

OBTENCION Y CARACTERIZACION DE CAPAS MONOMOLECULARES
LANGMUIR-BLODGETT

J. Peraza; L. Trujillo; J. Stockel; P. Gómez; V. D. Rodríguez

Dpto. Física Fund. y Exp: Fac. Física Univ. La Laguna.

G. de la Fuente; M. Reina. Inst. Prod. Nat. C.S.I.C. La Laguna.

ABSTRACT

A brief description on the basic fundamentals and remarkable details of the Langmuir Trough 4 dual de Joyce LoebI are presented. This is an equipment specifically designed to transfer monolayers from a liquid subphase to a solid substrate.

Monolayers of stearic acid $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}-$ and ortochlorinetetraphenylporphyrin $-\text{H}_2\text{TPPCLa}-$ have been obtained. We present the study of the isothermal diagrams and its stability vs. time. In what this paper is concerned glass substrates have been used. A first optical characterization using a Perkin Elmer $\lambda 9$ spectrophotometer in the spectral range 200-3200 nm is presented.

KEYWORDS: Thin films, Langmuir-Blodgett, stearic, porphyrins.

INTRODUCCION

Las primeras investigaciones sobre capas delgadas se deben a Benjamin Franklin (S. XVIII) ⁽¹⁾, que estudió una capa de aceite de pocos nm. de espesor y un siglo más tarde, L. Rayleigh y A. Pockels, sugirieron que un "film" de aceite sobre agua es aproximadamente del grosor de una molécula. Es Langmuir, (Nobel Química 1932), quién desarrolló plenamente, junto a su colaborador K. Blodgett, la técnica, ya clásica, de inmersión, que permite la transferencia de monocapas desde la superficie del agua a un substrato sólido.

Los "films" monomoleculares de material orgánico insoluble, en interfase aire-agua, son hoy conocidos como "films" Langmuir-Blodgett (L-B).

Aunque esta técnica de obtención de monocapas no es la única existente (sublimación en vacío, epitaxial molecular-beam, sputtering, etc.)^(2,3), el enorme campo de aplicaciones tecnológicas (sensores de gases, sistemas M.I.S., dobladores de frecuencia, memorias ópticas, etc., etc.) unido a la posibilidad de controlar el espesor por debajo del nm. y la exigencia de un estricto orden molecular en las monocapas, junto al hecho de que recientemente se hayan podido polimerizar los "films" L-B., dotándolos así de la adecuada rigidez mecánica y estabilidad térmica, ha actualizado el interés de la comunidad científica por esta técnica.

Los problemas básicos que se presentan en la obtención y estudio de mono-multicapas L.B., pueden ser:

- elección de un material insoluble y con las características eléctricas y estructurales mínimas que se exigen para formar capas L.B., así como de la subfase y temperatura adecuadas.

- caracterización in-situ de las propiedades mecanofísicas de la monocapa.

- transferencia a un sustrato sólido que permita la posterior caracterización estructural y electroóptica y su potencial utilización tecnológica.

En realidad, es el tercer punto de los considerados el que condiciona el tipo de estudio o caracterización más adecuado, ya que se han de exigir a la monocapa unas condiciones de estabilidad estructural que sólo pueden garantizarse dentro de un determinado

orden molecular en la monocapa. Lo que exige un empaquetamiento "closed packet" como el que se da en los sólidos. Así pues, es fundamental conocer bajo que condiciones de orden se encuentra la monocapa en una situación experimental.

El problema orden-desorden molecular de una monocapa puede abordarse a través del estudio de los correspondientes diagramas de fase ⁽⁴⁾, y en particular de las isotermas.

