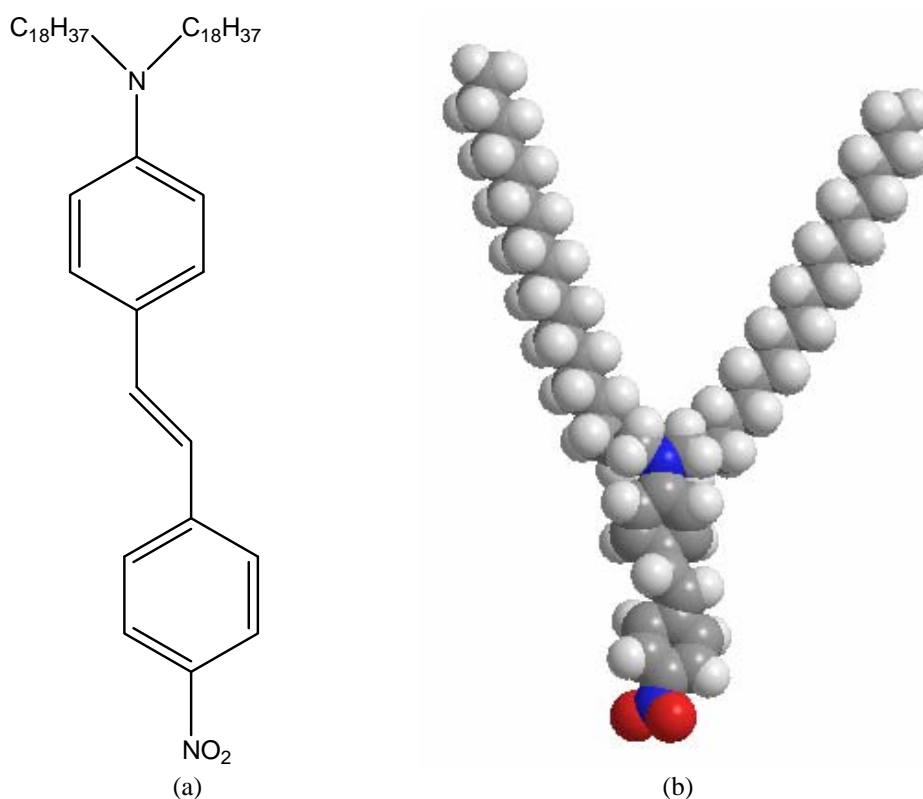


Figura V.1. 4-Dioctadecilamino-4'-nitroestilbena en (a) 2D y (b) 3D, que abreviaremos con las siglas DOCANS.

Puesto que esta molécula es semianfifílica por poseer dos largas cadenas alifáticas (parte hidrofóbica) y un grupo nitro que presenta una cierta polaridad (parte hidrofílica) es, a priori, un buen candidato para la formación de monocapas en la interfase aire-agua y la posterior obtención de películas LB. Además, la incorporación tanto de un grupo dador (amina) como de un grupo aceptor (nitro) al cromóforo estilbena hacen que estos compuestos exhiban una mayor respuesta óptica.

Dado que los nitroestilbenos poseen una fuerte tendencia a agregarse, antes de abordar el tratamiento de las monocapas formadas en la interfase aire-agua y las películas LB, se determinará en que rango de concentraciones se cumple la ley de Lambert-Beer ($A=\epsilon \cdot c \cdot l$, donde A es la absorbancia, ϵ la absorptividad molar expresada en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, c es la concentración en $mol \cdot L^{-1}$ y l el espesor de la cubeta de cuarzo en cm, es decir, el recorrido de la luz UV-vis en la muestra), esto es, si existen o no agregados de DOCANS en disolución. La figura V.2 muestra la absorbancia a longitud de onda fija (457 y 309 nm) en función de la concentración de la disolución. La relación lineal obtenida indica el cumplimiento de dicha ley, por lo que, en principio, no existen agregados en el rango de concentraciones considerado. La ausencia de agregados en la disolución es fundamental para que la monocapa obtenida en la interfase aire-agua sea el resultado del comportamiento de las moléculas aisladas o, en su caso, de los agregados formados en la propia interfase y no el de los agregados pre-existentes en la disolución.

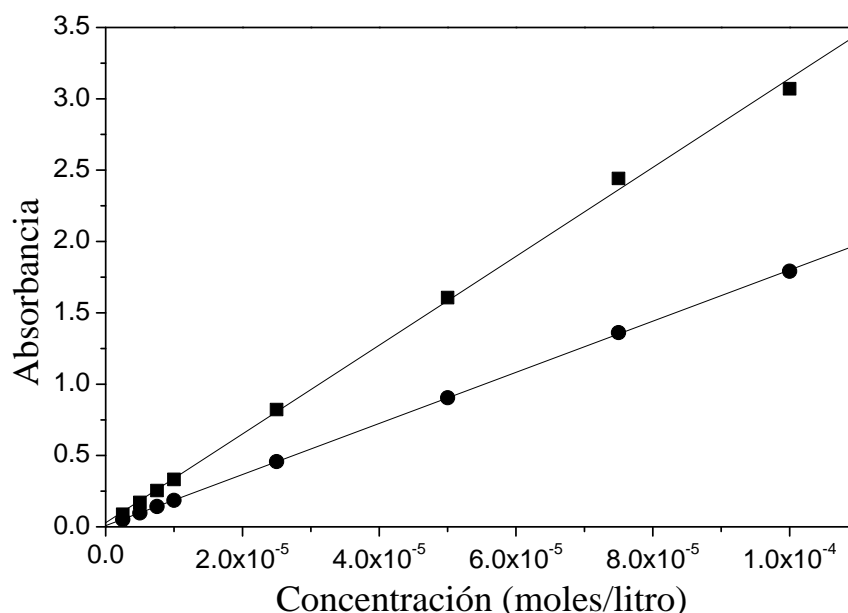


Figura V.2. Absorbancia (A) del DOCANS a (●) 309 nm y (■) 457 nm frente a la concentración (c). El ajuste por mínimos cuadrados de los valores experimentales da las rectas $A = 0.00849 + 17909c$, $r=0.999$; $A = 0.02801 + 31134c$, $r=0.999$, respectivamente. Los valores de la absorptividad molar son, por lo tanto, $17909 L mol^{-1} cm^{-1}$ para $\lambda=309 nm$ y $31134 L mol^{-1} cm^{-1}$ para $\lambda=457 nm$.

V.2.2. Monocapas de DOCANS y monocapas mixtas DOCANS/BA

Para formar las monocapas de Langmuir, tanto del DOCANS puro como de las mezclas DOCANS/BA (BA son la siglas utilizadas para denominar al ácido behénico) en distintas proporciones, se dispersaron en todos los casos 1.2 mL de disoluciones 10^{-4} M. La velocidad de compresión fue de $1 \text{ \AA}^2/\text{molécula}\cdot\text{min}$.

V.2.2.1. Isotermas presión superficial-área por molécula (π -A)

En la figura V.3 se muestran las isotermas correspondientes a las monocapas puras y mixtas del DOCANS con el BA en distintas proporciones 1: n (siendo n el número de moléculas de BA por molécula de DOCANS), a 20°C .

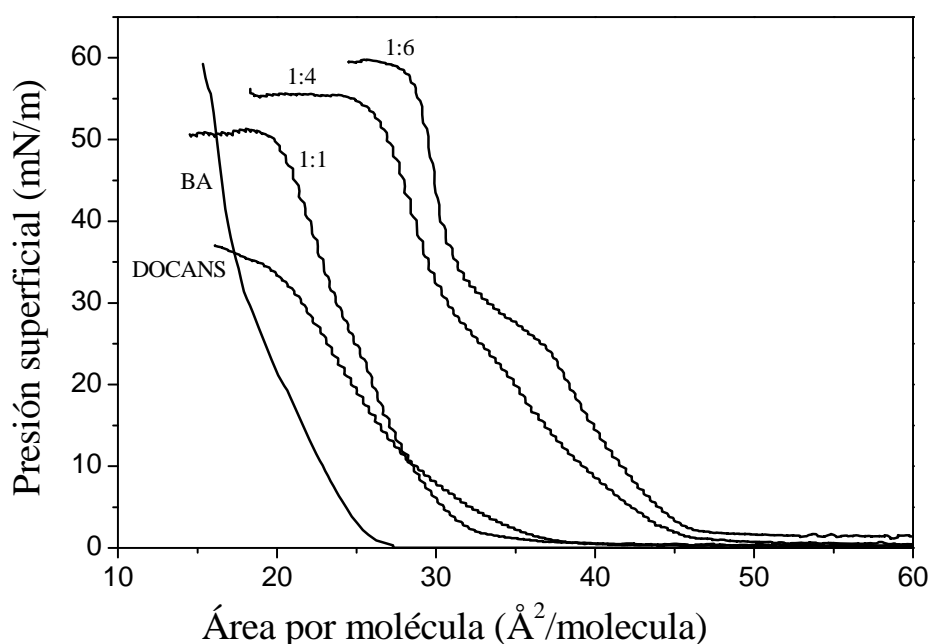


Figura V.3. Isotermas presión superficial vs. área por molécula de DOCANS, BA y mezclas DOCANS + n BA en las proporciones indicadas, a 20°C .

Como puede observarse en la figura V.3 la dispersión de una disolución de DOCANS puro sobre la interfase aire-agua y su posterior compresión hasta alcanzar presiones superficiales elevadas da lugar a valores de área por molécula ligeramente

menores que el obtenido para la sección transversal teórica del 4-dimetilamino-4'-nitroestilbano (25 \AA^2)⁵ y mucho menores que el área del 4-dioctadecilamino-4'-nitroestilbano (95 \AA^2 según el modelo de simulación Chem-3D). Además, como veremos seguidamente, las imágenes tomadas con el microscopio de ángulo Brewster muestran claramente la formación de cristales del derivado de nitroestilbano en la interfase aire-agua. Estos resultados indican que se producen agregados y/o multicapas de DOCANS y que, por lo tanto, no tiene lugar la formación de una verdadera monocapa en la interfase aire-agua. Por lo que, si se quiere obtener verdaderas monocapas (de espesor monomolecular) a fin de poder transferirlas a un sustrato sólido y, de este modo, obtener películas LB de un espesor perfectamente conocido, será necesario evitar, en la mayor medida posible, la agregación de las moléculas de DOCANS. Para ello, se ha mezclado el derivado del estilbano, en distintas proporciones, con una sustancia anfifílica que favorece la formación de verdaderas monocapas en la interfase aire-agua ya que evita la agregación, esto es, disminuye la formación de los microcristales y, por lo tanto, logra obtener en la interfase aire-agua una película de espesor monomolecular. La molécula utilizada para este fin ha sido el ácido behénico ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-COOH}$). Este ácido graso ha sido ampliamente estudiado desde los inicios del desarrollo de la técnica LB y se sabe que da lugar a la formación de monocapas estables, que pueden transferirse a un sustrato sólido con relaciones de transferencia muy próximas a la unidad, dando lugar a películas LB perfectamente homogéneas, con una arquitectura constante y un alto grado de orden molecular en las cadenas alquílicas³³.

Las isotermas de compresión de las mezclas DOCANS/BA en distintas proporciones (figura V.3) muestran una región donde la presión superficial no varía a medida que se comprime la monocapa (fase gas). Seguidamente, se produce un incremento de la presión superficial hasta que aparece un cambio de pendiente en la

isoterma en torno a 25 mN/m, más acusado cuanto mayor es la concentración de BA en la mezcla. Este cambio de pendiente se asocia a una reestructuración o reorganización de las moléculas en la monocapa³⁴⁻³⁸. A continuación, la presión superficial continúa incrementándose hasta alcanzar el colapso. Al aumentar la concentración de nitroestilbena en la monocapa mixta, las isothermas π -A conservan prácticamente el mismo trazado, pero el área por molécula y la presión de colapso decrecen. Este resultado parece indicar que el ácido behénico disminuye la formación de microcristales de DOCANS en la interfase aire-agua, esto es, que a medida que aumenta la fracción molar de BA en la mezcla la película formada en la interfase aire-agua va adquiriendo un carácter monomolecular. Si suponemos áreas aditivas, el área por molécula obtenida para el DOCANS aumenta a medida que se incrementa la fracción molar de BA e incluso es mayor que el calculado teóricamente (95 \AA^2) cuando la proporción de BA en la mezcla es 6 veces superior a la de DOCANS lo que corrobora la idea de que un aumento de la proporción de ácido behénico en la mezcla dificulta la formación de microcristales de DOCANS. La tabla V.1 recoge estos resultados.

Tabla V.1. Área por molécula para el DOCANS calculada a 40 mN/m y teniendo en cuenta que el área por molécula del ácido behénico es 20 \AA^2 .

Proporción de la mezcla DOCANS:nBA	Área por molécula total (\AA^2)	Área por molécula para el DOCANS (\AA^2)
1:1	28.5	37.0
1:4	35.1	95.5
1:6	35.2	126.4

La expansión de las isothermas a medida que aumenta la proporción de BA en la mezcla sugiere una miscibilidad total o parcial de los componentes en la mezcla. Asimismo, el hecho de que disminuya la presión de colapso (teniendo en cuenta que este valor para el DOCANS puro y para la mezcla 1:1 no se corresponde al de una

verdadera monocapa ya que en estos casos tiene lugar la formación de microcristales) a medida que se incrementa la fracción molar de nitroestilbena en la mezcla (figura V.4) también sugiere que los componentes son parcialmente miscibles o totalmente miscibles³⁹⁻⁴³.