Como es sabido el orden de un cambio de fase viene dado por el comportamiento de las derivadas parciales de la función de Gibbs respecto al parámetro de orden. Cuando nos encontramos ante un sistema bidimensional como es el caso de una monocapa los tradicionales diagramas de isotermas (p - V), han de ser transcritos. Esto se hace sin dificultad si pensamos que los volúmenes se reducen a superficies (áreas) y las presiones (fuerza por unidad de área normal a la superficie) pasan a ser tensiones superficiales o variaciones de esta magnitud ("presión superficial de la monocapa") que son fuerzas por unidad de longitud contenidas en el plano tangente a la superficie. El que las tensiones superficiales tiendan a hacer mínima la superficie para un volumen dado, supone que si el área de una monocapa disminuye, el trabajo sea positivo, o sea, "extraíble" del sistema, lo contrario que en el caso tridimensional p - V . Así pues, a fin de conservar los criterios energéticos, si cambiamos p por $-\pi$ y v por σ , todas las relaciones termodinámicas obtenidas para sistemas tridimensionales pueden utilizarse en el caso bidimensional de una monocapa.

El parámetro presión superficial de la monocapa (π), que se define como la diferencia entre las tensiones superficiales de la

subfase líquida y de la monocapa, puede entenderse, físicamente, considerando que las moléculas del film adsorbidas en la interfase (como prevee la ecuación de Gibbs al observarse una disminución de la tensión superficial del líquido cuando se deposita la monocapa sobre una superficie) poseen una energía traslacional bidimensional, de modo que son precisamente las colisiones entre estas moléculas y la barrera (fronteras de la monocapa) las que originan esta presión superficial.

En nuestro contéxto el parámetro de orden es el área de la monocapa σ y, en consecuencia, como la energía libre de Gibbs viene definida para nuestro sistema por:

$$F = E - ST + pV - \gamma d\sigma$$

$$dF = dE - SdT - TdS + pdV + Vdp - \gamma d\sigma - \sigma d\gamma$$

siendo la energía interna diferencial:

$$dE = \Delta Q - \Delta W = TdS - pdV + \gamma d\sigma$$

de modo que:

$$dF = -SdT + Vdp - \sigma d\gamma$$

en consecuencia:

$$\left(\frac{\delta F}{\delta \gamma} \right)_{p, T} = -\sigma$$

y como: $d\pi = -d\gamma$

$$\left(\frac{\delta F}{\delta \pi} \right)_{p, T} = \sigma$$

resulta:

$$\left(\frac{\delta F}{\delta T} \right)_{p, \sigma} = -S = -\frac{q}{T}, \text{ ecuación que nos indica que:}$$

"Una discontinuidad en el área, a presión y temperatura de film constantes, (o en la entropía o en el calor absorbido), es un cambio de primer orden". Asimismo:

$$\left(\frac{\delta^2 F}{\delta \pi^2} \right)_{p,T} = \left(\frac{\delta \sigma}{\delta \pi} \right)_{p,T} = -\kappa \sigma$$

$$\text{donde } \kappa = - \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\delta \sigma}{\delta \pi}$$

representa la compresibilidad del film, e indica que:

"Una discontinuidad en la compresibilidad, no acompañada por discontinuidad en el área, corresponde a un cambio de segundo orden".

Finalmente:

$$\left(\frac{\delta^2 F}{\delta T} \right)_{p,\pi} = \frac{C_\pi}{T}; \quad \left(\frac{\delta^3 F}{\delta \pi^3} \right)_{p,T} = \left(\frac{\delta^2 \sigma}{\delta \pi^2} \right)_{p,T}; \quad \left(\frac{\delta^3 F}{\delta T^3} \right)_{p,\pi} = \frac{\delta}{\delta T} \left(\frac{C_\pi}{T} \right)_{p,\pi}$$

de modo que una discontinuidad en la tercera derivada pero no en la segunda, indica un cambio de tercer orden.

Obsérvese como un cambio de orden de 3 a 2, que representa la pérdida de una dimensión, conlleva un aumento de un orden en el cambio de fase del sistema condensado(monocapa).