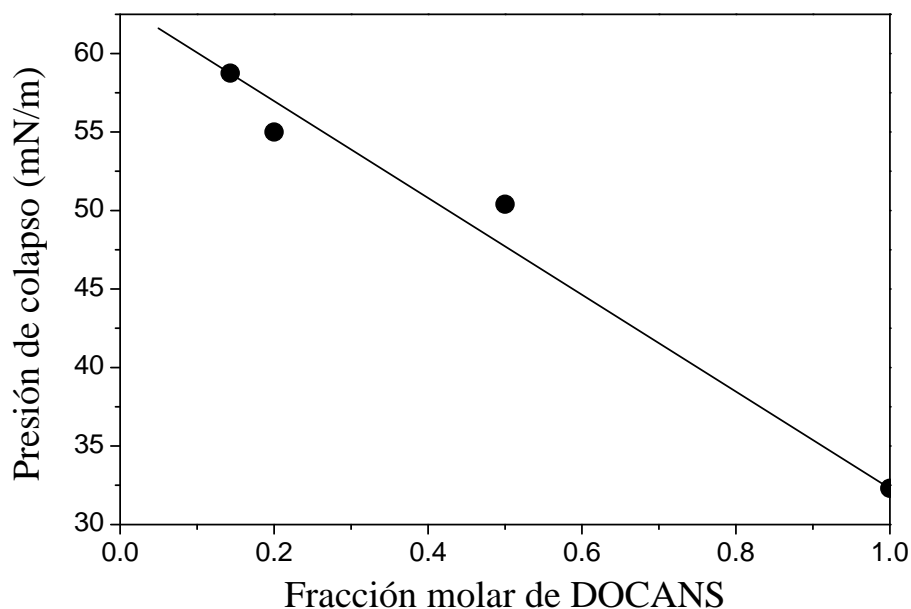


Figura V.4. Presión de colapso vs. fracción molar de DOCANS para las diferentes monocapas mixtas formadas en la interfase aire-agua y para el DOCANS puro.

Un estudio de la estabilidad de estas películas en la interfase aire-agua indica que las películas son tanto más estables cuanto mayor es la proporción de BA.

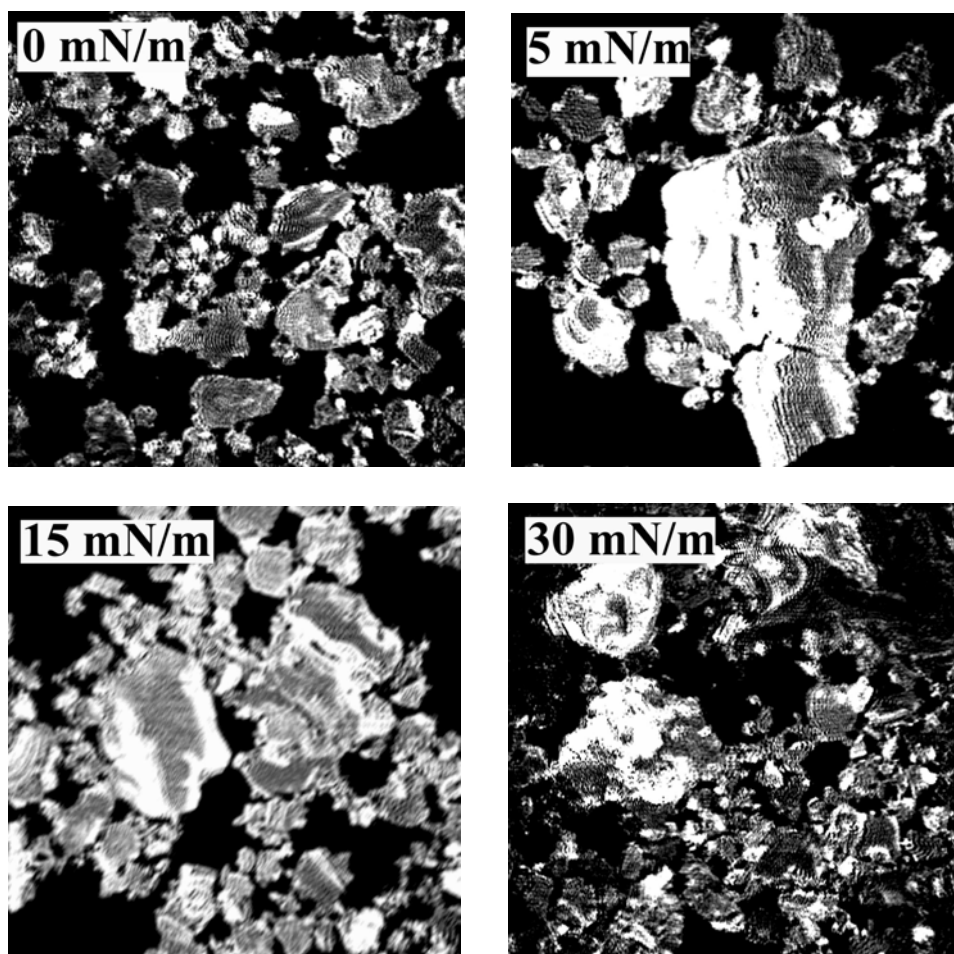
V.2.2.2. Microscopia de ángulo Brewster (mini-BAM)

La formación de las monocapas puras y mixtas durante la compresión se ha observado por microscopia de ángulo Brewster (mini-BAM).

Las imágenes tomadas con el microscopio revelan la existencia de microcristales cuando la presión superficial es baja que van aumentando en tamaño y número a medida que la concentración superficial de DOCANS aumenta. Asimismo, se observa que durante la descompresión de las monocapas “las islas” compuestas por

microcristales de DOCANS cambian de disposición pero no desaparecen (figura V.5).

La adición de BA hasta obtener una proporción 1:1 en la mezcla (figura V.6) conduce a imágenes muy similares a las de la película de DOCANS puro indicando que esta proporción de BA es poco efectiva a la hora de evitar la formación de microcristales de DOCANS.



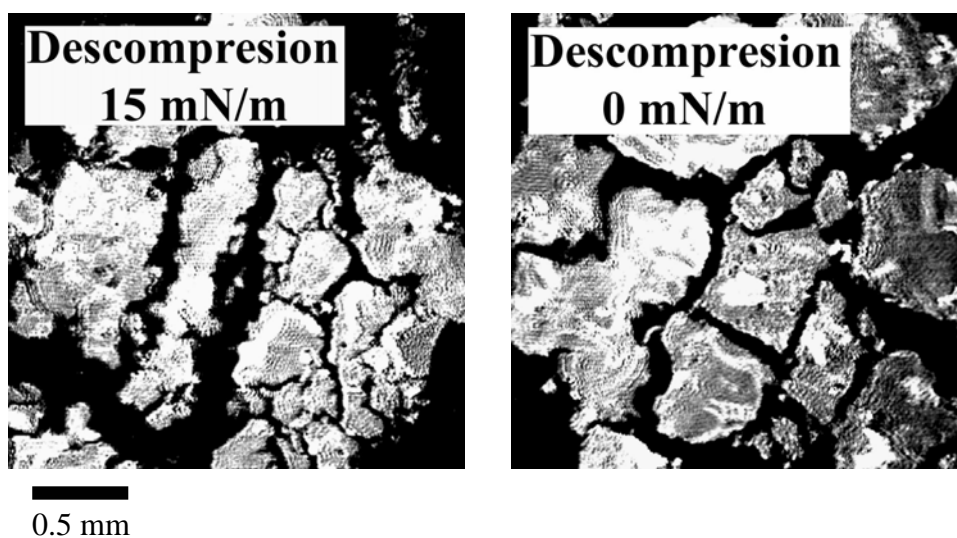


Figura V.5. Imágenes BAM de una película de DOCANS puro en la interfase aire-agua a las presiones superficiales indicadas.

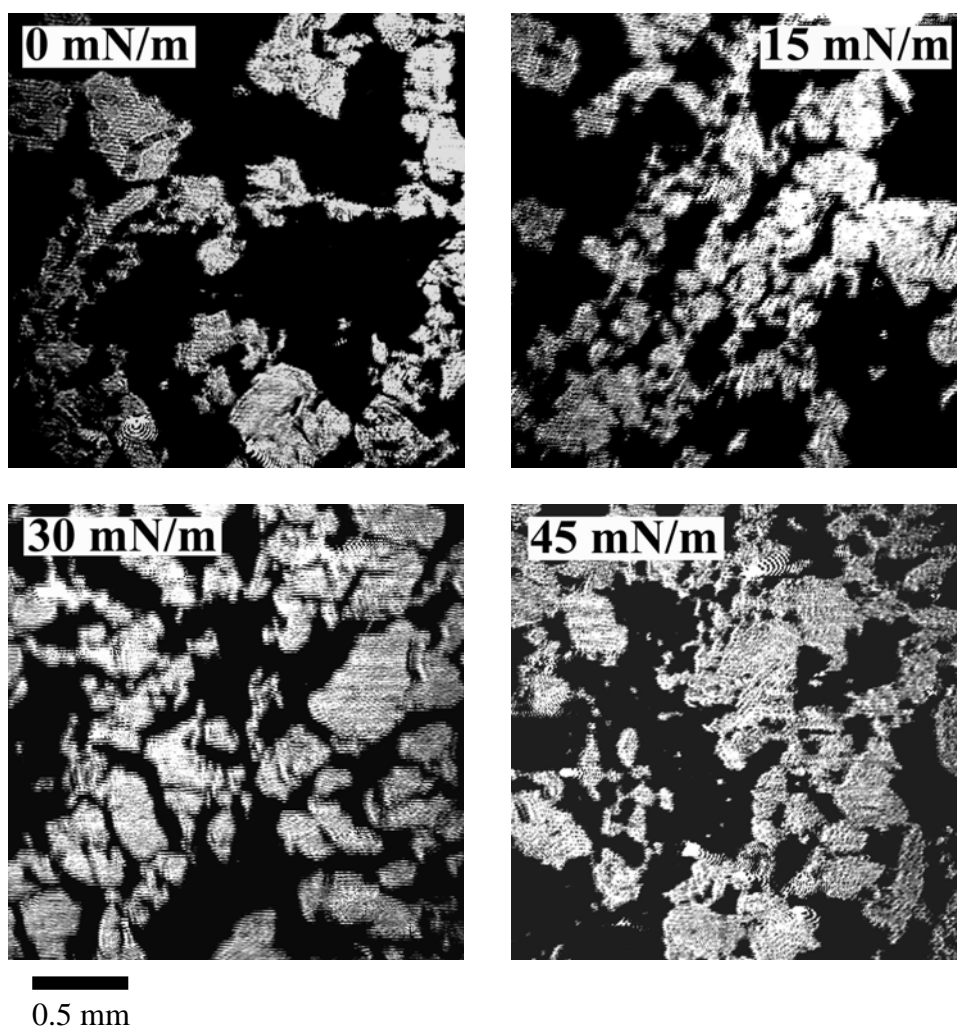


Figura V.6. Imágenes BAM de la mezcla DOCANS/BA en proporción 1:1 a las presiones superficiales indicadas.

Las imágenes tomadas con el microscopio de ángulo Brewster en monocapas en las que la proporción DOCANS/BA es 1:4 (figura V.7) muestran la presencia de una película más homogénea y similar a la que se obtiene cuando se dispersa ácido behénico. Asimismo, durante el proceso de compresión las imágenes tienen un aspecto distinto a las de DOCANS puro y DOCANS/BA 1:1.

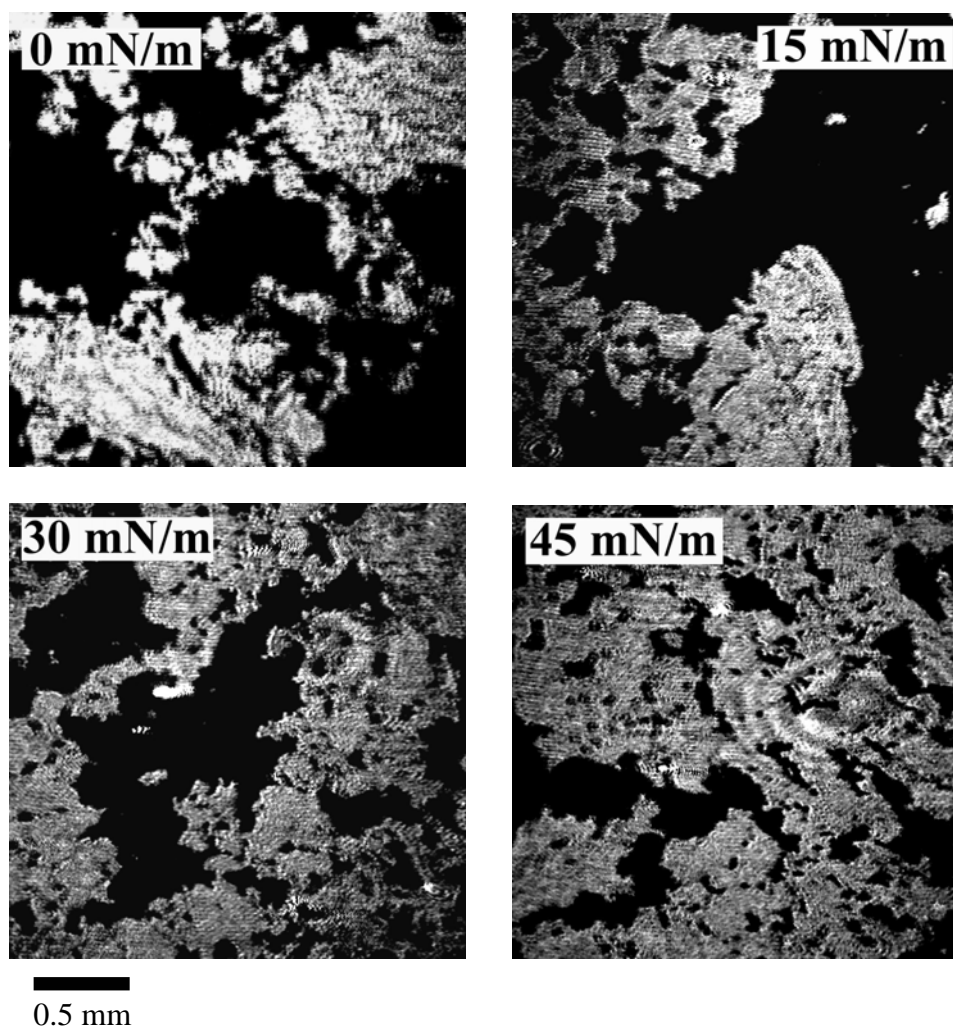


Figura V.7. Imágenes BAM de la mezcla DOCANS/BA en proporción 1:4 a las presiones superficiales indicadas.

Finalmente, las imágenes mostradas en la figura V.8 (DOCANS/BA en la proporción 1:6) siguen la tendencia mostrada hasta ahora. Así, al aumentar la proporción de BA en la mezcla se observa una superficie más homogénea, casi

totalmente recubierta a presiones superficiales elevadas y en la que han desaparecido los microcristales.

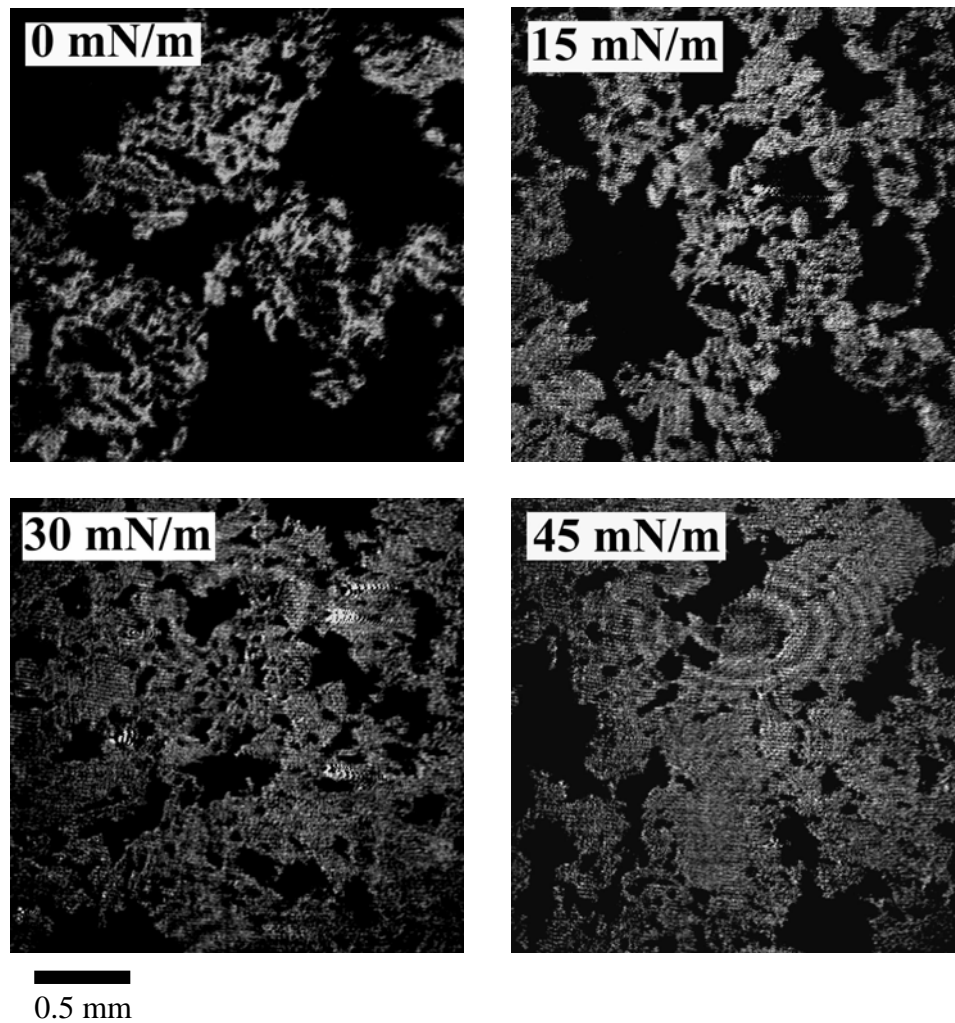


Figura V.8. Imágenes BAM de la mezcla DOCANS/BA 1:6 a las presiones superficiales indicadas.

A efectos comparativos se muestra en la figura V.9 la secuencia de compresión del ácido behénico analizada mediante esta técnica de caracterización.

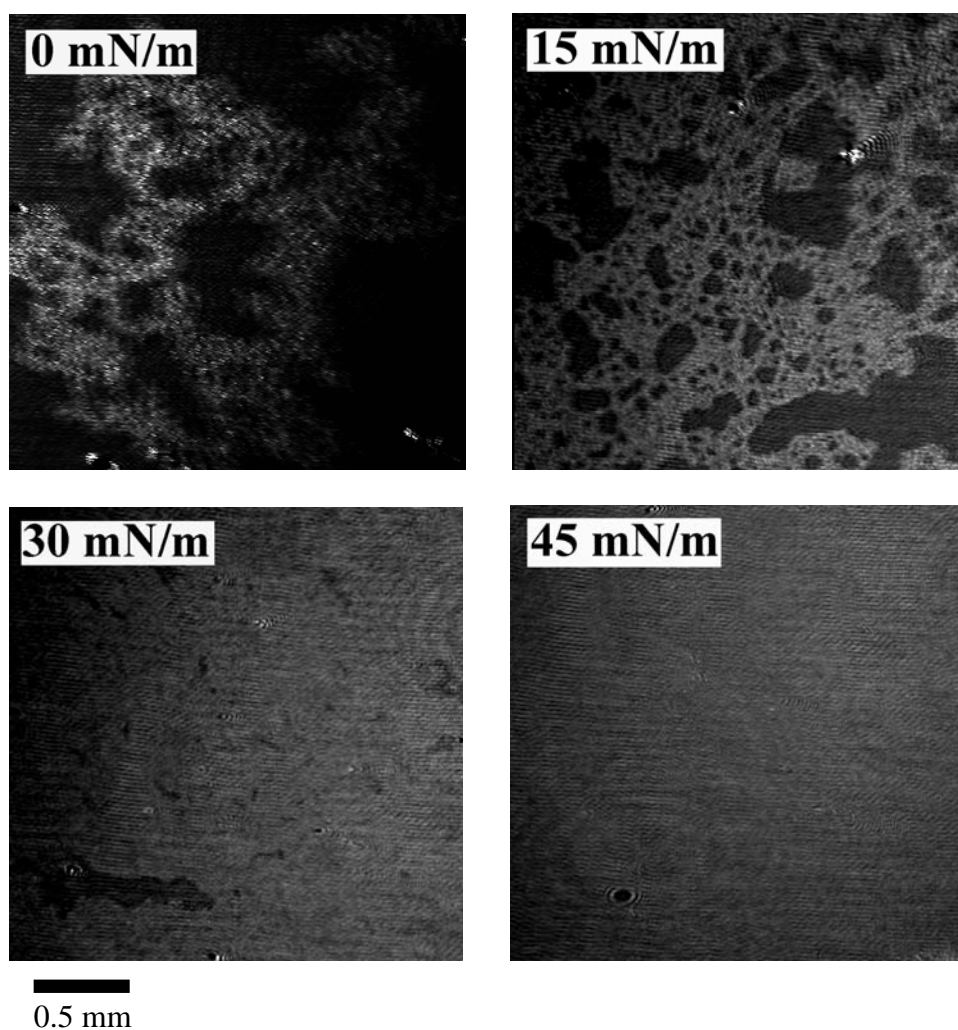


Figura V.9. Imágenes BAM de la película de BA puro a las presiones superficiales indicadas.

V.3.2. Películas mixtas LB DOCANS/BA

Los sustratos utilizados para la deposición de la monocapa formada en la interfase aire-agua eran hidrofílicos e inicialmente se encontraban sumergidos en la subfase. Las transferencias se realizaron por el método de deposición vertical, con una velocidad de emersión-inmersión de 0.6 cm/minuto, una vez alcanzada la presión de 30 mN/m. La transferencia tanto de las monocapas de DOCANS puro como de las mixtas es de tipo Y. En las películas de DOCANS puro y en la proporción 1:1 la relación de transferencia es de 1.2 para la primera capa y entre 0.7-0.8 para las sucesivas. En cambio, para las monocapas mixtas de proporción 1:4 y

1:6 dicha relación de transferencia es de 1 para la primera capa y de 0.8 para las siguientes. Este tipo de depositado y la disminución de la relación de transferencia una vez se ha transferido la primera capa ya ha sido observado en otras películas conteniendo nitroestilbenos, concretamente el 4-dimetilamino-4'-nitroestilbena⁵.

Las películas LB obtenidas se han caracterizado con distintas técnicas que se detallan a continuación.

V.3.2.1. Espectroscopia ultravioleta-visible

En la figura V.10 se muestra el espectro UV-vis obtenido para una disolución de DOCANS en distintos disolventes a fin de observar como influye la polaridad de éstos en las bandas de absorción. En el espectro de la disolución de cloroformo, por ejemplo, se observan dos bandas a 309 y 457 nm. La banda a 457 nm se atribuye a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del cromóforo estilbena^{5, 44}, mientras que la banda a 309 nm se asigna a la transición de transferencia de carga intramolecular⁴⁵. Asimismo, se observa un desplazamiento batocrómico de las bandas a medida que el disolvente es más polar. Tal desplazamiento indica una diferencia entre los niveles energéticos del estado excitado de Franck-Condon y el estado fundamental en función del disolvente, al igual que se ha observado para otros estilbenos⁴⁶⁻⁴⁸.

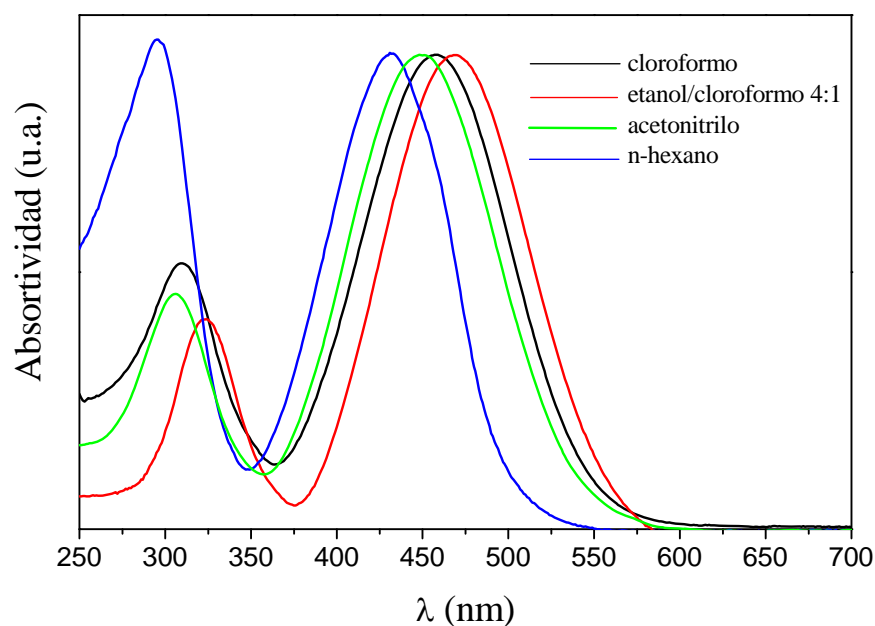


Figura V.10. Espectros de absorción normalizados del DOCANS puro en diferentes disolventes.

Para una película LB de DOCANS (figura V.11) las bandas de absorción aparecen a 280 nm con un hombro a 325 nm, y a 402 nm. Las bandas a 280 y 402 nm son las correspondientes a las obtenidas en el espectro de la disolución a 309 y 457 nm; mientras que el hombro que aparece a 325 nm se atribuye a la banda B característica de moléculas aromáticas. Esta banda, está desplazada hacia mayores longitudes de onda respecto a la obtenida para el benceno debido a la presencia de cromóforos unidos al anillo aromático (grupos $-\text{NO}_2$ y amina), no se observa en el espectro de la disolución debido a que allí se encuentra solapada por la banda a 309 nm⁴⁵.

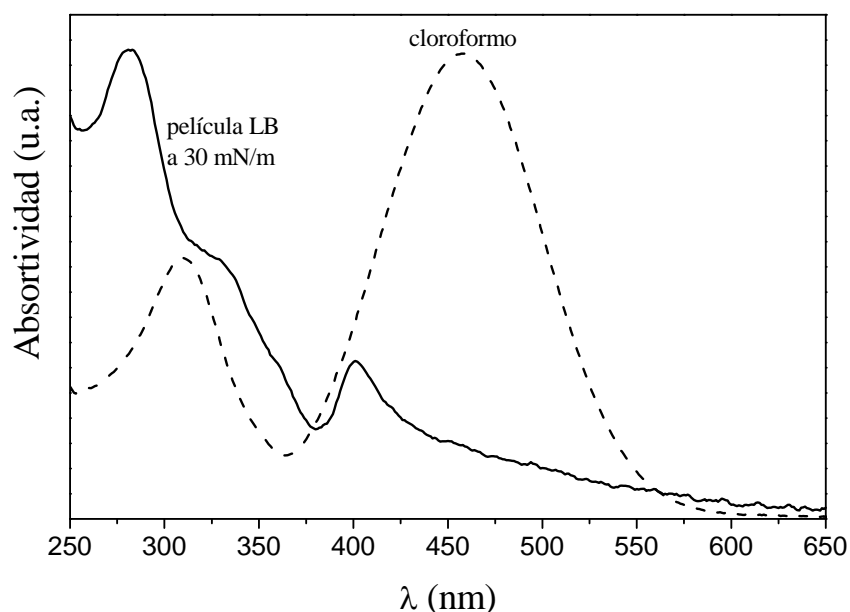


Figura V.11. Espectro UV-vis de una película LB de DOCANS puro transferida a 30 mN/m y en disolución de cloroformo.