EXPERIMENTAL

. El equipo utilizado para obtener las monocapas L.B. (Langmuir-Blodget) es el Langmuir Trough 4 (dual), de la casa comercial Joyce Loebel, del que ofrecemos un esquema de bloques, (Fig.1)

En este equipo los tres principales operaciones que pueden efectuarse, realización de isoterms, estudio de la estabilidad de la monocapa y deposición de la misma sobre un sustrato sólido,

están totalmente automatizadas.

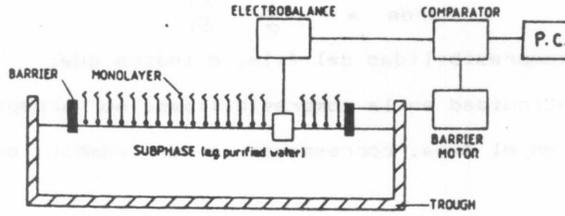


Fig.1

La innovación más interesante incorporada por este modelo, respecto de otros equipos, es el diseño de la barrera flexible, de fibra de vidrio parafinada, la cual permite mantener constante el perímetro de la cinta que define el área de trabajo sobre la superficie líquida, mediante un ingenioso sistema (Fig.2). De este modo, encerrando la monocapa dentro de esa banda continua, se evitan los problemas de contaminación del "film".

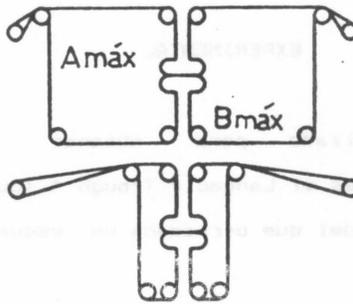


Fig.2

Como puede apreciarse, el sistema define los límites de trabajo

A y B (condición dual) que posibilitan obtener multicapas de dos materiales diferentes, en la secuencia que se desee, sin cambiar la subfase. El área de la monocapa es controlable por un micromotor que permite variar el área de trabajo entre dos valores (área mínima = 90 cm² y área máxima = 430 cm²) con diferentes velocidades, dentro del rango 0-60 cm²/sg.

Dos microbalanzas con sensor en la superficie líquida (una para cada área de trabajo) suministran la información de la presión diferencial o presión de la monocapa. Estas realizan las medidas según la técnica sugerida por Wilhelmy y modificada por Dettre-Johnson (5).

En nuestro equipo, el sistema Wilhelmy consiste en una delgada lámina semiinmersa en la subfase líquida que pende, mediante un hilo de algodón, de una microbalanza. Las fuerzas que actúan hacia abajo sobre la lámina, son la gravitatoria y la componente vertical de la tensión superficial; hacia arriba el empuje de Arquímedes. De este modo, la fuerza neta hacia abajo

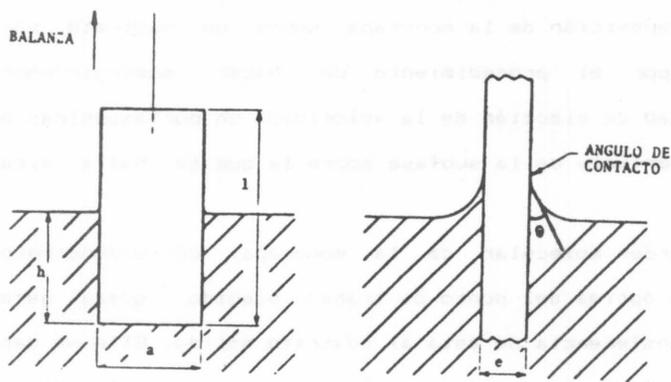


Fig.3.

viene dada por:

$$F = \rho_l \cdot l \cdot e \cdot a \cdot g + 2\gamma(e+a)\cos\theta + \rho_s \cdot h \cdot e \cdot a$$

donde: γ es la tensión superficial del líquido, ρ_l la densidad de la lámina, ρ_s la densidad de la subfase y θ el ángulo de contacto (Fig.3).