El desplazamiento hipsocrómico de las bandas del espectro UV-vis de las películas LB sugiere la existencia de fuertes interacciones entre las moléculas de nitroestilbena con la formación de agregados H (disposición paralela de los cromóforos de estilbena en una organización de tipo cabeza-cabeza⁴⁹⁻⁵¹). La formación de agregados H por parte de derivados del estilbena ya ha sido descrita por otros autores con anterioridad^{5, 52-55}. Este tipo de agregación, tal y como se ha comentado en la introducción de este capítulo, potencia la generación del segundo armónico, haciendo de estas películas unas buenas candidatas a la hora de obtener sistemas con respuesta de ONL en la región espectral del azul.

En la figura V.12 se muestran los espectros de películas LB de DOCANS transferidas a diferentes presiones. En todos ellos se observa un desplazamiento de las bandas hacia el azul respecto a la disolución, indicativo de que la formación de los agregados H tiene lugar incluso a presiones superficiales muy bajas. Además, la posición de las bandas no es función de la presión de transferencia, lo que sugiere que estos agregados H son la disposición preferente de las moléculas de DOCANS

en la película LB por lo que, deben representar un mínimo de energía libre conformacional para el sistema^{53, 56}.

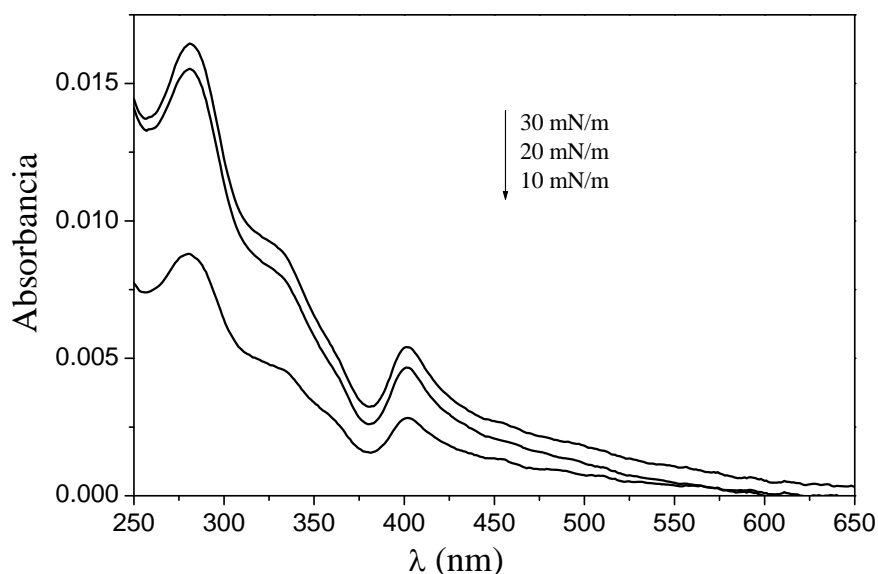


Figura V.12. Espectros UV-vis de una película de DOCANS puro a las presiones de transferencia indicadas.

En la figura V.13 se muestran los espectros UV-vis de las películas mixtas DOCANS/BA. Los espectros de absorción son muy parecidos a los de una película LB de DOCANS puro, lo que indica la formación de agregados H a pesar del incremento de la fracción molar de BA en la mezcla. Una agregación similar a la obtenida se ha observado para otros estilbenos con cadenas alquílicas largas y mezclados con moléculas anfifílicas e indica que éstos son capaces de autoasociarse, aun cuando estén en muy baja concentración, como consecuencia de la existencia de fuerzas de asociación entre las cadenas, y entre los sistemas π de las moléculas vecinas, siendo, probablemente, estas últimas las dominantes⁵³. El hecho de que se produzca el mismo tipo de agregación aun cuando la fracción molar de DOCANS en la mezcla es baja permite mantener las ventajas de este tipo de agregados a la hora de obtener buenas respuestas en ONL; además de evitar por la adición de BA la formación de microcristales en la interfase aire-agua y por lo tanto, poder obtener verdaderas monocapas.

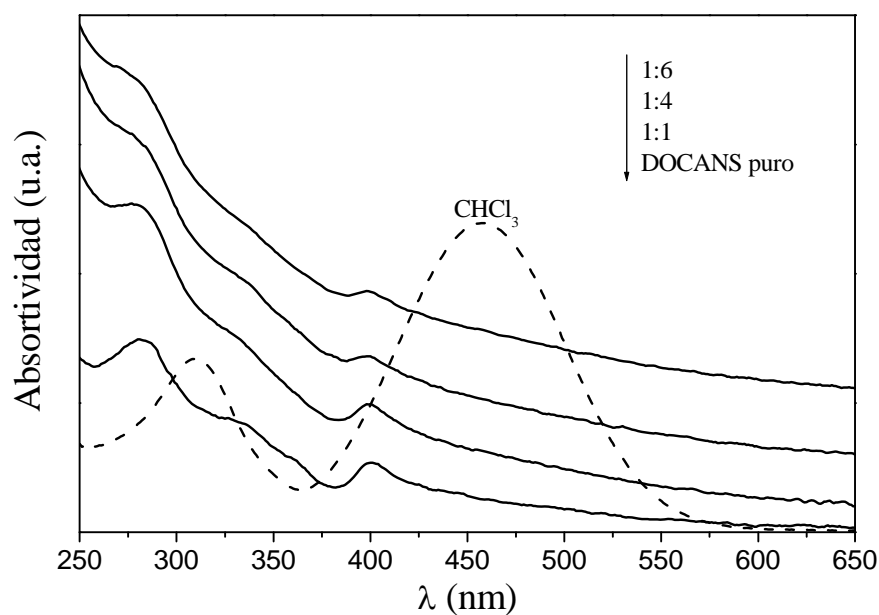


Figura V.13. Espectros UV-vis de una película mixta DOCANS/BA en las proporciones indicadas y de una disolución de DOCANS en cloroformo (los espectros de las películas han sido desplazados en el eje y a efectos comparativos).

V.2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo

En la figura V.14 se muestran los espectros infrarrojos de películas constituidas por mezclas 1:1, 1:4, y 1:6 de DOCANS/BA y de DOCANS y BA puros. En la tabla V.2 se indican algunas de las frecuencias de vibración características de los mismos.

Uno de los hechos más reseñables de estos espectros es la presencia de bandas en la región de 1700 cm^{-1} (excepto para la película de DOCANS puro) atribuidas al modo de vibración de elongación del -COOH ⁴⁵.

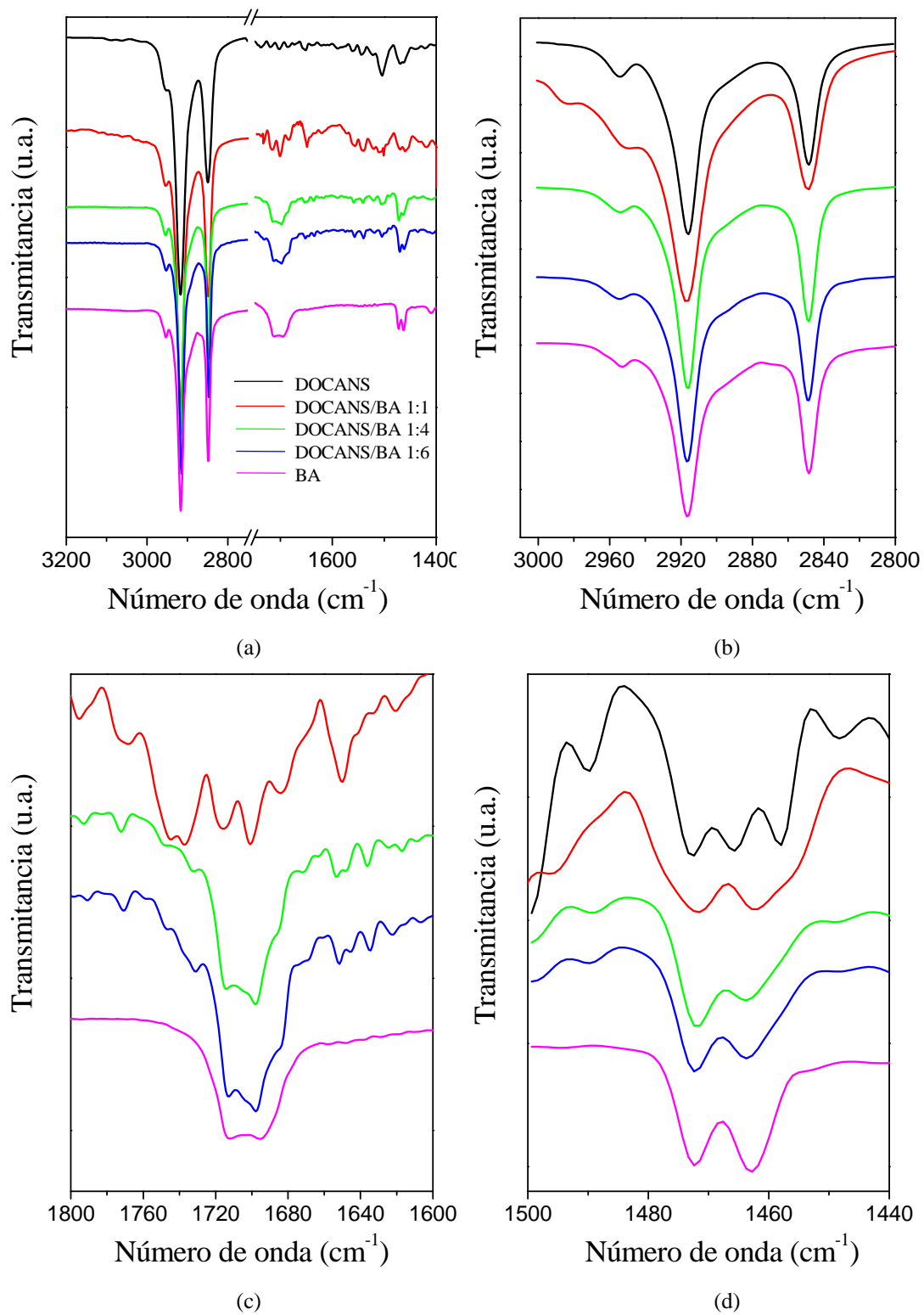


Figura V.14. (a) Espectros IR de películas mixtas de DOCANS/BA en distintas proporciones y (b), (c) y (d) detalles de estos espectros en las zonas de interés.

Tabla V.2. Asignación de las bandas características obtenidas para las distintas películas mixtas y para las de los compuestos puros.

Banda (cm ⁻¹) Película	v _{as} (CH ₂)	v _s (CH ₂)	v(C=O)	δ(CH ₂)
DOCANS	2918	2848	—	1474 1465
1:1	2917	2848	1736 1718 1700	1472 1462
1:4	2916	2849	1716 1698	1471 1464
1:6	2917	2849	1714 1698	1472 1464
BA	2916	2849	1712 1696	1472 1462

El hecho de que aparezcan varias bandas en la región de 1700 cm⁻¹ se debe a que el grupo -COOH puede encontrarse no asociado, formando un puente de hidrógeno simple, o un puente de hidrógeno doble⁵⁷. Así, para la mezcla de proporción 1:1 es posible observar tres bandas a 1736, 1718 y 1700 cm⁻¹; mientras que al aumentar la proporción de BA (BA puro y en las proporciones 1:4 y 1:6) sólo se observan dos bandas (ver tabla V.2), no apareciendo la banda a 1736 cm⁻¹ atribuida al ácido behénico no asociado^{57, 58}. Por lo tanto, a medida que se incrementa la proporción de BA en la mezcla tiene lugar un mayor número de enlaces por puentes de hidrógeno entre las moléculas de BA.

De los datos consignados en la tabla V.2 se infiere que las cadenas hidrocarbonadas de las películas mixtas y de los constituyentes puros presentan un alto grado de orden conformacional. Además, la anchura de la banda atribuida al modo v_{as} (CH₂) no es superior a 20 cm⁻¹ lo que indica un empaquetamiento ordenado de las películas^{59, 60}. Por otro lado, la aparición de un doblete en 1460-1470 cm⁻¹

($\delta(\text{CH}_2)$) indica que las cadenas se ordenan en la película con un empaquetamiento ortorrómbico.

V.2.3.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se han estudiado las películas de DOCANS y BA puros y de las mezclas DOCANS/BA en proporciones 1:1, 1:4 y 1:6 con electrones secundarios que permiten ver el relieve de la superficie. Las imágenes de películas de ácido behénico puro (figura V.15) muestran películas LB relativamente homogéneas y con una apariencia similar a la observada por otros autores⁶¹.