La constitución de la lámina (papel parafinado) garantiza $\theta=0^\circ$ y la microbalanza es equilibrada de tal modo que la profundidad de inmersión de la lámina h permanezca constante al efectuar la medida de γ cuando la superficie de la subfase líquida esté limpia (γ_0) y cuando la monocapa se encuentre sobre ella (γ_1), de modo que en estas condiciones:

$$\Delta F = 2 (\gamma_0 - \gamma_1) (e + a)$$

y como $e \ll a$ y $a=1$ cm., resulta:

$$\Delta F = 2\Delta\gamma = 2\pi$$

expresión que nos permite la medida de π que representa, como se ha dicho, la presión del "film".

Con la microbalanza usada, el rango de presión superficial va de 0 a $50 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$, con una precisión de $0,1 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$.

La deposición de la monocapa sobre un sustrato sólido se efectúa por el procedimiento de hacer sumergir-emergir (con posibilidad de elección de la velocidad) un portamuestras a través de la superficie de la subfase sobre la que se halla situada la monocapa.

El orden molecular de la monocapa, correspondiente a la condición óptima del punto de trabajo elegido, queda garantizado en la transferencia de ésta al sustrato sólido. Ello se debe a que el arrastre de la barrera está enlazado con la microbalanza mediante realimentación. Así, mientras se realiza la deposición,

la parte de la monocapa no transferida aún, se mantiene bajo las mismas condiciones iniciales de presión superficial.

RESULTADOS Y DISCUSION

Una vez instalado el Langmuir Trough-4, dado que la deposición de monocapas Langmuir-Blodgett depende del ángulo de contacto entre el sustrato sólido y la superficie de la subfase líquida recubierta con el film⁽⁶⁾ y éste depende de una gran variedad de factores como: naturaleza de la substancia que forma la monocapa, ritmo al sumergir o emerger el sustrato, presión superficial del film, pH de la subfase, estado de la superficie del sustrato⁽⁷⁾, es casi imposible obtener resultados que puedan coincidir con los expuestos en la literatura, pues no se citan todos y cada uno de los factores para garantizar un mismo resultado .

Los materiales utilizados en nuestro estudio han sido: *ácido esteárico* (Aldrich, 95%) y *ortodiclorotetrafenilporfirina* (H_2TPPCl_4) (sintetizada en el C.S.I.C. según⁸) y el sustrato sólido de vidrio. El primero se eligió por ser un ácido graso con elevado número de carbonos -18- y gran facilidad para formar monocapas Langmuir-Blodgett⁽⁹⁾, lo que facilitaría un "adecuado" contraste a nuestro equipo experimental y el segundo para dilucidar acerca de la supuesta inestabilidad de este material, que en efecto, por sus características estructurales no se presta especialmente a la formación de monocapas⁽²⁾.

El ácido esteárico es un ácido graso saturado, de fórmula

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$. Su larga cadena alifática de 17 carbonos hidrófoba, soluble en disolventes no polares, y su extremo polar hidrófilo, soluble en agua, constituido por el grupo carboxilo le confieren carácter anfiprótico⁽¹⁰⁾.

El ácido esteárico se usa disuelto en cloroformo. En la interfase agua-cloroformo los extremos hidrófilos tienden a penetrar en el disolvente polar, el agua, mientras que los extremos hidrófobos buscan el ambiente no polar constituido por las moléculas de cloroformo y posteriormente por las cadenas alifáticas de las moléculas vecinas. Esto le permite extenderse fácilmente en monocapas L-B. sobre un subfase de agua desionizada de pH conveniente.