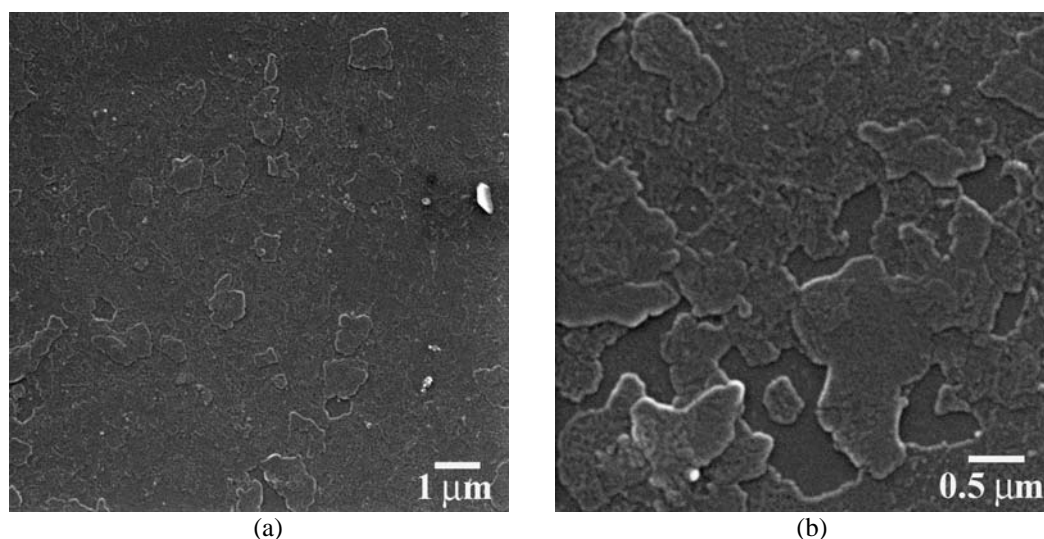


Figura V.15. Imágenes SEM de una película de ácido behénico puro registrada a (a) 6000 y (b) 15000 aumentos.

Las imágenes de las películas del derivado del nitroestilbena puro se muestran en la figura V.16. Es posible observar la presencia de ciertos dominios o conglomerados originados por la existencia de los microcristales formados por las moléculas de DOCANS. Este resultado se ve claramente cuando el número de aumentos a los que se ha obtenido la imagen es elevado (60000).

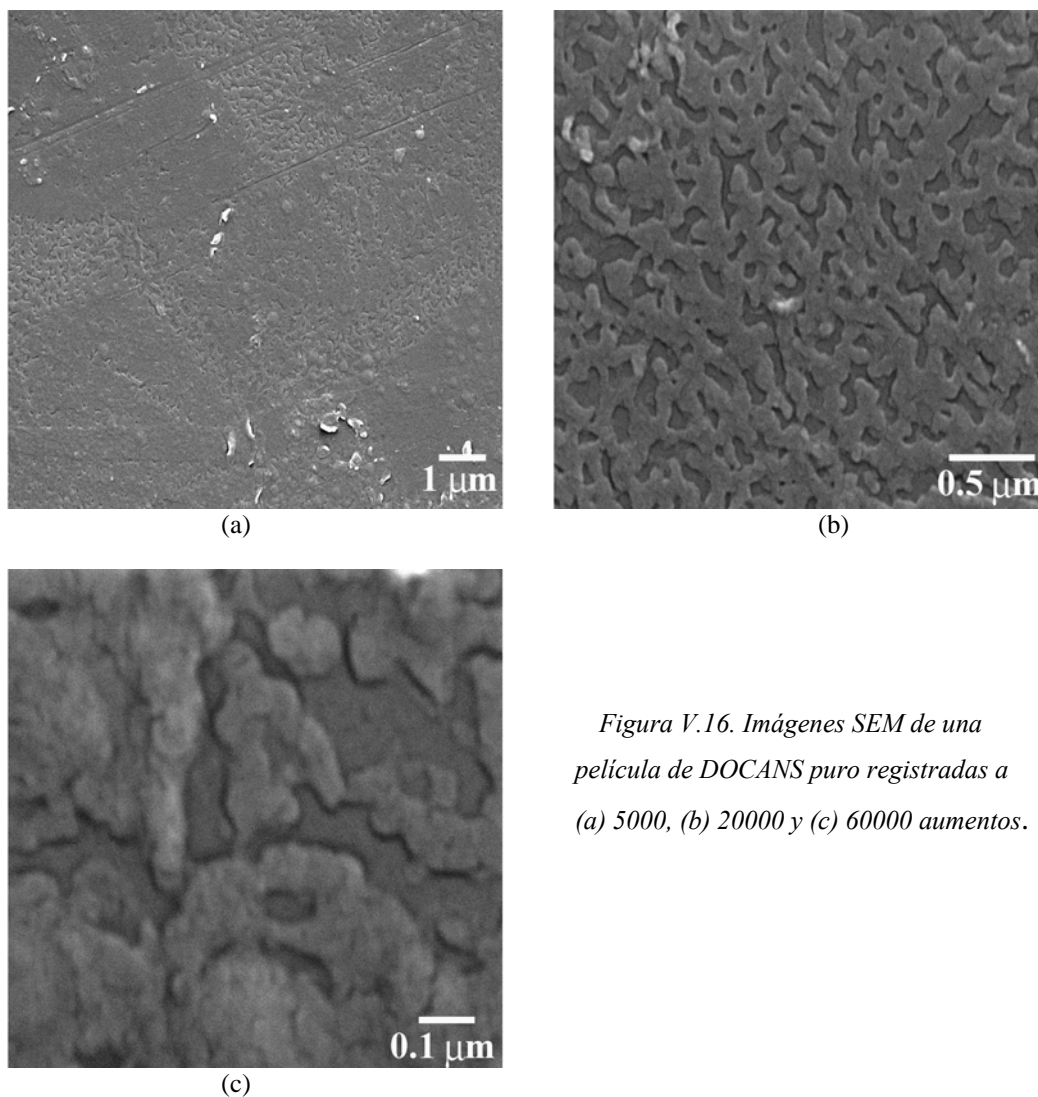


Figura V.16. Imágenes SEM de una película de DOCANS puro registradas a (a) 5000, (b) 20000 y (c) 60000 aumentos.

Cuando la proporción de DOCANS/BA en la mezcla es 1:1 las imágenes (figura V.17) muestran un aspecto netamente distinto a las obtenidas para los componentes puros ya que se observa una matriz uniforme sobre la que se asientan gránulos de diferente tamaño que pueden atribuirse a los agregados formados por las moléculas de DOCANS. Estas mismas consideraciones pueden aplicarse a las imágenes tomadas para las mezclas 1:4 y 1:6 (figuras V.18 y V.19, respectivamente) con la salvedad de que a medida que aumenta la proporción de BA en la mezcla la presencia de gránulos sobre la matriz uniforme es menor, dando como resultado una monocapa más homogénea; prácticamente desaparecen para la proporción 1:6.

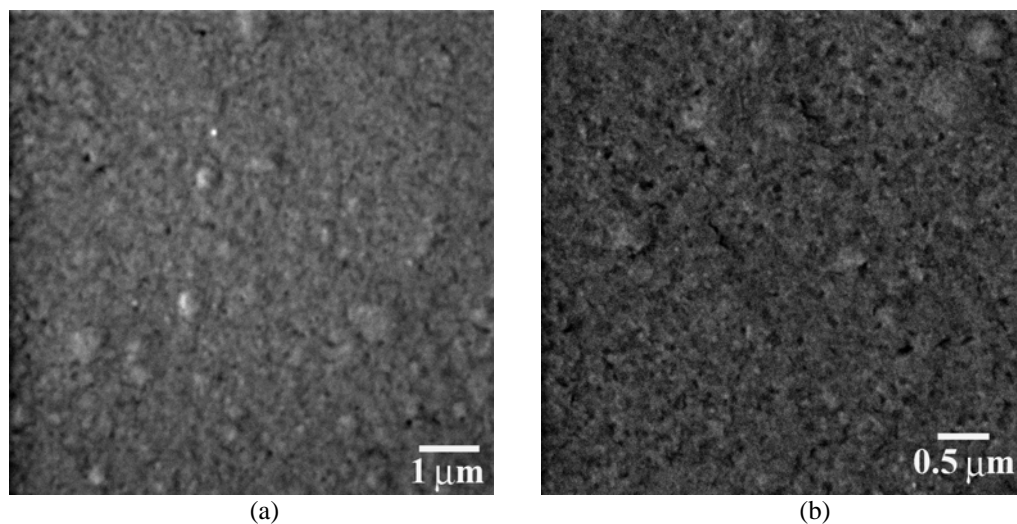


Figura V.17. Imágenes SEM de una película mixta de DOCANS/BA en proporción 1:1 registrada a (a) 7000 y (b) 12000 aumentos.

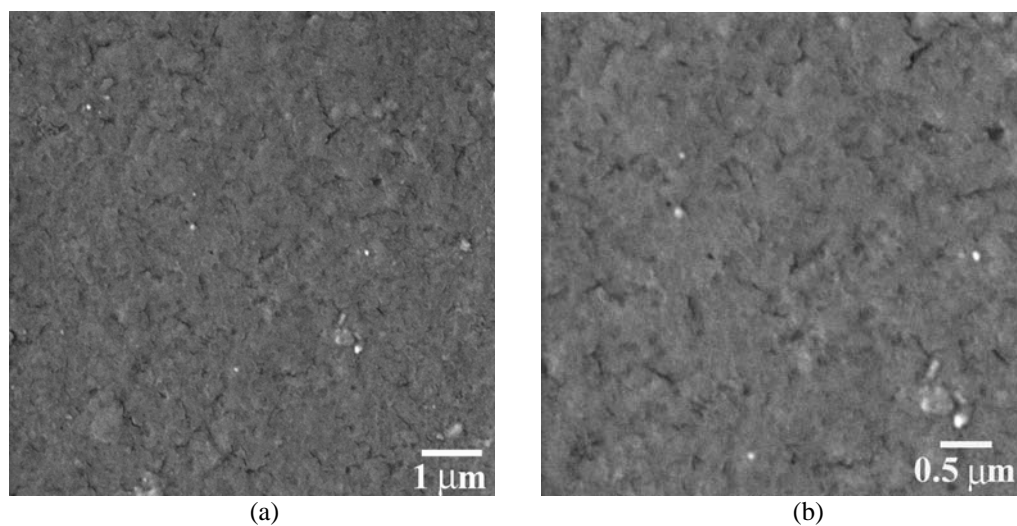


Figura V.18. Imágenes SEM de una película mixta de DOCANS/BA en proporción 1:4 registrada a (a) 7000 y (b) 12000 aumentos.

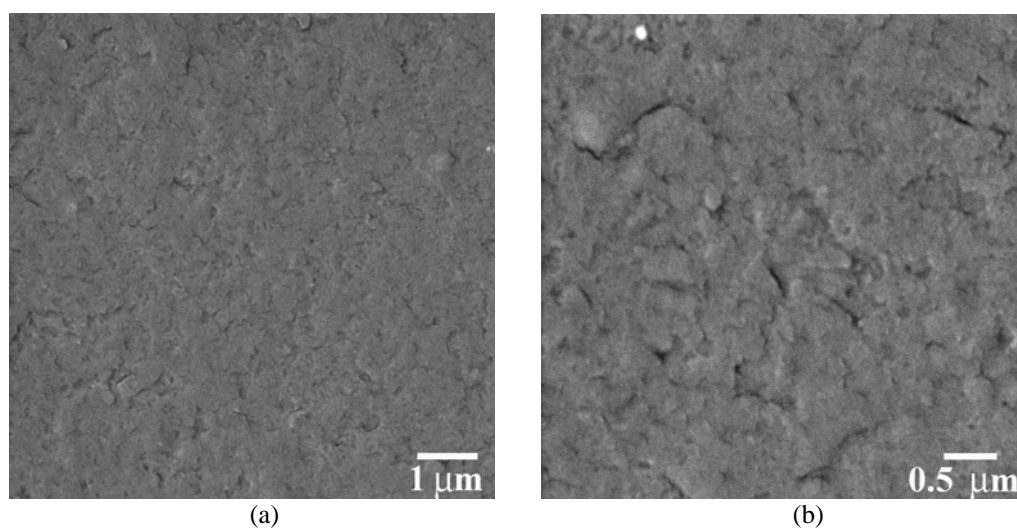


Figura V.19. Imágenes SEM de una película mixta de DOCANS/BA en proporción 1:6 registrada a (a) 7000 y (b) 12000 aumentos.

V.2.3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La morfología y estructura a escala micrométrica o nanométrica de las películas LB obtenidas en la transferencia de la monocapa de DOCANS puro y de las mezclas DOCANS/BA en las proporciones 1:1, 1:4 y 1:6 sobre los sustratos (mica recién exfoliada e inmersa inicialmente en la subfase) se ha observado por medio de la microscopia de fuerza atómica.

En la figura V.20.a, b y c se muestran las imágenes AFM para una monocapa de DOCANS puro en 2D, 3D y un análisis de la sección de la misma. Se observa como prácticamente toda la mica se encuentra recubierta aunque existen irregularidades ya que se aprecian bastantes zonas que poseen una altura superior a la media, entre 50 y 70 Å (figura V.20.c). Para saber si la zona de menor altura que presentan estas imágenes es la mica desnuda o moléculas depositadas sobre ella, se ha retirado con ayuda de la punta del microscopio una parte de la misma. Se ha observado que no se trata de la mica desnuda sino que hay moléculas de DOCANS depositadas e incluso multicapas ya que en algunas zonas la altura respecto a la mica desnuda llega a ser muy superior a la de una monocapa. Este resultado estaría de acuerdo con la formación de multicapas y/o microcristales (ya observado tanto en el estudio de las isothermas π -A como por otras técnicas de caracterización) y con el crecimiento cristalográfico de los mismos (zonas de mayor altura) ya que la altura para una molécula de DOCANS en posición vertical es de 36 Å y, por lo tanto, con la no formación de una película LB monomolecular. La rugosidad RMS para este tipo de películas es de 2.56 nm.

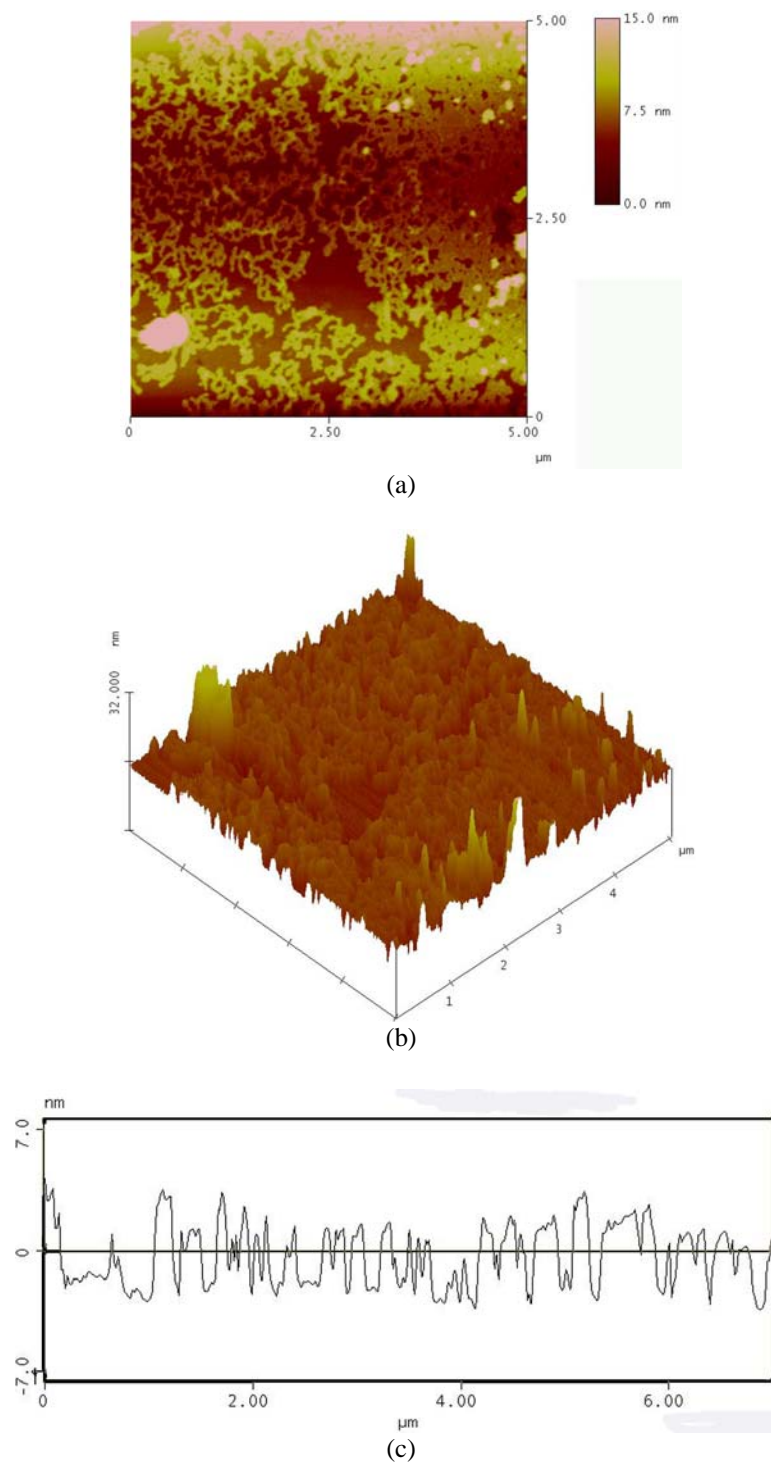


Figura V.20. Imagen AFM de (a) en 2D, (b) 3D, (c) análisis de la sección de una película de DOCANS puro.

En la figura V.21 se muestran las imágenes AFM de una película DOCANS/BA en proporción 1:1. Al igual que para las películas de DOCANS puro, se observa como la mica se encuentra recubierta por moléculas (zona más uniforme) y sobre

ésta la presencia de dominios de tamaño variable y de una altura que oscila entre los 50 y los 60 Å. La rugosidad RMS para este tipo de películas es de 2.43 nm.

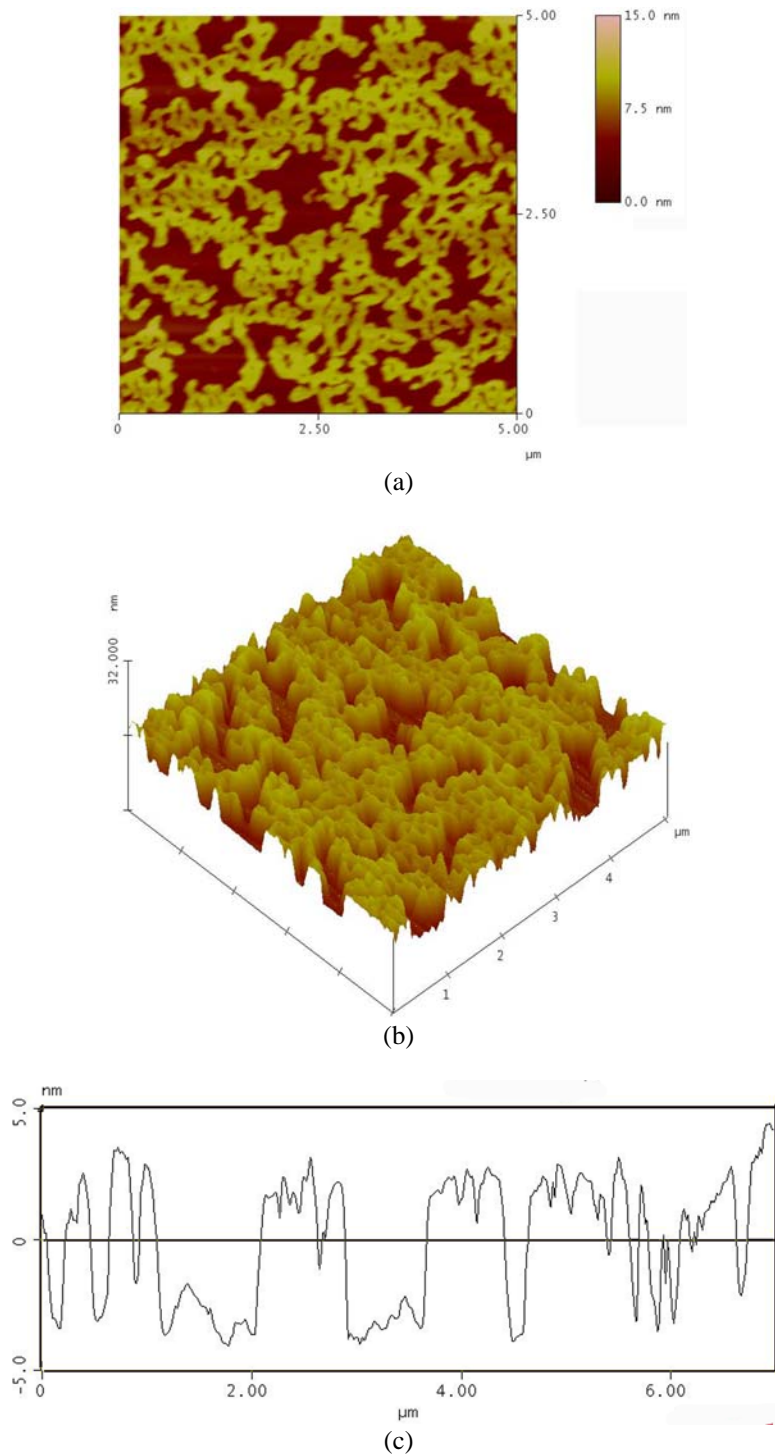
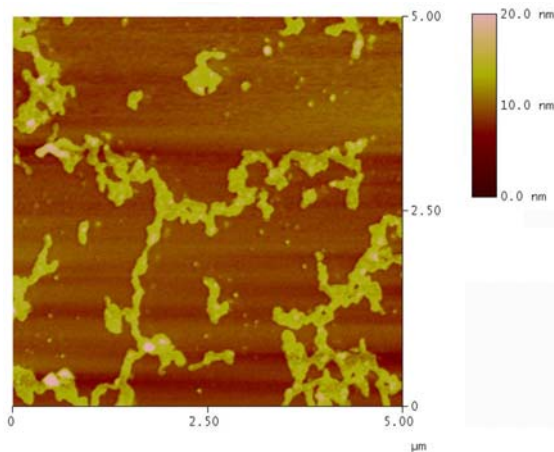


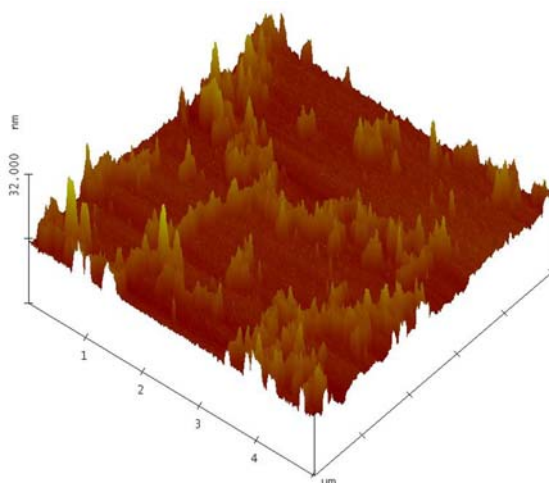
Figura V.21. Imagen AFM (a) en 2D (b) en 3D y (c) análisis de la sección de una película DOCANS/BA en proporción 1:1.

Si la proporción de ácido behénico en la mezcla es cuatro veces superior a la de DOCANS, las imágenes (figura V.22) muestran la mica totalmente cubierta y sobre

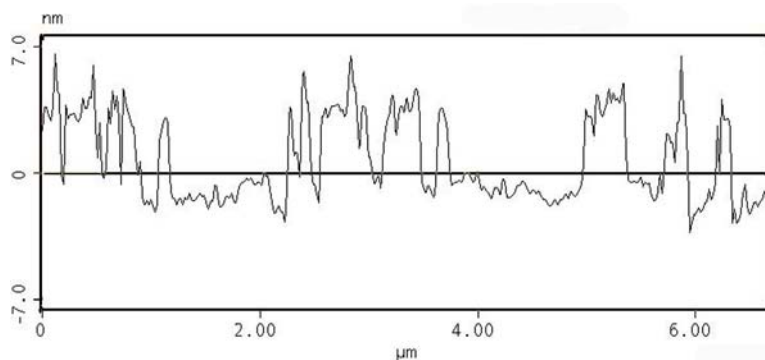
ésta la presencia de dominios, al igual que se ha obtenido para las películas LB anteriores aunque con la salvedad que para éstas la cantidad y el tamaño de los dominios es menor. La rugosidad RMS también es muy parecida, 2.35 nm.



(a)



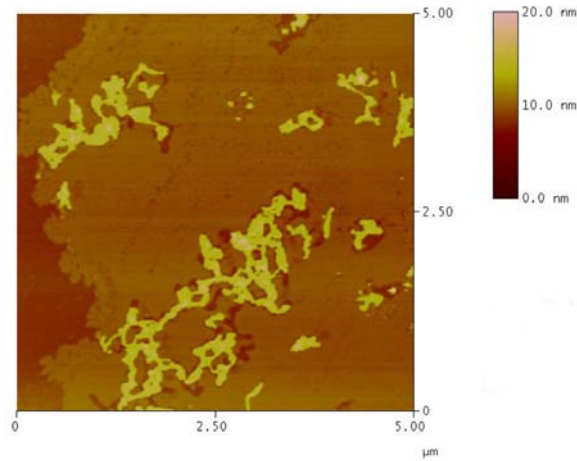
(b)



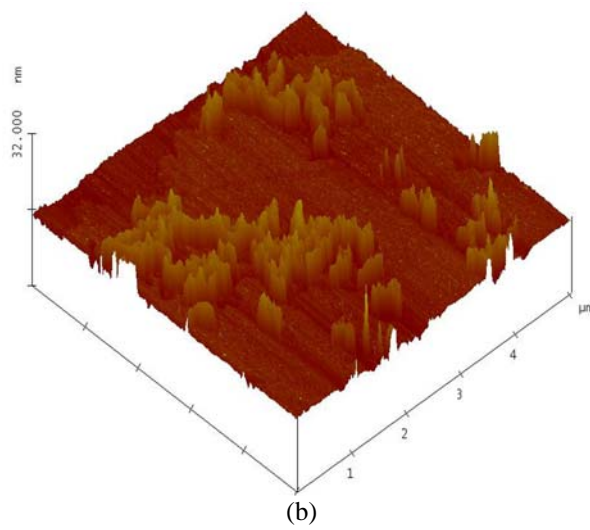
(c)

Figura V.22. Imagen AFM (a) en 2D, (b) en 3D y (c) análisis de la sección de una película de DOCANS/BA en proporción 1:4.

Finalmente, cuando la proporción en la mezcla de DOCANS/BA es 1:6 las imágenes (figura V.23) siguen la misma tónica apreciándose, nuevamente, un descenso en el número de dominios sobre la zona más uniforme y que éstos poseen un tamaño aún menor. La rugosidad RMS obtenida para las películas en este caso es algo inferior a la obtenida para las anteriores, 1.90 nm.