El carbono carboxílico se encuentra unido a otros tres átomos mediante enlaces σ y ya que éstos utilizan orbitales sp^2 todos ellos se hallan en un plano con una separación entre sí de 120° . El orbital p sobrante del carbono traslapa a los orbitales p de los dos oxígenos para formar enlaces híbridos. De este modo los electrones se unen a tres núcleos (un carbono y los dos oxígenos) por lo que los enlaces resultan más fuertes y estabilizan la estructura:



La estructura de la porfirina y sus derivados presenta una distribución electrónica que facilita la transferencia de electrones por la presencia de cuatro anillos pirrólicos como unidades fundamentales de su molécula. En cada anillo pirrólico,

tanto el carbono como el nitrógeno están unidos a otros tres por medio de un enlace σ , utilizando tres orbitales sp^2 . A cada carbono le queda un electrón y al nitrógeno dos que ocupan todos ellos orbitales p los cuales al traslaparse entre sí generan nubes π , una encima y otra debajo del plano del anillo con un total de seis electrones π . La deslocalización de los electrones π estabiliza el anillo.

Para el esparcimiento de la monocapa se ha usado una disolución en cloroformo (Merck-99%) al 0,1 % para el esteárico y en diclorometano al 0,1% para la H_2TPPCl_9 , siendo en ambos casos la subfase líquida agua desionizada con pH controlado con precisión $\pm 0,1$. El material es esparcido sobre esta subfase mediante una jeringuilla Aldrich(0-100 μl), siendo conocida en todo momento la cantidad de material depositado con una precisión de $1\mu l$. La cantidad depositada puede ser establecida a priori forzando una relación adecuada del número total de moléculas que conduzcan a un valor de área crítica comprendida entre los parámetros del equipo área(max.) y área(mín.),según el tipo de estudio que se esté realizando, con la única limitación de que la variación en la tensión superficial no supere $\frac{2mN}{m}$, pues en ese caso no es posible llevar a cero automáticamente la microbalanza (por imperativo del equipo) y no se tiene, en consecuencia, referencia para medir las presiones superficiales.

Un estudio previo a diferentes valores del pH de la subfase, nos ha indicado un claro colapso en la H_2TPPCl_9 cuando el pH se hace fuertemente básico (pH=8,8), lo que conseguimos añadiendo una disolución de amoníaco en agua (0,1%), y un aumento de la inestabilidad (con disolución) en el caso de la porfirina cuando

el pH se hace ácido (pH=3,5), lo que nos condujo a trabajar con un pH ligeramente ácido (pH=6,6) en todos los casos, a la hora de la deposición.

Se han aprovechado las disponibilidades del equipo haciendo un estudio detallado en función de los parámetros disponibles que podían variarse: velocidad compresión barrera, velocidad en inmersión del sustrato, tiempo en el estudio de estabilidad. Se ha trabajado siempre en condiciones de temperatura fija (22°C) y de los resultados obtenidos para las isotermas, estabilidad y deposición, se han extraído las más representativas y reproducibles.

Para el ácido esteárico, los resultados de las isotermas denotan que la velocidad con que se realiza la compresión de la monocapa a temperatura constante, dentro de los límites del equipo, no afectan substancialmente a los resultados. Como puede

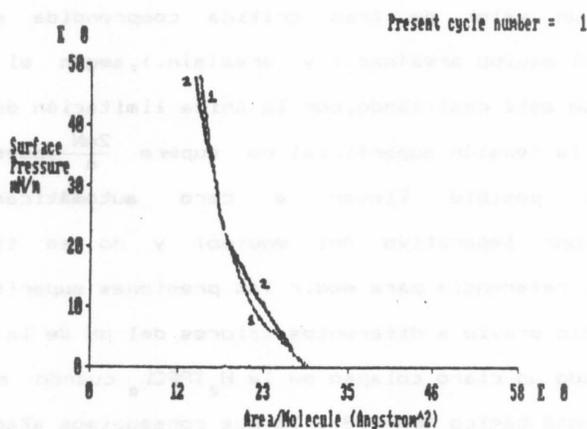


Fig.4.- Isothermas esteárico: T= 22°C.

1) Subfase pH=6,5; 2) Subfase pH=8,4

observarse en la Fig.4, cuando la cantidad de material depositado es tal que el número de moléculas es insuficiente, incluso para barrera cerrada, para llenar toda el área de trabajo, el sistema molecular se comporta más bien como un gas con una elevada compresibilidad inicial que finalmente decae cuando se alcanza un estado más comprimido, que de acuerdo con Adamson⁽¹¹⁾ y Adam⁽¹²⁾, podríamos llamar líquido expandido.