(a)



(b)

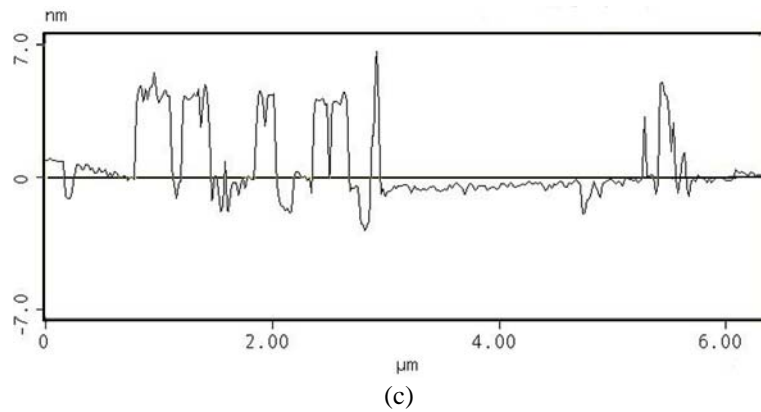
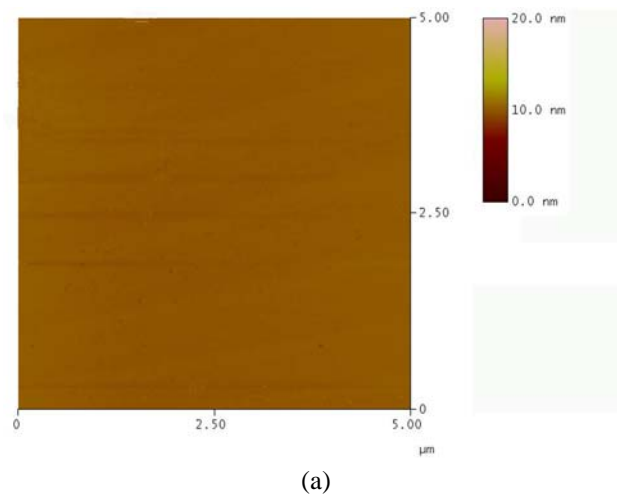


Figura V.23. Imagen AFM de (a) en 2D, (b) en 3D y (c) análisis de la sección de la película de DOCANS/BA 1:6.

A efectos comparativos se muestran las imágenes AFM para una película LB de BA puro obtenidas en las mismas condiciones experimentales (figura V.24). Las imágenes muestran una película homogénea, uniforme lo que confirma que los dominios observados en las películas mixtas y de DOCANS puro no surgen como consecuencia de posibles defectos de la superficie de la mica sobre la cual se ha transferido la monocapa. La rugosidad RMS es 0.105 nm.



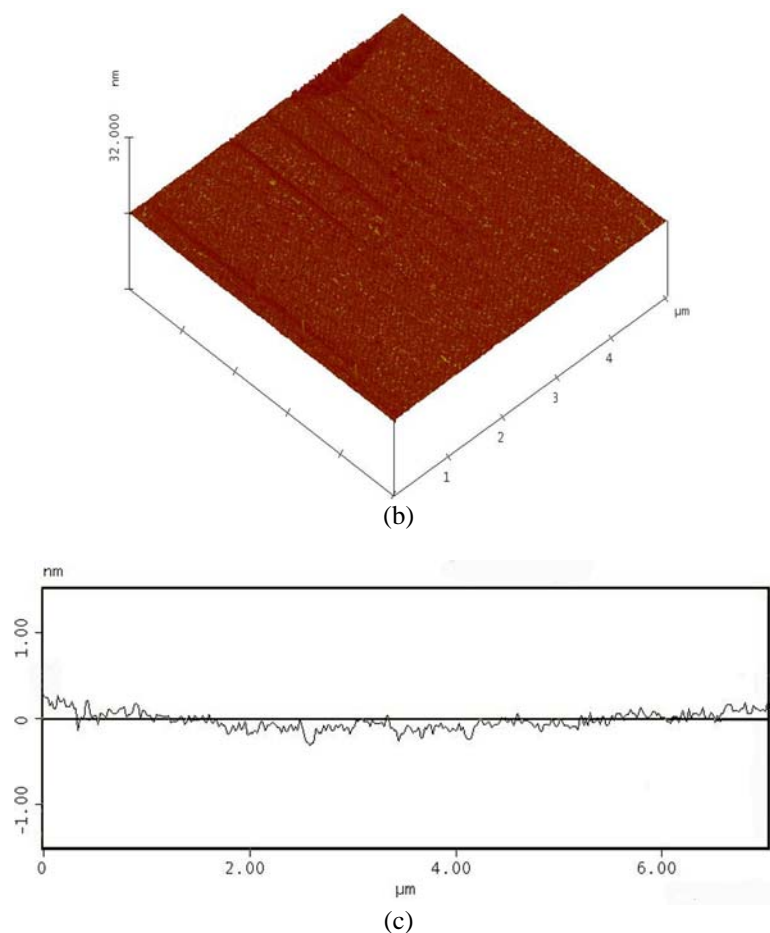


Figura V.24. Imagen AFM de (a) en 2D, (b) en 3D y (c) análisis de la sección de la película de BA puro.

V.3. Recapitulación

En la tabla V.3 se muestra un resumen de los resultados obtenidos en el trabajo experimental expuesto en este capítulo donde se ha estudiado un derivado del estilbena (DOCANS). Este derivado semianfifílico, aun a pesar de poseer dos largas cadenas hidrocarbonadas y un grupo nitro que presenta una cierta polaridad, no forma verdaderas monocapas en la superficie aire-agua debido a la existencia de fuertes fuerzas cohesivas entre sus moléculas de DOCANS que dan lugar a la formación de agregados e incluso multicapas en la interfase aire-agua. Para disminuir esta agregación e intentar obtener verdaderas monocapas que nos permita construir películas LB de espesor perfectamente conocido, se ha co-dispersado el DOCANS con un ácido graso, el ácido behénico. Asimismo, se ha obtenido

información acerca del proceso de formación de la monocapa, tanto del derivado puro como de las respectivas mezclas, por medio de la microscopia de ángulo Brewster.

Se ha observado que cuando se incrementa la fracción molar de DOCANS en la mezcla el área por molécula decrece, probablemente como consecuencia de que algunas moléculas de DOCANS son expulsadas de la monocapa formada en la interfase aire-agua (no ocupando área), y que esta tendencia disminuye a medida que la fracción molar de BA en la mezcla aumenta. Además, el descenso de la presión de colapso cuando aumenta la concentración de DOCANS en la mezcla se atribuye al crecimiento de los microcristales de DOCANS formados en la interfase aire-agua.

Una vez preparadas las monocapas en la interfase aire-agua, se han transferido sobre sustratos sólidos y caracterizado las películas así obtenidas mediante distintas técnicas tales como como la espectroscopia UV-vis e IR, microscopia electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica, que han permitido obtener información sobre la estructura y arquitectura de las películas LB (formación de agregados H, que potencia la respuesta de ONL de estos materiales y un elevado grado de orden conformacional).

El interés de este trabajo es por una parte teórico puesto que se ha estudiado como afecta a las características de las monocapas formadas en la interfase aire-agua y a la arquitectura final y propiedades de las películas LB, la presencia de una mayor cantidad de ácido graso, observándose que pequeñas cantidades de ácido graso en proporción 1:1 no suponen cambios significativos respecto a lo obtenido para el DOCANS puro, pero que mayores cantidades (proporción 1:4 y 1:6) evitan considerablemente la formación de microcristales de DOCANS en la interfase aire-agua, a la vez que mantienen la arquitectura de la película.

Por otro lado, desde un punto de vista práctico la obtención de películas LB de este derivado de nitroestilbena es de gran interés debido a que estas moléculas pueden tener aplicaciones dentro del campo de la ONL y porque la técnica LB permite ensamblar las moléculas potenciando dichas propiedades.

		Monocapa			Películas LB		
Moléculas	Verdaderas monocapas	Presión de colapso (mN/m)	Estabilidad	Homogeneidad	τ Tipo de deposición	Disposición molecular	Morfología
DOCANS	No	32.6	Escasa	Presencia de microcristales	1.2 primera capa 0.7-0.8 sucesivas Tipo Y	<ul style="list-style-type: none"> •Agregados H. •Importante orden conformacional. •Empaquetamiento ortorrómbico. 	Presencia de multicapas, agregados y microcristales
DOCANS/BA en proporción 1 : 1	No	50.4	Escasa	Presencia de microcristales	1.2 primera capa 0.7-0.8 sucesivas Tipo Y	<ul style="list-style-type: none"> •Agregados H. •Importante orden conformacional. •Empaquetamiento ortorrómbico. 	Matriz uniforme aunque con la presencia de muchos dominios
DOCANS/BA en proporción 1 : 4	Sí	55.2	Buena	Buena	1 primera capa 0.8 sucesivas Tipo Y	<ul style="list-style-type: none"> •Agregados H. •Importante orden conformacional. •Empaquetamiento ortorrómbico. 	Matriz uniforme con presencia de algunos dominios
DOCANS/BA en proporción 1 : 6	Sí	58.7	Buena	Buena	1 primera capa 0.8 sucesivas Tipo Y	<ul style="list-style-type: none"> •Agregados H. •Importante orden conformacional. •Empaquetamiento ortorrómbico. 	Matriz uniforme y una escasa presencia de dominios

Tabla V.3. Resumen de las propiedades de las monocapas y de las películas LB formadas usando DOCANS puro y mezclas de DOCANS/BA.

V.4. Bibliografía

- 1 Brédas, J. L. *Science* 263, 487, **1994**.
- 2 Mashraqui, S. H.; Kenny, R. S.; Ghadigaonkar, S. G.; Krishnan, A.; Bhattacharya, M.; Das, P. K. *Optical Materials* 27(2), 257, **2004**.
- 3 Nesterov, V. V.; Antipin, M. Y.; Nesterov, V. N.; Moore, C. J.; Cardelino, B. H.; Timofeeva, T. V. *J. Phys. Chem. B* 108(25), 8531, **2004**.
- 4 Yan, Y. X.; Tao, X. T.; Yang, J. X.; Wang, D.; Yu, X. Q.; Zhao, X.; Jiang, M. H. *Acta Chimica Sinica* 61(11), 1809, **2003**.
- 5 Kaji, H.; Shimoyama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 1396, **2001**.
- 6 Farztdinov, V. M.; Ernsting, N. P. *Chem. Phys.* 277, 257, **2002**.
- 7 Rettig, W.; Dekhtyar, M. *Chem. Phys.* 293, 75, **2003**.
- 8 Ahmad, M. M.; Feast, W. J.; Neal, D. B.; Petty, M. C.; Roberts, G. G. *J. Mol. Electr.* 2, 129, **1986**.
- 9 Desiraju, G. R.; Krishna, T. S. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 3, 192, **1988**.
- 10 Stiegman, A. E.; Graham, E.; Perry, K. J.; Khundkar, L. R.; Cheng, L.-T.; Perry, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7658, **1991**.
- 11 Stiegman, A. E.; Miskowski, V. M.; Perry, K. J.; Coulter, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 5884, **1987**.
- 12 Kondo, T.; Fujitani, T.; Ohnishi, N. *J. Mater. Chem.* 7, 429, **1997**.
- 13 Liang, W.; Nakahara, H.; Kimura, H.; Wada, T.; Sasabe, H. *Thin Solid Films* 327-329, 423, **1998**.
- 14 Yang, J. S.; Chiou, S. Y.; Liao, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 2518, **2002**.
- 15 Lee, J. Y.; Kim, K. S.; Mhin, B. J. *J. Chem. Phys.* 115, 9484, **2001**.
- 16 Ra, C. S.; Kim, S. C.; Park, G. *J. Mol. Structure-Theochem* 677, 173, **2004**.
- 17 Yan, Y. X. *J. Sol. State Chem.* 172, 364, **2003**.

-
- 18 Calaminici, P.; Jug, K.; Koster, A. M.; Arbez-Gindre, C.; Screttas, C. G. *J. Computational Chem.* 23, 291, **2002**.
- 19 Holze, R. *Vibrational Spectroscopy* 3, 255, **1992**.
- 20 Popovitz-Biro, R.; Hill, K.; Landan, E. M.; Lahav, M.; Leiserewitx, L.; Sagiv, J.; Hsiung, H.; Meredith, G. R.; Vanherzeele, H. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 2672, **1988**.
- 21 Ashwell, G. J.; Jackson, P. D.; Crossland, W. A. *Nature* 368, 438, **1994**.
- 22 Ashwell, G. J.; Jefferies, G.; George, C. D.; Ranjan, R.; Chartes, R. B.; Tatam, R. P. *J. Mater. Chem.* 6, 131, **1996**.
- 23 Rabinowitch, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 69, **1941**.
- 24 Mataga, N. *Bull. Chem. Soc. Japan* 30, 375, **1957**.
- 25 West, W.; Pearce, S. *J. Phys. Chem.* 69, 1894, **1965**.
- 26 Kuhn, H. *Light-Induced Charge Separation in Biology and Chemistry*. Dahlem Konferenzen, West Berlin, **1979**.
- 27 Gilman, P. B. *Photographic Sensitivity*. Academic Press, London, **1973**.
- 28 Sturmer, D. M. *Special Topic in Heterocyclic Chemistry*. Wiley, New York, **1977**.
- 29 Furman, I.; Geiger, H. C.; Whitten, D. G.; Penner, T. L.; Ulman, A. *Langmuir* 10, 837, **1994**.
- 30 Mooney, W. F., III.; Whitten, D. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 5712, **1986**.
- 31 Ulman, A.; Willand, C. S.; Köhler, W.; Robello, D. R.; Williams, D. J.; Handley, L. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 7085, **1990**.
- 32 Cheng, L. T.; Tam, W.; Feiring, A. E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 3, 9, **1992**.
- 33 Gaines, G. L. *Insoluble monolayers at liquid-gas interface*. Interscience. Wiley & Sons, New York, **1966**.
- 34 De Mul, M. M. G.; Mann, J. A. *Langmuir* 11, 3292, **1995**.

- 35 Friendenberg, M. C.; Fuller, G. G.; Frank, C. W.; Robertson, C. R. *Langmuir* 10, 1251, **1994**.
- 36 Moore, B. G.; Knobler, C. M.; Akamatsu, S.; Rondelez, F. *J. Phys. Chem.* 94, 4588, **1990**.
- 37 Pallas, N. R.; Pethica, B. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 83, 585, **1987**.
- 38 Bohanon, T. M.; Lin, B.; Shih, M. C.; Ice, G. E.; Dutta, P. *Phys. Rev. B* 41, 4846, **1990**.
- 39 Dutta, A. K. *J. Phys. Chem. B* 101, 569, **1997**.
- 40 Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley & Sons, New York, **1997**.
- 41 Gaines Jr., G. L. *J. Colloid Interf. Sci.* 21, 315, **1966**.
- 42 Gaines Jr., G. L. *J. Chem. Phys.* 69, 924, **1978**.
- 43 Dorfler, H. D. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 31, 1, **1990**.
- 44 Lee, K.-S.; Woo, H. Y.; Kim, T.-D.; Shim, H.-K. *Nonlinear Opt.* 22, 25, **1999**.
- 45 Silverstein, R. M.; Clayton Bassler, G.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley & Sons, Inc., **1991**.
- 46 Lapouyade, R.; Czeschka, W.; Majenz, W.; Rettig, W.; Gilabert, E.; Rullière, C. *J. Phys. Chem.* 96, 9645, **1992**.
- 47 Létard, J.-F.; Lapouyade, R.; Rettig, W. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 2441, **1993**.
- 48 Desrousseaux, S.; Bennetau, B.; Morand, J. P.; Mingotaud, C.; Létard, J.-F.; Montant, S.; Freysz, E. *New J. Chem.* 24, 977, **2000**.
- 49 Kasha, M. *Radiat. Res.* 20, 55, **1963**.
- 50 Spooner, S. P.; Whitten, D. G. *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 436, 82, **1991**.

-
- 51 Whitten, D. G.; Spooner, S. P.; Hsu, Y.; Penner, T. L. *React. Polym.* 15, 37, **1991**.
- 52 Kaercher, T.; Hönig, D.; Möbius, D. *Orbit* 14, 17, **1995**.
- 53 Furman, I.; Geiger, H. C.; Whitten, D.; Penner, T. L.; Ulman, A. *Langmuir* 10, 837, **1994**.
- 54 Mooney, W. F., III.; Brown, P. E.; Russell, J. C.; Costa, S. B.; Pederson, L. G.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 5659, **1984**.
- 55 Heeseman, J. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2167, **1980**.
- 56 Le Breton, H.; Bennetau, B.; Dunoguès, J.; Letard, J. F.; Lapouyade, R.; Vignau, L.; Morand, J. P. *Langmuir* 11, 1353, **1995**.
- 57 Gericke, A.; Huhnerfus, H. *J. Phys. Chem* 97, 12899, **1993**.
- 58 Brauner, J. W.; Flach, C. R.; Xu, Z.; Bi, X.; Lewis, R. N. A. H.; McElhaney, R. N.; Gericke, A.; Mendelsohn, R. *J. Phys. Chem. B* 107, 7202, **2003**.
- 59 Byrd, H.; Whipps, S.; Pike, J. K.; Ma, J.; Nagler, S. E.; Talham, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 295, **1994**.
- 60 Katayama, N.; Enomoto, S.; Sato, T.; Ozaki, Y.; Kuramoto, N. *J. Phys. Chem.* 97, 6880, **1993**.
- 61 Dourthe-Lalanne, C. *Films de Langmuir-Blodgett de Conducteurs Organiques du Tetrathiofulvalene*. Tesis Doctoral. Universidad de Bordeaux I, **1991**.

Conclusiones

“Una sucesión de pequeñas voluntades consigue un gran resultado.”

Charles Baudelaire

Conclusiones

Con este capítulo cerramos la memoria de esta tesis doctoral que, como ya dijimos en la introducción, continúa el trabajo iniciado hace poco más de una década por uno de los grupos de investigación del Área de Química Física de la Universidad de Zaragoza. Concretamente, este grupo ha centrado sus esfuerzos en la preparación de películas ultradelgadas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett y mientras que la primera tesis sobre este tema, “*Estudio de moléculas orgánicas en películas de Langmuir-Blodgett*” de la Dra. Cea, se centró en la preparación de semiconductores orgánicos y sensores moleculares, en esta tesis nos hemos centrado en la formación y caracterización de películas ultradelgadas que pudieran tener aplicaciones como electrodos modificados y en óptica no lineal.

Mi incorporación a este grupo de investigación para la realización de la Tesis Doctoral me ha permitido el aprendizaje de la técnica de Langmuir-Blodgett que, como ha quedado patente en la revisión bibliográfica recopilada en el *capítulo I* de esta memoria, se ha revelado en las últimas décadas como una herramienta enormemente versátil para la preparación de películas ultrafinas tanto en la interfase aire-agua como sobre sustratos sólidos de materiales muy diversos.

La resolución de algunos problemas concretos, y las perspectivas de éxito que, a priori, esta técnica parece ofrecer con vistas a conseguir mejoras significativas en el campo de la Ciencia y la Tecnología actuales, nos han llevado a centrarnos en dos áreas específicas de gran actualidad, electrodos modificados y óptica no lineal, donde el control a nivel molecular proporcionado por la técnica LB permite potenciar las propiedades de ciertos materiales. Tras un exhaustivo estudio

bibliográfico y alentado por mis directoras de tesis me encaminé por un lado al estudio de películas híbridas viológeno/tetracianoquinodimetano y por otro al de preparación de películas mixtas de un derivado del estilbena y un ácido graso. En el **capítulo II** de esta memoria se han plasmado los antecedentes y los estudios previos sobre estos temas, electrodos modificados y óptica no lineal, que nos han permitido plantear la idoneidad de las moléculas elegidas en este trabajo para estas aplicaciones, así como sentar las bases del proyecto de investigación que constituye esta tesis, encuadrando el tema para planificar cuidadosamente el estudio experimental, ya que toda experiencia debe tener un propósito que es precisamente lo que confiere sentido a la investigación científica.

Uno de los retos que nos planteamos al comenzar esta tesis fue, además de utilizar la instrumentación existente, el de mejorar y ampliar los dispositivos experimentales con nuevos diseños y adquisiciones. Así, la realización de una estancia de investigación de cinco meses en el Max Planck Institut de Göttingen me permitió el aprendizaje de dos nuevas técnicas de caracterización de monocapas de Langmuir (potencial superficial y espectroscopia de reflexión). Por otro lado, las horas de dedicación de los distintos miembros del grupo y los avances conseguidos para consolidar esta línea de investigación han culminado con la concesión de proyectos financiados que nos han permitido la adquisición de nuevos equipos (mini-BAM y espectro de reflexión) que hemos puesto en marcha a lo largo de mis años como doctorando. También hemos ampliado el número de técnicas de caracterización empleadas haciendo uso de Servicios de Apoyo a la Investigación (AFM). En el **capítulo III** hemos descrito las características de la instrumentación empleada que, además de mi provecho personal por los conocimientos adquiridos, contribuirá a la consolidación, desarrollo y evolución de esta línea de trabajo en el Área de Química Física de la Universidad de Zaragoza.

Finalmente, en los *capítulos IV y V* de esta memoria se han presentado los resultados experimentales, su interpretación y discusión. Si bien, al final de cada uno de estos capítulos se ha realizado una recapitulación con aquellos aspectos más significativos, no podemos terminar este trabajo sin exponer las conclusiones más relevantes que, además, nos permitirán evaluar el grado de cumplimiento de los objetivos propuestos en la introducción de esta tesis.

Estas conclusiones son:

1.- El 1,1'-dioctadecil 4,4' bipiridilo forma películas de espesor monomolecular sobre subfases acuosas conteniendo sales orgánicas de tetracianoquinodimetano, tanto si éste se encuentra en forma de anión radical (LiTCNQ) como si está en un estado de valencia mixta $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3\text{NH (TCNQ)}_2$.

2.- El comportamiento de las películas de Langmuir de este viológeno sobre subfases de estas sales orgánicas es función la naturaleza de la sal y de la concentración de ésta, además de la dependencia tradicional de las monocapas en la interfase aire-agua de variables como la temperatura o la velocidad de compresión.

3.- Una concentración de las sales orgánicas de 10^{-6}M se ha manifestado como la óptima para lograr monocapas homogéneas y estables en la interfase aire-agua y transferibles sobre sustratos sólidos, con una relación de transferencia próxima a la unidad.

4.- A partir de la información aportada por las distintas técnicas de caracterización aplicadas a las películas de Langmuir se han propuesto sencillos modelos de organización estructural. Los contraiones orgánicos son incorporados desde la subfase a las monocapas, penetrando en éstas, logrando así una considerable compensación de las cargas positivas del viológeno y adquiriendo una disposición

paralela a los anillos aromáticos del viológeno. Su ángulo de inclinación sobre la subfase ronda los 40° antes de la aparición del “overshoot”, que ha sido interpretado como una reorganización de la monocapa con la transición del viológeno a una posición más vertical, de unos 50° .

5.- Las monocapas de viológeno pueden ser transferidas sobre sustratos sólidos y durante esta transferencia los contraiones de tetracianoquinodimetano son también depositados sobre el soporte manteniéndose así la electroneutralidad del sistema. El tipo de deposición en presencia del TCNQ es Y, a diferencia de las películas de viológeno preparadas sobre agua pura donde es de tipo Z.

6.- El viológeno y el TCNQ forman un complejo de transferencia de carga tanto en la interfaz aire agua como en las películas de Langmuir-Blodgett, lo que tiene una influencia significativa en las propiedades de éstas.

7.- Las distintas técnicas de caracterización de las películas LB han aportado información sobre el grado de organización, arquitectura y morfología de las películas. En términos generales, podemos decir que estos sólidos bidimensionales se caracterizan por un importante grado de compacidad y empaquetamiento, y presentar cadenas alquílicas bien ordenadas y una arquitectura uniforme a lo largo de las distintas capas. Los viológenos ensamblados en películas LB tienen una cierta tendencia a la agregación, que depende en gran medida de la naturaleza de la subfase y de la presión superficial a la que se efectúa la transferencia. Ésta se ha manifestado discretamente a través de los espectros UV-vis o IR y más claramente en AFM. La existencia o ausencia de agregados condiciona en gran medida el comportamiento electroquímico de las películas.

8. Las películas híbridas viológeno/TCNQ o viológeno/TCNQ_{mix} presentan actividad electroquímica siendo sus características principales:

- Los potenciales formales del primer y segundo pico de reducción del viológeno son más negativos conforme aumenta el tamaño del contraión presente en la subfase, lo que ha sido comprobado no sólo para los aniones orgánicos aquí estudiados sino también para otros aniones inorgánicos.
- La relación recubrimiento catódico/recubrimiento anódico para el primer potencial de reducción disminuye, y es más próxima a la unidad al aumentar el tamaño y la hidrofobicidad del contraión.
- El potencial formal de los picos de reducción del viológeno es tanto más negativo cuanto menor es el número de capas depositadas.
- Al aumentar el número de capas depositadas la actividad electroquímica disminuye probablemente debido a una deceleración en la velocidad de transferencia de carga. Este fenómeno es más acusado cuando el electrolito es KClO₄ que cuando es KCl.
- Las principales ventajas de las películas híbridas viológeno/TCNQ o viológeno/TCNQ_{mix} frente a películas preparadas utilizando como subfase agua pura o sales inorgánicas son:
 - (i) Menor interferencia por parte del oxígeno, probablemente el presente en la esfera de hidratación de los contraiones y que es difícil de eliminar.
 - (ii) Potenciales formales considerablemente más negativos.

Estos hechos, junto con el carácter sumamente reversible de los procesos electroquímicos de estas películas híbridas, hacen de ellas unas excelentes candidatas como electrodos modificados químicamente ya que

podrían llevar a cabo de manera muy efectiva la reducción electrocatalítica de sustancias tales como purinas, olefinas, acrilonitrilo, artemisina, etc.

9. El 4-dioctadecilamino-4'-nitroestilbeno ha mostrado una fortísima tendencia a la agregación cuando es dispersado sobre una subfase acuosa, formando multicapas y microcristales.

10. El ácido behénico se ha revelado como una sustancia adecuada para limitar considerablemente esa tendencia a la formación de multicapas y microcristales cuando se preparan películas mixtas de este material y el derivado del nitroestilbeno. Una proporción 1:4 es bastante efectiva para este fin y estimamos que no es una dilución exagerada que pudiera afectar de manera drástica a las propiedades de las mismas.

11. Si bien el ácido behénico se ha mostrado bastante efectivo a la hora de limitar la tendencia a la agregación vertical (formación de multicapas), en cambio, no disminuye de manera significativa la tendencia a la formación de agregados entre moléculas de nitroestilbeno dentro de una misma capa. Éstas se disponen en forma de agregados H que representan un mínimo de energía libre conformacional para el sistema y que, lejos de ser una limitación para sus propiedades de ONL, constituye una importante característica que favorece este comportamiento.

Y finalmente, me gustaría señalar que hasta el momento mi trabajo y el de mis compañeros en el Área de Química Física se ha centrado no tanto en la aplicación práctica y el diseño de nuevos dispositivos sino en el estudio desde un punto de vista de investigación básica de cómo la estructura del material objeto de estudio y la arquitectura de esas moléculas dispuestas en una película ultradelgada condicionan sus propiedades macroscópicas. De hecho, un estudio desde el punto de vista de la química básica es imprescindible para un correcto enfoque de la

investigación en nanotecnología, siendo por ello nuestro objetivo final establecer una correlación entre (i) estructura molecular; (ii) grado de orden y arquitectura de las películas y (iii) propiedades macroscópicas de esas películas.

Durante estos años de trabajo me he preguntado en repetidas ocasiones si las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett que preparo o que preparamos en nuestros quehaceres diarios tendrán algún día utilidad, bien sea por que aporten significativos conocimientos desde un punto de vista de la ciencia básica o, quién sabe, quizás por su aplicación al desarrollo de nuevos dispositivos. Sinceramente, espero que así sea y que los estudios hasta ahora realizados me abran las puertas para seguir avanzando y progresando en este mundo de la investigación, tan duro a veces, tan gratificante otras y al que, sin duda alguna, me gustaría seguir “enganchado”.