Por contra cuando la cantidad de material depositado es suficiente como para que el área crítica sea mucho menor que el área máxima disponible en la cubeta, se alcanza fácilmente un estado de líquido intermedio que al avanzar la compresión se transforma en un comportamiento característico de un empaquetamiento tipo sólido. A partir de los datos obtenidos para representar la isoterma (Fig.4.1), se ha calculado la compresibilidad para los dos tramos de carácter rectilíneo, variando κ en el intervalo $74-87 \cdot 10^{-4}$ m/mN, cuando π varía entre 5 y 25 mN/m, y en el intervalo $15-65 \cdot 10^{-4}$ m/mN, cuando π lo hace entre 25 y 50 mN/m. La discontinuidad para κ es de $72 \cdot 10^{-4}$ m/mN, en el punto de trabajo $\pi = 25$ mN/m., permitiéndonos asignar a la correspondiente transición de fase líquido extendido-sólido orden dos ya que, como puede apreciarse en la fig.6. σ no presenta discontinuidad en función del tiempo.

El punto óptimo de presión superficial (20 mN/m) para la deposición es obtenido como el que corresponde a la mayor de las áreas a partir de las que, en compresión, el comportamiento de la monocapa es tipo sólido, y la estabilidad en estas condiciones de trabajo está representada frente al tiempo. El tiempo elegido ha sido del orden del que se tarda en realizar la deposición para

garantizar, adecuadamente, que está ocurriendo conservando el orden molecular.

La hipótesis de que el área "ocupada" por una molécula en una monocapa sea aproximadamente la que se obtiene a través de consideraciones de distancias asociadas a enlaces nos lleva a estimar que en el caso del ácido esteárico sea de unos 20 \AA^2 , lo que concuerda bastante bien con los resultados que se obtienen cuando se extrapola a $\pi=0$, el área por molécula correspondiente a la fase condensada closed-packed.

Las fuerzas de Van der Waals responsables de la interacción en la fase líquida decrecen rápidamente cuando aumenta la separación molecular, de modo que sólo aquellas moléculas que pueden colocarse en íntimo contacto pueden formar monocapas a bajas presiones y temperaturas ordinarias.

La baja compresibilidad de la monocapa condensada indica que las interacciones cadena-cadena que mantienen las moléculas en su configuración "closest-packed" son intensas y dependen poco de la presión superficial.

Cuando se alcanza el área crítica, las moléculas, en la monocapa comprimida, están tocándose las unas con las otras. En esta situación la repulsión intermolecular empieza a jugar un papel importante y se observa fuerte resistencia a la compresión.

En el caso del H_2TPPCl_2 , cuando la subfase es ligeramente ácida ($\text{pH}=6,5$) se observa un comportamiento en la compresión inicial que podría considerarse del tipo líquido expandido seguido de un comportamiento líquido intermedio que finaliza en una zona recta asimilable, aunque con alguna reserva, a un comportamiento líquido condensado con una elevada compresibilidad ($\kappa = 0,072$

m/mN). (Fig.5). Este comportamiento se observa igualmente cuando el pH de la subfase pasa a ser ligeramente básico (pH = 7,1).

No obstante cuando el pH se hace fuertemente ácido (pH = 3,8), al añadir clorhídrico en disolución acuosa (0,1%), el comportamiento cambia sustancialmente haciéndose evidente una "especie" de colapso cuando $\pi = 26$ mN/m. No es claro que este posible colapso se deba a sobrepresión, dado que la repetición de la experiencia ha puesto de manifiesto grandes inestabilidades, posiblemente provocadas por alguna reacción química entre la subfase, fuertemente protonada, y la monocapa de porfirina. Para poder hacer alguna afirmación acerca de lo observado, se precisa mayor información.

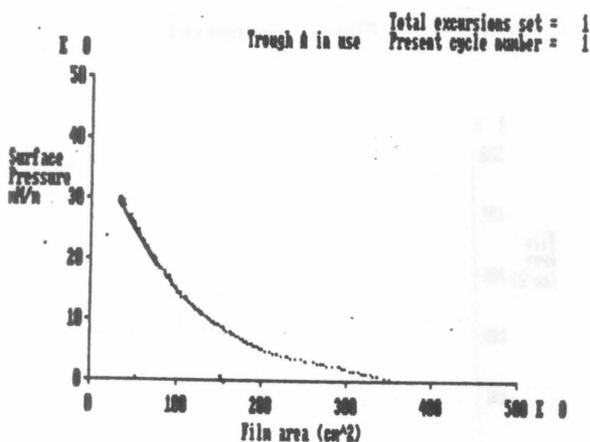


Fig.5. Isotherma H₂TPPCL₀; T=22°C.

La adecuada estabilidad temporal de las monocapas de

esteárico y H_2 TPPCL₀ se muestra en las figuras 6 y 7.

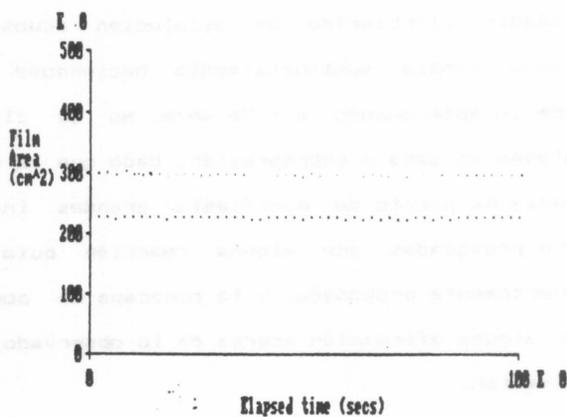


Fig.6. Esteárico.

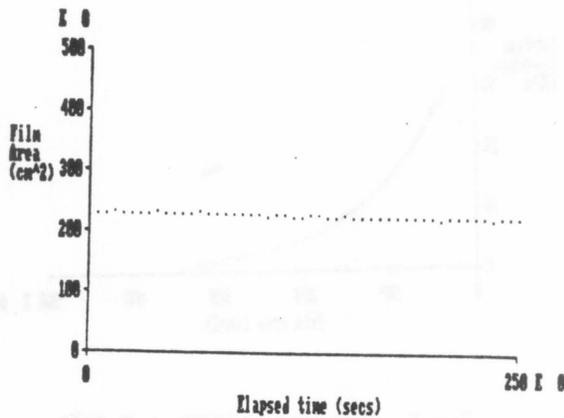


Fig.7. H_2 TPPCL₀.

La deposición de la monocapa de esteárico realizada con una velocidad de 5 mm./min. y partiendo desde una posición en la que el sustrato sólido de vidrio se encuentra totalmente por encima de la subfase líquida y de la monocapa (Fig.8), indica claramente que sólo hay deposición en las subidas (en tanto el sustrato emerge) lo que corresponde a un ángulo de avance y retroceso agudo, dando lugar en consecuencia, a una multicapa constituida por monocapas endotrópicas tipo Z⁽¹³⁾, de modo que la superficie en contacto con el sustrato estará formada por grupos carbonilos, en tanto la superficie "exterior" lo estará por metilos. Evidentemente una multicapa (o monocapa) con este orden molecular presenta unas características polares que le confieren un notable interés por su potencial aplicación. Tal naturaleza no ha podido confirmarse hasta el momento, pero esperamos, en breve, su constatación a través de los correspondientes medidas dieléctricas.

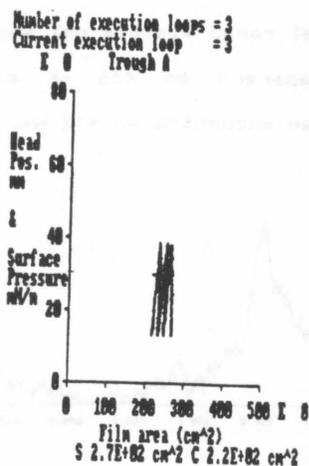


Fig.8. Detalles deposición esteárico en vidrio.

El seguimiento de la deposición del H_2TPPCl_0 se muestra en la fig.9.

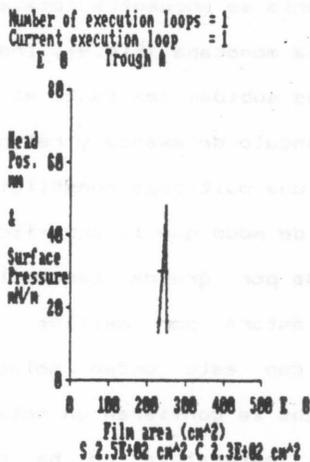


Fig.9. Detalles deposición H_2TPPCl_0 en vidrio.

En la Fig.10, presentamos el espectro de absorción de una monocapa de H_2TPPCl_0 en el rango visible del espectro. La absorción en la región de Soret aparece en 436 nm mientras que en la H_2TPPCl_0 en disolución se encuentra en 412 nm.

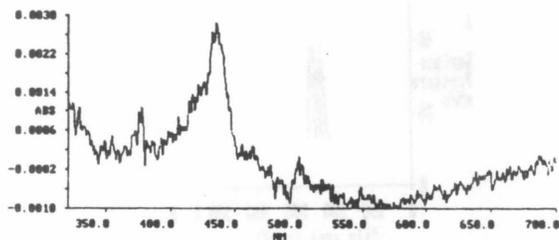


Fig.10. Espectro absorción H_2TPPCl_0 : Dens.op./ λ .

Este desplazamiento al rojo indica una fuerte interacción entre los anillos de porfirina en la monocapa⁽¹⁴⁾.

En cuanto al ácido esteárico, la absorción de la función carboxilo se encuentra en el rango U.V. donde los sustratos utilizados presentan una fuerte absorción. No se observa absorción apreciable en el resto del espectro explorado.

REFERENCIAS

- (1) Vijendra K. Agarwal: Langmuir -Blodgett Films. Physics Today., p.40-46.,Jun (1988).
- (2) C.L.Honeybourne.J.Phys.Chem.Solids. 43, pp.109-141 (1987)
- (3) J.C. Burfoot; G.W. Taylor. "Polar Dielectrics and theirs applications". Mc Millan Press.pp. 23-27 y 257-427(1979).
- (4) L.Landau;E.Lifshitz."Física estadística". Reverté.Cap.14, Barcelona(1969).
- (5) N.B. Hannay. "Treatise on solid state chemistry",Vol.6B Surface II. pp. 373-380, Plenum Press (1976).
- (6) J.J.Bikerman,TransFaradaySoc.36,412(1940).
- (7) N.K., Adam: "The physics and Chemistry of Surfaces", Clarendon Press, 1941, p.185.
- (8) J.S.Lindsey.yR.W.Wagner.J.Org.Chem.54,828(1989).
- (9) W.D.Harkins. "The Physical Chemistry of Surface Films". Reinhold Publishing Corporation.N.Y.(1952).
- (10) R.T.Morrison."Química orgánica".Fond.Ed.Interam.México(1985).
- (11) A.W.Adamson."Physical Chemistry of Surfaces".Interscience Publishers,INC.,N.Y.,(1960).
- (12) N.K.Adam, "The Physics and Chemistry of Surfaces", 3rd.ed.,Cap.II.Oxford Univ.Press (Clarendon),Londres(1941).
- (13) V.K. Srivastava. "Physics of Thin Films. Adv.in Res.and Development, Vol.7". pp.311-392. Academic Press (1973).
- (14) R.A.BullyJ.E.Bulkowski.J.of Colloid and Interface Sci.,92,1, pp. 1-12 (1983).